

Volume do Colóquio «Contaminação Ambiental»,
realizado na Academia das Ciências de Lisboa,
em 16 de maio de 2017

Coordenadora:
Ana Neiva

COLÓQUIO

CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL



ACADEMIA DAS CIÊNCIAS
DE LISBOA

Lisboa, 2019

FICHA TÉCNICA

TÍTULO

COLÓQUIO CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

COORD.

ANA NEIVA

EDITOR

ACADEMIA DAS CIÊNCIAS DE LISBOA

REVISÃO

DIANA SARAIVA DE CARVALHO

ISBN

978-972-623-351-0

ORGANIZAÇÃO



ACADEMIA DAS CIÊNCIAS
DE LISBOA

Academia das Ciências de Lisboa

R. Academia das Ciências, 19

1249-122 LISBOA

Telefone: 213219730

Correio Eletrónico: geral@acad-ciencias.pt

Internet: www.acad-ciencias.pt

Copyright © Academia das Ciências de Lisboa (ACL), 2019

Proibida a reprodução, no todo ou em parte, por qualquer meio, sem autorização do Editor

**Coordenadora:
Ana Neiva**

***COLÓQUIO
CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL***



**ACADEMIA DAS CIÊNCIAS
DE LISBOA**

ÍNDICE DE ARTIGOS

<i>MINERAÇÃO SUSTENTÁVEL E RESPONSÁVEL EM AMBIENTE MARINHO PROFUNDO // SUSTAINABLE AND RESPONSIBLE MINING IN THE DEEP OCEANIC CRUST</i> Fernando J.A.S. Barriga.....	3
<i>O PAPEL DA MINERALOGIA NO ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL E SUA MITIGAÇÃO // THE ROLE OF MINERALOGY IN THE STUDY OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND ITS MITIGATION</i> M.A. Gonçalves	29
<i>MINERAIS INDICADORES DE RISCO AMBIENTAL E CONDIÇÕES EXTREMAS – OBSERVAÇÕES EM TERRITÓRIOS DA COMUNIDADE DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA (CPLP) // EXTREMOPHILE MINERALS AND TRACERS FOR HAZARD DETECTION AND EXTREME CONDITION ASSESSMENT – OBSERVATIONS IN THE TERRITORIES OF PORTUGUESE SPEAKING COUNTRIES</i> C. Leal Gomes.....	60
<i>MODELOS ESPÁCIO-TEMPORAIS PARA A AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL: ESTUDO DE CASO EM LOURES, PORTUGAL // SPATIO-TEMPORAL MODELLING IN ENVIRONMENTAL CONTAMINATION ASSESSMENT: LOURES CASE STUDY, PORTUGAL</i> M.T.D. Albuquerque, M.C.R. Silva.....	109
<i>AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL EM ÁREAS MINEIRAS ANTES E APÓS REMEDIAÇÃO: ESTUDO DO CASO DAS MINAS DE W-SN DE MURÇÓS (NE PORTUGAL) // ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT IN MINING AREAS BEFORE AND AFTER REMEDIATION: CASE STUDY OF W-SN MINES FROM MURÇÓS (NE PORTUGAL)</i> I.M.H.R. Antunes.....	119
<i>A TOXICIDADE E A BIODISPONIBILIDADE DO ARSÉNIO NO AMBIENTE, PRÓXIMO DE ÁREAS MINEIRAS ABANDONADAS: UMA PERSPECTIVA GERAL // THE ARSENIC TOXICITY AND BIOAVAILABILITY IN THE ENVIRONMENT, CLOSE TO THE OLD MINING AREAS: AN OVERVIEW</i> P.C.S. Carvalho.....	133

<i>O COMPORTAMENTO DO URÂNIO EM SISTEMAS COLOIDAIIS CONTENDO MINERAIS ARGILOSOS: ENSAIOS EXPERIMENTAIS PARA PROTEÇÃO AMBIENTAL //</i> <i>THE BEHAVIOR OF URANIUM IN COLLOIDAL SYSTEMS CONTAINING CLAY MINERALS: EXPERIMENTS FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION</i>	
V. Guimarães, I. Bobos.....	150
<i>GEOQUÍMICA DE SOLOS E SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA EM CONTEXTO NATURAL E ANTRÓPICO // SOIL AND STREAM SEDIMENTS GEOCHEMISTRY IN NATURAL AND ANTHROPIC CONTEXT</i>	
M.M.V.G. Silva.....	171

Nota da Prof.^a Doutora Ana M.R. Neiva:

Agradeço reconhecida ao Prof. Doutor F.J.A.S. Barriga por ter coordenado a sessão do Colóquio no dia 16 de maio de 2017, devido à minha doença.

MINERAÇÃO SUSTENTÁVEL E RESPONSÁVEL EM AMBIENTE MARINHO PROFUNDO

SUSTAINABLE AND RESPONSIBLE MINING IN THE DEEP OCEANIC CRUST

Fernando J.A.S. Barriga

(Instituto Dom Luiz [Lab. Associado], Fac. Ciências Univ. Lisboa)

Resumo

Verifica-se presentemente um aumento acelerado da procura e consumo de recursos metálicos, muitos deles críticos, incluindo terras raras, cobalto, níquel, tungsténio, molibdénio, cobre, titânio, nióbio, platinídeos, índio, gálio, telúrio e muitos outros. A sociedade em geral mal se apercebe deste facto, alimentado pelo crescimento da população e sobretudo pelo aumento generalizado do poder de compra, e o concomitante crescimento do consumo de bens de alta tecnologia. A chamada economia circular terá de continuar a ser alimentada por mineração. A situação é particularmente grave para a UE, pois nela produzem-se apenas 5% dos recursos minerais utilizados pela indústria dessa mesma UE. Por este motivo, aumentou muito a procura de novas fontes de matérias-primas minerais, nomeadamente alvos a grande profundidade nos continentes, o Ártico, e os fundos marinhos, destacando-se estes últimos, onde são já conhecidas vastas quantidades de recursos. Mais que partir apressadamente para mineração sub-oceânica profunda em larga escala, precisamos de prontidão, o que implica, entre outras condicionantes, conhecer melhor o ecossistema. À ciência compete indicar o caminho, à indústria adoptar as descobertas científicas, à governança criar o quadro legal, e fazê-lo cumprir. A primeira regra terá de ser sempre “as operações ilegais ou não reguladas têm de ser encerradas”. Urge criar “mineração azul”, que respeite o ecossistema, da mesma forma que necessitamos de pescas e agricultura sustentáveis. Há bons exemplos a seguir, com relevo para o da Noruega. Sem prejuízo da necessária mudança de mentalidades (com menos consumismo), não queremos escolher entre indústria e ambiente, queremos ambos.

Palavras-chave: *Mineração submarina profunda; recursos críticos; terras raras; cobalto; nódulos e crostas polimetálicos; sulfuretos maciços submarinos.*

Abstract

There is currently an accelerated increase in the demand for metallic resources, many of which critical, including rare earths, cobalt, nickel, tungsten, molybdenum, copper, titanium, niobium, platinum, indium, gallium, tellurium and many others. Society at large is hardly aware of this fact, fueled by population growth and above all by the generalized increase in purchasing power and the concomitant growth of the consumption of high technology goods. The so-called circular economy will have to continue to be fueled by mining. The situation is particularly serious for the EU as it produces only 5% of the mineral resources used by its (EU) industry. For this reason, the search for new sources of mineral

raw materials, such as deep-seated targets in the continental crust, the Arctic, and the seabed, have been greatly increased, especially the latter (seabed), where vast amounts of resources are already known. Rather than hurrying offshore for deep sub-oceanic mining on a large scale, we need readiness, which implies, among other constraints, better knowledge of the ecosystem. Science should lead the way to industry, via incorporation of scientific discoveries in industrial practice. The role of governance should be to create the necessary legal framework, and to enforce it. The first rule must always be "illegal or unregulated operations have to be closed". It is urgent to create a "blue mining" set of rules that respects the ecosystem, just as we need sustainable fisheries and agriculture. There are good examples to follow, with emphasis on Norway. Without prejudice to the necessary change of mentalities (with less consumerism), we do not want to choose between industry and environment, we want both.

Keywords: *Deep seafloor mining; critical resources; rare earths; cobalt; polymetallic nodules and crusts; seafloor massive sulphides.*

Introdução: o cenário actual das matérias-primas críticas

O que não cresce (no sentido biológico) vem de uma exploração mineral. Apesar disso, há uma ignorância generalizada acerca da utilidade e formas de obtenção dos recursos minerais, da qual os geólogos nem sempre se apercebem cabalmente. Numa grande universidade dos EUA pede-se aos candidatos a estudantes o preenchimento de um questionário, que inclui a seguinte pergunta: usa materiais extraídos de minas? 80% dos inquiridos responderam negativamente. A generalidade dos nossos concidadãos fica surpreendida com o facto de a pasta de dentes conter minerais e até metais (incluindo titânio). Pode dizer-se que lavamos os dentes com minerais. Os cosméticos contêm igualmente vários metais e compostos minerais (Zn, Mg, Ti, Bi, óxidos de Fe, mica, sílica, caulino, nitreto de boro e lazurite, entre outros.

O combate a esta ignorância é uma das principais frentes que poderão favorecer a aceitação social da mineração em geral (**Figura 1**), e da mineração submarina em particular. Encontra-se muita informação através da Internet (Minerals Education Coalition, 2018; US Geological Survey, 2018), mas a sua difusão na sociedade é lenta e penosa. E se os cidadãos não têm percepção da importância dos recursos minerais, não será fácil fazer opções racionais quanto às alterações de comportamento que devemos e temos de fazer para maximizar benefícios e minimizar custos ambientais.

Ainda que em teoria a crosta continental contenha quantidades adequadas da maioria dos recursos críticos para o consumo global durante as próximas décadas, a distribuição destes é muito irregular, existindo com frequência factores geopolíticos que criam dificuldades no abastecimento. A Europa é altamente dependente do resto do mundo para o



Figura 1 Há alguns anos atrás a *New Scientist* dedicou a sua capa às preocupações de abastecimento das matérias-primas necessárias à sociedade da alta tecnologia.

seu abastecimento em metais críticos (European Commission, 2018); veja-se também a Figura 3).

Terras Raras e criticalidade

As chamadas Terras Raras (TR; REY ou REE em inglês) incluem geralmente 17 elementos: os 15 lantanídeos, o escândio e o ítrio. São metais, e muitos deles não são raros (o cério é tão ou mais abundante que o cobre na crosta terrestre). Ocorrem quase sempre juntos, e a sua separação é delicada, pelo que o conhecimento destes metais foi inicialmente dificultado. As TR são extraídas principalmente de argilas lateríticas adsorções de íões, bastnaesite, loparite, monazite e xenotime. A procura é maior para HREY (terras raras pesadas), a ponto de se prever um excesso de produção de LREY (terras raras leves) à medida que aumenta o consumo de HREY.

O consumo global é, por ordem aproximadamente decrescente, catalisadores, ímanes, polimento, aplicações metalúrgicas, cerâmicas, vidro, fluorescentes para lâmpadas, incluindo LED, pigmentos e uma infinidade de usos menores (ver **Figura 2** e **Tabelas 1 e 2**). Atingiu $124.1 \cdot 10^3$ t em 2008, e $130 \cdot 10^3$ t em 2017



Figura 2 Neodímio metálico. A ampola tem cerca de 6 cm de comprimento. Foto e exemplar do autor

(Geological Society of London, 2011; Minerals USGS gov, 2018).

Aplicações	Ímanes	Catalisadores	Ligas	Vidro e electrónica	Vária
Consumo global 10³ ton	26.3	25.0	22.3	36.0	14.5
Terras Raras (principais a "bold")	Disprósio Gadolínio Neodímio Praseodímio Samário Térbio	Cério Lantânio	Cério Disprósio Lantânio Neodímio Praseodímio	Cério Európio Gadolínio Lantânio Neodímio Praseodímio Térbio Ítrio	Todos
Utilizações principais	Motores em autos híbridos e eléctricos; Turbinas eólicas; Discos rígidos; Leitores de CD e DVD; Imagiologia; Dispositivos electrónicos portáteis; Microfones e altifalantes; Refrigeração magnética.	Refinação de petróleo; Conversores catalíticos; Aditivos diesel.	Baterias recarregáveis; Células de combustível; Outras ligas (com Fe, Mg, Al) e aços especiais	Telas luminescentes em lâmpadas fluorescentes compactas, ecrans LCD e plasma; Tubos e monitores de emissão catódica; Imagiologia médica; Lasers; Fibras ópticas; Polimento e coloração de vidro.	Cerâmicas; Tratamento de água; Barras de combustível nuclear; Pigmentos; Fertilizantes; Traçadores médicos.

Tabela 1 Principais aplicações das terras raras (Geological Society of London, 2011).

Em 2011-12, a China resolveu criar medidas consideradas proteccionistas em relação a muitas das suas produções de matérias-primas, nomeadamente terras raras, volfrâmio (92% e molibdénio (35%). A China detinha o quase monopólio da produção de terras raras (97%), sendo estas essenciais na produção de bens como televisores de écran plano, "smartphones", baterias para automóveis híbridos e eléctricos, turbinas eólicas, lâmpadas de baixo consumo,

produzidas na EU. A dependência de um número muito restrito de fornecedores (**Figura 4**), alguns com situações políticas e sociais menos estáveis, levantam a possibilidade de que o fornecimento possa ser posto em causa. Por outro lado, como já foi mencionado, crescem as dúvidas quanto à capacidade da crosta continental de conseguir alimentar um consumo crescente, e que se espera continue a crescer até finais do século.

	Filmes Fotovoltaicos	Turbinas Eólicas	Veículos		
Metal	Películas	Ímanes	Ímanes	Baterias	Iluminação
Índio	✱				
Gálio	✱				
Telúrio	✱				
Disprósio		✱	✱		
Praseodímio		✱	✱	✱	
Neodímio		✱	✱	✱	
Lantânio				✱	✱
Cobalto				✱	
Manganês				✱	
Níquel				✱	
Lítio				✱	
Cério				✱	✱
Térbio					✱
Európio					✱
Ítrio					✱

Tabela 2 Matérias-primas críticas em aplicações e componentes para “energias verdes” (USDOE, 2011)

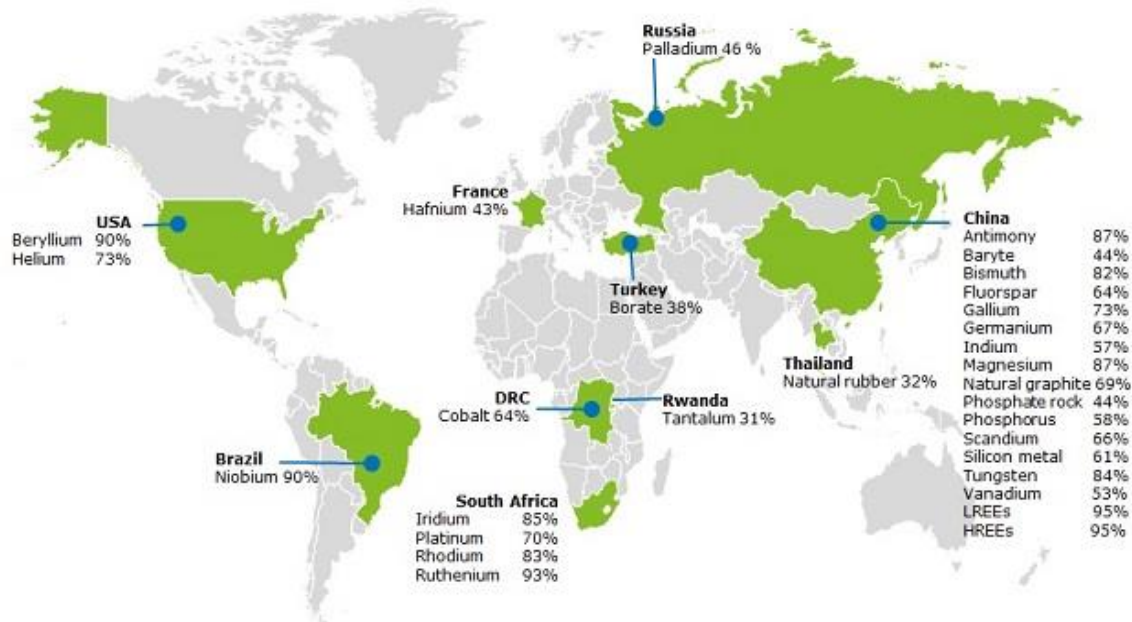


Figura 4 Principais países fornecedores de recursos críticos. O Háfnio atribuído a França é proveniente de jazigos localizados fora da Europa (Vulcan, 2011). LREE: terras raras leves; HREE: terras raras pesadas.

Platinídeos

São insubstituíveis nas aplicações catalíticas, e muito importantes em numerosas aplicações que tirem partido das suas propriedades de oxidação-redução, e extrema resistência à corrosão, como por exemplo monitores de écran plano, fibra de vidro, instrumentos médicos, discos rígidos informáticos, “nylon” e lâminas. À procura industrial acresce a procura para joalheria e investimento (34%). A África do Sul domina largamente o mercado (ver Figura 4), conferindo elevada criticalidade a este grupo de metais.

Cobalto (Slack et al., 2017)

Metal de enorme gama de aplicações, incluindo:

1. Ligas (incluindo carboneto de W) resistentes a altas temperaturas, desgaste e corrosão, apropriadas até para implantes ortopédicos e próteses; ímanes permanentes de Alnico e Sm-Co; ligas com Pt para joalheria. Incluem-se aqui as superligas, com 18% da procura global em 2016;

2. Baterias recarregáveis, para automóveis eléctricos e híbridos, computadores portáteis, “smartphones” e outros dispositivos informáticos portáteis. Esta é já a maior aplicação do cobalto (50% da procura global em 2016). A quantidade de cobalto nestas aplicações varia entre cerca de 15 g num smartphone e até 10 a 15 kg num automóvel eléctrico (Fortuneminerals.com, 2017). Cresce a convicção de que em breve não será possível satisfazer a procura, a partir das fontes convencionais (nos continentes) a menos que o cobalto seja substituído através de tecnologias por enquanto inexistentes;

3. Outras aplicações. O cobalto é também importantíssimo em aplicações que incluem dúzias de catalisadores, em processos vários; como pigmento e corante, aliás a primeira aplicação do cobalto, desde a Idade Média; os isótopos radioactivos de cobalto são úteis em numerosas outras aplicações, da radioterapia e exames radiológicos à pasteurização fria; e ainda em electro revestimento e esmaltagem de porcelana (Wikipedia, 2018).

São grandes as preocupações com a estabilidade do fornecimento de cobalto a médio e longo prazo, com frequente instabilidade política e uma grande parte da produção provindo de explorações artesanais, com relatos chocantes de uso de crianças na produção, e grandes problemas sociais e ambientais (Financial Times, 2017). Com efeito, o cobalto é uma das matérias-primas críticas que mais preocupações levantam, e que mais poderá justificar o recurso à mineração em mar profundo (ver **Figura 5**).



Figura 5 Evolução do preço do cobalto nos últimos cinco anos.

Lítio

Ainda que com utilização cada vez maior, sobretudo em baterias recarregáveis, o lítio não aparenta constituir um problema global quanto a disponibilidade. Existem reservas e recursos em terra suficientes para abastecer a indústria, e a água do mar contém enormes recursos (Minerals USGS gov, 2018). A Coreia do Sul trabalha já afincadamente no desenvolvimento de uma instalação para extracção de lítio da água do mar, para uso próprio e exportação em larga escala (<https://www.nextbigfuture.com/2011/01/south-korea-commercialization-lithium.html>).

Prospecção mineral

Como é sabido, a prospecção mineral transfere recursos minerais hipotéticos e especulativos para o grupo dos recursos conhecidos, por vezes engrossando as reservas, susceptíveis de exploração económica. Trata-se de uma actividade de geólogos e geofísicos por excelência, que inclui definição de objectivos e estratégias, selecção de áreas, reconhecimento, prospecção detalhada, pesquisa de alvos e definição de reservas e teores. Quando a procura aumenta, aumenta igualmente o investimento em prospecção, e podem definir-se novas estratégias, como é o caso da prospecção em ambiente marinho profundo.

É fácil concluir que as reservas não são estáticas, antes aumentando se a procura aumentar, através não só da prospecção e pesquisa, mas também da viabilização de recursos antes sub-económicos. Esta dinâmica aplica-se quer a situações nos continentes, quer a zonas costeiras, quer a fundos marinhos profundos.

Ciência e recursos em mar profundo

Apesar do muito que continua por explorar, as últimas décadas testemunharam avanços extraordinários no conhecimento dos fundos marinhos. Citando apenas aqueles relacionados com recursos da crosta oceânica profunda, há um enorme potencial, que importa caracterizar de um ponto de vista de futuras explorações minerais, com definição de reservas (no sentido rigoroso da palavra) e, portanto, de tecnologias capazes de explorar tais recursos, sem esquecer a preservação do ecossistema marinho profundo. Gonçalves et al. (2015) apresentaram recentemente o estado da arte acerca dos principais recursos, pelo que aqui apenas se apresenta o assunto resumidamente, e com ênfase nos avanços entretanto alcançados. Para uma análise dos recursos das plataformas continentais ver Hannington et al. (2017).

Hidrocarbonetos. São os únicos recursos gerados nos fundos marinhos que se encontram em exploração (petróleo e gás natural), cada vez mais em domínio profundo. Às reservas destes recursos acrescem, desde há cerca de duas décadas, vastas quantidades de hidratos de gás. Contudo, a tecnologia para extrair os hidratos de gás (um gelo que arde) está muito atrasada, por um lado, e, por outro, o seu enquadramento geológico levanta fortes possibilidades de que se gerem deslizamentos de sedimentos em grande escala, quer naturais quer relacionados com a eventual exploração, capazes de gerar sismos e tsunamis. É mais que nunca importante monitorizar as maiores concentrações de hidratos de gás, mesmo sem uma perspectiva de exploração.

É sabido que se ensaiam medidas para diminuir o mais possível a libertação de gases de estufa para a atmosfera, nomeadamente através da substituição do parque automóvel de

combustão interna por veículos eléctricos, mas esta transição será difícil, cara e lenta, principalmente limitada pela disponibilidade de recursos minerais como cobalto e terras raras, conforme já mencionado atrás. Cada vez mais se configura a necessidade de imobilizar a maior quantidade possível de CO₂, os fundos marinhos aparecem como um dos principais candidatos.

Sequestração de CO₂. Consiste na imobilização do CO₂ de forma permanente, ou pelo menos por largas centenas de anos. Têm sido aventadas várias alternativas, incluindo armazenamento de CO₂ líquido sob aquíferos salinos profundos nos continentes (Bachu, 2015) e “fertilização” dos oceanos com nanopartículas de Fe para estimular a produção de fitoplankton, para acelerar a produção de biomassa e concomitante fixação de CO₂ (Markels and Barber, 2001). Recentemente, a fixação de CO₂ em carbonatos, por reacção com rochas basálticas, ganhou novo ímpeto com a demonstração de que estas reacções são rápidas, ao contrário daquilo que se supunha (Matter et al., 2016). De resto, a fixação por carbonatação apresenta vantagens óbvias sobre a sequestração que mantenha o CO₂ no estado líquido. A principal razão para o retorno da sequestração é o fracasso das tentativas de controlar as emissões de CO₂, pois nem sequer se verifica diminuição significativa da quantidade de gases de estufa transferidos para a atmosfera, muito menos nos aproximamos da situação de emissões zero que seria necessária para estabilizar o clima. Apesar de todas as dificuldades, a sequestração afigura-se, segundo alguns, como a única alternativa capaz de produzir resultados na escala necessária (Nature Geo, 2009). A crosta oceânica profunda, não apenas basáltica mas também ultramáfica, tem um enorme potencial, devido à sua abundância de catiões divalentes disponíveis para reacções de carbonatação (Ca, Fe, Mg, Mn), e às grandes quantidades de rochas a temperaturas de várias dezenas de graus.

Biosfera Profunda. A massa da biosfera microbiana que vive na porosidade dos sedimentos e fracturas das rochas da crosta oceânica profunda tem vindo a ser estimada em baixa, admitindo-se actualmente que constitua um pouco menos de 1% da biosfera terrestre total (Colwell and D’Hondt, 2013), mesmo assim cerca de 6 Gigatoneladas de carbono contido (= $6 \cdot 10^{15}$ g). A biosfera profunda é constituída sobretudo por *Archea* e *Bacteria* extremófilas. São organismos quimiossintéticos que, juntamente com a fauna das fontes hidrotermais, recebem a quase totalidade da energia e nutrientes de que necessitam de fontes internas do planeta, em última análise da fissão nuclear, pouco ou nada dependendo da energia solar. Pode assim dizer-se que a vida na Terra depende de dois reactores nucleares, um de fusão (o Sol) e outro de fissão (a própria Terra).

Menciona-se aqui a biosfera profunda e os seus organismos extremófilos porque constitui uma fonte de recursos naturais intimamente associados aos materiais geológicos dos fundos marinhos, com já numerosas aplicações, em vários domínios, incluindo amplificação de ADN, detergentes, cozinhar e fermentar, branqueamento de papel, comutadores ópticos e geradores eléctricos fotónicos, lipossomas transportadores de drogas, cosméticos, protectores de proteínas, ADN e células, alimentos saudáveis, suplementos dietéticos, corantes alimentares, rações para animais, biologia molecular e neve artificial. Ver Gonçalves et al.

(2015). O aproveitamento dos organismos da biosfera profunda não depende de extracção de grandes quantidades de micro-organismos, pois estes podem ser cultivados *in vitro*.

Recursos metálicos

Nódulos e crostas polimetálicos (Hein and Koschinsky, 2014; Kuhn et al., 2017; Petersen et al., 2016). Os nódulos polimetálicos (também designados por nódulos de manganês) são concreções tipicamente com alguns centímetros de diâmetro e forma esferoidal (forma de batatas), ainda que possam apresentar formas discóides, irregulares, e outras ainda, e dimensões não raramente até cerca de 15 cm, podendo atingir mais de 20 cm de diâmetro. Foram descobertos ainda no século XIX, pela expedição Challenger (Murray and Irvine, 1895). Consistem em camadas concêntricas de óxidos de manganês e de ferro, contendo quantidades menores de níquel, cobre e cobalto, e traços, potencialmente recuperáveis, de molibdénio, titânio, lítio e terras raras. Constituem acumulações metálicas bidimensionais, que ocorrem principalmente atapetando planícies abissais sedimentadas, entre os 4000 e os 6000 metros de profundidade, onde a taxa de sedimentação não ultrapasse 20 mm por milhar de anos. Os principais processos geradores de nódulos são (1) hidrogenéticos, com precipitação a partir da água do mar; (2) diagenéticos, a partir de fluidos intersticiais dos sedimentos; e (3) hidrotermais, a partir de fluidos de campos hidrotermais submarinos. Os nódulos hidrogenéticos crescem muito devagar (1-10 mm por milhão de anos, enquanto os diagenéticos atingem velocidades de crescimento de 250 mm/Ma (na Bacia do Peru, ver (von Stackelberg, 2000)). Contudo, não se conhecem nódulos com mais de 21 cm de diâmetro. Existem ocorrências de nódulos até 5,5 metros abaixo do fundo, na Bacia Central do Oceano Índico. Nesta região 80% dos nódulos recolhidos no interior dos sedimentos são pequenos (<2 cm) e tanto menores quanto mais profundamente localizados, enquanto no Atlântico e no Pacífico (BP) atingem 8 e >6 cm, respectivamente (Pattan and Parthiban, 2007). Os nódulos resultam quase sempre da acção de processos sobrepostos, e apresentam taxas de crescimento médias de várias dezenas de mm/Ma, três ordens de grandeza abaixo das dos sedimentos pelágicos que os rodeiam.

A contribuição diagenética parece ser responsável pelo enriquecimento em cobre, níquel, molibdénio e lítio, entre outros. Crê-se que cobalto e terras raras estão mais relacionados com os processos hidrogenéticos. Estes exigem altas permeabilidades nos sedimentos, com circulação de água do mar oxigenada nos centímetros superficiais dos sedimentos. Nalguns casos esta camada óxica atinge 2-3 metros de espessura.

O mapa (Figura 6) mostra as principais áreas ricas em nódulos, actualmente já razoavelmente caracterizadas. Estas áreas, e as áreas favoráveis insuficientemente estudadas, totalizam mais de $50 \cdot 10^6$ km². A abundância de nódulos é geralmente inferior a 15 kg/m², mas pode atingir 75 kg/m².

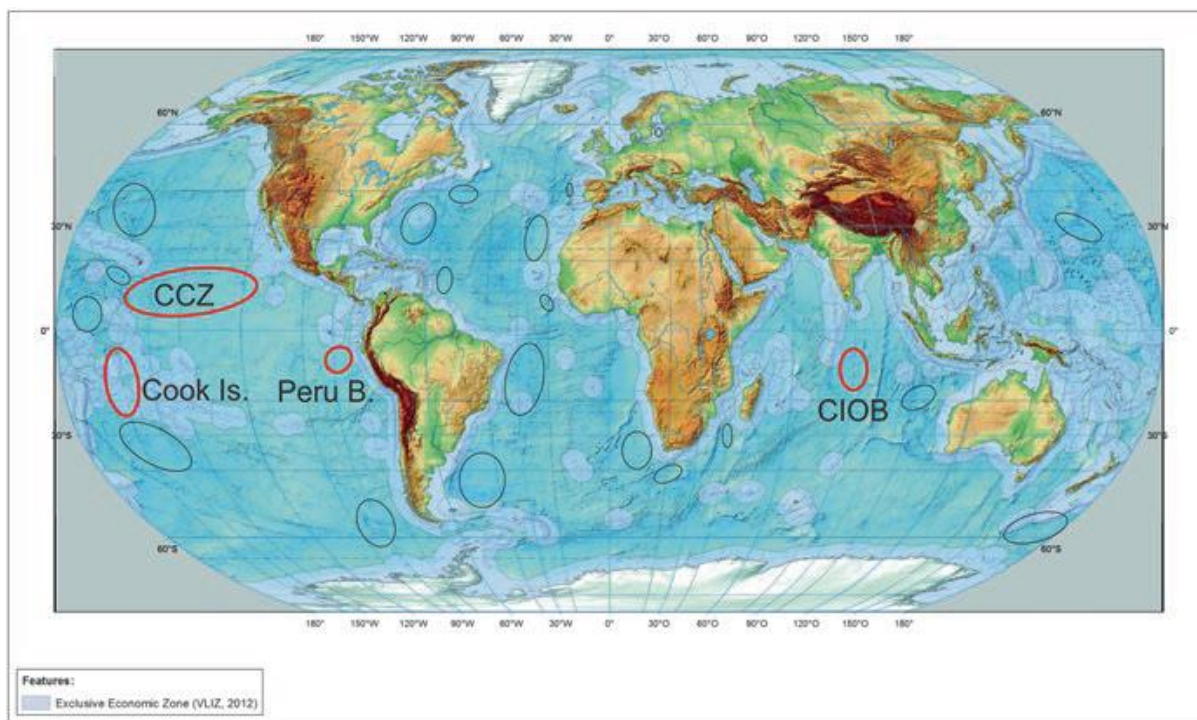


Figura 6 Localização dos principais campos de nódulos polimetálicos em planícies abissais oceânicas. A vermelho os de maior relevância económica. CCZ: Clarion Clipperton Zone; Cook Is.: Ilhas Cook; Peru B: Bacia do Peru; CIOB: Bacia Central do Oceano Índico; In Kuhn et al. (2017); ver também Hein et al. (2013).

Os nódulos polimetálicos têm um enorme potencial económico (**Tabela 3**). A Lei do Mar (UNCLOS, United Nations Convention of the Law of the Sea) foi criada originalmente com o objectivo de regulamentar o acesso aos nódulos. Expostos em fundos aplanados, e desligados do sedimento subjacente (ou circundante) os nódulos pareciam relativamente fáceis de extrair, o que só é verdade por comparação com outros recursos da crosta oceânica profunda. Recentemente têm-se produzido grandes avanços tecnológicos, estamos perto de atingir a prontidão tecnológica necessária (ver Wijk (2018)).

Recursos	Zona Clarion-Clipperton (CCZ)	Reservas e outros recursos em terra	Reservas em terra	Pacífico PCZ
Manganês (Mn)	5992	5200	630	1714
Cobre (Cu)	226	>1000	690	7.4
Titânio (Ti)	67	899	414	88
Óxidos de terras raras	15	150	110	16
Níquel (Ni)	274	150	80	32
Vanádio (V)	9.4	38	14	4.8

Molibdénio (Mo)	12	19	10	3.5
Lítio (Li)	2.8	14	13	0.02
Cobalto (Co)	44	13	7.5	50
Wolfrâmio (W)	1.3	6.3	3.1	0.67
Nióbio (Nb)	0.46	3	3	0.4
Arsénio (As)	1.4	1.6	1	2.9
Tório (Th)	0.32	1.2	1.2	0.09
Bismuto (Bi)	0.18	0.7	0.3	0.32
Ítrio (Y)	2	0.5	0.5	1.7
Platinídeos (Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru)	0.003	0.08	0.07	0.004
Telúrio (Te)	0.08	0.05	0.02	0.45
Tálio (TI)	4.2	0.0007	0.0004	1.2

Tabela 3. Comparação de reservas e recursos em terra com as estimativas para a Zona Clarion-Clipperton e Prime Crust Zone, Pacífico) (106 t). Segundo (Hein et al., 2013).

As zonas com maior potencial económico são (1) a Zona de Clarion-Clipperton (CCZ), onde se localizam a larga maioria das concessões (de prospecção e pesquisa) já outorgadas (pela ISA), e também (2) a ZEE das Ilhas Cook. Os principais recursos que poderão vir a ter valor económico são os seguintes (Tabela 4) (Hein et al., 2015). Ver também (Kuhn et al., 2017; Petersen et al., 2016).

Metais(s)	Produção anual <i>onshore</i> , (t)**	Produção anual de um projecto nódulos (t)	% da produção anual em terra	Produção anual de 5 projectos nódulos (t)	% da produção anual em terra ²	Teor médio nos nódulos da CCZ
Cobalto	110,000	3,400	3.10	17,000	15.5	0.17
Manganês	17,284,210	600,000	3.50	3,000,000	17.5	30.00
Cobre	15,997,172	23,600	0.15	118,000	0.8	1.18
Níquel	1,786,300	27,800	1.60	139,000	8.0	1.39
Titânio*	3,530,077	5,600	0.16	28,000	0.8	0.28

Molibdénio	250,314	1,200	0.48	6,000	2.4	0.06
Lítio	62,231	280	0.45	1,400	2.2	0.01
TR (metais)	115,850	1,626	1.40	8,130	7.0	0.08
* USGS 2015 Minerals Yearbook, Titanium (advance release)						
** EU 2014 Report on Critical Raw Materials						

Tabela 4 Significado económico da mineração de nódulos polimetálicos na CCZ.
Um projecto equivale a 2 Mt de nódulos por ano. Modificado de (Kuhn et al., 2017).

De entre as restantes áreas de nódulos polimetálicos (Figura 6), salienta-se a ZEE das Ilhas Cook, com cerca de dois milhões de km², (para uma área emersa de apenas 240 km²). Os nódulos ocorrem principalmente na bacia de South Penrhyn (profundidade ~5000 m), frequentemente com densidades superiores a 30 kg/m² (o dobro das abundâncias elevadas na CCZ). A composição dos nódulos das Ilhas Cook (CI) é diferente da maioria das restantes, com valores muito altos de Fe, Co, Ti e TR+Y (Tabela 5). As razões destas peculiaridades são a baixa velocidade de sedimentação, abundância de fragmentos sólidos propícios à nucleação dos nódulos e modo de formação sobretudo hidrogenético.

	Nódulos CI (total) (1,133,075km ²)	Nódulos CI (>25 kg/m ²) (123,844 km ²)	Nódulos CCZ (3,830,000 km ²)	Reservas em terra
Nódulos (ton)	8.86 · 10 ⁹	2.63 · 10 ⁹	21.1 · 10 ⁹	--
Manganês	1.38 · 10 ⁹	0.411 · 10 ⁹	5.99 · 10 ⁹	0.630 · 10 ⁹
Titânio	108 · 10 ⁶	32.0 · 10 ⁶	67 · 10 ⁶	420 · 10 ⁶
Níquel	37.4 · 10 ⁶	11.1 · 10 ⁶	274 · 10 ⁶	75 · 10 ⁶
Cobalto	35.3 · 10 ⁶	10.5 · 10 ⁶	44 · 10 ⁶	7.5 · 10 ⁶
Cobre	22.7 · 10 ⁶	6.74 · 10 ⁶	226 · 10 ⁶	680 · 10 ⁶
REY total	15 · 10 ⁶	4.45 · 10 ⁶	1.72 · 10 ⁶	93.5 · 10 ⁶
Zircónio	5.23 · 10 ⁶	1.55 · 10 ⁶	6.00 · 10 ⁶	0.036 · 10 ⁶
Vanádio	4.44 · 10 ⁶	1.13 · 10 ⁶	9.40 · 10 ⁶	14 · 10 ⁶
Molibdénio	2.34 · 10 ⁶	0.694 · 10 ⁶	12.0 · 10 ⁶	11 · 10 ⁶
Nióbio	0.85 · 10 ⁶	0.253 · 10 ⁶	0.46 · 10 ⁶	4 · 10 ⁶
Volfrâmio	0.494 · 10 ⁶	0.147 · 10 ⁶	1.30 · 10 ⁶	3.2 · 10 ⁶
Telúrio	21.3 · 10 ⁴	6.32 · 10 ⁴	0.76 · 10 ⁴	2.4 · 10 ⁴

Tabela 5. Estimativas da abundância de nódulos nos fundos marinhos das Ilhas Cook (CI) e da Zona de Clarion-Clipperton (CCZ) (Hein et al., 2015).

A extracção de recursos minerais nas ZEEs é regulada por legislação do estado costeiro respectivo, e não da ISA.

Crostras ferromanganesíferas

Onde as correntes impedem a sedimentação, a profundidades muito variáveis (dos 400 aos 7000 metros, mas principalmente dos 800 aos 2500m), as rochas aparecem cobertas por crostas com muitas afinidades com os nódulos, especialmente os hidrogenéticos, mas sob a forma de uma camada firmemente aderente à rocha. Estas crostas ocorrem tipicamente nos flancos de montes submarinos (incluindo *guyots*), cristas e *plateaux*. A Tabela 6 mostra as composições das crostas quanto aos principais metais, incluindo também metais em traços que poderão vir a ser objecto de recuperação como subprodutos. Salienta-se a relativa abundância de cobalto, que poderá justificar mineração (Hein and Koschinsky, 2014; Hein et al., 2013; Petersen et al., 2016).

	Pacífico PCZ	Pacífico S	Atlântico	Índico
Fe (%p)	16.90	18.10	20.90	22.30
Mn (%p)	22.80	21.70	14.50	17.00
Ni (%p)	0.42	0.46	0.26	0.26
Cu (%p)	0.10	0.11	0.09	0.11
Co (%p)	0.67	0.62	0.36	0.33
Ti (%p)	1.16	1.12	0.92	0.88
TR+Y (%p)	0.24	0.16	0.24	0.25
Bi (ppm)	43	22	19	30
Mo (ppm)	461	418	409	392
Nb (ppm)	52	59	51	61
Pt (ppm)	0.5	0.5	0.6	0.2
Te (ppm)	60	38	43	31
Zr (ppm)	548	754	362	535

Tabela 6 Composição média das crostas ferromanganesíferas em regiões seleccionadas dos fundos marinhos. In: (Hein and Koschinsky, 2014). PCZ, Prime Crust Zone

Merece ainda menção a presença de concentrações importantes de terras raras pesadas e ítrio (HREY) em fosforitos marinhos (além de urânio), de montes submarinos e margens continentais (ver Figura 7). Encontram-se presentemente numa fase precoce do respectivo conhecimento, mas poderão ajudar a resolver o problema do excesso de oferta de terras raras leves (LREY) ver Hein et al. (2016).

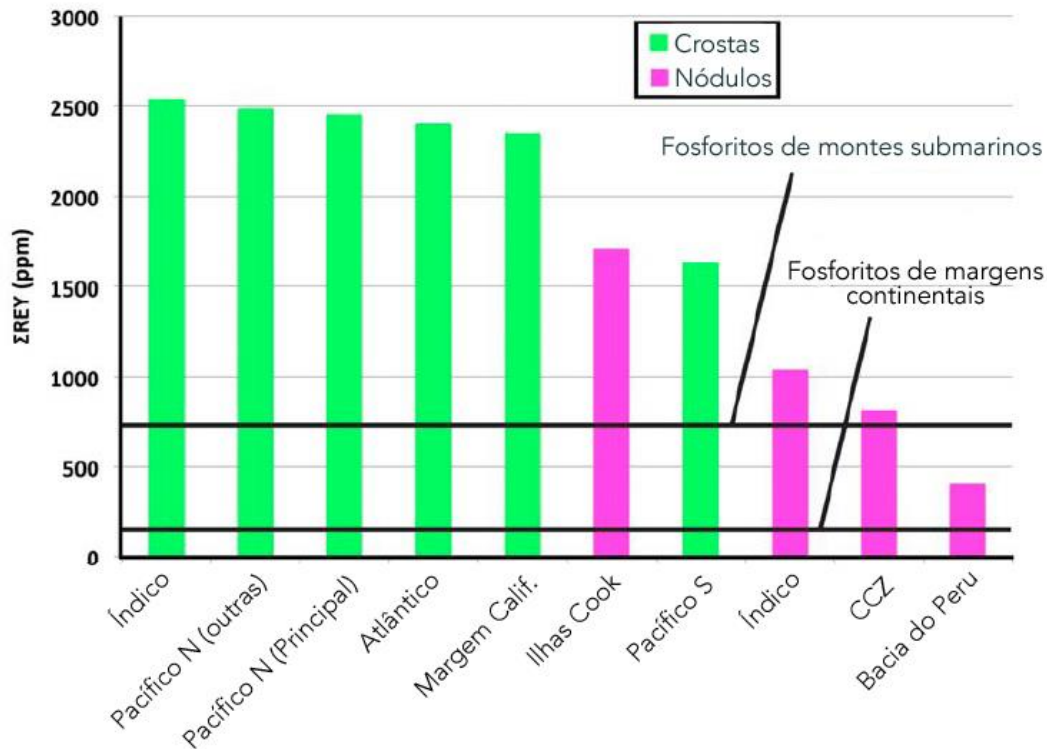


Figura 7. Teores totais médios de REY nos fosforitos de montes submarinos e de margens continentais (Hein et al., 2016)

A área de fundos marinhos (**Figura 8**) favorável à formação de crostas ferromanganesíferas potencialmente recuperáveis está estimada em mais de $23 \cdot 10^6$ km² (Hein and Koschinsky, 2014), dos quais cerca de $3.1 \cdot 10^6$ km² apresentam a conjugação positiva de ocorrência de montes submarinos, *guyots* e *plateaux* com topos entre 800 e 3000m de profundidade, localizados em regiões com idades superiores a 10 Ma, e taxas de sedimentação inferiores a 2cm por 10³ anos (Petersen et al., 2016).

Os guias de prospecção para crostas são, portanto, variados (batimetria, geomorfologia, sedimentação, correntes junto ao fundo). Recentemente, um grupo português explora a prospecção baseada em informação de satélite (incluindo nódulos e sulfuretos maciços submarinos), com resultados iniciais muito animadores, tendo já interessado a Nautilus Minerals no assunto (Carvalho et al., 2018).

A caracterização das crostas, *in situ*, é difícil, pois a simples observação visual não permite calcular a sua espessura, parâmetro crucial na estimação do seu valor (Hein and Koschinsky, 2014). Mas o grande problema da futura extracção das crostas ferromanganesíferas (para além da questão ambiental) relaciona-se com o seu modo de ocorrência, firmemente fixadas ao substrato rochoso (Yamazaki et al., 2002).

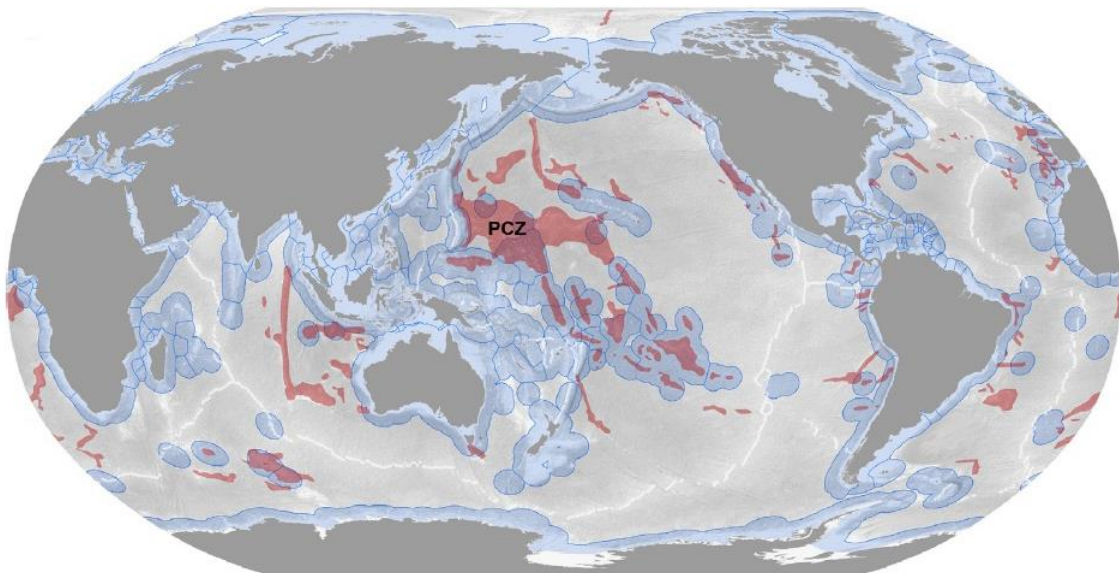


Figura 8. Áreas favoráveis à ocorrência de crostas ferromanganesíferas. Notar que uma grande parte se encontra em ZEE's ou ZEP's (a azul). Segundo (Petersen et al., 2016). PCZ, Prime Crustal Zone.

Jazigos de sulfuretos maciços submarinos (sms)

São bem conhecidos em terra, onde são objecto de importantes explorações desde a Antiguidade. A estes jazigos foi atribuída origem nos fundos marinhos muito antes das primeiras descobertas nos fundos oceânicos actuais (ver Oftedahl, 1958). As descobertas de centenas de campos hidrotermais submarinos (Beaulieu, 2015), contendo quantidades variáveis de sulfuretos (por vezes estimadas em mais de um milhão de toneladas), com teores elevados, suscitou grande interesse nestas mineralizações, e a primeira operação comercial de extracção de minérios metálicos nos fundos marinhos profundos poderá ser Solwara 1, em águas da Papuásia, conduzida pela empresa australiana/canadiana Nautilus Minerals. No Japão realizaram-se já testes de mineração, na Depressão de Okinawa, com algum sucesso (Yamazaki, 2018).

Mas importa compreender que os jazigos de sulfuretos maciços do passado geológico são muito maiores que os dos fundos marinhos actuais (Barriga et al., 2015); (Galley et al., 2007; Petersen et al., 2016) As ocorrências de sms com quantidades significativas de sulfuretos, e cobre com interesse económico, são relativamente modestas, totalizando cerca de 8 Mt deste metal, enquanto as reservas em terra ultrapassam 650 Mt. Petersen et al. (2015); ver também (Beaulieu, 2015) actualizaram recentemente o inventário de jazigos sms e suas tonelagens, incluindo para metais contidos, não só para 218 depósitos com mineralização significativa, em zonas neo-vulcânicas, mas também estimando os jazigos semelhantes ainda por descobrir, totalizando 750 a 1500 depósitos (incluindo os dos arcos). Os metais base contidos (Cu+Zn) totalizam cerca de 30 Mt (aproximadamente 8 Mt de Cu e 22 Mt de Zn). Exceptuando o jazigo de Atlantis II no Mar Vermelho, os maiores depósitos de sms atingem cerca de 10 Mt de minério, com tamanho mediano de 50.000 a 100.000 toneladas de minério. Estas conclusões derivam de mais de 35 anos de investigação dos fundos marinhos e a sua importância não deve ser minimizada.

A produção anual mundial primária (de mina) de Cu e Zn foi de (2017) 19.700 Mt para Cu e 13.200 para Zn (Minerals USGS gov, 2018) o que significa que o recurso total contido em jazigos sms, descoberto e ainda por descobrir, em zonas neovulcânicas, é equivalente, às taxas actuais, a cerca de 5 meses (Cu) e 20 meses (Zn) de consumo mundial. Mesmo as estimativas mais optimistas sugerem que os depósitos de sms não podem contribuir substancialmente para a produção mundial de metais (Singer, 2014). A comparação com depósitos de sulfuretos maciços vulcanogénicos (VMS), em terra, mostra um contraste impressionante entre o tamanho dos depósitos de sulfuretos maciços do fundo do mar (muito menor) e os depósitos VMS, para os quais a divisão “pequena” é geralmente tomada como 5-10 Mt. De facto, como apontado por (Galley et al., 2007) grande parte do minério VMS, em terra, está contido em depósitos que variam entre grandes e supergigantes (de 25 a 1200 Mt). Estas dimensões são, por enquanto, desconhecidas nos sms.

A principal razão para a discrepância assinalada acima pode resultar do facto de que a exploração do fundo do mar tem sido sobretudo focada em sistemas activos expostos nos fundos marinhos, enquanto um grande número de depósitos no registo geológico foram originados abaixo do fundo do mar, protegidos da dispersão e oxidação (ver (Barriga and Fyfe, 1988); (Doyle and Allen, 2003); (Marques et al., 2007); (Dias et al., 2011); (Relvas et al., 2014). Outra linha de raciocínio (Cathles, 2011); (Hannington, 2013) baseada no equilíbrio da actividade hidrotermal na crosta oceânica profunda, sugere que a quase totalidade dos metais base lixiviados das rochas, bem como eventuais contribuições magmáticas, irão reprecipitar como sulfuretos no interior da crosta, possivelmente concentrados em jazigos, mas também como disseminações, uns e outros abaixo do fundo, e não em depósitos sms (superficiais).

A maior parte da prospecção em águas profundas não foi dirigida para depósitos minerais submarinos, mas sim para campos hidrotermais submarinos, activos. O potencial é muito grande, mas encontrar esses depósitos de sulfuretos maciços no fundo do mar exigirá estratégias de prospecção muito diferentes das que detectam dispersão activa em edifícios hidrotermais, produzindo copiosas quantidades de “fumo negro”. Temos basicamente duas possibilidades: (a) actualmente não se formam ssms (sub-seafloor massive sulphide) gigantes (não há evidências para esta hipótese negativista); ou (b) os ssms gigantes formam-se actualmente, mas ainda não os encontramos. Trata-se de procurar grandes massas de sulfuretos cobertas por não mais de alguns metros de sedimentos ou rochas vulcânicas, em áreas de prospecção muito grandes. Serão necessárias frotas de AUVs trabalhando em cooperação (Abreu et al., 2016), e geofísica, geologia, mineralogia e geoquímica. Um passo importante foi dado através do projecto europeu Blue Mining (Wijk, 2018) que elevou a prontidão dos métodos de prospecção vários graus.

Mesmo formando-se nos eixos das cristas médias oceânicas, e nas regiões axiais dos arcos, os sms, e os seus parentes ssms, acabarão por ser transportados para fora das regiões axiais, pelos processos de alastramento dos fundos oceânicos. Fora das regiões axiais poderemos ainda encontrar alguns jazigos em pleno processo de formação. A quantidade de jazigos que se poderão encontrar é enorme. Cathles (2011) estima que “a crosta oceânica profunda é uma província gigante de jazigos sms e ssms com recursos metalíferos 600 vezes superiores à totalidade das reservas de sulfuretos maciços vulcanogénicos conhecidos em terra, e cobre contido suficiente para >6000 anos à taxa de consumo actual”.

Em conclusão, devemos encontrar os grandes depósitos de ssms e aprender a explorá-los, porque os depósitos de sms por si só não produzirão uma contribuição significativa para a questão da oferta global de metal.

REY (terras raras e ítrio)

Já vimos que nódulos, e especialmente crostas, contêm grandes quantidades de terras raras. Contudo, a sua recuperação poderá ser complicada, por razões de tecnologia mineira e metalurgia. Recentemente descobriram-se novas fontes de terras raras em mar profundo, em sedimentos nos fundos marinhos, inicialmente no oceano Pacífico (Kato et al., 2011), mas já existem alguns estudos referentes ao oceano Índico (Yasukawa et al., 2014; Zhang et al., 2017) e ao Atlântico (Menendez et al., 2017). Os ainda poucos elementos existentes sugerem que a extracção de REY a partir de sedimentos abissais poderá ser substancialmente mais simples que de nódulos ou crostas.

O Japão tem dedicado amplos recursos aos estudos de REY em sedimentos abissais. O estudo original de Kato et al. (2011) incluía já estudos preliminares mostrando a elevada solubilidade das terras raras dos sedimentos do oceano Pacífico em ácidos fracos. Mais recentemente, Takaya et al. (2018) reforçaram o conceito, definindo reservas mineiras em águas japonesas, junto à ilha de Minamitorishima. Contudo, faltam ainda estudos das consequências da extracção de grandes quantidades de sedimentos a profundidades de cerca de 5000 metros.

Áreas submarinas, ZEEs e extensões da plataforma continental

O estudo científico dos fundos marinhos profundos começou no último quartel do séc. XIX, com a expedição Challenger, justamente considerada, na altura, “The greatest advance in the knowledge of our planet since the celebrated discoveries of the fifteenth and sixteenth centuries”, ou seja, as Descobertas (Murray, 1895) in <https://www.quora.com/What-was-the-grand-tour-of-the-HMS-Challenger>). Foi a expedição Challenger que detectou pela primeira vez a presença de nódulos polimetálicos atapetando as planícies abissais. Desde então adquiriu-se uma noção razoável da dimensão gigantesca dos campos de nódulos, e também das crostas ferromanganesíferas. A Lei dos Mar foi redigida, negociada e aprovada em grande parte para regulamentar a exploração dos nódulos.

Existe alguma confusão entre Zona Económica Exclusiva (ZEE) e Zona de Extensão da Plataforma Continental (ZEPC). Diferem sobretudo quanto aos recursos naturais sob jurisdição do estado costeiro. Importa sublinhar que na UE não existe o conceito de “Mar Europeu”, a jurisdição marítima é pertença de cada estado.

A ZEE estende-se até 200 milhas náuticas (mn) da linha de base costeira do estado, e inclui o mar territorial (12 mn) e a respectiva zona contígua (das 12 às 24 mn). Na ZEE os recursos da massa de água e dos fundos são pertença do estado costeiro. Os estados costeiros não realizaram quaisquer estudos ou demonstrações para definição das respectivas ZEEs. Pelo contrário, na ZEPC a atribuição de extensões da Plataforma Continental está dependente de uma candidatura do estado costeiro apresentada junto da ISA (International Seabed Authority) devidamente fundamentada, o que implica um grande esforço para conhecimento dos fundos marinhos. Na ZEPC (que se pode estender até 350 mn da linha de base, ou até mais), o estado costeiro tem os direitos de exploração sobre os recursos do solo e subsolo

marinho, não vivos e vivos, estes desde que sempre em contacto com o solo (ou subsolo) marinho. O estado costeiro tem jurisdição exclusiva sobre os recursos da ZEE (incluindo o direito de manter recursos por explorar) mas após cinco anos de actividade extractiva terá de pagar “royalties” à ISA (o que não acontece na ZEE). Estas “royalties” serão de 1% dos proventos líquidos no 6º ano de produção, crescente 1% por ano até 7%, taxa que se manterá durante a restante duração da mineração. Esta taxa será transferida pela ISA para países em vias de desenvolvimento, principalmente países sem litoral (Artigo 82 da Lei do Mar).

Para além das ZEEs e ZEPCs existe a “Área”, sob jurisdição da International Seabed Authority (ISA, das Nações Unidas). A ISA negocia directamente com os interessados (empresas e/ou países) os direitos e deveres dos concessionários para prospecção e pesquisa e, mais tarde, os contratos de mineração, para benefício de toda a Humanidade.

O Mar Português

A ZEE portuguesa comporta 1 727 408 km², e a proposta portuguesa para ZEPC 2 400 000 km². O total (4 127 408 km²) é 44,8 vezes maior que a área emersa do país. Este domínio de fundos marinhos corresponde actualmente ao 11.º lugar mundial (**Figura 9**). A proposta para a ZEPC inclui critérios batimétricos, geomorfológicos e geológicos, incluindo petrologia e geoquímica. Estes, pela sua originalidade, merecem uma menção mais detalhada. A equipa liderada pela EMEPC demonstrou, com base em geoquímica elementar e isotópica, a consanguinidade entre as lavas dos Açores e os basaltos dos montes submarinos a Sul do arquipélago. Os montes submarinos da cadeia Sul-Açoriana são geneticamente idênticos às ilhas, apenas com menor elevação (Ribeiro et al., 2018; Ribeiro et al., 2017).

O conceito de ZEPC está intimamente associado aos recursos minerais que nela possam existir, que é indispensável conhecer. Devido à extensão da área da ZEPC portuguesa, este trabalho está na sua infância, apenas se conhecendo ocorrências dos vários tipos de recursos, sem definição de blocos que se possam considerar reservas mineiras. Há um longo caminho a percorrer. Entre os poucos estudos já divulgados contam-se os de Muíños et al. (2013) e de Conceição (2013), acerca de crostas ferromanganesíferas. As conclusões, ainda que baseadas em amostragem muito esparsa, são promissoras, pois mostram valores de metais menores (especialmente Co) e em traços comparáveis aos das crostas do Pacífico Central, em concordância com a sua origem hidrogenética.

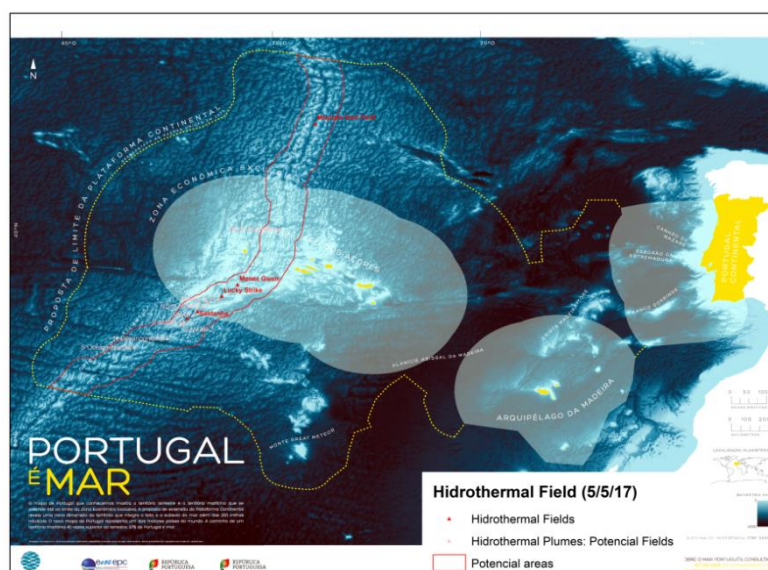


Figura 9. Mapa das áreas da ZEE e proposta de Portugal para ZEPC. Está assinalada (a vermelho) a faixa que acompanha a Crista Média Atlântica onde, segundo tudo indica, poderão vir a ser descobertos numerosos jazigos sms e ssms (ver texto). (Cortesia EMEPC, 2017)

Mas as ocorrências mais notáveis no Mar Português são sem dúvida as de campos hidrotermais submarinos. A primeira descoberta foi a do campo Lucky Strike (Golpe de Sorte) em 1992, por uma missão dos EUA que colhia basaltos ao longo da Crista dos 33°N a 42°N, para identificar segmentos da crista potencialmente activos para hidrotermalismo (Langmuir et al., 1993). Uma draga recuperou chaminés hidrotermais com fauna viva, o que lhe mereceu o nome de Lucky Strike. No ano seguinte a missão Diva-1 descobriu, por inferência geológica, o campo Menez Gwen (Fouquet et al., 1994). Seguiu-se o campo Rainbow (Fouquet et al., 1997) e o campo Saldanha (Barriga et al., 1998), respectivamente em 1997 e 1998. A região onde estes campos hidrotermais se localizam (região MOMAR, Monitoring the Mid-Atlantic Ridge) tem sido uma das mais estudadas, à escala global.

Mais recentemente, uma missão de irlandeses e britânicos descobriu um campo hidrotermal entre os Açores e a Islândia, o primeiro nestas condições, tendo sido denominado Moytirra (Wheeler et al., 2013). Esta descoberta alarga a área de prospecção no Mar Português à totalidade da Crista Média Atlântica sob jurisdição portuguesa, e regiões “off-axis” adjacentes, a leste e oeste, o que lhe confere uma importância particular no contexto do Mar Português.

A mais recente descoberta deve-se à expedição “Açores Azul”, financiada pela Fundação Oceano Azul. Localiza-se a cerca de 100 km a NW do Faial, a 570 metros de profundidade no monte submarino Gigante, junto à Crista Média Atlântica (<https://www.interridge.org/node/17788>).

Mineração submarina profunda e ecossistema

A recuperação dos recursos minerais que são objecto do presente artigo levanta questões ambientais, sobretudo de preservação do ecossistema, a que todos devemos ser sensíveis. A situação não é exclusiva da mineração. Basta recordar os danos das pescas nos ecossistemas oceânicos, ou da agricultura nos continentes. Há muitos anos, o WorldWatch Institute publicou um estudo (Brown and Wolf, 1984) intitulado “Soil Erosion: the Quiet Crisis in the World Economy”. Todos os anos perdemos cerca de 50000 km² de solo arável. Recentemente, uma vice-Presidente da FAO avisou “podemos ter apenas 60 anos de agricultura se a degradação dos solos continuar” (Arsenault, 2013). Evidentemente, nada disto significa que podemos passar sem pescas ou sem agricultura. Mas significa, sem sombra de dúvida, que necessitamos de melhores pescas e melhor agricultura. A mineração faz-nos tanta falta como as pescas ou a agricultura, mas terá de ser bem-feita, em terra ou nos fundos marinhos.

A enorme extensão dos oceanos e as dificuldades económicas e tecnológicas para o seu estudo explicam que o conhecimento seja ainda muito limitado. Cada expedição traz novas surpresas. As considerações mais relevantes são (segundo Ana Colaço, em entrevista na exposição Mar Mineral, Museu Nacional de História Natural e da Ciência, in (Barriga, 2017b):

1. Os ecossistemas em mar profundo são predominantemente compostos por espécies de vida longa e baixas descendências. O ambiente pode não recuperar do impacte da mineração, à escala humana;

2. É necessário definir a dinâmica de dispersão das plumas de estéreis. Os estéreis terão de ser devolvidos aos fundos marinhos da forma menos invasiva para os ecossistemas;
3. Terão de ser criadas zonas de protecção, isentas de mineração, adjacentes às áreas a minerar;
4. A mineração tem de envolver cientistas, indústria e governança. A investigação tem de incidir no ecossistema e em avanços tecnológicos; esta informação tem de ser transferida para a indústria e incorporada no processo produtivo, e a governança tem de criar regras adequadas, e fazê-las cumprir;
5. Temos de adoptar novos hábitos de consumo;
6. Será necessário investimento adequado (elevado) para as tarefas enumeradas: os cientistas têm de ir para o mar, e ter acesso aos melhores equipamentos.

A estas considerações gerais juntam-se mais algumas das recomendações do projecto europeu MIDAS (Gjerde et al., 2016). É claro que serão necessários estudos detalhados de monitorização. Quanto maior for a área afectada pela mineração, maiores são os riscos de distúrbios ecológicos. Deste ponto de vista, a mineração para nódulos é considerada de grande perigosidade. Sem prejuízo da precaução recomendada por Vanreusel et al. (2016) para a necessidade de cautela na definição de áreas de protecção, particularmente para nódulos (Zona Clarion-Clipperton), é importante ter em conta que a área potencial para mineração na CCZ é de $12.5 \cdot 10^6$ km², e que a área afectada em cada concessão, por mineração durante 20 anos, corresponde a 4000 km². Assumindo que 15 contratos cheguem à fase de mineração, a área minerada, ao fim de 20 anos, será de cerca de 0,5% da área potencial (Barriga, 2017a). Segundo este critério, os jazigos sms, com apenas alguns quilómetros quadrados cada, apresentam menor risco.

As plumas de dispersão de nanopartículas provenientes da mineração (estéreis) podem causar danos, particularmente se a respectiva dispersão for grande. A natureza das partículas nas plumas é também potencialmente nefasta, mas as descargas podem ser feitas o mais perto possível dos fundos, minimizando a dispersão.

A mineração moderna é perfeitamente capaz, do ponto de vista técnico, de respeitar o ecossistema. Os exemplos multiplicam-se, nos continentes. O quadro geral é o descrito por Colaço dois parágrafos acima: a ciência indica o caminho, a indústria adopta as descobertas científicas, a governança cria o quadro legal, e encarrega-se de o fazer cumprir. A primeira regra terá de ser sempre “as operações ilegais ou não reguladas têm de ser encerradas”. Ver (Barriga, 2017a, b).

Vem a propósito lembrar que o preço ambiental da atitude NIMBY (Not In My Back Yard) é geralmente muito elevado, pois implica transferir operações que exigem alta competência técnica, e vigilância adequada, para países ou executantes muitas vezes impreparados.

A UE financiou um grande projecto (para além do projecto MIDAS) destinado a elevar o grau de prontidão da mineração em ambiente marinho profundo (Wijk, 2018); ver igualmente a Figura. No âmbito deste projecto, denominado Blue Mining, criou-se uma exposição (já mencionada, Mar Mineral, Ciência e Recursos Minerais no Fundo do Mar) destinada a informar o público em geral acerca deste assunto (Barriga et al., 2018).

A exposição, em exibição no Museu Nacional de História Natural e da Ciência, tem tido um assinalável sucesso, existindo interesse, em Portugal e no estrangeiro, para itinerância.

Por fim, saliente-se que não há pressa para iniciar intempestivamente a mineração em ambiente marinho profundo (excepto operações experimentais). Importa sim que estejamos prontos para o fazer. Esta moratória deverá ser aproveitada para realizar os estudos ambientais necessários. A este respeito gostaria de citar Larry Cathles (2013), um geocientista de invulgar estatura, que conheci através de Bill Fyfe, com quem fiz trabalho de campo nos EUA, e que diz: *Humanity's Greatest Risk is Risk Avoidance*.

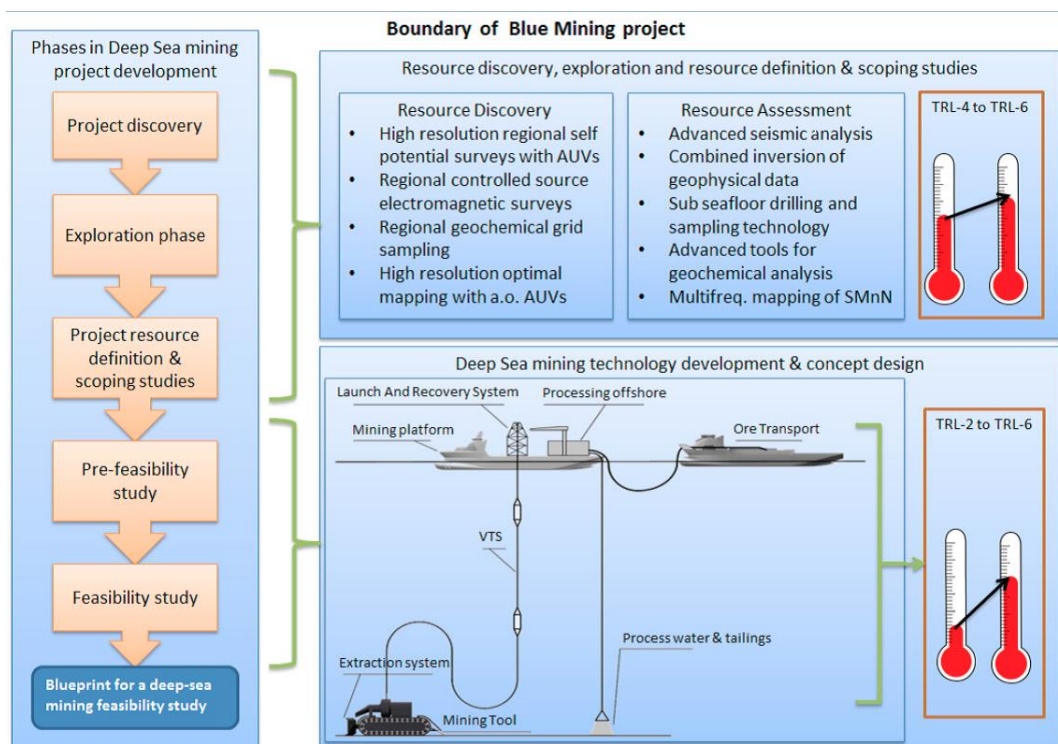


Figura 10 Síntese conceptual do projecto Blue Mining (Wijk, 2018) TRL, Technology Readiness Level.

Conclusões

A transição energética está a ser acompanhada, e a contribuir poderosamente, para o aumento acelerado da procura de metais, muitos deles críticos, incluindo terras raras, cobalto, níquel, tungsténio, molibdénio, cobre, titânio, nióbio, platinídeos, índio, gálio, telúrio e outros. Esta “transição metálica” processa-se de forma mais subtil. É urgente que os cidadãos em geral tomem consciência dos usos crescentes dos metais. Uma das mais importantes é a necessidade de aumentar a produção primária, causada pelo crescimento generalizado do poder de compra, do consumo de produtos de alta tecnologia, e pelo aumento da população. A chamada economia circular terá de continuar a ser, em grande parte, alimentada por mineração.

Tudo indica que num futuro não muito longínquo serão necessárias novas fontes de metais. Os fundos marinhos apresentam-se como o principal candidato a novo fornecedor, mas existem problemas de prospecção mineral, tecnológicos e ambientais ainda por resolver. (1) Em termos de prospecção, salientam-se os jazigos de sulfuretos maciços formados abaixo do fundo do mar, sem os quais a quantidade destes minérios exposta nos fundos não permitirá

resolver o abastecimento à escala global; (2) têm-se dado passos importantíssimos nas tecnologias de mineração em ambientes marinhos profundos, mas principalmente para nódulos polimetálicos e sulfuretos maciços. As tecnologias para crostas ferromanganesíferas e sedimentos ricos em REY (terras raras e ítrio) estão francamente mais atrasadas; (3) é necessário preservar o ambiente e os ecossistemas marinhos profundos.

Mais que partir apressadamente para mineração suboceânica profunda em larga escala, precisamos de prontidão, o que implica, entre outras condicionantes, conhecer melhor o ecossistema. À ciência compete indicar o caminho, à indústria adoptar as descobertas científicas, à governança criar o quadro legal, e fazê-lo cumprir. A primeira regra terá de ser sempre “as operações ilegais ou não reguladas têm de ser encerradas”. Urge criar “mineração azul”, que respeite o ecossistema, da mesma forma que necessitamos de pescas e agricultura sustentáveis. Há bons exemplos a seguir, com relevo para o da Noruega. Sem prejuízo da necessária mudança de mentalidades (com menos consumismo), não queremos escolher entre indústria e ambiente, queremos ambos.

Agradecimentos

O autor agradece a Ágata SCA Dias, Isabel MS Ribeiro da Costa, Jorge MRS Relvas, Álvaro MM Pinto, Sofia Martins, Jelena Milinovic, Pedro Madureira, Patrícia Conceição, Luísa Ribeiro, António Pascoal e Luís Sebastião por várias formas de cooperação; a Thomas Khun, James Hein, Sven Petersen e Georgy Cherkashov por anuência na reprodução de figuras e tabelas; e apoio financeiro do projecto Blue Mining (UE – GA 604500), e da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Esta publicação foi apoiada financeiramente pela FCT — projecto UID/GEO/50019/2013 — IDL.

BIBLIOGRAFIA

- Abreu, P., Antonelli, G., Arrichiello, F., Caffaz, A., Caiti, A., Casalino, G., Volpi, N.C., de Jong, I.B., De Palma, D., Duarte, H., Gomes, J.P., Grimsdale, J., Indiveri, G., Jesus, S., Kebkal, K., Kelholt, E., Pascoal, A., Polani, D., Pollini, L., Simetti, E., Turetta, A., 2016. Widely Scalable Mobile Underwater Sonar Technology: An Overview of the H2020 WiMUST Project. *Marine Technology Society Journal* 50, 42-53.
- Arsenault, C., 2013. Only 60 Years of Farming Left If Soil Degradation Continues, *Scientific American*. Thompson-Reuters.
- Bachu, S., 2015. Review of CO2 storage efficiency in deep saline aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40, 188-202.
- Barriga, F.J.A.S., 2017a. Can recycling and the circular economy render seafloor mining unnecessary?, *Underwater Mining Conference UMC 2017*. International Marine Minerals Society (IMMS), Berlin, Germany.
- Barriga, F.J.A.S., 2017b. Deep-Sea Mining: a manageable necessity or a curse?, *Desenvolvimento Sustentável dos Oceanos: uma utopia útil*. University of Algarve, Faro, Portugal, pp. 227-235.
- Barriga, F.J.A.S., Costa, I.M.A., Costa, I.M.S.R., Cruz, I., Dias, Á.S.C.M.A., Janeiro, A.I., A., M.A.F., Pinto, A.M., M., Relvas, J.M.R.S., 2015. Sub-seafloor massive sulfide deposits: a resource for the near future?, *Third InterRidge Theoretical Hangzhou, China*.
- Barriga, F.J.A.S., Cruz, M.I., Póvoas, L., Lopes, C., Pinto, Á.M.M., Relvas, J.M.R.S., 2018. *Mar Mineral: Uma exposição do fundo do mar, no museu; Mar Mineral, a museum exhibition on the seafloor Vulcânica II*, 367-368.

- Barriga, F.J.A.S., Fouquet, Y., Almeida, A., Biscoito, M., Charlou, J.-L., Costa, R., Dias, Á.S., Marques, A., Miranda, J.M., Olu, K., Porteiro, F., Queiroz, M.G., 1998. Discovery of the Saldanha Hydrothermal Field on the FAMOUS Segment of the MAR (36° 30' N), in: Union, A.G. (Ed.), Oral Communication ed. Eos Transactions, p. 67.
- Barriga, F.J.A.S., Fyfe, W.S., 1988. Giant pyritic base-metal deposits: the example of Feitais (Aljustrel, Portugal). *Chemical Geology* 69, 331-343.
- Beaulieu, S.E., 2015. InterRidge Global Database of Active Submarine Hydrothermal Vent Fields: prepared for InterRidge, Version 3.4.
- Brown, L.R., Wolf, E.C., 1984. Soil Erosion: Quiet Crisis in the World Economy. *WorldWatch Paper* 60, September 1884.
- Carvalho, J.R.S., Rato, R., Chaves, P., Luna, T., Gonçalves, M., Carrolo, E., Bento, A., Barriga, F.J.A.S., 2018. An innovative solution to a common problem: SAGRES decision support for deep-sea mining and maritime spatial planning activities, 47th Underwater Mining Conference · 10-14 September 2018, Grieghallen · Bergen, Norway.
- Cathles, L., 2011. What processes at mid-ocean ridges tell us about volcanogenic massive sulfide deposits. *Mineralium Deposita* 46, 639-657.
- Cathles, L.M., 2013. Future Rx: optimism, preparation, acceptance of risk, in: Jenkin, G.R.T., Lusty, P.A.J., McDonald, I., Smith, M.P., Boyce, A.J., Wilkinson, J.J. (Eds.), *Ore Deposits in an Evolving Earth*. Geological Society, London.
- CNN, 2012. Obama announces WTO case against China over rare earths.
- Colwell, F.S., D'Hondt, S., 2013. Nature and Extent of the Deep Biosphere. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 75, 547-574.
- Conceição, P.I.S.T., 2013. Crostas Ferromanganíferas do Atlântico Central, *Geociências*. Évora, p. 102.
- Dias, Á.S., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Barriga, F.J.A.S., Seahma cruise team, Charles Darwin 167 cruise team, 2011. Geochemistry and stable isotope constraints on high-temperature activity from sediment cores of the Saldanha hydrothermal field. *Marine Geology* 279, 128-140 Doyle, M.G., Allen, R.L., 2003. Subsea-floor replacement in volcanic-hosted massive sulfide deposits. *Ore Geology Reviews* 23, 183-222.
- European Commission, 2018. *Critical Raw Materials*.
- Financial Times, 2017. Amnesty warns companies on child labour in DRC cobalt mining.
- Fortuneminerals.com, 2017. Cobalt and rechargeable batteries.
- Fouquet, Y., Charlou, J.-L., Costa, I., Donval, J.-P., Radford-Knoery, J., Pelle, H., Ondreas, H., Lourenco, N., Segonzac, M., Tivey, M.K., 1994. A detailed study of the Lucky Strike hydrothermal site and discovery of a new hydrothermal site: Menez Gwen; preliminary results of the DIVA1 Cruise (5 –29 May, 1994). *InterRidge News* 3, 14–19.
- Fouquet, Y., Charlou, J.-L., Ondreas, H., Radford-Knoery, J., Donval, J.-P., Douville, E., Apprioual, R., Cambon, P., Pellé, H., Landuré, J.Y., Normand, A., Poncevera, E., German, C., Parson, L., Barriga, F.J.A.S., Costa, I.M.A., Relvas, J.M.R., Ribeiro, A., 1997. Discovery and first submersible investigations on the Rainbow hydrothermal field on the MAR (36° 14N). *Eos Transactions American Geophysical Union* 78.
- Galley, A.G., Hannington, M., Jonasson, I.R., 2007. Volcanogenic massive sulphide deposits, in: Goodfellow, W.D. (Ed.), *Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods*. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Ottawa, Canada, pp. 141-161.
- Geological Society of London, 2011. *Rare Earth Elements: A briefing note by the Geological Society of London*.

Gjerde, K.M., Weaver, P., Billett, D., Paterson, G., Colaco, A., Dale, A., Greinert, J., Hauton, C., Jansen, F., Jones, D., Martinez Arbizu, P., Murphy, K., Sweetman, A., 2016. Managing Impacts of Deep Sea Resource Exploitation: Implications of MIDAS results for policy makers: recommendations for future regulations, in: European Union (Ed.).

Gonçalves, E.J., Barriga, F.J.A.S., Gonçalves, M.E., 2015. Um Património Comum Para o Futuro/A Common Heritage For the Future, in: Ruivo, M. (Ed.), Do Mar Oceano ao Mar Português/From the Mar Oceano to the Portuguese Sea, pp 28-83. . CTT/Centro Nacional de Cultura, p. 252.

Hannington, M., Petersen, S., Krättschell, A., 2017. Subsea mining moves closer to shore. *Nature Geoscience* 10, 158.

Hannington, M.D., 2013. The role of black smokers in the Cu mass balance of the oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* 374, 215-226.

Hein, J.R., Koschinsky, A., 2014. Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules, *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, pp. 273-291.

Hein, J.R., Koschinsky, A., Mikesell, M., Mizell, K., Glenn, R.C., Wood, R., 2016. Marine Phosphorites as Potential Resources for Heavy Rare Earth Elements and Yttrium. *Minerals* 6.

Hein, J.R., Mizell, K., Koschinsky, A., Conrad, T.A., 2013. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources. *Ore Geology Reviews* 51, 1-14.

Hein, J.R., Spinardi, F., Okamoto, N., Mizell, K., Thorburn, D., Tawake, A., 2015. Critical metals in manganese nodules from the Cook Islands EEZ, abundances and distributions. *Ore Geology Reviews* 68, 97-116.

Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T., Iwamori, H., 2011. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience* 4, 535-539.

Kuhn, T., Wegorzewski, A., Rühlemann, C., Vink, A., 2017. Composition, Formation, and Occurrence of Polymetallic Nodules, in: Sharma, R. (Ed.), *Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations*. Springer International Publishing, Cham, pp. 23-63.

Langmuir, C., Chorion, J.L., Colodner, D., Corey, S., Costa, I., Desbruyeres, D., Desonie, D., Emerson, T., Fornari, D., Fouquet, Y., Humphris, S., Fiala-Medioni, A., Saldanha, L., Sours-Page, R., Thatcher, M., Tivey, M.K., Van Dover, C., Von Damm, K., Wiese, K., Wilson, C., 1993. Lucky Strike — A Newly Discovered Hydrothermal Site on the Azores Platform. *RIDGE events* November 1993, 3-4.

Markels, M., Barber, R.T., 2001. Sequestration of CO₂ by Ocean Fertilization, 1st National Conference on Carbon Sequestration, Washington, D.C.

Marques, A.F.A., Barriga, F.J.A.S., Scott, S.D., 2007. Sulfide mineralization in an ultramafic-rock hosted seafloor hydrothermal system: From serpentinization to the formation of Cu-Zn-(Co)-rich massive sulfides. *Mar Geol* 245, 20-39.

Matter, J.M., Stute, M., Snæbjörnsdóttir, S.Ó., Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Aradóttir, E.S., Sigfusson, B., Gunnarsson, I., Sigurdardóttir, H., Gunnlaugsson, E., Axelsson, G., Alfredsson, H.A., Wolff-Boenisch, D., Mesfin, K., Taya, D.F.d.I.R., Hall, J., Dideriksen, K., Broecker, W.S., 2016. Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions. *Science* 352, 1312.

Menendez, A., James, R.H., Roberts, S., Peel, K., Connelly, D., 2017. Controls on the distribution of rare earth elements in deep-sea sediments in the North Atlantic Ocean. *Ore Geology Reviews* 87, 100-113.

Minerals Education Coalition, 2018.

Minerals USGS gov, 2018. Commodity Statistics and Information.

- Muiños, S.B., Hein, J.R., Frank, M., Monteiro, J.H., Gaspar, L., Conrad, T., Pereira, H.G., Abrantes, F., 2013. Deep-sea Fe-Mn Crusts from the Northeast Atlantic Ocean: Composition and Resource Considerations. *Marine Georesources & Geotechnology* 31, 40-70.
- Murray, J., 1895. A summary of the scientific results obtained at the sounding, dredging and trawling stations of HMS Challenger. HM Stationery Office.
- Murray, J., Irvine, R., 1895. XXXII.—On the Manganese Oxides and Manganese Nodules in Marine Deposits. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* 37, 721-742.
- Nature Geo, 2009. Editorial: Saved by sequestration? *Nature Geoscience* 2, 809.
- Oftedahl, C., 1958. A Theory of Exhalative-Sedimentary Ores. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar* 80, 1-19.
- Pattan, J.N., Parthiban, G., 2007. Do manganese nodules grow or dissolve after burial? Results from the Central Indian Ocean Basin. *Journal of Asian Earth Sciences* 30, 696-705.
- Petersen, S., Hannington, M., Monecke, T., Jamieson, J., 2015. Seafloor massive sulfides as a potential future metal resource: should we care?, From "Seafloor Hydrothermal Systems to the Sustainable Exploitation of Massive Sulfide Deposits". Centre for Geobiology, Bergen, Norway.
- Petersen, S., Krätschell, A., Augustin, N., Jamieson, J., Hein, J.R., Hannington, M.D., 2016. News from the seabed – Geological characteristics and resource potential of deep-sea mineral resources. *Marine Policy* 70, 175-187.
- Relvas, J.M.R.S., Pinto, A., Carvalho, J.R.S., Rosa, C.J.P., Barriga, F.J.A.S., Pacheco, N., Noiva, P.C., 2014. Shallow sub-seafloor replacement at the Neves Corvo deposit. *Comunicações Geológicas* 101, 841-843.
- Ribeiro, L.P., Madureira, P., Martins, S., Hildenbrand, A., Mata, J., 2018. The Importance of Geochemistry in the Project for the Extension of the Continental Shelf of Portugal: The Case of the Southern Azores Seamount Chain.
- Ribeiro, L.P., Martins, S., Hildenbrand, A., Madureira, P., Mata, J., 2017. The genetic link between the Azores Archipelago and the Southern Azores Seamount Chain (SASC): The elemental, isotopic and chronological evidences. *Lithos* 294-295, 133-146.
- Singer, D.A., 2014. Base and precious metal resources in seafloor massive sulfide deposits. *Ore Geology Reviews* 59, 66-72.
- Slack, J.F., Kimball, B.E., Shedd, K.B., 2017. Cobalt, in: Schulz, K.J., DeYoung, J.J.H., Seal, R.R., Bradley, D.C. (Eds.), *Professional Paper*, Reston, VA, p. 52.
- Takaya, Y., Yasukawa, K., Kawasaki, T., Fujinaga, K., Ohta, J., Usui, Y., Nakamura, K., Kimura, J.-I., Chang, Q., Hamada, M., Dodbiba, G., Nozaki, T., Iijima, K., Morisawa, T., Kuwahara, T., Ishida, Y., Ichimura, T., Kitazume, M., Fujita, T., Kato, Y., 2018. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. *Scientific Reports* 8, 5763.
- US Geological Survey, 2018. US Geological Survey.
- USDOE, 2011. US Department of Energy 2011 Critical Materials Strategy Report.
- Vanreusel, A., Hilario, A., Ribeiro, P.A., Menot, L., Arbizu, P.M., 2016. Threatened by mining, polymetallic nodules are required to preserve abyssal epifauna. *Scientific Reports* 6, 26808.
- von Stackelberg, U., 2000. Manganese nodules of the Peru basin, in: Cronan, D.S. (Ed.), *Handbook of marine mineral deposits*. CRC Press, Boca Raton, pp. 197-238.
- Vulcan, T., 2011. Hafnium: Small Supply, Big Applications.
- Wheeler, A.J., Murton, B.J., Copley, J., Lim, A., Carlsson, J., Collins, P., Dorschel, B., Green, D., Judge, M., Nye, V., Benzie, J., Antoniacomi, A., Coughlan, M., Morris, K., 2013. Moytirra: Discovery of the first known

deep-sea hydrothermal vent field on the slow-spreading Mid-Atlantic Ridge north of the Azores. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 4170-4184.

Wijk, J.M., 2018. Public Report Blue Mining Breathrough Solutions for Mineral Extraction and Processing in extreme Environments 2014-2018, p. 30.

Wikipedia, 2018. Cobalt.

WTO, 2012. World Trade Organisation Dispute Settlement Mechanism 435.

Yamazaki, T., 2018. Sulfide Mining Test, Japan.

Yamazaki, T., Park, S.H., Shimada, S., Yamamoto, T., 2002. Development of Technical and Economical Examination Method for Cobalt-Rich Manganese Crusts, in: *The International Society for Offshore and and Polar Engineers (Ed.), The Twelfth (2002) International Offshore and Polar Engineering Conference*, Kitakyushu, Japan.

Yasukawa, K., Liu, H., Fujinaga, K., Machida, S., Haraguchi, S., Ishii, T., Nakamura, K., Kato, Y., 2014. Geochemistry and mineralogy of REY-rich mud in the eastern Indian Ocean. *Journal of Asian Earth Sciences* 93, 25-36.

Zhang, X., Tao, C., Shi, X., Li, H., Huang, M.U., Huang, D., 2017. Geochemical characteristics of REY-rich pelagic sediments from the GC02 in central Indian Ocean Basin. *Journal of Rare Earths* 35, 1047-1058

O PAPEL DA MINERALOGIA NO ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL E SUA MITIGAÇÃO

THE ROLE OF MINERALOGY IN THE STUDY OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND ITS MITIGATION

M.A. Gonçalves

(Departamento de Geologia e Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Edifício C6, Piso 4, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

E-mail: mgoncalves@ciencias.ulisboa.pt)

Resumo

A complexidade dos problemas associados à contaminação ambiental colocam hoje desafios onde a interdisciplinaridade é fundamental na abordagem, resolução e proposta de soluções para minimizar os impactos que resultam das muitas actividades humanas. Um desses domínios é a mineralogia uma vez que trata do estudo de fases cristalinas que são essenciais à fixação e dispersão de elementos químicos na superfície terrestre. Apesar de se reconhecer a importância dos minerais, muitas abordagens aos problemas da contaminação de solos, sedimentos ou águas, ignoram o seu papel na geração e controlo de padrões de contaminação, e cuja compreensão é fundamental para se colocarem em prática métodos e soluções adequados à sua resolução. É objectivo deste artigo enfatizar o papel da mineralogia e do conhecimento dos minerais no contexto dos estudos de contaminação ambiental, nomeadamente o das suas relações texturais e temporais bem como as interacções com contaminantes inorgânicos, em particular metais. Este artigo começa por referir os principais mecanismos que ocorrem na interface dos minerais com elementos químicos e complexos em solução aquosa e que levam à sua fixação nas superfícies ou incorporação na estrutura cristalina, apresentando de seguida as principais técnicas hoje à disposição para o estudo e caracterização destes mecanismos e dos produtos resultantes dos mesmos. Segue-se a apresentação de 3 tópicos distintos ilustrativos de processos e mecanismos relevantes em estudos ambientais: i) estudos experimentais, espectroscópicos e computacionais de adsorção de metais em superfícies minerais (filossilicatos); ii) controlo mineralógico de drenagem ácida de minas; e iii) estudo de perfis de meteorização nas ocorrências de U de Nisa como meio de compreender e avaliar formas de limitar a mobilidade do U no meio superficial.

Palavras-chave: *metais; espectroscopia; adsorção; ab intio; drenagem ácida de minas; perfil de meteorização.*

Abstract

The complexity of the problems associated to environmental contamination currently pose outstanding challenges in which interdisciplinary work is fundamental to approach, achieve or propose solutions in order to minimize the impacts from human activities. One such domain is mineralogy, since it studies crystalline phases that are essential to the fixation

and dispersion of chemical elements in the Earth's surface. Although the importance of minerals is recognized, many approaches to soil, sediment, or water contamination often ignore their role in the generation and control of contamination patterns, whose understanding is fundamental to implement adequate remediation methods and solutions. The objective of the present paper is to emphasize how important mineralogy and the knowledge of minerals is to environmental contamination studies, namely their textural and temporal relations as well as their interaction with inorganic contaminants, especially metals. This paper starts to address the main mechanisms occurring between mineral interfaces and chemical elements and aqueous solution complexes leading to their surface fixation or incorporation in the mineral structure. Next, the main techniques currently available to study and characterize these mechanisms and their products are presented. The presentation of 3 distinct topics follow: i) experimental, spectroscopic, and computational studies on the adsorption of metals on mineral surfaces (phyllosilicates); ii) mineralogical control of acid mine drainage; and iii) study of weathering profiles in the U occurrences of Nisa as a mean to understand and evaluate ways to minimize and limit U mobility in the surface environment.

Keywords: *metals; spectroscopy; adsorption; ab initio; acid mine drainage; weathering profile.*

1. Introdução

Os fenómenos de contaminação ambiental são cada vez mais frequentes e diversos, fruto do crescimento populacional, das actividades industriais e da crescente exploração de recursos naturais necessários para sustentar as sociedades humanas. O incremento dos impactos ambientais cria novos desafios e a necessidade de promover soluções tecnológicas, as quais também têm nos constituintes elementares das rochas, os minerais, agentes capazes de mitigar e atenuar os efeitos adversos desses impactos. Na verdade, o que as sociedades modernas promovem a uma escala planetária são alterações no ciclo dos elementos químicos da crosta terrestre, incrementando os seus fluxos de reservatórios onde se mantiveram armazenados com tempos de residência longos. Esta perturbação no ciclo dos elementos acaba por ter efeitos na atmosfera, no meio aquoso terrestre, incluindo os oceanos e os recursos hídricos terrestres superficiais e profundos, e nos solos. No fim desta cadeia de fluxos encontra-se a biosfera, pois a resposta dos organismos biológicos às alterações promovidas no meio ambiente acaba por ser o barómetro mais sensível uma vez que representam a frágil estrutura desenvolvida e aperfeiçoada ao longo de milhares de milhões de anos e que designamos como Vida.

A abordagem ao problema da contaminação ambiental requer contudo que se clarifique a noção de *contaminante*. Na sua definição mais simples e abrangente, contaminante refere-se a uma substância ou elemento indesejável num material, corpo físico, natureza ou meio ambiente. No contexto da contaminação ambiental, trata-se de uma substância ou elemento causador de alterações adversas no meio natural, ou seja, produz um impacto mensurável ou observável num ecossistema. A sua origem ou fonte pode ser tanto natural como exógena (antropogénica). Os contaminantes podem ser divididos em orgânicos e inorgânicos, mas nesta apresentação ficamos confinados a estudos relativos aos inorgânicos. Do grupo dos contaminantes inorgânicos fazem parte sobretudo, mas não

exclusivamente, metais de transição. Há ainda a considerar a noção de biodisponibilidade, que é uma medida da facilidade com que estes elementos, isoladamente, em complexos ou em moléculas, são ingeridos pelos seres vivos e incorporados nos tecidos orgânicos. Daqui advém que o impacto de um contaminante no meio ambiente não é directamente correlacionável com a sua concentração. Um mesmo elemento químico pode estar presente sob formas químicas ou estados de oxidação que não são biodisponíveis. Um dos exemplos mais paradigmáticos é o do crómio, que por um lado é um elemento essencial para a saúde humana dado o seu papel no metabolismo da glucose (Kieffer, 1992), mas na forma mais oxidada e móvel, o ião cromato CrO_4^{2-} , é bastante mais tóxico que o Cr^{3+} para muitos *microbiota* (Babich e Stotzky, 1983). Esta última forma que ocorre em ambientes menos oxidantes, não é particularmente tóxica, nem provoca os graves efeitos para a saúde como os que são devidos ao Cr^{6+} , formando ainda sólidos insolúveis (minerais) que reduzem significativamente a sua biodisponibilidade (Brown e Sturchio, 2002).

Os vários mecanismos que podem controlar a disponibilidade dos metais e seus complexos passam, em grande medida, pela interacção com fases minerais no meio ambiente. Por esta razão se torna bastante importante o seu estudo detalhado e cuidado em complemento a abordagens que tratam exclusivamente de padrões espaciais de concentrações elementares. No fundo, as interacções metal-superfície mineral controlam simultaneamente a concentração desses metais em soluções aquosas e solos superficiais bem como a sua biodisponibilidade mercê da relativa estabilidade das ligações químicas resultantes dessas interacções. Os mecanismos de adsorção são dos primeiros a serem desencadeados assim que os metais entram nos sistemas aquosos e, segundo Drever (1997), são a principal razão porque as concentrações em metais nas águas naturais estão frequentemente abaixo da saturação nas fases sólidas correspondentes mais comuns.

O objectivo deste artigo passa então por fazer uma breve síntese sobre diferentes mecanismos químicos que levam à fixação de metais em fases minerais, mencionando as principais técnicas disponíveis para o seu estudo e avaliação. No sentido de exemplificar alguns destes mecanismos e processos e as abordagens experimentais e metodológicas usadas no seu estudo, abordam-se alguns casos de estudo fruto de vários planos de trabalho de formação avançada, projectos e colaborações.

1.1 Mecanismos e Processos de Fixação de Metais em Fases Minerais

Existem vários mecanismos passíveis de promoverem a fixação de metais em fases minerais, mas é nas superfícies cristalinas que todas as interacções se iniciam, incluindo as que promovem a precipitação e a dissolução de minerais. Dependendo do tipo de problemas que se pretende mitigar, também os mecanismos diferem em função das propriedades físico-químicas do meio e dos materiais usados. Para o efeito, veremos que tipo de mecanismos e em que circunstâncias são importantes para dar resposta à contenção e controlo da dispersão de contaminantes inorgânicos. Sem se ser exaustivo, podem referenciar-se os seguintes:

Adsorção

A adsorção é o mecanismo pelo qual um catião ou anião forma uma ligação com a superfície electricamente carregada de um mineral (ou em termos mais genéricos, com

qualquer outra superfície), ligação essa que pode ser meramente electrostática, ter um carácter iónico ou ainda covalente. Note-se que a estabilidade relativa de cada um dos tipos de ligação é distinto, e é o tipo de ligação que define em parte a estabilidade do complexo na superfície do mineral. Todos os minerais possuem superfícies electricamente carregadas em solução aquosa, resultando simplesmente da hidratação das ligações insatisfeitas dos catiões constituintes do mineral que se encontram na superfície de faces cristalinas, planos de clivagem ou de fractura. Na realidade trata-se de uma hidroxilação dos sítios estruturais os quais possuem um carácter anfotérico pelo que, função das condições do pH do meio pode ocorrer a protonação/desprotonação desses sítios superficiais. Percebe-se que em função da carga dos sítios superficiais, assim a afinidade seja maior ou menor por catiões ou aniões. O catião ou anião que se liga à superfície forma o que se designa por *complexo na superfície*.

As fases minerais que mais contribuem para os processos de adsorção de metais em meio aquoso natural são os filossilicatos, em especial os minerais do grupo das argilas, e os óxidos/hidróxidos de Fe, sendo de salientar que com bastante frequência estas fases são micro-cristalinas ou amorfas, o que para o efeito as retiraria do grupo dos minerais. Assim, é frequente por exemplo o uso de argilas especiais na construção de barreiras de impermeabilização e contenção em repositórios de resíduos em geral e mesmo nos de natureza radioactiva de baixa a média actividade (e.g. Sanchez et al., 1999; Vengris et al., 2001; Bradl, 2004; Egirani et al., 2005; Andrade et al., 2010; Mellouk et al., 2011; Uddin, 2017).

Co-precipitação

O mecanismo de fixação mais estável de metais em fases minerais passa pela sua incorporação nessas mesmas fases. Neste caso, significa que o metal pode ser incorporado na estrutura cristalina da fase mineral hospedeira, onde se incluem os mecanismos de substituição catiónica que, dependendo dos casos, podem formar soluções sólidas (Prieto et al., 1997; Prieto et al., 2013; Prieto, 2010), ou simplesmente através da cristalização de nanopartículas de uma fase mineral que acaba inclusa como impureza resultante do crescimento da fase cristalina hospedeira que a envolve (Watson e Liang, 1995; Watson, 1996). Outro mecanismo passa pelo crescimento epitáxico da fase mineral do metal na superfície cristalina de uma fase mineral pré-existente, podendo o próprio mineral suporte ser o fornecedor do grupo aniónico com o qual o metal precipita, resultando num exemplo típico de um mecanismo de dissolução/reprecipitação (Putnis, 2002; Putnis, 2009).

Alcalinização e Redução de Soluções Aquosas

Os metais de transição são móveis em soluções aquosas ácidas e oxidantes e adsorvem ou precipitam como hidróxidos ou outras fases dependendo da disponibilidade dos aniões em meios alcalinos. Este comportamento resulta da relativa facilidade com que os metais de transição formam complexos com bases fracas em meio alcalino, muitos dos quais acabam por precipitar. Por outro lado, as soluções alcalinas tendem a maximizar o número de sítios estruturais nas superfícies minerais com carga eléctrica negativa, aumentando a capacidade de adsorção dos metais em solução. A alteração do potencial redox das soluções aquosas é igualmente eficaz na retenção de metais, nomeadamente através da formação e precipitação de fases sulfuretadas em ambiente redutor e rico em matéria orgânica, criando

condições para a redução do sulfato por via bacteriana. Estes processos têm sido usados e aplicados em várias situações para a contenção da drenagem ácida de minas, através de barreiras reactivas (com carbonatos) e/ou *wetlands* para a manutenção de condições redutoras do meio (e.g. Sánchez-España et al., 2005; Gibert et al., 2011).

Precipitação de Minerais de Baixa Solubilidade

Todos os mecanismos e processos até agora descritos, com a excepção da adsorção, levam à precipitação ou incorporação de metais em fase minerais. Apesar de este processo ser o que permite a fixação de metais a longo termo, a sua estabilidade depende da natureza da fase mineral que incorpora o metal. É por isso desejável induzir a precipitação de minerais de relativa baixa solubilidade ou a precipitação de minerais em condições redutoras pese embora a dificuldade na manutenção dessas condições num ambiente superficial naturalmente oxidante. O grupo dos fosfatos é um dos exemplos de minerais de muito baixa solubilidade, sendo usado como solução de remediação a dispersão de apatite ou fosfato biogénico (biomineralização) moído em solos contaminados com metais pesados (Valsami-Jones et al., 1998; Sneddon et al., 2006).

1.2 Métodos e Técnicas para o Estudo da Interação entre Metais em Fases Minerais

O desenvolvimento das técnicas analíticas e o aumento da capacidade de processamento computacional que decorreu nas últimas décadas tem permitido abrir largamente os horizontes no estudo dos mecanismos e processos a que se tem feito menção, em particular no detalhe a ponto de serem estudados a nível molecular. O propósito é apenas assinalar as principais técnicas e a sua utilidade para este tipo de estudos.

Difracção de Raios-X

A difracção de raios-X é particularmente útil na caracterização e identificação de fases minerais de pequena dimensão ou que se encontrem em suporte material que dificulte a preparação e execução de lâminas para microscopia, nomeadamente solos, precipitados superficiais ou sedimentos. Constitui uma das principais ferramentas no estudo de filossilicatos, nomeadamente minerais do grupo das argilas. Por outro lado, com o aperfeiçoamento de técnicas de processamento de padrões de difracção, a quantificação mineral em amostras através de Rietveld é hoje mais acessível.

Microscopia

A microscopia, óptica e electrónica, constitui a base principal dos estudos mineralógicos permitindo a identificação mineral associada às relações texturais e de associação mineral que são fundamentais para a correcta interpretação dos processos conducentes à sua formação. No domínio da microscopia electrónica, é possível identificar e analisar quantitativamente fases minerais através da Microsonda Electrónica (ME), ou ainda observar substituições, relações de fase e texturais com electrões retrodifundidos usando quer o Microscópio Electrónico de Varrimento (MEV) quer a ME, sendo o MEV particularmente útil para a observação de amostras sem preparação prévia, em especial a variante “Ambiental” por trabalhar em baixo vácuo e não necessitar de metalização das superfícies, mantendo uma elevada qualidade das análises qualitativas das superfícies observadas. Mais

recentemente tem sido possível registrar e observar à nano-escala (segundo a direcção z) a interação entre fluidos aquosos e superfícies minerais usando o Microscópio de Força Atómica.

Espectroscopia

Tratando-se de estudos em que se procura descortinar a natureza da interacção entre metais e superfícies de fases minerais, os métodos espectroscópicos são nucleares para esse propósito. Os processos nas superfícies minerais têm uma dificuldade acrescida na sua resolução pois ao ocorrerem num domínio restrito do mineral (a superfície) resultam em concentrações muito baixas dos complexos metálicos adsorvidos por comparação com a massa do volume do respectivo mineral. Desta forma, apenas algumas destas técnicas são adequadas a estudos desta natureza. Um pouco fora deste âmbito, mas dada a sua importância para a identificação e especiação (mineral) em Fe^{2+} e Fe^{3+} , saliente-se a Espectroscopia Mössbauer, a qual foi aplicada com sucesso a um estudo de drenagem ácida de minas em Aljustrel, e abordado neste artigo.

A Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier em modo reflexão (com uma célula ATR) pode ser bastante útil para abordagens mais simples e imediatas, embora dependa da resposta dos complexos metálicos em superfícies ao sinal em infravermelhos. Para abordagens mais sofisticadas e requerendo um tratamento especializado dos dados, refira-se a Espectroscopia de Foelectrões de Raios-X. Contudo, com o aumento das fontes de sincrotrão, aceleradores de electrões de grande dimensão para a produção de raios-X de elevada energia, a acessibilidade aos métodos de Espectroscopia de Absorção de Raios-X tem vindo a aumentar. Desta destacam-se a XANES e EXAFS (siglas do Inglês) que diferem apenas no domínio do espectro que analisam e, conseqüentemente, do tipo de informação extraído. Esta técnica, através da simulação do espectro e uso de modelos estruturais de coordenação química, permite deduzir o ambiente de coordenação e distâncias médias de complexos metais em superfícies minerais e, conseqüentemente, um modelo estrutural da ligação do complexo à superfície mineral.

Computacionais

A simulação de sistemas químicos macroscópicos não é nova e a modelação de complexação em superfícies tem um registo bibliográfico extenso e de longa data, sendo a abordagem por excelência usada na interpretação das experiências laboratoriais de adsorção (veja-se por exemplo, a excelente revisão de Sherman, 2009). Mais recentemente, com o aumento da capacidade e velocidade de processamento tem sido possível simular reacções químicas à escala molecular, entre fases minerais (superfícies) e iões complexos de metais, usando os princípios da Mecânica Quântica e Dinâmica Molecular. As abordagens são distintas e complementares embora concorram para um mesmo objectivo de determinar as configurações estruturais de menor energia que descrevem um dado sistema.

Os métodos que usam a Mecânica Quântica, igualmente designados por *ab initio*, partem de um sistema de átomos e respectivos electrões, e resolvem para cada um deles a equação de Schrödinger (Sherman, 2016)

$$(\hat{T} + \hat{V})\Psi = ih \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

em que \hat{T} e \hat{V} são os operadores (Hamiltoniano) da energia cinética e potencial, respectivamente, h é a constante de Planck e Ψ é a função de onda dependente do tempo. Como se depreende, os sistemas não necessitam de ter muitas partículas para terem uma dimensão considerável, acrescentando ainda a necessidade de usar métodos numéricos especializados e complexos para a resolução da equação de Schrödinger.

Os métodos de Dinâmica Molecular têm uma filosofia fundamentalmente diferente. A simulação desenvolve-se num sistema de partículas que se movem segundo a lei Newtoniana (Parker et al., 2001)

$$F = m \cdot a = m \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial t^2},$$

em que F é a força (interacção entre átomos), m é a massa, a a aceleração e u a posição das partículas. No entanto, as energias de interacção e as forças nos átomos têm de ser calculadas usando potenciais interatómicos parametrizáveis (Molinari et al., 2016) ou, preferivelmente para reacções heterogéneas como são as de superfície, simulando a estrutura electrónica através de métodos *ab initio* usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT em Inglês), sendo por essa razão um método híbrido (Parker et al., 2001; Gaigeot e Sulpizi, 2016).

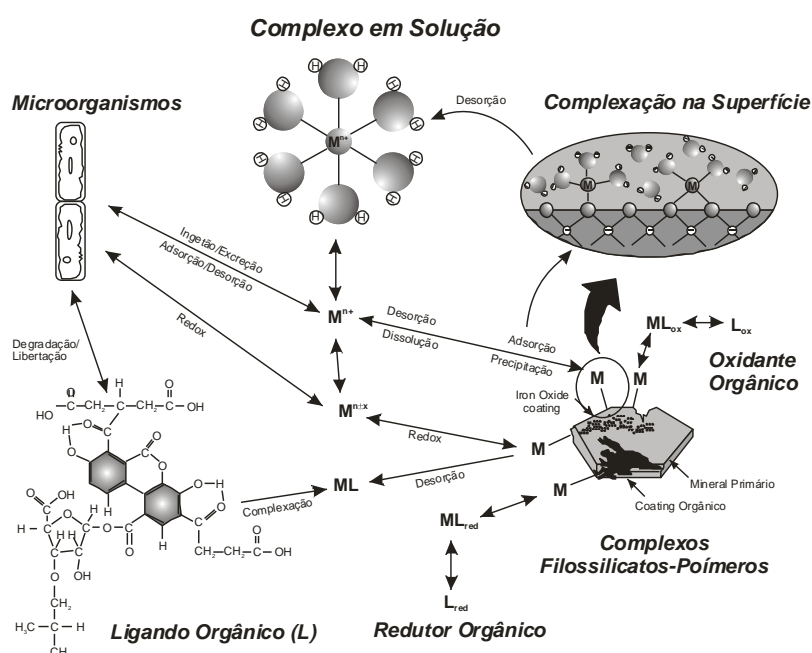


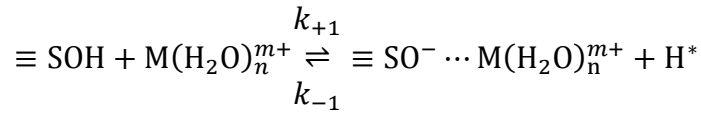
Figura 1: Conjunto de processos à escala molecular de um complexo metálico em solução aquosa com diferentes fases e compostos orgânicos e inorgânicos.

2. Adsorção de Metais em Superfícies Mineraias

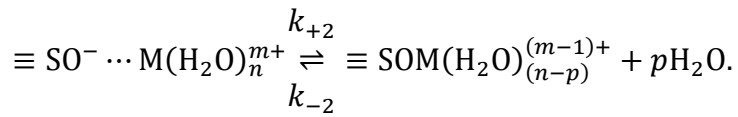
Os metais de transição em solução aquosa encontram nas superfícies minerais e em muitos outros compostos ou fases orgânicas e inorgânicas, um meio onde se poderão potencialmente fixar. Os diferentes processos que podem envolver a interacção de metais de

transição com o meio natural pode ser sintetizado na ilustração da Figura 1. Os metais de transição ocorrem na forma iónica em diferentes estados de oxidação função do potencial redox do meio, envolvidos por uma esfera de hidratação. Colocando de parte os ligandos inorgânicos em solução aquosa, na Figura 1 mostram-se os principais agentes com os quais os cationes metálicos podem desenvolver ligações químicas ou participar em processos (bio)geoquímicos: minerais, compostos orgânicos e micro-organismos. Os compostos orgânicos têm a capacidade não só de servirem de ligandos, formando complexos que em alguns casos são bastante importantes, como de agentes oxidantes/redutores. Com os micro-organismos podem desenvolver-se interações mais complexas que incluem a adsorção nas membranas celulares, absorção (ingestão) e secreção dos metais e uso de metais em processos metabólicos anaeróbicos cuja energia é obtida a partir das reações de oxidação-redução e transferência de electrões a elas associadas. Finalmente os minerais e em particular as superfícies que além de serem meios heterogéneos possuem ainda coberturas (*coatings*) de matéria orgânica e/ou moléculas orgânicas complexas e micro/nano-partículas de óxidos/hidróxidos de ferro, frequentemente amorfas e com elevada área superficial. Para o estudo dos mecanismos de adsorção de cationes nos sítios estruturais das superfícies minerais, estes *coatings* adicionam um factor de complexidade indesejável. As superfícies minerais são por isso sujeitas a pré-tratamentos que removam fases indesejáveis que podem interferir com a adsorção de metais, mas preservando a sua identidade estrutural. Estas fases que competem com as superfícies minerais pela adsorção dos metais são, em geral, a matéria orgânica e os óxidos/hidróxidos de ferro. Deve salientar-se que nas superfícies dos minerais naturais é por vezes difícil, senão mesmo impraticável, remover totalmente estas fases interferentes. Um destes problemas foi abordado por Maia (2010) usando misturas minerais complexas da matriz dos depósitos Quaternários do tipo raia colhidos na proximidade do Maciço de Morais em Macedo de Cavaleiros (NE de Portugal) para estudar o seu comportamento na adsorção de Cu. Sendo a matriz dos sedimentos bastante rica em óxidos e hidróxidos de Fe, com uma mineralogia silicatada dominada por quartzo e minerais do grupo das argilas, micas (parcialmente alteradas/hidratadas), clorite e esmectites. A necessidade de manter a integridade dos minerais das amostras, levou a adoptar formas alternativas de solubilização das fases de Fe às comumente usadas que não implicassem temperaturas elevadas. Tornou-se claro que, para além dos parâmetros comuns controlados em experiência como o pH e força iónica, a matéria orgânica constituía a fase que, uma vez presente, dominava e alterava os resultados de adsorção de Cu (Maia e Gonçalves, 2011). Efectivamente existe uma grande afinidade entre o Cu e os compostos orgânicos, característica que não é partilhada por muitos outros metais de transição. No entanto, pode-se invocar em parte o incremento da estabilidade dos respectivos complexos através da série de Irving-Williams: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ (Stumm e Morgan, 1996).

A adsorção de cationes em superfícies minerais pode ser descrita pelo mecanismo de Eigen-Wilkins-Werner (Figura 2) que descreve uma dinâmica entre complexos na esfera exterior e interior em dois passos (Sposito, 2004)



e



O símbolo $\equiv\text{S}$ representa um sítio na superfície, n é o número de moléculas de água na esfera de hidratação do catião M^{m+} , p é o número de moléculas de água trocadas e $k_{\pm i}$ é a constante cinética da reacção progressiva (+) ou reversiva (-) i . Este mecanismo sugere, num primeiro passo, o estabelecimento de uma ligação electrostática entre o complexo hidratado e um sítio na superfície carregado negativamente através da desprotonação da superfície (complexo na esfera exterior) seguido de um segundo passo em que o complexo perde uma parte da esfera de hidratação e liga-se directamente ao oxigénio do sítio estrutural da superfície do mineral (complexo na esfera interior). É intuitivo pensar que o complexo na esfera interior é mais estável que o complexo na esfera exterior, e efectivamente verifica-se que entre o complexo e a superfície do mineral podem desenvolver-se ligações relativamente fortes com carácter covalente. Apesar da simplicidade do mecanismo, a complexidade das superfícies minerais pode por vezes privilegiar a primeira reacção comparativamente a outras superfícies onde predomina a segunda reacção dependendo, claro, dos sítios estruturais e de parâmetros como o pH e força iónica da solução. Ou seja, de uma forma simplificada estaríamos em presença daquilo a que Tournassat et al. (2013) designa, pela mesma ordem, por sítios de baixa energia e baixa afinidade, e sítios de elevada energia e elevada afinidade (LES e HES, na sigla em Inglês, respectivamente). Estes mesmos autores referem ainda a importância em definir cuidadosamente e de forma planeada as condições experimentais a usar, nomeadamente a força iónica, tendo em consideração o objectivo do tipo de sítios que se pretende avaliar e estudar num dado sistema. Uma outra questão que tem sido particularmente sensível no estudo destes sistemas em superfícies de filossilicatos é a identificação das superfícies que formam complexos com metais de transição. As discussões ocorrem em torno das designadas superfícies laterais (*edge surfaces*) por oposição à face (001) do plano de clivagem principal deste grupo mineral. Sabe-se que as faces (001) privilegiam a troca catiónica ao passo que os metais de transição formam complexos na esfera exterior, pelo que seriam LES na designação de Tournassat et al. (2013). Já as superfícies laterais seriam predominantemente HES e formariam complexos na esfera interior. Por fim há a considerar os níveis inter-estratos, que serão casos particulares das superfícies (001) no sentido em que não são sítios superficiais *sensu strictu*. Alguns resultados experimentais apontam para que a adsorção nos planos (001) incrementa para soluções infinitamente diluídas (Morton et al., 2001).

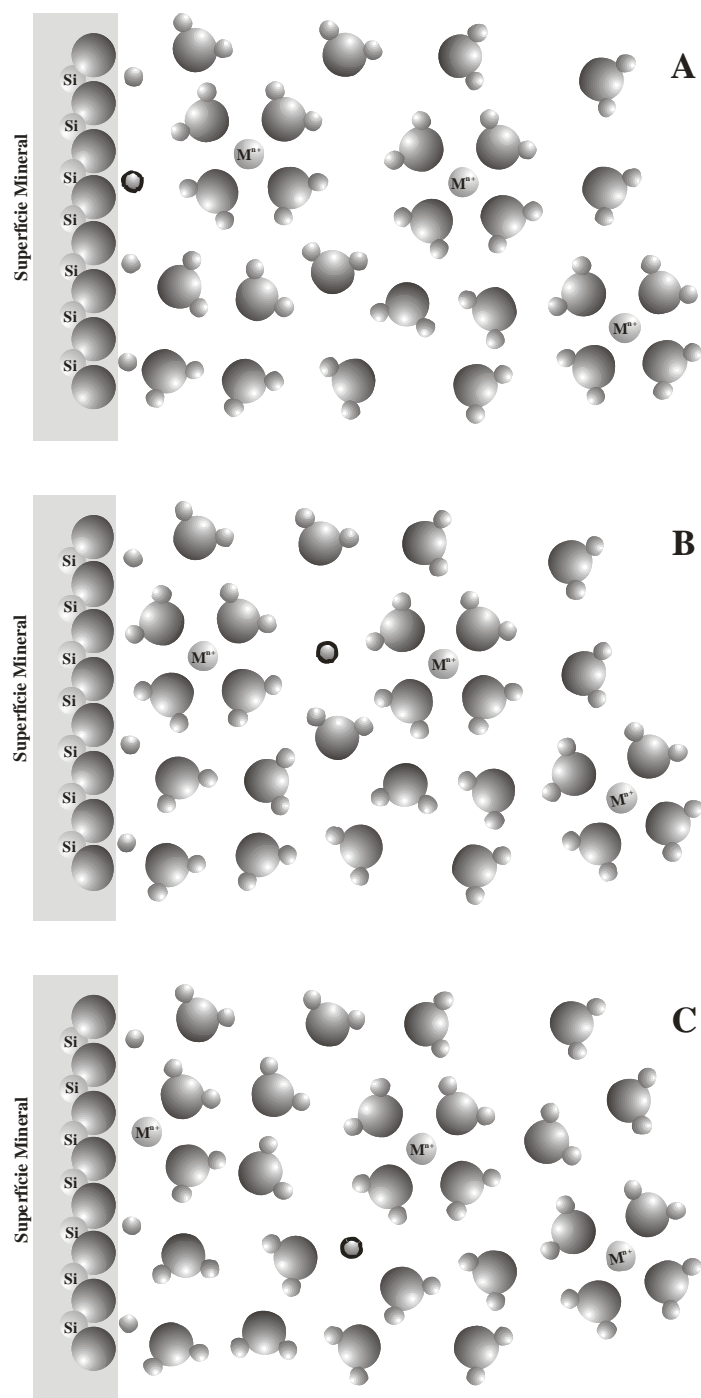


Figura 2 Sequência de esquemas à escala molecular ilustrativos do Mecanismo de Eigen-Wilkins-Werner. **A e B:** Desprotonação e formação do complexo na esfera exterior. **B e C:** Perda das moléculas de água e formação do complexo na esfera interior. O próton (H^+) da superfície encontra-se assinalado com um contorno a negro.

É inegável constatar a importância dos processos de adsorção no controlo de diversos elementos e compostos químicos e sua dispersão no meio ambiente. No entanto, aliada à complexidade natural, aos mecanismos associados e como os parâmetros físico-químicos do meio e outras variáveis podem interferir no resultado final, torna o tratamento destes sistemas muito difícil e sujeito a incertezas consideráveis na interpretação das reacções a nível molecular que operam nas diferentes condições estudadas. Esta será porventura uma razão

importante que justifica a proliferação destes estudos e de a bibliografia disponível ser imensa. Apesar dos esforços de investigação significativos em termos de produção escrita na forma de artigos e livros de referência, ainda nos mantemos longe de modelos definitivos e consistentes que permitam a simulação e previsão da dispersão de metais em solução aquosa sem necessidade de parametrização dos modelos em função dos ambientes e materiais de base que pretendem simular. Nesse sentido, usando o Cu como elemento de estudo e a ilite como mineral do grupo dos filossilicatos que é naturalmente abundante em diversos contextos na superfície terrestre, as abordagens que se apresentam pretendem responder a várias questões sensíveis nestes sistemas e que se encontram mal controladas e/ou definidas, em particular as seguintes:

Em que superfícies dos filossilicatos metais como o Cu adsorvem em condições de pH e força iónica típicas de águas naturais superficiais?

Qual a cinética de adsorção e estabilidade relativa do Cu adsorvido nessas superfícies em função desses mesmos parâmetros?

Qual o papel e influência da complexação com ácidos orgânicos?

Que geometria é adoptada pelo complexo de Cu na superfície? Nomeadamente, face a resultados recentes, se confirma a geometria de coordenação octaédrica com a distorção de Jahn-Teller como é sugerido na grande maioria dos artigos publicados.

As respostas a estas questões foram tentativamente dadas, mas algumas mantêm-se em aberto, combinando para o efeito uma abordagem experimental macroscópica, com espectroscopia e simulação computacional de superfícies de filossilicatos e complexos de Cu.

2.1. Abordagens Experimentais

Para o estudo da adsorção de Cu em ilites foram usadas experiências de dois tipos: *i*) sistema aberto com um reactor de fluxo contínuo e *ii*) sistema fechado em equilíbrio (Gonçalves, 2004; Rodrigues e Gonçalves, 2009). No primeiro caso foi utilizado um reactor que permite a entrada e saída da solução, pelo que esta é continuamente renovada com o tempo de residência da solução no reactor a controlar a velocidade de adsorção. Para esta configuração efectuaram-se experiências de adsorção, sem pré-condicionamento, até se atingir o ponto de saturação, ou seja

$$\frac{dc}{dt} = 0,$$

em que deixa de haver variação da concentração do Cu (c) no interior do reactor com o tempo. Uma outra série de experiências usou um ciclo de adsorção/desorção antecedido do pré-condicionamento da ilite. Quer dizer que, neste caso, inicialmente foi injectada uma solução aquosa apenas com o pH e a força iónica ajustados às condições experimentais e sem Cu, com o objectivo de hidratar e equilibrar a ilite no reactor às condições da solução. Após esta fase é injectada (em contínuo) a solução mantendo as condições iniciais mas com Cu, o qual vai gradualmente adsorvendo na ilite com o tempo. À medida que a concentração atinge o patamar de saturação, substitui-se a solução de Cu novamente pela solução inicial sem Cu, iniciando assim o ciclo de desorção (Figura 3). As experiências em sistema fechado

constituem o *set-up* clássico das experiências de adsorção para a obtenção de isotérmicas de adsorção. No entanto, tal como nas experiências em sistema aberto, fez-se inicialmente o pré-condicionamento da suspensão de ilite por forma a equilibrar com as condições da solução antes de iniciar a fase de adsorção de Cu. Estas experiências tinham como objectivo principal a obtenção de material com Cu adsorvido para estudos espectroscópicos (FTIR e EXAFS) mas também obter e simular as isotérmicas de adsorção do Cu em função do pH. As experiências usaram baixas concentrações do electrólito inerte como forma de controlar a força iónica (10^{-3} e 10^{-4} M), em consonância com medidas de condutividade eléctrica realizadas em águas naturais colhidas em regiões graníticas e usadas em estudos prévios de contaminação ambiental (Gonçalves et al., 2004). Por uma questão de resolução analítica, as quantidades de Cu adicionadas às soluções das experiências em sistema fechado alteram a força iónica das referidas soluções tornando-as equivalentes entre si, desvanecendo parcial ou totalmente potenciais diferenças devidas a variações da força iónica na adsorção de Cu. Os resultados não mostram efectivamente diferenças na adsorção do Cu na ilite entre a série de experiências com concentrações iniciais distintas do electrólito inerte. Já em sistema aberto a situação é diferente, uma vez que se usaram concentrações de Cu que, no limite, foram da mesma ordem de grandeza da concentração do electrólito usado. A gama de valores de pH estudada foi de 4,5, 5,5 e 6,5.

Nestas experiências obtiveram-se resultados espectáveis, nomeadamente em sistema aberto verifica-se que a capacidade de adsorção de Cu tende a aumentar em função do aumento do pH e a decrescer com o aumento da força iónica. Mas mais interessante é a análise passível de ser realizada na parte final da curva no ciclo de desorção, em que a concentração de saída do reactor se aproxima de um regime estacionário, permitindo a medição de velocidades de desorção (Gonçalves, 2006), cujos valores denotam que os complexos na superfície serão mais estáveis na mesma ordem em que se havia observado o aumento da adsorção do Cu. Por outro lado, deduz-se pela dependência da adsorção com o pH que os complexos se formam sobretudo nas superfícies laterais da ilite (*edge surfaces*), porque contêm sítios estruturais anfotéricos que respondem ao pH da solução. Esta observação está em oposição à adsorção nas superfícies (001) uma vez que mantém uma carga estrutural negativa constante implicando que a adsorção deveria ser independente do pH, como foi de resto observado por Papelis e Hayes (1996) e Morton et al. (2001). No entanto, os resultados obtidos não permitem eliminar por completo a adsorção nas superfícies (001), embora a ocorrer apenas por uma fracção dos átomos de Cu adsorvidos. Ainda na Figura 3 observa-se que a complexação do Cu com ácido cítrico forma um complexo aniónico fazendo decrescer consideravelmente a adsorção do Cu com o aumento do pH e com a concentração do electrólito inerte a alterar significativamente a dinâmica de adsorção deste complexo. O pH tem um efeito contrário devido à carga negativa do complexo em solução, registando-se um incremento em 9% do Cu adsorvido na forma de complexo com ácido cítrico comparativamente ao catião hidratado com pH de 4,5 e força iónica mais baixas (Gonçalves, 2006).

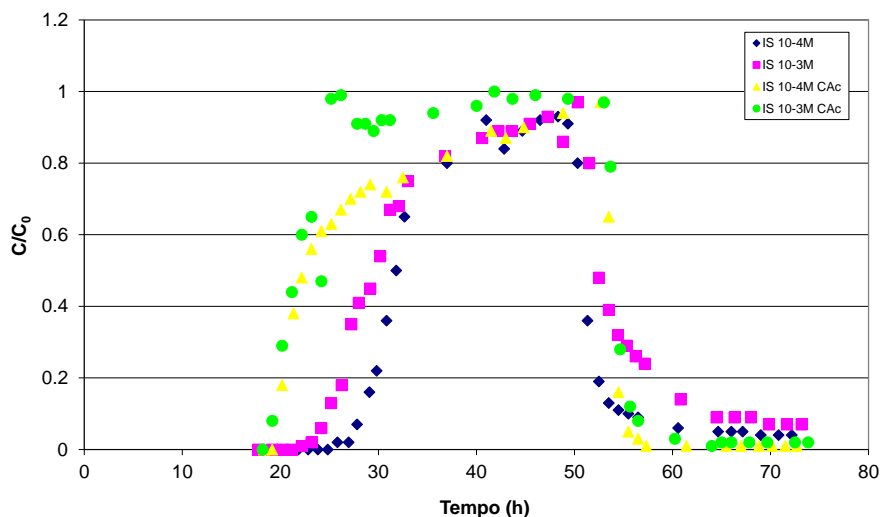


Figura 3 Exemplo de uma sequência de experiências de adsorção em sistema aberto com pré-condicionamento da ilite. O pH destas experiências foi de 5,5 e encontra-se assinalada a concentração do electrólito na solução (KNO_3 a 10^{-4} e 10^{-3} M), bem como a indicação das que utilizaram Ácido Cítrico (CAC), formando o complexo $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$. O pré-condicionamento decorre até ao primeiro ponto amostrado da solução no reactor; o estágio de adsorção decorre entre 18 e 52 h; o estágio de desorção, desde a 52 h até ao fim das experiências, aproximadamente 73 h. A concentração no reactor é normalizada à concentração de entrada (máxima) e a quantidade de Cu adsorvido/desorvido pode ser calculada pela diferença entre a integração destas curvas e a de um traçador. Verifica-se neste caso que a adsorção de Cu com ácido cítrico se reduz consideravelmente visto o complexo ter carga negativa, mas apresenta um comportamento diferente para cada força iónica.

As experiências em sistema fechado não evidenciam diferenças em função do electrólito (força iónica) mas confirmam o mesmo comportamento com o pH e, adicionalmente, sugerem a existência de mecanismos de co-precipitação e/ou epitaxia na superfície da ilite a pH 6,5 (Martins et al., 2018). Nestas experiências utilizou-se um modelo da superfície da ilite (Du et al., 1997a; Gonçalves, 2006) bem como o modelo de especiação na superfície do Cu (Du et al., 1997b), tendo-se obtido bons ajustes dos modelos aos dados experimentais (Martins et al., 2018). Verificou-se ainda que a pH 6,5 a adsorção se processa em mais do que um sítio estrutural para além de ocorrer precipitação acima de uma dada concentração em solução aquosa. Para pH 4,5 sugere que parte da adsorção deve ocorrer em sítios de troca catiónica ou, de forma equivalente, em LES na designação de Tournassat et al. (2013) previsivelmente nos planos (001).

2.2. Espectroscopia de Absorção de Raios-X (EXAFS)

Algumas das amostras de ilite com Cu adsorvido foram usadas para análise por Espectroscopia de Absorção de Raios-X, usando a linha SUL-X do sincrotrão do Karlsruhe Institute of Technology (KIT), na Alemanha. As amostras foram medidas em modo fluorescência com 4 registos por amostra para garantir uma boa estatística e melhor resolução do espectro. O objectivo previa o estudo dos modos de adsorção de Cu em função do pH, força iónica e densidade de Cu adsorvido. Tal como se havia verificado nas experiências macroscópicas em sistema fechado, também aqui não se detectaram efeitos devidos a variações na força iónica. No entanto, os efeitos devidos ao pH e concentração de Cu na superfície foram bem visíveis através do encurtamento da distância de ligação do complexo

de Cu à superfície da ilite (Martins et al., 2018). Os espectros EXAFS (Figura 4) foram simulados usando a tenorite (CuO) e spertiniite (Cu(OH)₂) como compostos modelo para a coordenação do Cu, com o primeiro a exibir a tradicional coordenação octaédrica alongada devido à distorção de Jahn-Teller, e o segundo uma coordenação piramidal quadrangular com o 2º oxigénio apical a uma maior distância. Os modelos em que se obtiveram os melhores ajustes foram os que usaram a spertiniite como composto modelo de base, privilegiando claramente uma coordenação piramidal quadrangular para o Cu, com 4 oxigénios equatoriais a distâncias médias de 1,95(1) Å, e 1 oxigénio apical a uma distância 2,32(16) Å (Martins et al., 2018), distinto do que tem sido comum considerar nos processos de adsorção de Cu. O sexto oxigénio (2º apical) constituirá provavelmente o oxigénio de ligação na superfície encontrando-se a 3,06(9) Å para valores de pH 4,5 e menores concentração de Cu na superfície, reduzindo a distância até 2,97(2) Å à medida que o pH aumenta tal como a concentração em Cu na superfície (Martins et al., 2018). Adicionalmente detecta-se a presença de um segundo átomo de Cu para valores de pH > 6, a uma distância de 3,10(2) Å sugerindo a formação de oligómeros precursores da precipitação de uma fase superficial de acordo com a simulação das experiências em sistema fechado (Martins et al., 2018). Os resultados de EXAFS não permitem melhor resolução que a descrita, pelo que se deve ter em atenção que o sinal obtido resulta de uma amostragem média do sinal do Cu na superfície da ilite. Ainda assim, é legítimo assumir que os mecanismos de adsorção descritos, nomeadamente na adsorção em HES e LES na descrição de Tournassat et al. (2013) em função do pH, são no mínimo coerentes com os espectros obtidos (Martins et al., 2018).

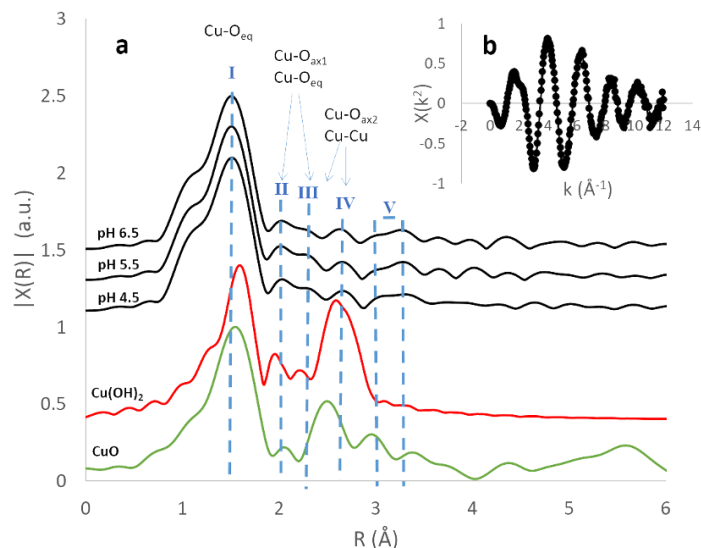


Figura 4 Espectros EXAFS para algumas amostras de ilite com Cu adsorvido a pH 4,5, 5,5 e 6,5, conjuntamente com os espectros da tenorite (CuO) e spertiniite (Cu(OH)₂). Encontram-se anotadas algumas características nos espectros e as interações entre pares de átomos que contribuem para o sinal. Espectro da transformada de Fourier (a) e espectro de dispersão (*scattering*) no espaço recíproco (b). (Martins et al., 2018)

2.3. Simulação Computacional de Processos de Adsorção

A simulação computacional realizou-se em duas fases. Numa primeira fase houve a necessidade de construir um modelo estrutural de um filossilicato afim da ilite e determinar as faces laterais de menor energia e que, por isso, representariam as faces cristalinas do mineral em causa. Tendo-se efectuado uma breve referência na Introdução da necessidade de recursos computacionais avultados para estas abordagens, será compreensível esperar que os modelos estruturais destes minerais dificilmente podem representar toda a complexidade de

uma ilite natural, atendendo a que há substituições catiónicas na camada octaédrica, nomeadamente de Al por Fe e Mg, bem como a perda de K das posições de coordenação dodecaédrica deixando vazios nessas posições associado a uma maior hidratação da estrutura. A este cenário acresce a desordem de empilhamento das camadas. Por isso se optou por um modelo com a estrutura da pirofilite (Figura 5A), que muito simplesmente se pode considerar afim de uma mica dioctaédrica mas sem cationes na posição XII, sendo por isso um bom modelo simplificado de partida. O passo seguinte foi utilizar códigos para a minimização da energia da estrutura e amplamente usados na literatura, como o VASP (Kresse e Furthmuller, 1996) usando o CLAYFF como modelo para o potencial (Cygan et al., 2004) e o METADISE (Watson et al., 1996) para o corte das faces laterais (*edge surfaces*) para subsequente optimização (Martins et al., 2014) (Figura 5B). O uso do METADISE para corte das faces foi particularmente inovadora uma vez que a sua utilização para a optimização das faces laterais em filossilicatos nunca havia sido efectuada. A maioria das publicações usam os planos basais (001), pois são facilmente definidos pela descontinuidade estrutural existente segundo a direcção z. Já as faces laterais tem sido muito pouco estudadas e as poucas publicações que existem usam modelos pré-definidos como os de White e Zelazny (1988) e de Bleam et al. (1993), como por exemplo é usado por Churakov (2006). A optimização destas superfícies permitiu determinar a estabilidade das faces da pirofilite, hidratada e não hidratada, nomeadamente $\{110\}$, $\{100\}$, $\{010\}$, $\{\bar{1}10\}$, $\{130\}$ e $\{\bar{1}30\}$ (Martins et al., 2014) (Figura 6).

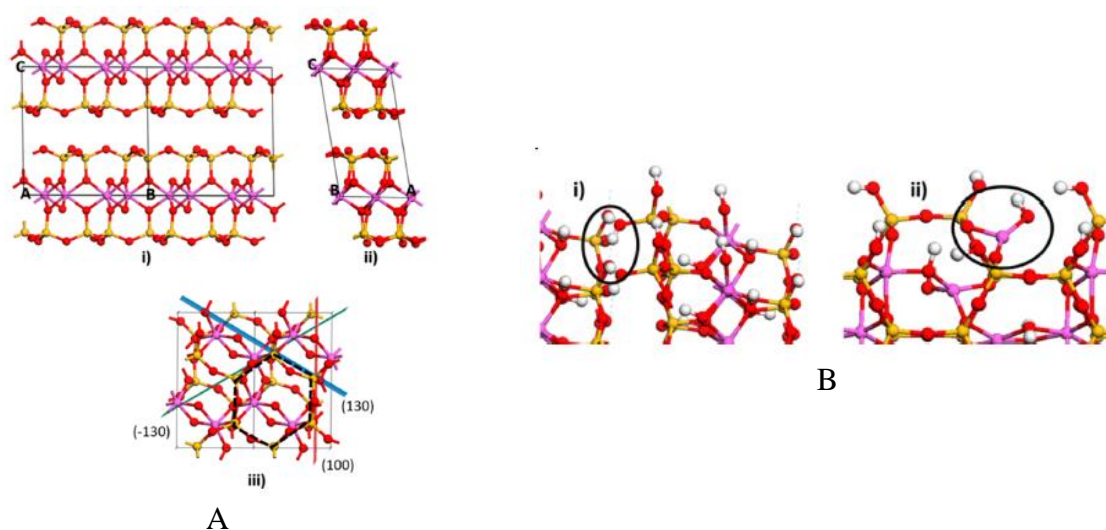


Figura 5 A – Estrutura da pirofilite segundo o eixo a (i), eixo b (ii) e eixo c (iii), com as direcções dos planos que formam as superfícies laterais marcadas. B – Estrutura das faces laterais $\{010\}$ (i) e $\{130\}$ (ii) calculadas com o potencial CLAYFF. (Martins et al., 2014)

De salientar que as distâncias Cu-Cu determinadas por EXAFS correlacionam bastante bem com as distâncias Al-Al das faces laterais optimizadas da pirofilite, reforçando a proposta de que a $\text{pH} > 6$ passamos a ter a co-precipitação do Cu ao longo das faces laterais, dando igualmente e entender que estes constituirão os sítios estruturais da superfície dos filossilicatos que controlam a adsorção dos complexos mais estáveis (HES).

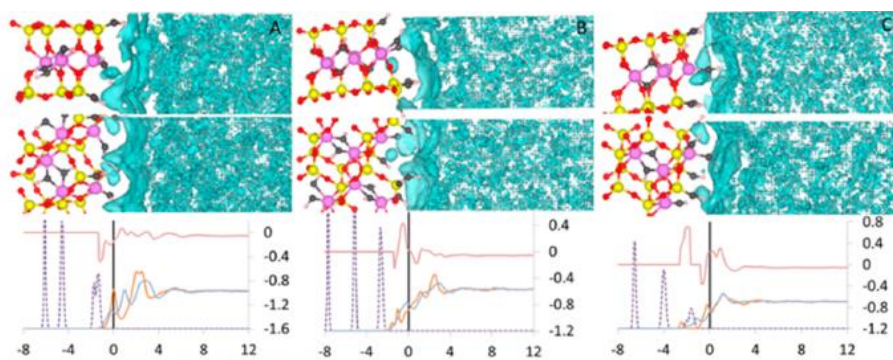


Figura 6 Média temporal da densidade da água em superfícies laterais da pirofilite obtida por dinâmica molecular. A: $\{010\}b$; B: $\{100\}b$; C: $\{100\}a$ com hidroxilação de Al e Si nas superfícies. (Martins et al., 2014)

Numa segunda fase, recorreu-se a uma abordagem complementar ao EXAFS, através da optimização da coordenação do Cu em solução aquosa, nomeadamente estudar a sua estabilidade relativa em coordenação 5, piramidal quadrangular, que havia sido recentemente estudada e verificada por Frank et al. (2015) com os mesmos métodos espectroscópicos. Esses resultados foram em geral corroborados após o teste de várias configurações em vácuo e em solução aquosa através de métodos *ab initio* usando DFT (Martins et al., 2018), com a obtenção de distâncias Cu-O apicais compatíveis com os dados de EXAFS (Figura 7). A proposta desta coordenação para o Cu, sobretudo para complexos de superfície, tem vindo gradualmente a ser sugerida e confirmada por estudos puramente computacionais independentes (Liu et al., 2010; Zhang et al., 2017).

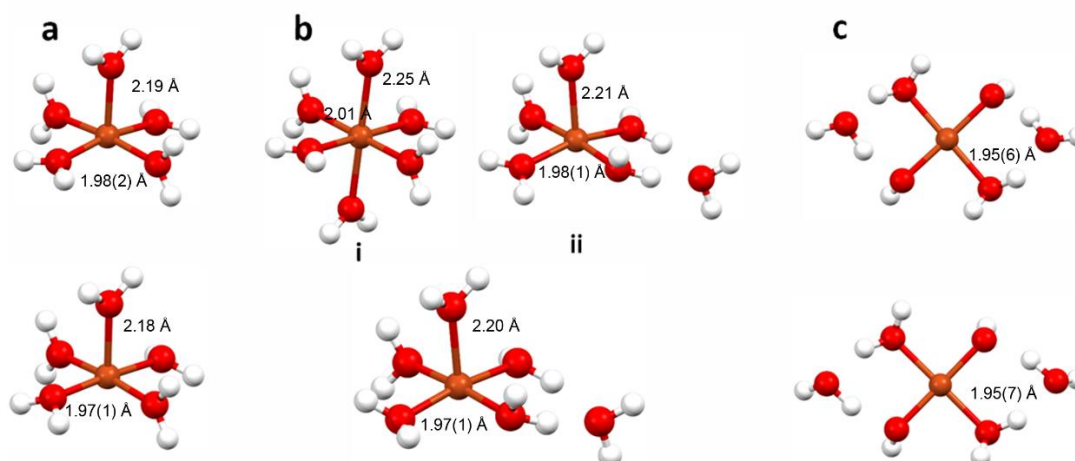


Figura 7 Geometrias de coordenação do Cu optimizadas em fase gasosa (topo) e líquida (base), com as distâncias Cu-H₂O assinaladas. a) Cu(H₂O)₅, b) Cu(H₂O)₅ + H₂O and c) Cu(OH)₂(H₂O)₄ *trans*. (Martins et al., 2018)

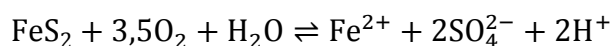
3. Drenagem Ácida de Minas: o Caso de Aljustrel

A exploração mineira é uma actividade que encontra na sociedade uma forte resistência e oposição ao seu desenvolvimento. Esta atitude resulta da percepção negativa da actividade mineira, sobretudo do impacto que as explorações mineiras produzem no ambiente, não só visual como químico com a contaminação de massas de água e de solos por

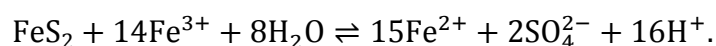
um cortejo assinalável de metais pesados. O que não é igualmente percebido pela sociedade em geral é a dependência material que essa mesma sociedade tem dos recursos minerais metálicos em praticamente todos os detalhes da sua vida. Hoje existem melhores práticas de exploração destes recursos, com tendência a serem melhorados e aperfeiçoados, conjuntamente com um esforço tecnológico considerável para incrementar a eficiência de tratamento de minérios com o intuito de minimizar rejeitados e inclusivamente aproveitar escombrelas antigas, muitas contendo teores em metais economicamente viáveis para a sua exploração. A exploração de qualquer recurso natural tem necessariamente um custo ambiental, não sendo por si só uma justificação suficiente para impedir a sua exploração num dado local, uma vez que o efeito final é a transferência do ónus dessa exploração para outros locais. Muitos desses locais não têm por vezes os controlos ambientais adequados e rigorosos que se verificam nos países mais desenvolvidos, levando ao aumento da frequência de desastres ambientais de elevada escala e com efeitos devastadores, como os que acontecem ainda na China ou outros países do Sudoeste Asiático e no continente Africano. Acresce ainda por vezes uma desregulação total da actividade e práticas selvagens de exploração humana.

A drenagem ácida de minas é um dos aspectos mais significativos do impacto ambiental das explorações mineiras. A ocorrência dos processos químicos ligados a drenagem ácida não são exclusivos de explorações mineiras, actuais ou antigas, mas para alguns tipos de explorações são o principal problema que obriga a adopção de procedimentos para a sua contenção, minimização e remediação. O acidente de Aznalcóllar, na Faixa Piritosa Ibérica do sul de Espanha, é porventura o desastre ambiental de maior impacto na Península Ibérica, uma vez que as águas contaminadas da barragem cujos muros cederam espraíram-se pelo Parque Natural de Doñana na Andaluzia (Domènech et al., 2002; Tovar-Sánchez et al., 2006; Gibert et al., 2011). O problema básico na geração de águas ácidas passa pela interacção entre uma solução aquosa e um mineral, no caso a pirite (FeS_2). Por outro lado, a Faixa Piritosa Ibérica é uma das principais províncias metalogénicas de sulfuretos maciços vulcanogénicos do Mundo, pelo que estes problemas são aqui particularmente sensíveis e relevantes.

Apesar das massas de sulfuretos maciços e muitos outros depósitos minerais conterem um número variável de sulfuretos, normalmente com predominância da pirite, e que incluem por exemplo esfalerite, calcopirite, galena, arsenopirite e pirrotite, é a pirite a principal responsável pela geração de águas ácidas com pH abaixo de 2 (Nordstrom e Southam, 1997). O processo pode ser genericamente descrito pelas seguintes reacções:



e



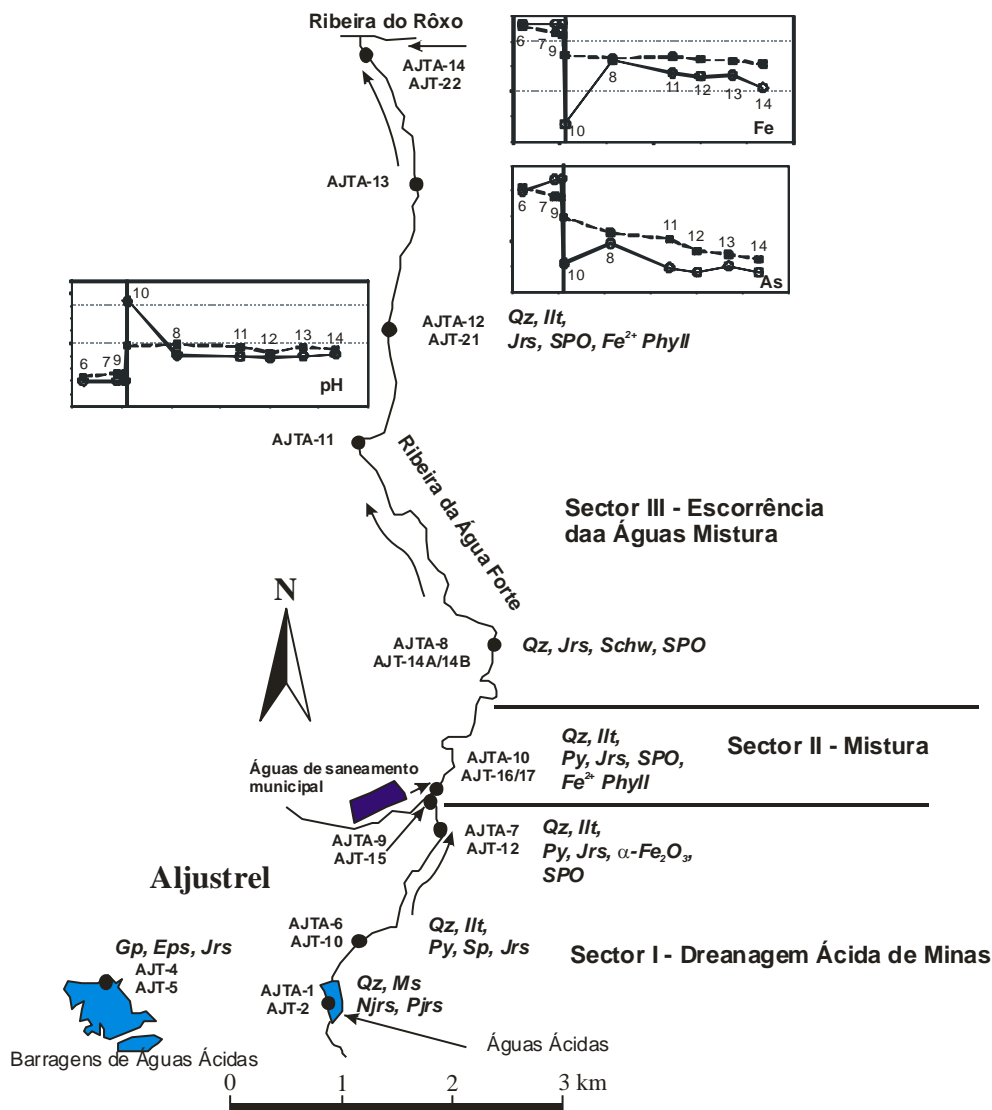


Figura 8: Esquema geral da drenagem da Ribeira da Água Forte, de Aljustrel até à Ribeira do Rôxo. Assinalados encontram-se os 3 sectores mencionados no texto, os pontos de amostragem com as referências (as que terminam em A são de águas) e o cortejo de minerais em cada ponto de amostragem identificados por difracção de raios-X e Espectroscopia Mössbauer. Incluem-se também os perfis de concentração (Fe e As) e pH ao longo do percurso da ribeira; concentrações em escala logarítmica (mínimo 1 e máximo 10.000 e 100.000 µg/l para o Fe e As, respectivamente). Os números nos gráficos correspondem aos dos pontos de amostragem; a tracejado e círculos a cheio são das condições no Inverno (drenagem em toda a ribeira) e contínuo e círculos abertos são das condições no Verão (drenagem a partir do sector II). Qz : quartzo; Ilit: ilite; Ms: moscovite; Gs: gesso; Eps: epsomite; Jrs: jarosite; Njrs: natrojarosite; Pjrs: plumbojarosite; Py: pirite; Sp: esfalerite; Schw: schwertmannite; SPO: micropartículas de (óxi)hidróxido de Fe; Fe²⁺ Phyll: Filossilicatos com Fe²⁺. Adaptado de Maia et al. (2012).

Estas reacções reflectem dois mecanismos de oxidação da pirite em que o oxidante é o oxigénio ou o Fe³⁺, respectivamente. Embora não esteja escrito de forma explícita, a segunda reacção para além de muito mais rápida, é biogénica, ou seja, ocorre em paralelo com a oxidação do Fe²⁺ por intermédio de bactérias oxidantes do ferro, como seja a *Acidithiobacillus ferrooxidans* entre outras (Nordstrom e Southam, 1997), tornando o processo autocatalítico. A geração de soluções de pH muito baixo permite a manutenção do Fe³⁺ em solução, dando a característica cor vermelha às águas de drenagem ácida. Os

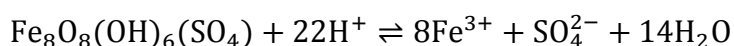
processos de remediação passam, como se referiu anteriormente, pela construção de barreiras reactivas, alcalinização e/ou redução das soluções por forma a induzir a precipitação dos metais e sua diluição. Em muitas circunstâncias, o confinamento espacial da drenagem ácida, através do controlo da drenagem superficial que desvie parte das águas de escorrência pluvial e evite a contaminação e dispersão dessas águas, representa também uma solução que se encontra expressa na mina de S. Domingos. Em todos os estudos e abordagens que se fazem neste contexto, uma caracterização geológica e mineralógica cuidada pode evitar más decisões (Salvany *et al.*, 2004) e corrigir processos que, se demasiadamente simplificados, podem incorrer em focos de libertação de metais a partir de paragénese mineralis metaestáveis resultantes das interacções complexas entre as soluções de drenagem ácida e rochas e sedimentos (Peretyazhko *et al.*, 2009; Pérez-López *et al.*, 2010), tal como será descrito para o caso de Aljustrel (Maia *et al.*, 2012).

3.1. Dinâmica Sazonal e Controlo Mineralógico na Dispersão de Metais

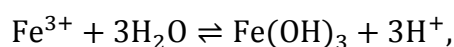
A situação de Aljustrel que irá ser descrita baseia-se nos trabalhos de Pinto (2007) e Maia *et al.* (2012). O contexto refere-se à drenagem da Ribeira da Água Forte, desde Aljustrel na zona de acumulação das antigas escombrelas entretanto removidas, até à sua confluência com a Ribeira do Rôxo, aproximadamente 10 km para Norte da vila de Aljustrel. A situação encontra-se sumariada na Figura 8. Neste caso procedeu-se a um estudo sistemático da mineralogia dos sedimentos do fundo da ribeira através de difracção de raios-X e espectroscopia Mössbauer. Desta forma foi possível ter uma caracterização relativamente fina das variações mineralógicas ao longo da ribeira, podendo a mesma ser dividida em 3 sectores: *i*) sector de drenagem ácida, desde a vila de Aljustrel até à confluência da descarga das águas do tratamento sanitário da vila, numa extensão de cerca de 2 km; *ii*) sector de mistura, resultante da mistura das águas provenientes do tratamento sanitário com as águas de drenagem ácida do sector anterior; e *iii*) sector de escorrência das águas de mistura, que representa o segmento da ribeira até à confluência com a Ribeira do Rôxo. Em termos mineralógicos é clara a presença de sulfuretos nos sedimentos do primeiro sector, que desaparecem por completo no terceiro. Por outro lado, a ubiquidade de sulfatos, em particular da jarosite, e dos óxidos e hidróxidos de ferro micro-cristalinos fundamentalmente identificados e quantificados por espectroscopia Mössbauer, salientando-se a presença de um mínimo em jarosite no segundo sector. A schwertmannite (Bigham *et al.*, 1990) foi identificada num dos pontos de amostragem na sequência da transição do sector *ii* para o sector *iii*. Adicionalmente fizeram-se testes biológicos de sequenciação de ADN para identificação das populações bacterianas nestas águas, tendo-se identificado as principais espécies associadas a estes ambientes (Gonçalves *et al.*, 2007).

A escorrência na Ribeira da Água Forte é sazonal, mas devido à descarga contínua das águas de tratamento sanitário no segundo sector, faz com que a escorrência superficial se mantenha, regra geral, durante o ano daí para a frente. A estranheza da situação encontrada foi a relativa constância das concentrações em metais, pH e conductividade das águas analisadas na campanha de verão e inverno ao longo do segundo e terceiro sectores (Maia *et al.*, 2012). Não havendo escorrência de drenagem ácida proveniente do primeiro sector no verão, havia que perceber de onde provinham os metais em solução em águas que, na sua origem, não continham teores assinaláveis em qualquer destes metais e registavam um pH

superior a 8. A solução do problema encontra-se na mineralogia e no indício, à primeira vista pouco relevante, do mínimo de jarosite no sector de mistura de águas. A introdução de uma solução redutora, rica em matéria orgânica e de pH elevado, na realidade promove a dissolução redutora dos óxidos/hidróxidos de ferro e da jarosite, os quais contêm quantidades assinaláveis de metais adsorvidos e possivelmente incorporados na sua estrutura (Acero et al., 2006; Peretyazhko et al., 2009). Este efeito por si só leva à manutenção de teores de metais em solução equivalentes aos do período em que as águas de drenagem ácida e do tratamento sanitário efectivamente se misturam. Por outro lado, a promoção da reprecipitação do Fe^{3+} em solução sob a forma de hidróxido de ferro a partir da dissolução da schwertmannite, devido ao seu carácter metaestável, descritas pelas reacções



e



promove a descida acentuada do pH das águas para valores próximos de 4 ou menos, similar ao pH dos episódios de escorrência contínua. A precipitação do ferro é clara pela gradual descida da sua concentração para Norte (Figura 8), acompanhada pelo arsénio uma vez que nestas condições ocorre na forma de um complexo aniónico e adsorve conjuntamente com a precipitação dos hidróxidos de Fe.

Este caso é particularmente ilustrativo de como um conhecimento detalhado da mineralogia e dos processos que ocorrem nas superfícies dos minerais, nos permite elaborar um modelo da dinâmica do sistema de drenagem superficial na Ribeira da Água Forte e sugerir que, ao contrário do que aconselharia a prática em drenar continuamente e sem critério as águas de tratamento sanitário para a Ribeira, as mesmas deveriam ser controladas em função da existência de escorrência de drenagem ácida activa no primeiro sector.

4. Mobilidade do U

O último tópico a abordar é relativo à mobilidade do urânio em ambiente supergénico. O U é um metal do grupo dos actínídeos, sendo a principal fonte na produção de energia nuclear. A produção de resíduos relativos à sua exploração e concentração, associado aos resíduos provenientes do combustível gasto com um cortejo de elementos com um comportamento geoquímico similar, torna particularmente relevante estudar e compreender os mecanismos associados à mobilidade do U em ambiente superficial, nomeadamente o que determina a sua fixação e estabilidade em fases minerais. Para o efeito, os estudos levados a cabo recentemente nas mineralizações uraníferas associadas ao granito de Nisa, no Alto Alentejo, revelaram a existência de uma dinâmica complexa ainda pouco esclarecida na precipitação e substituição das diferentes fases de fosfatos de urânio observadas no terreno, e que são uma janela para o comportamento do U em ambiente supergénico à escala dos milhões de anos, em virtude da idade provável do fim do Terciário — início do Quaternário no desenvolvimento dos perfis de meteorização hoje observados.

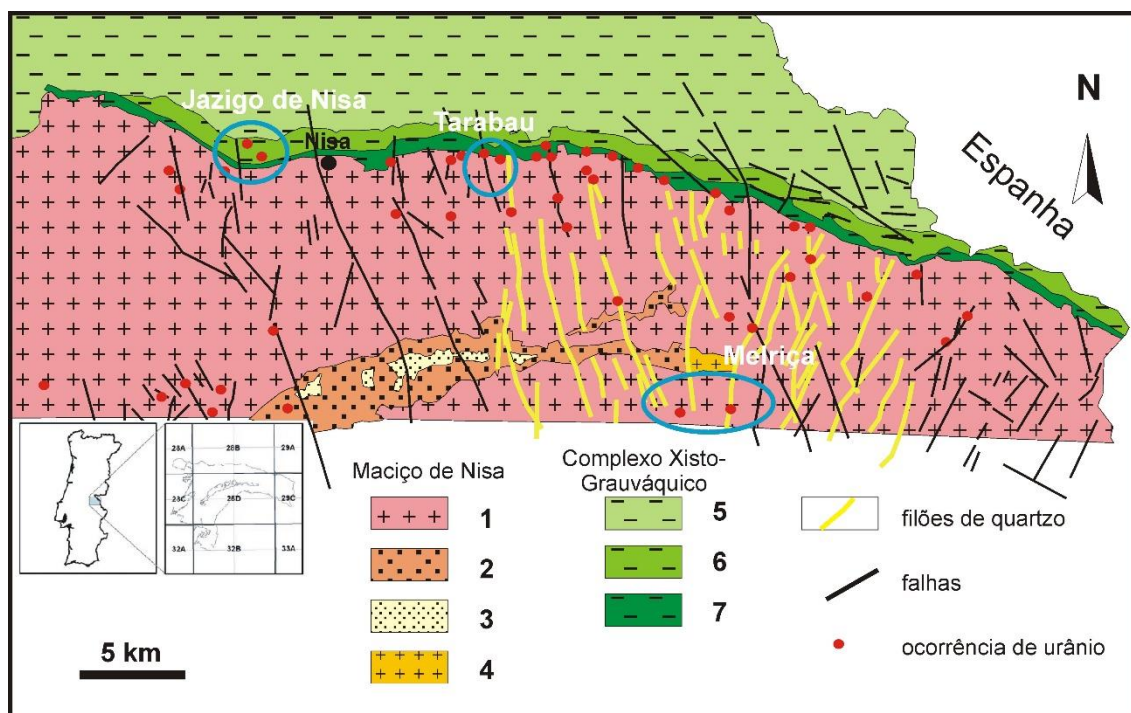


Figura 9 Mapa geológico simplificado do Maciço Granítico de Nisa. Em baixo encontra-se a localização do mapa com a forma em arco do granito de Nisa delineada. 1: Granito porfiróide de duas-micas de Nisa; 2: Granito de duas micas de grão médio a fino; 3: Granito biotítico de grão fino; Granito porfiróide de duas micas de grão fino a médio; 4: Granito porfiróide de duas-micas de Quareleiros; 5: xistos e grauvaques indiferenciados (Grupo das Beiras); 6: xistos mosqueados com cordierite; 7: corneanas. Estão assinaladas as ocorrências do Tarabau e Melriça e do jazigo de Nisa. Adaptado de Pinto et al. (2012).

As ocorrências de U distribuem-se ao longo do granito de Nisa (Figura 9), o qual forma uma estrutura em arco de direcção E-W em contacto com litologias do Complexo Xisto-Grauváquico a Norte, formando uma auréola de metamorfismo de contacto de xistos mosqueados com porfiroblastos de cordierite, frequentemente retrogradados para biotite + quartzo (Prazeres *et al.*, 2018). No seio do granito, que se encontra intensamente fracturado, assinalam-se numerosas ocorrências de mineralizações uraníferas, sobretudo na forma de fosfatos de urânio associadas a zonas intensamente fracturadas e de falha, ou de uraninite/pecheblenda identificadas como fases acessórias do granito (Solá, 2007). A zona mineralizada geralmente conhecida como “jazigo de Nisa”, corresponde à única ocorrência no seio das litologias de contacto do granito, revelando um carácter altamente disperso, fundamentalmente de fosfatos de urânio, tendo sido objecto de vários estudos de prospecção incluindo um desmorte experimental.

4.1. Substituições Catiónicas em Fosfatos de Urânio e sua Estabilidade

Um dos aspectos mais interessantes observados em algumas das ocorrências estudadas refere-se a substituições minerais entre fosfatos de urânio que aparenta ocorrer sob a forma de uma troca catiónica (Figura 10). Estas substituições foram identificadas na ocorrência de Tarabau (Pinto et al., 2012), com a substituição frequente de torbernite (fosfato de urânio de Cu) por uranocircite (fosfato de urânio de Ba). O processo revela-se um pouco mais complexo e pode progredir até à formação de chernikovite (fosfato de urânio com H_3O^+) (Pinto et al., 2012). Em Tarabau observam-se vários estádios de substituição de torbernite por

uranocircite, mesmo macroscopicamente (Figura 10). É uma situação que contrasta com a ocorrência da Melriça onde a torbernite se apresenta inalterada em fracturas e cavidades, frequentemente precipitada sobre óxidos/hidróxidos de ferro. Já no jazigo de Nisa, o fosfato de uranilo principal é a saléeite (fosfato de uranilo de Mg), ocorrendo acessoriamente autunite (fosfato de uranilo de Ca), e observando-se no primeiro, tal como em Tarabau, a sua substituição por uranocircite (Prazeres et al., 2018).

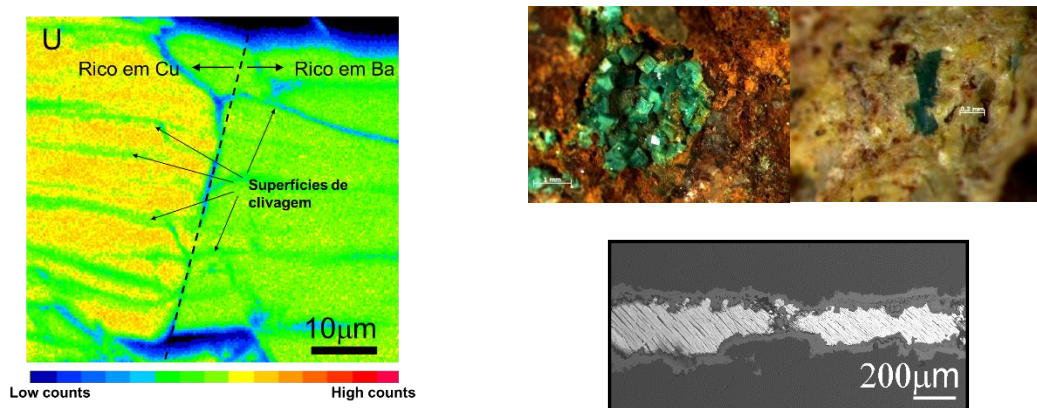


Figura 10: Vários aspectos texturais dos fosfatos de uranilo. Contagens de raios-X (U) no contacto entre uranocircite (Ba) a substituir torbernite (Cu) em Tarabau (Imagem esquerda). Fotografias à lupa (Imagem superior direita) Torbernite sobre óxidos de Fe (Melriça; esquerda) e torbernite (verde) quase integralmente substituída por uranocircite (amarelo) (Tarabau, direita). Imagem de electrões retrodifundidos obtida na ME, mostrando os efeitos de corrosão dos óxidos/hidróxidos de Fe na torbernite (mineral do centro brilhante e com clivagem) em fractura. Adaptado de Pinto *et al.* (2012) e dados não publicados.

Estes processos de substituição não se parecem enquadrar num mecanismo de dissolução/reprecipitação típico (Putnis, 2009) uma vez que experimentalmente foram reproduzidos em laboratório por difusão de uma solução rica em Ba sobre uma superfície de torbernite, sem alteração significativa da superfície, aproveitando as discontinuidades existentes e planos de clivagem. Dada a semelhança estrutural entre os fosfatos de uranilo, admite-se que o mecanismo envolva a troca catiónica ao longo das camadas planares que contêm os catiões, desencadeando previsivelmente algum rearranjo estrutural, pois existem algumas diferenças nos parâmetros cristalográficos dos diferentes fosfatos de uranilo. Contudo, o desenvolvimento de bordos de reacção entre torbernite e uranocircite pode também ser visto como um indicador da existência mecanismos de dissolução/reprecipitação (Pinto et al., 2012), pelo que não se pode afirmar que o mecanismo de substituição seja plenamente claro. Por outro lado, experiências de cristalização usando misturas de soluções com Cu e Ba, mostram que pode ocorrer a cristalização conjunta mas limitada de torbernite e uranocircite (Sánchez-Pastor et al., 2013). Já as relações de substituição sugerem uma maior estabilidade da uranocircite relativamente à torbernite, o que pode ser confirmado pela menor solubilidade da uranocircite, embora a incerteza nos produtos de solubilidade seja elevada e a diferença entre eles seja pequena relativamente à ordem de grandeza da constante de solubilidade destes minerais. O que as experiências parecem sugerir é haver uma maior facilidade em precipitar torbernite, com a formação frequente de cristais tabulares regulares,

ao contrário da uranocircite com cristais de menor dimensão e formas esferóides (Sánchez-Pastor et al., 2013; Andrade et al., 2015).

Já a relação com os óxidos/hidróxidos de ferro é mais complexa, pois as evidências apontam para que parte da precipitação dos óxidos/hidróxidos de ferro ocorra posteriormente à cristalização dos fosfatos de uranilo, havendo relações texturais demonstrando a corrosão de torbernites no seio destes óxidos/hidróxidos de ferro (Pinto et al., 2012) embora evidências similares tenham sido interpretadas de forma distinta por Murakami et al. (2005) e Sato et al. (1997), sugerindo o crescimento de fases nano-cristalinas de fosfatos de uranilo no seio dos óxidos/hidróxidos de Fe. Pinto et al. (2012) defendem um mecanismo de acoplamento de precipitação/dissolução, em que a descida local do pH devido à precipitação dos hidróxidos de ferro promove a solubilização dos cristais de torbernite, levando à adsorção/incorporação de U e P nos hidróxidos precipitados conforme se verifica em perfis químicos obtidos por microsonda electrónica. Apesar destas evidências, observa-se que vários fosfatos de uranilo, nomeadamente as torbernites de Melriça e saléites de Nisa, precipitaram sobre óxidos/hidróxidos de ferro pré-existentes, o que revela um processo polifásico no desenvolvimento da meteorização destas ocorrências.

4.2. Mecanismos de Dissolução da Torbernite

Dados sobre a solubilidade de fosfatos de uranilo são relativamente escassos, mas em geral apontam para fases minerais muito pouco solúveis. Para a torbernite e uranocircite refiram-se os trabalhos de Vochten et al. (1981), Vochten et al. (1992) bem como de Magalhães et al. (1985) para torbernites da mina de Pinhal do Souto ($\log K_{sp} = -28$) e, mais recentemente de Cretaz et al. (2013), este último registando um valor de $\log K_{s,0} = -52,9 \pm 0,1$ para meta-torbernites sintéticas e naturais. Com valores de solubilidade baixos, será de esperar que a mobilidade do U seja bastante limitada se o referido elemento se encontrar na forma de um fosfato. No entanto, recorde-se que se encontraram evidências texturais de dissolução de torbernite no seio de óxidos/hidróxidos de ferro. Na tentativa de esclarecer a forma como a torbernite interage com soluções aquosas em contacto com a sua superfície, procedeu-se a um estudo usando microscopia de força atómica, equipado com uma célula de fluidos, e realizado na Universidade Complutense em Madrid, Espanha. Para o estudo usou-se uma torbernite da mina de Musonoi, em Kolwezi, na Província de Katanga (Shaba), República Democrática do Congo, que foi partida segundo a direcção principal de clivagem {001}, por forma a obter uma superfície o mais plana possível à escala nanométrica. Os ensaios passaram por fazer fluir uma solução pela célula com pH 7 (água destilada), pH 2,5 e pH 11,5. Os resultados encontram-se detalhados e discutidos por Astilleros et al. (2013) e mostram que a pH neutro as superfícies da torbernite não sofrem qualquer alteração perceptível nas imagens registadas durante o decurso da experiência. Pelo contrário, em ambiente ácido e básico, observam-se alterações na superfície mas devidas a mecanismos de dissolução distintos. A pH 2,5, inicialmente a superfície não parece sofrer qualquer alteração, mas nota-se a sua gradual deterioração através da formação de uma microporosidade que termina no colapso repentino da superfície e formação de um buraco de dissolução de grande dimensão. Desta forma, o mecanismo de dissolução sugere o ataque aos domínios inter-estratos da torbernite (lembramos que a sua estrutura é similar à dos filossilicatos),

muito provavelmente por uma substituição catiónica no sentido da chernikovite, culminando com o colapso das camadas de PO_4^{3-} e UO_2^{2+} por falta de sustentação estrutural. Nesta experiência o fluido de saída da célula foi analisado por ICP-OES, tendo-se obtido concentrações de $0,081 \pm 0,02 \mu\text{g/ml}$ de U e $0,013 \pm 0,005 \mu\text{g/ml}$ de Cu (Astilleros et al., 2013). A pH 11,5, o mecanismo é francamente diferente e segue um modelo clássico de retracção de degraus (*step retreat*), uma vez que o ião urânio forma complexos com carbonato (resultante da absorção do CO_2 atmosférico a pH elevado) e é bastante móvel em meio alcalino (Figura 11).

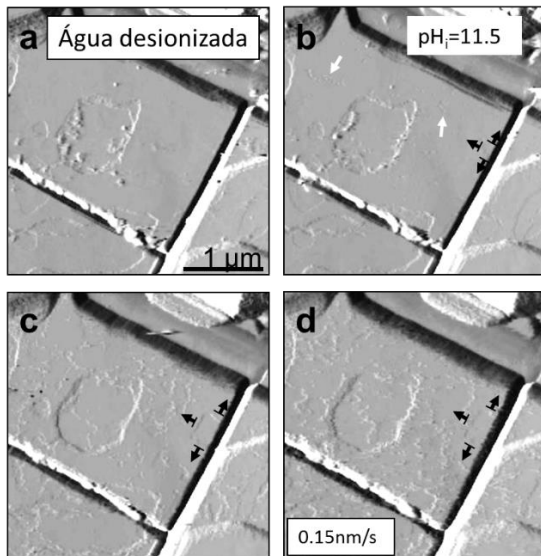


Figura 11 Imagens de microscópio de força atômica sobre a superfície (001) da torbernite em contacto com água desionizada (1ª imagem canto superior esquerdo) e a pH 11,5, onde se observa o deslocamento dos degraus (*steps*) e alargamento dos poços de dissolução (zona central das imagens e bordo junto a clivagem com as setas negras). Adaptado de Astilleros et al. (2013)

4.3. Desenvolvimento de Perfis de Meteorização

Com base na informação apresentada é possível descrever as etapas que terão tido lugar no desenvolvimento dos perfis de meteorização associados ao granito de Nisa e respectivas mineralizações uraníferas. A inexistência de mineralização “primária” na superfície, embora esta seja pontualmente descrita em sondagens realizadas na área, com ocorrência de uraninite e sulfuretos, sugere que a dissolução destas fases sulfuretadas e da uraninite fornece às soluções aquosas percolantes no maciço granítico os componentes químicos que permitem a subsequentemente precipitação das fases minerais fosfatadas. Já foi referido que os fosfatos em geral são fases pouco solúveis, no entanto são o suficiente para manterem concentrações relativamente baixas do anião fosfato em solução aquosa, que é um factor importante na manutenção de condições de sobressaturação local em torbernite ou outros fosfatos de urânio. Se as concentrações em fosfato forem muito elevadas, há tendência para formar o complexo entre o fosfato e o urânio (UO_2^{2+}), levando à subsaturação da solução em fosfatos de urânio devido à diminuição da concentração do ião urânio livre. Por esta razão, algumas das experiências de cristalização efectuadas neste sistema fracassaram ou produziram um número muito reduzido de cristais (Andrade *et al.*, 2015). O facto de se encontrar como minerais principais a torbernite nas ocorrências intra-granito e a saléite na mineralização de Nisa no Xisto-Grauváquico denota a importância do ambiente

geoquímico local no controlo da formação desses fosfatos. Assim, podem definir-se 2 fases principais no desenvolvimento dos perfis de meteorização em Nisa:

Fase de Meteorização precoce

Corresponde aos estádios iniciais da meteorização e já se discutiu brevemente a fonte dos íons principais. A fonte de Cu será muito provavelmente a da mineralização “primária” por dissolução ácida e oxidante de calcopirite, por exemplo, tal como a do uranilo a partir da uraninite. No jazigo de Nisa, a fonte local são os silicatos da matriz xistenta, ricos em Mg que interagem com os fluidos percolantes, em parte provenientes da lixiviação do granito dada a proximidade do mesmo. Os processos que levam à dissolução de fases sulfuretadas e precipitação dos óxidos/hidróxidos de ferro são afins dos que já foram descritos na drenagem ácida de minas, no entanto a precipitação de torbernite I deverá estar desfasada no espaço por via da necessidade de ter soluções aquosas neutras e sobressaturadas com uranilo livre. No encaixante xistento há ainda a hipótese de a matéria orgânica presente nestas rochas poder ser a fonte de fosfato.

Fase de Meteorização Avançada

Em alguns domínios graníticos e em zonas de maior fracturação, ocorre a meteorização mais acentuada da rocha encaixante que afecta a fase silicatada, em particular feldspatos que podem servir de fonte para o Ba. Conforme se demonstra experimentalmente, as soluções com Ba reagem facilmente com torbernite e saléite promovendo a substituição por uranocircite, que são fases minerais mais estáveis. A extensão desta substituição nas saléites do jazigo de Nisa constitui mais um indício de que soluções canalizadas em zonas de falha no granito se dispersam nos xistos encaixantes. Parte do Ba nos xistos acaba igualmente por precipitar como barite na presença de sulfato. Concomitantemente com este processo observa-se a precipitação de óxidos/hidróxidos de ferro acoplada à dissolução de fosfatos de uranilo pré-existentes, nomeadamente das torbernites I. O processo continua com a formação de uma geração de torbernite II, não alterada e sem evidências de substituição, precipitando normalmente sobre óxidos/hidróxidos de ferro.

Esta sequência de meteorização, simples mas ainda fragmentada, representa informação relevante para a mobilidade do urânio. Na realidade são necessárias condições fortemente ácidas ou alcalinas para que haja uma dissolução significativa destas fases minerais, caso contrário tenderão a manter-se relativamente estáveis por largos períodos de tempo. O percurso evolutivo observado, com a introdução do Ba, pode favorecer o incremento dessa estabilidade localmente, embora os mecanismos de dissolução e precipitação acoplada a óxidos/hidróxidos de ferro, possa induzir a dissolução de minerais de fosfato de uranilo. Apesar de os processos de cristalização dos fosfatos de uranilo não serem fáceis de controlar, por um lado devido a factores cinéticos e por outro à necessidade de obter concentrações baixas em fosfato e uranilo para manter o uranilo livre e conseqüentemente a sobressaturação, não deixa de ser um mecanismo interessante e a explorar para a imobilização superficial de áreas com contaminação em U.

5. Considerações Finais

Neste artigo apresentaram-se alguns exemplos de estudos de natureza experimental e de terreno em que o conhecimento mineralógico e da mineralogia dos materiais estudados em contexto de contaminação ambiental é fundamental para dar respostas adequadas aos problemas estudados, seja para compreender os processos que geram e controlam essa contaminação, seja para testar possíveis soluções para a mitigação dos efeitos adversos associados a ambientes contaminados.

Os estudos de adsorção são, e continuarão a ser, fundamentais para compreender as interações entre metais e superfícies de minerais, incluindo os estádios precoces de outros processos que incluem a precipitação e a dissolução mineral. Apesar de o conjunto de ferramentas analíticas e computacionais hoje disponíveis ter incrementado significativamente, ainda continuamos longe de obter modelos fenomenológicos e mecanísticos globais que possam ser aplicados a uma vasta gama de elementos e fases minerais. Contudo, os avanços no conhecimento científico fazem-se por pequenos passos até ao momento em que o conhecimento acumulado permite a sua síntese em modelos teóricos abrangentes. É neste sentido que o estudo a nível molecular dos processos de adsorção em metais, onde em muitas situações se observam padrões de interação com superfícies minerais semelhantes a vários metais estudados, pode fornecer as pistas necessárias a esse desiderato. A combinação com dados de natureza espectroscópica permite também validar as simulações computacionais, e nesse sentido ajudar a compreender melhor os processos macroscópicos e consequentemente obter modelos preditivos melhorados que possam ser aplicados a casos reais, seja na atenuação natural de áreas contaminadas, ou na optimização de materiais (minerais) a usar em barreiras de contenção de resíduos.

Na drenagem ácida de minas, o caso apresentado mostra como uma solução mitigadora, aparentemente boa, de diluição e neutralização de águas ácidas na Ribeira da Água Forte em Aljustrel, se transforma num foco indutor de libertação de metais e de geração de acidez porque se ignora com frequência estudos de mineralogia que são fundamentais para compreender a dinâmica destes sistemas complexos. Neste caso, a situação descrita poderia ser minimizada e ter utilidade, caso as descargas efectuadas das águas de tratamento sanitário fossem controladas sazonalmente com a existência de escorrência a montante da zona de descarga.

Por fim, a região do granito de Nisa não enferma de contaminação ambiental, no sentido em que as acumulações uraníferas da região são naturais e não se procedeu ao processamento ou remobilização em larga escala das massas mineralizações detectadas. Contudo, uma vez que representa um excelente exemplo de desenvolvimento de um perfil de meteorização durante alguns milhões de anos, constitui uma oportunidade singular para percebermos as relações de fase entre os vários fosfatos de urânio e a sua estabilidade que no fundo controlam a mobilidade do U na região. Os estudos mineralógicos levados a cabo foram imprescindíveis para revelar estas questões e providenciar algumas respostas que podem inclusivamente considerar a hipótese de usar estas fases minerais como meio de fixação e controlo da dispersão de actínidos no meio ambiente.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero expressar o meu agradecimento à Professora Doutora Ana Margarida Ribeiro Neiva pelo convite que gentilmente me endereçou para participar e apresentar este trabalho no Colóquio sobre “Contaminação Ambiental” que organizou a 16 de Maio de 2017 na Academia das Ciências de Lisboa. Esta apresentação constituiu igualmente uma oportunidade para sintetizar num só documento um assunto que é disperso mas com um fio condutor comum que espero esteja nele reflectido e que resulta de cerca de 15 anos de trabalho na companhia de vários colaboradores e estudantes. Por isso mesmo, começo por agradecer ao David Martins e ao André Pinto, ambos bolsiros de pós-doutoramento no período em que passaram pelo Departamento de Geologia da FCUL, pelo trabalho, dedicação, troca de ideias e discussão que fomos tendo na execução destes trabalhos. Às alunas de Mestrado Cláudia Pinto, Flávia Maia e Cátia Prazeres assim como aos alunos que, mais recentemente, comigo trabalharam na disciplina de Projecto do último ano da Licenciatura em Geologia e Recursos Naturais, a Mariana Andrade, a Joana Duarte, o Ivo Martins e o João Reis. Ao José Mirão, da Universidade de Évora e laboratório HERCULES, um agradecimento muito especial por embarcar em várias das temáticas aqui abordadas numa colaboração que ambos esperamos continuar a dar frutos. À Maria João Batista, do LNEG, a também já longa cumplicidade nestes e noutros domínios que dizem respeito aos recursos minerais. Por fim a todos os colaboradores externos, em especial os mais directamente envolvidos nos temas aqui abordados, Steve Parker (U Bath, Reino Unido), Marco Molinari (U Bath e U Huddersfield, Reino Unido), José Astilleros e Lurdez Fernández Diaz (U Complutense de Madrid) e um agradecimento muito especial a Manuel Prieto (U Oviedo).

A escrita do presente artigo, ao sintetizar um período alargado de trabalho científico, beneficiou de vários financiamentos da FCT, nomeadamente dos projectos DIWASTE (PRAXIS/P/CTE/11028/1998), MODELWASTE (POCTI/CTA/43390/2001), Metaltravel (POCI/CTEGEX/61700/2004) e KADRWaste (PTDC/CTEGEX/82678/2006). Ainda o suporte por via das Acções bilaterais Luso-Espanholas CRUP-Ministério da Ciência de Espanha, E-09/11 “*Mineralogy and Geochemistry of Naturally Occurring Uranyl-Bearing Solids*”, e o projecto ENV-206 SUL-X, “*Study of the adsorption of metal pollutants on clays using a combined experimental and computational approach*” financiado pelo Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Alemanha. Na parte computacional um agradecimento à Universidade de Évora, pelo uso do *cluster* KHLUE nos estádios iniciais destes estudos, bem como à *University of Bath's High Performance Computing Facility – Aquila cluster* e *UK's national high-performance computing service – HECTOR supercomputer*, aos quais foram apresentadas candidaturas.

BIBLIOGRAFIA

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M., 2006. The behaviour of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 4130–4139.
- Andrade, E., Madruga, M. J., Bobos, I., Paiva, M. I., Maia, F., Mateus, A., Trindade, R., Freitas, M. C., Gonçalves, M. A., 2010. Characterization of Portuguese geomaterials, the clay component of rañas, as potential liners for low and intermediate radioactive disposal sites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 286, 777-783.

- Andrade, M., Duarte, J., Martins, I., Reis, J., Mirão, J., Gonçalves, M. A., 2015. Cation substitution in uranyl phosphates of the autunite group: equilibrium relations and crystallization between metatorbernite and metauranocircite, *Comun. Geol.*, 102, 27-30.
- Astilleros, J. M., Pinto, A. J., Gonçalves, M. A., Sánchez-Pastor, N., Fernández-Díaz, L., 2013. In situ nanoscale observations of metatorbernite surfaces interacted with aqueous solutions, *Environ. Sci. & Technol.*, 47, 2636-2644.
- Babich H., Stotzky G., 1983. Influence of chemical speciation on the toxicity of heavy metals to the microbiota. *Adv. Environ. Sci. Technol.* 13, 1-46.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., Murad, E., 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2743–2758.
- Bleam, W. F.; Welhouse, G. J., Janowiak, M. A., 1993. The Surface Coulomb Energy and Proton Coulomb Potentials of Pyrophyllite (010), (110), (100), and (130) Edges. *Clays Clay Min.*, 41, 305–316.
- Bradl, H. B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents, *J. Colloid Interface Sci.*, 277, 1-18.
- Brown G. E., Sturchio N. C., 2002. An Overview of Synchrotron Radiation Applications to Low Temperature Geochemistry and Environmental Science. In: Fenter, P. A., Rivers, M. L., Sturchio, N. C., Sutton, S. R. (Eds.), *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 49, The Mineralogical Society of America, pp. 1-115.
- Churakov, S. V., 2006. *Ab Initio* Study of Sorption on Pyrophyllite: Structure and Acidity of the Edge Sites. *J. Phys. Chem. B*, 110, 4135–4146.
- Cretaz, F., Szenknect, S., Clavier, N., Vitorge, P., Mesbah, A., Descoste, M., Poinssot, C., Dacheux, N., 2013. Solubility properties of synthetic and natural meta-torbernite. *J. Nucl. Mat.*, 442, 195-207.
- Cygan, R. T., Liang, J.-J., Kalinichev, A. G., 2004. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. *J. Phys. Chem. B*, 108, 1255–1266.
- Domènech, C., Ayora, C., de Pablo, J., 2002. Sludge weathering and mobility of contaminants in soil affected by the Aznalcóllar tailing dam spill (SW Spain). *Chem. Geol.*, 190, 353-368.
- Drever, J. I. (1997). *The Geochemistry of Natural Waters*. 3^a Ed., Prentice-Hall.
- Du, Q., Sun, Z.X., Forsling, W., Tang, H.X., 1997a. Acid–Base Properties of Aqueous Illite Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 187, 221-231.
- Du, Q., Sun, Z.X., Forsling, W., Tang, H.X., 1997b. Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 187, 232-242.
- Egirani, D. E., Baker, A. R., Andrews, J. E., 2005. Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: I. Reactivity and removal kinetics. *J. Colloid Interface Sci.*, 291, 319-325.
- Frank, P., Benfatto, M., Qayyam, M., Hedman, B., Hodgson, K.O., 2015. A high-resolution XAS study of aqueous Cu(II) in liquid and frozen solutions: Pyramidal, polymorphic, and non-centrosymmetric. *J. Chem. Phys.*, 142, 084310.
- Gaigeot, M.-P. e Sulpizi, M. (2016). Mineral-Water Interaction, In: Kubiki, J. D. (Ed.) *Molecular Modeling of Geochemical Reactions: An Introduction*, Wiley, pp. 271-309.
- Gibert O., Roetting, T., Cortina, J.L., de Pablo, J., Ayora, C., Carrera, J., 2011. In-situ remediation of acid mine drainage using a permeable reactive barrier in Aznalcollar (SW Spain), *J. Hazard. Mat.*, 191, 287-295.
- Gonçalves, M.A.C., 2004. *Heavy Metal Dispersion by Landfill Contaminated Waters and Fixation Mechanisms on Phyllosilicates: a Combined Field and Experimental Study*. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa.
- Gonçalves, M.A., 2006. Adsorption of Cu onto illite surfaces: Kinetics and Metal-Organic acid interactions, SEM-SEA, *Macla*, 6, 233-236.
- Gonçalves, M.A., Nogueira, J.M.F., Figueiras, J., Putnis, C.V., Almeida, C., 2004. Base-metals and organic content in stream sediments in the vicinity of a landfill. *Appl. Geochem.*, 19, 137-151.
- Gonçalves, M.A., Figueiras, J., Pinto, C., Neng, N., Sá-Pereira, P., Batista, M.J., 2007. Biogeochemical and mineralogical characteristics of the acid mine drainage system in Aljustrel and S. Domingos mines, Iberian Pyrite Belt. Proc. Goldschmidt 2007, Colónia, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, A341.

- Kieffer F., 1992. Metals as essential trace elements for plants, animals, and humans. In: Merian, E. (Ed.), *Metals and Their Compounds in the Environment*, VCH, pp. 481-489.
- Kresse, G., Furthmüller, J., 1996. Efficient Iterative Schemes for ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, 54, 11169–11186.
- Liu, X., Lu, X., Jan Meijer, E., Wang, R., 2010. Hydration mechanisms of Cu²⁺: tetra- penta- or hexa-coordinated? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 10801-10804.
- Magalhães, M. C. F., de Jesus, J.D.P., Williams, P.A., 1985. The chemistry of uranium dispersion in groundwaters at the Pinhal-do-Souto mine, Portugal. *Inorg. Chim. Acta*, 109, 71–78.
- Maia, F. M. S., 2010. *Adsorção de cobre em matrizes naturais provenientes de depósitos do tipo raña*. Tese de Mestrado, Dep. Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- Maia, F., Gonçalves, M. A., 2011. Adsorption Behaviour of Copper in Natural Composite Sedimentary Materials, Proc. Goldschmidt 2011, Praga, *Mineral. Mag.*, 75, 1387.
- Maia, F., Pinto, C., Waerenborgh, J. C., Gonçalves, M. A., Prazeres, C., Carreira, O., Sérgio, S., 2012. Metal Partitioning in Sediments and Mineralogical Controls of the Acid Mine Drainage in Ribeira da Água Forte (Aljustrel, Iberian Pyrite Belt, Southern Portugal), *Appl. Geochem.*, 27, 1063-1080.
- Martins, D.M.S., Molinari, M., Goncalves, M.A., Mirao, J.P., Parker, S.C., 2014. Toward Modeling Clay Mineral Nanoparticles: The Edge Surfaces of Pyrophyllite and Their Interaction with Water. *J. Phys. Chem. C*, 118, 27308-27317.
- Martins, D. M. S., Mirão, J. P., Göttlicher, J., Molinari, M., Steininger, R., Parker, S. C., Gonçalves, M. A., 2018. Combined EXAFS and *ab initio* study of copper complex geometries adsorbed on natural illite, *Appl. Clay Sci.*, 152, 73-82.
- Mellouk, S., Belhakem, A., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., Khelifa, A., 2011. Cu(II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate. *J. Colloid Interface Sci.*, 360, 716-724.
- Molinari, M., Brukhno, A. V., Parker, S. C., Spagnoli, D., 2016. Force Field Applications and Development, In: Kubiki, J. D. (Ed.), *Molecular Modeling of Geochemical Reactions: An Introduction*, Wiley, pp. 33-75.
- Morton, J.D., Semrau, J.D., Hayes, K.F., 2001. An X-ray absorption spectroscopy study of the structure and reversibility of copper adsorbed to montmorillonite clay. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2709-2722.
- Murakami, T., Sato, T., Ohnuki, T., Isobe, H., 2005. Field evidence for uranium nanocrystallization and its implications for uranium transport. *Chem. Geol.*, 221, 117–126.
- Nordstrom, D.K. e Southam, G., 1997. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: Banfield, J.F, Nealson, K.H. (Eds.), *Geomicrobiology: Interactions Between Microbes and Minerals*, *Reviews in Mineralogy*, vol. 35, pp. 361–190.
- Papelis, C., Hayes, K.F., 1996. Distinguishing between interlayer and external sorption sites of clay minerals using X-ray absorption spectroscopy. *Colloids Surf. A – Physicochem. Eng. Aspects*, 107, 89-96.
- Parker, S. C., de Leeuw, N. H., Bourova, E., Cooke, D. J., 2001. Application of Lattice Dynamics and Molecular Dynamics Techniques to Minerals and Their Surfaces, In: Cygan, J. T., Kubiki, J. D. (Eds.), *Molecular Modeling Theory: Applications in the Geosciences*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 42, pp. 63-82.
- Peretyazhko, T., Zachara, J.M., Boily, J.-F., Xia, Y., Gassman, P.L., Arey, B.W., Burgos, W.D., 2009. Mineralogical transformations controlling acid mine drainage chemistry. *Chem. Geol.*, 262, 169–178.
- Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto, J.M., Márquez-García, B., 2010. Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): a proxy for fluid–rock interaction and ancient mining pollution. *Chem. Geol.*, 276, 29–40.
- Pinto, A. J., Gonçalves, M. A., Prazeres, C., Astilleros, J. M., Batista, M. J., 2012. Mineral replacement reactions in naturally occurring hydrated uranyl phosphates from the Tarabau deposit: examples in the Cu-Ba uranyl phosphate system, *Chem. Geol.*, 312-313, 18-26.
- Pinto, C., 2007. *Caracterização geoquímica das fases aquosas e sólidas associadas aos processos geradores de Drenagem ácida de minas (DAM), na zona envolvente às Minas de Aljustrel*. Tese Mestrado, Dep. Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

- Prazeres, C., Batista, M. J., Pinto, A., Gonçalves, M. A., 2018. Uranium distribution and mobility in the weathering zone of the Nisa deposit, Portugal, Submetido ao *Journal of Iberian Geology*.
- Prieto, M., 2010. Thermodynamics of Ion Partition in Solid Solution-Aqueous Solution Systems, In: Prieto, M., Stoll, H. (Eds.), *Ion Partitioning In Ambient-Temperature Aqueous Systems*, *EMU Notes*, Vol 10, pp. 1-42.
- Prieto M., Fernández-González A., Putnis A., Fernández-Díaz L., 1997. Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing (Ba,Sr)CO₃, Ba(SO₄,CrO₄), (Ba,Sr)SO₄, and (Cd,Ca)CO₃ solid solutions from aqueous solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3383–3397.
- Prieto, M., Astilleros J.M., Fernández-Díaz, L., 2013. Environmental Remediation by Crystallization of Solid Solutions, *Elements*, 9, 195-201.
- Putnis A., 2002. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms, *Mineral. Mag.*, 66, 689-708.
- Putnis A., 2009. Mineral Replacement Reactions. In: Oelkers EH, Schott J (Eds.), *Thermodynamics and Kinetics of Water-Rock Interaction*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 70, p. 87-124.
- Rodrigues, A. S., Gonçalves, M. A., 2009. Adsorption and desorption kinetics of copper onto illite surfaces using a stirred flow-through reactor. *Proc. VII Congresso Ibérico/X Congresso Nacional de Geoquímica*, Soria, pp. 23-31.
- Salvany, J.M., Carrera, J., Bolzico, J., Mediavilla, C., 2004. Pitfalls in the geological characterization: site investigation for reactive barrier installation at Aznalcollar, Spain. *Quart. J. Eng. Geol. Hydrogeol.*, 37: 141-154
- Sanchez A. G., Ayuso E. A., Blas O. J., 1999. Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*, 34, 469-477.
- Sánchez-España, J., López-Pamo, E., Santofimia-Pastor, E., Reyes-Andrés, J., Martín-Rubí, J. A., 2005. The Removal of Dissolved Metals by Hydroxysulphate Precipitates during Oxidation and Neutralization of Acid Mine Waters, Iberian Pyrite Belt, *Aquatic Geochem.*, 12, 269-298.
- Sánchez-Pastor, N., Pinto, A. J., Astilleros, J. M., Fernández-Díaz, L., Gonçalves, M. A., 2013. Raman spectroscopic characterization of a synthetic, non-stoichiometric Cu-Ba uranyl phosphate, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomolec. Spect.*, 113, 196-202.
- Sato, T., Murakami, T., Yanase, N., Isobe, H., Payne, T.E., Airey, P.L., 1997. Iron nodules scavenging uranium from groundwater. *Environ. Sci. and Technol.* 31, 2854–2858.
- Sherman, D. M., 2009. Surface Complexation Modeling: Mineral Fluid Equilibria at the Molecular Scale, In: Oelkers, E.H., Schott, J. (Eds.), *Thermodynamics and Kinetics of Water-Rock Interactions*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 70, pp. 181-205.
- Sherman, D. M., 2016. Introduction to the Theory and Methods of Computational Chemistry, In: Kubiki, J. D. (Ed.), *Molecular Modeling of Geochemical Reactions: An Introduction*, Wiley, pp. 1-31.
- Sneddon, I.; Orueetxebarria, M.; Hodson, M.; Schofield, P., Valsami-Jones, E., 2006. Use of bone meal amendments to immobilise Pb, Zn and Cd in soil: a leaching column study. *Environ. Pollut.*, 144, 816-825.
- Solá, A. R., 2007. *Relações Petrogeoquímicas dos Maciços Graníticos do NE Alentejano*, Tese Doutorado, Universidade de Coimbra, 367 pp.
- Sposito, G., 2004. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3^a Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Tournassat, C., Grangeon, S., Leroy, P., Giffaut, E., 2013. Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. A review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *Am. J. Sci.*, 313, 395–451.
- Tovar-Sanchez, A., Huerta-Diaz, M.A., Negro, J.J., Bravo, M.A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2006. Metal contamination in interstitial waters of Doñana Park. *J. Environ. Managem.*, 78, 286–293.
- Udiin, M. K., 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chem. Eng. J.*, 308, 438-462.
- Valsami-Jones, E.; Ragnarsdottir, K.; Putnis, A.; Bosbach, D.; Kemp, A., Cressey, G., 1998. The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2–7. *Chemical Geol.*, 151, 215-233.

- Vengris T., Binkiene R., Sveikauskaite A., 2001. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Appl. Clay Sci.*, 18, 183-190.
- Vochten, R.F., Piret, P., Goeminne, A., 1981. Synthesis, crystallographic data, solubility and electrokinetic properties of copper-uranylphosphate, nickel-uranylphosphate and cobalt-uranylphosphate. *Bull. Mineral.*, 104, 457-467.
- Vochten, R.F., Van Haverbeke, L., Van Springel, K., 1992. Transformation of chernikovite into meta-uranocircite II, $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and study of its solubility. *Mineral. Mag.*, 56, 367-372.
- Watson E. B. e Liang Y., 1995. A simple model for sector zoning in slowly growing crystals: implications for growth rate and lattice diffusion, with emphasis on accessory minerals in crustal rocks. *Am. Mineral.*, 80, 1179-1187.
- Watson E. B., 1996. Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 5013-5020.
- Watson, G. W.; Kelsey, E. T.; deLeeuw, N. H.; Harris, D. J., Parker, S. C., 1996. Atomistic Simulation of Dislocations, Surfaces and Interfaces in MgO. *J. of the Chem. Soc., Farad. Trans.*, 92, 433-438.
- White, G. N. e Zelazny, L. W., 1988. Analysis and Implications of the Edge Structure of Dioctahedral Phyllosilicates. *Clays Clay Min.*, 36, 141-146.
- Zhang, C., Liu, X., Lu, X. He, M., Meijer, E. J., Wang, R., 2017. Surface complexation of heavy metal cations on clay edges: insights from first principles molecular dynamics simulation of Ni(II), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 203, 54-68

**MINERAIS INDICADORES DE RISCO AMBIENTAL E CONDIÇÕES
EXTREMAS – OBSERVAÇÕES EM TERRITÓRIOS DA COMUNIDADE DOS
PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA (CPLP)**

**EXTREMOPHILE MINERALS AND TRACERS FOR HAZARD DETECTION AND
EXTREME CONDITION ASSESSMENT – OBSERVATIONS IN THE TERRITORIES OF
PORTUGUESE SPEAKING COUNTRIES**

C. Leal Gomes

(LandS/Lab2PT - Laboratório de Paisagens, Património e Território e Escola de Ciências,
Universidade do Minho, Braga, Portugal.
E-mail: carloslealdb@gmail.com)

Resumo

A mineralogia ambiental está situada na interface com a geoquímica e abrange um domínio interdisciplinar que lida com sistemas situados próximos da superfície da crosta onde os materiais litológicos entram em contacto com a hidrosfera, atmosfera e biosfera. Do ponto de vista metodológico a diversidade mineralógica em ambientes de superfície pode permitir detectar situações de risco ambiental e compartimentar estados da evolução dos ambientes contaminados. Os minerais indicadores devem possuir uma composição que sugira anomalias de concentração, devem ocorrer em domínios de estabilidade restritos e ser susceptíveis de detecção fidedigna, tendo relações bem estabelecidas do ponto de vista conceptual ou experimental com as situações que se procura diagnosticar. Os sais solúveis minerais são os marcadores mais eficazes para ambientes de drenagem ácida superficial e também para infiltrações e ascensões capilares a partir de resíduos enterrados e ainda drenagens naturais endorreicas em climas áridos ou tropicais, afectadas ou não por emergências termominerais periféricas – condições de stress salino. O risco radiogénico pode ser indiciado, tanto por minerais primários de estrutura metamórfica, como por fases essenciais cuja estrutura e estado de ordem respondam à radiação ou ao calor gerado por ela. Também é sugerido pela ocorrência de sais supergénicos de U formados a partir de soluções capazes de lixiviar os minerais primários.

Palavras-chave: *mineral, indicador, marcador, risco, condições extremas.*

Abstract

Environmental mineralogy deals with shallow systems where lithological materials interact with water and life. From a methodological point of view mineral diversity in surface environments may allow the detection of environmental hazard situations and the definition of stages in the evolutionary trends to the equilibrium. Environmental indicator minerals must possess a composition suggesting an anomalous concentration of some pollutants. They must possess narrow stability fields. Its identification must be easy and its detection trustworthy. From a conceptual or experimental point of view they must have well established relations with the situations under scope.

Soluble salts are the most efficient tracers for acid drainage and also for infiltrations and capillary ascent from buried residues and also endorheic drainage in arid or tropical climate basins affected or not by lateral hydrothermal mineral springs capable of contaminating the shallow brines - saline stress conditions. Radiogenic hazard may be suggested by primary accessory, metamict minerals as well as by the structural state of some rock-forming minerals. Some uranium supergenic salts precipitated from meteoric waters might also indicate the presence of early radiogenic sources.

Keywords: *mineral, indicator, tracer, hazard, extreme conditions.*

1. Introdução

Como prática corrente, a aplicação fundamental da ciência mineral, tem sido dedicada à compreensão dos mecanismos de formação e evolução das rochas e depósitos minerais, frequentemente combinada com metodologias de descrição e investigação provenientes da petrologia e análise estrutural. A mineralogia ambiental, não sendo um domínio científico novo, tem no entanto experimentado um significativo incremento nos últimos tempos, tanto em âmbito como em actividade. Emergiram tópicos tais como o estudo do efeito dos minerais sobre a saúde humana, a mineralogénese em ambientes ácidos superficiais e as interacções entre micróbios e minerais.

O conceito de mineralogia ambiental proposto pela International Mineralogical Association situa este ramo da mineralogia na interface com a geoquímica atribuindo-lhe um domínio interdisciplinar que lida com sistemas situados próximos da superfície da crosta onde os materiais litológicos entram em contacto com a hidrosfera, atmosfera e biosfera. Este é o “ambiente” de que as plantas e animais (incluindo humanos) dependem para a sua sobrevivência e por isso susceptível de contaminação perniciosa para essa sobrevivência (Rakovan, 2008).

Um grupo significativo de contaminantes ambientais frequentemente expressos como minerais é o dos metais pesados que são tóxicos mesmo em baixas concentrações. Alguns exemplos são, Pb, As, Cd, Cr, e Hg. Estes metais podem ocorrer em espécies químico-mineralógicas mais ou menos estáveis em condições naturais mas a actividade humana incrementa o fluxo das suas formas biodisponíveis (Hudson-Edwards et al., 1999).

Se aqueles metais ocorrerem numa forma que não possa ser transferida para plantas e animais (não reactiva), eles poderão ser considerados não metabolizáveis (ou não biodisponíveis), constituindo um risco para a saúde bastante menor. Sendo assim, em lugar da simples remoção a partir dos ambientes afectados, uma alternativa eficaz de atenuação do seu efeito poluente poderá ser a mudança do estado de especiação química para uma ou mais formas estáveis e não biodisponíveis, tais como a incorporação em estruturas cristalinas de minerais com baixa solubilidade. Alguns mineralogistas (por exemplo, Wajima et al., 2007) investigam sorventes extractores de contaminantes por mineralogénese a partir de escorrências e drenagens contaminadas. Reciprocamente, existem processos naturais capazes

de atenuarem por evolução mineralógica supergénica a dispersão destes poluentes. Nesta linha de raciocínio, o grupo mineralógico e as propriedades da espécie podem ser usados como cronógrafos da cinética reaccional e da neoformação mineralógica, marcando eventos geológicos específicos (eventualmente, impactos ambientais) e os minerais podem funcionar como indicadores e marcadores, que são operacionais tanto do ponto de vista metodológico como fenomenológico.

Metodologicamente, a diversidade mineralógica em ambientes de superfície, antropicamente perturbados, permite deduzir condições de génese tanto antigas como recentes e eventualmente, monitorizar a evolução dos ambientes contaminados.

Na solução de problemas ambientais é fundamental a identificação precisa das fases mineralógicas. Por vezes é mesmo necessário ir mais longe, até à determinação de estados estruturais, variabilidade composicional, polimorfismo e/ou o politipismo, especificamente quando os minerais indicadores admitem variabilidades químico-mineralógicas marcadoras, relacionáveis com problemas bem definidos ou condições específicas de formação.

No que respeita a consequências nefastas da actividade antrópica, os minerais também podem ser indicadores da extensão espacial e temporal de algumas mudanças ambientais. Isto aplica-se, por exemplo nas situações seguintes:

- áreas envolventes de indústrias metalúrgicas;
- locais com acumulações de resíduos domésticos e industriais em contexto não controlado;
- locais com depósitos de resíduos mineiros e suas escorrências aquosas;
- empoeiramentos naturais e provenientes de actividades industriais e urbanas.

A cartografia da distribuição e a monitorização sazonal da nucleação e crescimento cristalino de espécies marcadoras são os métodos fundamentais de aproximação usados como índices da temporização dos ritmos de evolução.

Além das situações associadas à actividade antrópica a mineralogia de superfície pode também ser usada para caracterizar situações relativas a ambientes puramente naturais.

Em Geologia, o termo “ambiente” é quase sempre relacionado com a aproximação geoquímica, mas em qualquer caso a interpretação de dados geoquímicos impõe sempre o recurso à mineralogia. A estabilidade ou metaestabilidade mineralógica são indissociáveis da descrição de sistemas ambientais e da interpretação da sua evolução.

Os parâmetros ambientais, que podem ser inferidos a partir da presença de um dado mineral ou associação de minerais, são os seguintes:

- pH, condições redox, presença de iões específicos, drenagem e posicionamento em trajectos de escorrência e condições climáticas.

Os minerais podem ser indicadores de parâmetros ambientais específicos a diferentes escalas, desde a microescala à amostra de mão e desde o perfil de alteração à paisagem (via hidrologia e topografia). Em resposta a desequilíbrios antrópicos o pH das águas de superfície e das mais profundas, que se relacionam com águas superficiais, tem um efeito

directo na precipitação salina e na subsequente estabilidade e persistência dos minerais secundários e de neoformação.

Frequentemente e reciprocamente, a presença de um determinado mineral ou associação pode indicar as condições de pH e a disponibilidade de aniões dominantes em solução no momento da precipitação.

Assim um bom indicador mineralógico de condições ambientais deve corresponder aos seguintes requisitos:

- possuir uma composição que sugira um excesso de concentração do radical químico determinante da classe mineralógica a que pertence o indicador;
- possuir uma composição sugestiva do excesso de metais que estão sequestrados no conteúdo catiónico da sua célula unitária;
- ocorrer num intervalo de condições de estabilidade mineroquímica muito estreito e coincidente com um intervalo também restrito de condições ambientais;
- ser caracterizado por uma variabilidade e tendência de evolução ou transformação com capacidade de resposta e sensibilidade para as mudanças de condições ambientais;
- ser susceptível de detecção fidedigna usando meios de identificação macroscópica ou equipamentos de rotina e/ou vulgarizados;
- possuir uma distribuição geográfica ampla ou uma relação bem estabelecida com o risco e condições extremas indicadas.

Alguns minerais formam-se e persistem em intervalos restritos de condições Eh/pH. Podem dissolver-se ou transformar-se face a pequenas mudanças das condições do meio. Associando a este facto a ponderação do catião dominante no mineral e no meio de crescimento é possível uma inferência mais aproximada das condições da neogénese. Estes são os melhores indicadores do estado de oxidação/redução do ambiente em que se formam. Como exemplo, a pirite e os monossulfuretos são indicadores de condições redutoras. Também a título de exemplo, condições ácidas e oxidantes favorecem a formação de oxi-sulfatos de Fe, especialmente, jarosite e schwertmannite. A jarosite é persistente durante longos períodos enquanto que a schwertmannite é metaestável. Transforma-se em goethite ao longo de períodos que podem mediar entre um mês e um ano. A presença de jarosite + schwertmannite pode ser usada como indicador de condições ácidas ($\text{pH} < 4$) e esta relação entre pH e estabilidade mineralógica pode ser usada para cartografar no espaço e escalonar no tempo a prevalência de condições ácidas de superfície. Pelo contrário goethite + caulinite indicam um intervalo vasto de pH em condições oxidantes, desde levemente acídicas, a neutras e mesmo a alcalinas.

Caso as goethites apresentem substituição aluminosa ($\text{Al} > 12\%$) elas indicam pH de remobilização / precipitação bastante baixo pois o Al só é solubilizado em condições ácidas bastante severas. Este é um bom exemplo de como a química mineral pode ser indicadora das condições de mineralogénese.

A taxa de fluxo através da rocha e a velocidade de percolação através de um perfil de meteorização/reacção, ou através de uma coluna de sedimentos, pode afectar a natureza dos

minerais que se vão formando. A diversidade dos minerais resultantes pode ser usada para sugerir a taxa de fluxo das soluções ou a actividade da água. Uma percolação lenta permite que a água se torne progressivamente saturada no que respeita aos iões libertados dos minerais que se alteram e portanto, potencialmente, por saturação, pode gerar minerais secundários variados mas específicos das condições de génese. Por exemplo, num perfil vertical a alteração de uma rocha máfica resulta na lixiviação de Ca, Mg, Si, Fe, Al em proporções variáveis e a moderação da taxa de fluxo ou qualquer forma de impedimento da drenagem podem levar ao surgimento de altas concentrações iónicas de constituintes lixiviados. Muitas vezes isto resulta na formação neogénica de uma associação, *calcite* + *esmectite* + *goethite*. No mesmo perfil em condições de fluxo mais rápido ou drenagem livre pode ocorrer a saturação de Al, Si e Fe surgindo *caulinite* + *goethite* e/ou *hematite*.

A mineralogénese dos óxidos de Fe, especialmente, da hematite e da goethite, é fortemente controlada pela actividade da água e pela sobressaturação. Em ciclos mais secos e de drenagem superficial livre a hematite é de ocorrência persistente. Uma drenagem mais intensa mas mais lenta favorece a formação da goethite. Por este motivo, em ambientes desérticos e subdesérticos, aos interflúvios, mais secos e com melhor drenagem, corresponde uma maior riqueza em hematite e cores mais avermelhadas na superfície do solo; nos talvegues, pouco drenados, predomina a goethite e sendo assim a cor prevalecente é o castanho amarelado (fig. 1).

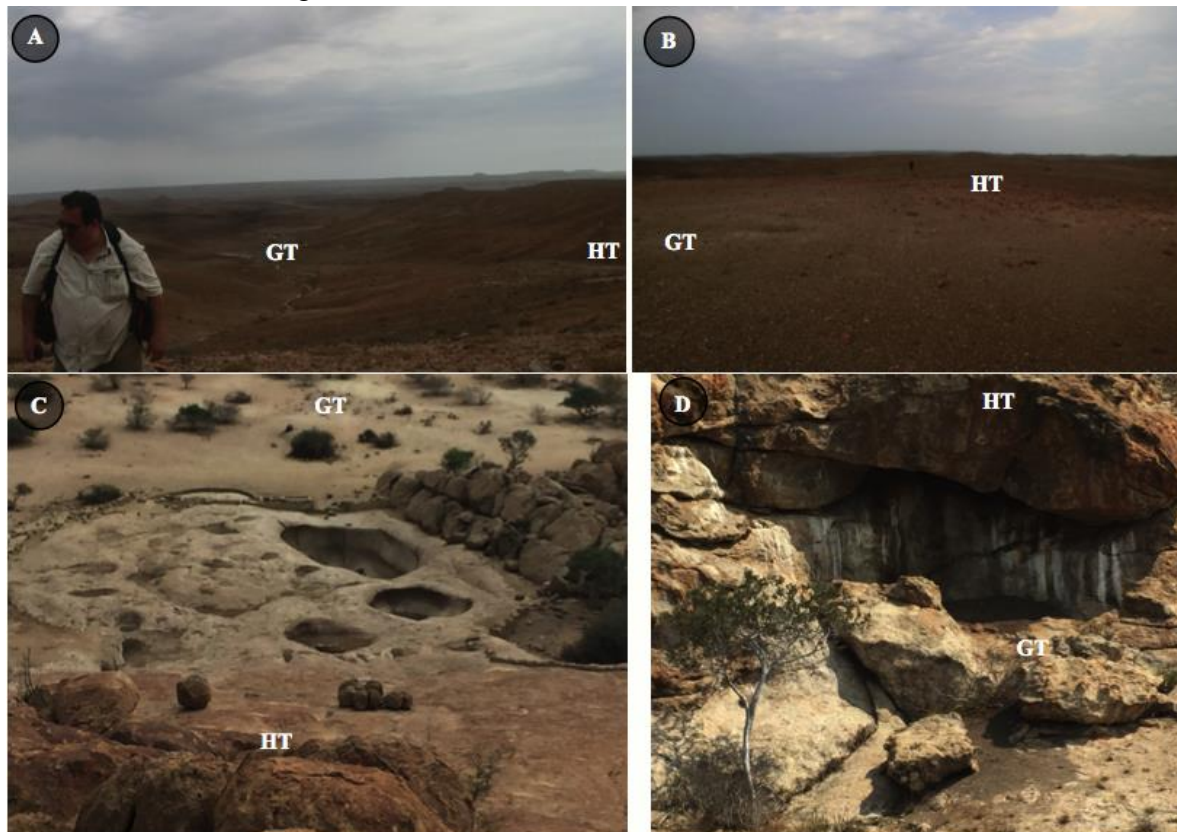


Figura 1 – Hematite a cotas superiores às da goethite em terrenos do deserto do Namibe no SW de Angola: A – colorações ocre diferenciadas em talvegues e interflúvios; B – transição cromática entre parte alta e baixa de uma elevação pouco pronunciada; C – diferenciação cromática muito marcada com zona de transição onde se situam cisternas naturais geradas por erosão salina em escorrências descendentes; D – diferenciação cromática com zona de transição marcada por deposições salinas a partir de escorrências descendentes.

Há poucos minerais indicadores fidedignos das temperaturas que presidem à mineralogénese. Mais uma vez os oxí-hidróxidos de Fe são os principais indicadores. A magnetite globular dispersa em solos ou presente à superfície em placas ferruginosas sobre afloramentos rochosos é muitas vezes considerada um indicador da passagem de fogos florestais. De facto a associação goethite + hematite quando aquecida a temperaturas muito altas pode transformar-se em magnetite sobretudo se estiver em presença de matéria orgânica (fig. 2).

No que respeita à mineralogia ambiental tanto o solo como o regolito são implicados nos processos de neogénese mineralógica que governam a libertação ou arresto de contaminantes. Em muitos casos coloca-se a questão de saber se estas massas litológicas, potencialmente móveis, se encontram *in situ* ou sofreram deslocamento, ou seja, têm origem por alteração da *bed-rock* local ou são alóctones e têm, portanto, feição sedimentar. Aqui é a mineralogia das argilas que pode ajudar a definir a fronteira entre material local ou transportado, nos perfis de solo e regolito.

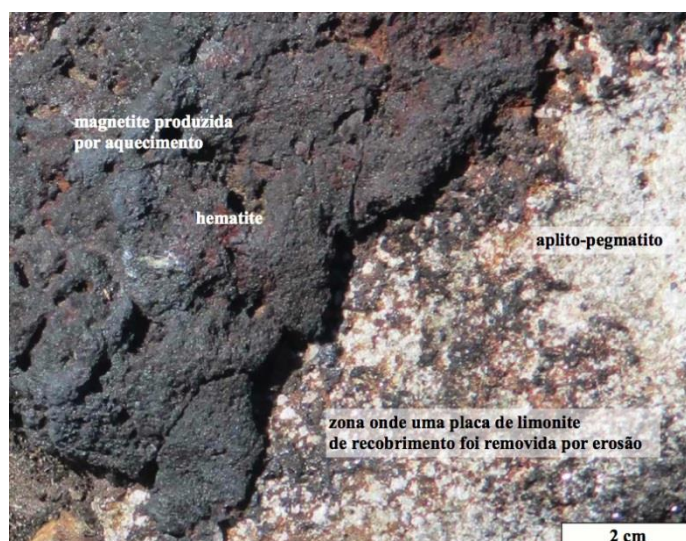


Figura 2 – Transição goethite - hematite – magnetite observada após episódio de fogo florestal. Nota: antes no mesmo local apenas tinha sido identificada goethite e hematite – Cumieira, Serra de Arga, Minho, Portugal.

Um método que tem sido usado nesta função é a medida da “cristalinidade” da caulinite ao longo de perfis verticais. As caulinites de “cristalinidade” mais alta, estimada a partir dos valores de I/I_0 e $d(\text{Å})$ para (hk0) dos difractogramas de RX, tendem a prevalecer nos materiais com mais extensa evolução *in situ* – cristalização lenta com perturbações mínimas.

Em síntese, no caso do carácter marcador e/ou indicador de risco e condições extremas os aspectos principais a ter em conta estão discriminados na tabela 1.

Tabela 1 – Distinção entre funções indicadora e marcadora de risco e condições extremas por parte dos minerais.

<i>aspectos principais</i>	<i>minerais indicadores</i>	<i>minerais marcadores</i>
tipo de resposta	individual, paragenética	mesoscópica, microscópica
sensibilidade às variações	baixa	alta
relações com a causa	imprecisas	bem definidas
resposta à variabilidade	baixa	alta

especificidade da resposta às condições extremas	moderada	moderada
tempo de resposta	longo	curto
relevância e especificidade ambiental	alta	baixa
imperativos analíticos	amostras estáveis susceptíveis de análise em laboratório	necessidade de análise no local ou pouco depois da colheita

Alguns aspectos relativos à distribuição e às condições e cronologia de formação determinam a diferença de função caracterizadora, ou hierarquia entre minerais indicadores e marcadores, na apreciação da evolução de condições ambientais.

Em contexto laboratorial a disponibilidade de meios fidedignos de identificação e caracterização mineroquímica é essencial para que as funções indicadora e marcadora do risco e condições extremas possam ser funcionais.

Para as observações agora relatadas recorreu-se à difractometria de raios X (DRX) sobre pós e à microanálise em microscópio electrónico de varrimento (MEV) sobre superfície polida – modo electrões retrodifundidos (ER) e dispersão de energias (DE) - ou sobre espécimes “thumb nail” - modo electrões secundários (ES) e também DE.

As observações que serão documentadas dizem respeito a países lusófonos (tabela 2) e particularmente a algumas regiões onde foram diagnosticadas situações passíveis de detecção e avaliação a partir de indicadores e marcadores mineralógicos. Trata-se de exemplos que não esgotam mas ilustram o leque de possibilidades de aplicação do papel indicador e marcador dos minerais enquanto entidades independentes, com eficiência específica e utilidade geral.

Tabela 2 – Incidências e locais onde foram detectadas situações de risco ambiental e condições extremas identificadas e avaliadas a partir das paragénese de minerais indicadores e marcadores.

Nota: ETAR – estação de tratamento de águas residuais.

<i>país</i>	<i>região</i>	<i>locais chave</i>	<i>risco e condições extremas</i>	<i>sistemática mineralógica envolvida</i>
Portugal	Alto Minho	Autoestrada 28 (A28) Couto Mineiro de Valdarcas (Valdarcas e Cerdeirinha) Zona de Cisalhamento de Argas Cerquido Lagoas de Bertandos Sistema fluvial Coura-Minho	Drenagem ácida e dispersão de metais em meio hídrico	Sais solúveis minerais Óxidos Metais nativos Sulfuretos Fosfatos Silicatos
	Viseu Trás-os-Montes	S ^a de Assunção, Sátão Chaves	Radioactividade natural e associada à actividade extractiva	
	Ponte Lima	Cabração	Dispersão de poluentes sobre lamas de ETAR	
Angola	Namibe Cuanza Sul	Mulola eh Mongwa Salinas	Drenagem endorreica e “stress” salino	Sais solúveis minerais
Moçambique	Manica	rio Revuê	Dispersão de metais em “small scale mining”	Metais nativos Óxidos
Brasil	Castro Alves Bahia	Outeiro	Radioactividade natural e associada à actividade extractiva	Silicatos (± metamícticos) Fosfatos

2. Observações na Autoestrada 28 (Minho, Portugal) – drenagem ácida de taludes

As observações aqui documentadas dizem respeito à ocorrência de sais solúveis minerais em taludes e canais de escoamento das escavações e desaterros que acompanham o traçado da auto-estrada 28 (A28) no troço entre Viana do Castelo e Caminha.

Como acontece nas principais jazidas de tungsténio desta região, também nos taludes da A28 se identificam litologias com uma afinidade vulcanogénica/exalativa. Trata-se de rochas de aparência metapsamopelítica, predominantemente, filitos félsicos e quartzo-filitos, que se caracterizam por possuírem elevados conteúdos modais de sulfuretos, em especial pirite e pirrotite (somatório modal de 5 a 30%), mas também calcopirite, arsenopirite, blenda, galena e molibdenite. Tais litologias têm na realidade uma feição metavulcanossedimentar ou metassedimentar-exalativa (Dias, 2011). Trata-se de metatufos, metafelsitos, metafelsófiros, rochas metavulcanoclásticas indiferenciadas, turmalinitos e anfíbolitos e horizontes com sulfuretos disseminados ou maciços. Os protólitos, vulcanogénicos a exalativos, são atribuídos ao Silúrico (Dias 2011, Alves et al 2010, Alves, 2014).

Devido à dissolução oxidativa dos sulfuretos desencadeia-se uma contaminação acídica e a mobilização de espécies químicas potencialmente geradoras de risco ambiental.

A contaminação tem origem na interacção água-rocha e ar-rocha dado que as escavações e desaterros tornam acessíveis à meteorização, paragenésises sulfuretadas antes em equilíbrio.

Os desequilíbrios reacionais associados podem conduzir à neoformação mineralógica supergénica, expressa em espécies minerais típicas, com funcionalidade indicadora (tipologia e monitorização do estado) e marcadora (magnitude dos fenómenos de desequilíbrio).

Os minerais indicadores observados são óxidos-hidróxidos de ferro e diversos sais solúveis, principalmente da classe dos sulfatos. Da meteorização dos horizontes sulfuretados resultam materiais friáveis por oxidação, revestimentos das superfícies de escorrência e detritos rochosos grosseiros e incrustações em fracturas. A cromatização verde a ferruginosa e a friabilidade são características que permitem identificar com facilidade estas formações e os sinais de meteorização e decomposição acelerada devidos à alterabilidade dos sulfuretos. Também é típica a desagregação e desmoronamento de blocos pelo efeito de cunha salina – difuso ou localizado em descontinuidades estruturais pré-existentes (fig. 3).

Na fig. 4 ilustra-se o aspecto das eflorescências salinas, pátinas ocre e crustificações, as quais por DRX e MEV mostraram ser essencialmente constituídas por gesso, halotrichite, rozenite, melanterite, starkeyite, pickeringite, jarosite e goethite. Um aspecto muito típico destes taludes é a proliferação aureolar das eflorescências em torno de corpos boudinados de metavulcanitos com pirite e pirrotite abundantes.

Os minerais de neoformação supergénica que são considerados como indicadores de contaminação e risco ambiental, desenvolvem-se na sequência de lixiviação seguida de cementação proximal e, concomitantemente ou posteriormente, por precipitação cíclica associada a variações de solubilidade no decurso da drenagem ácida. Os surtos de proliferação de eflorescências surgem em momentos de dessecação que alternam com lixiviação em episódios de pluviosidade.

No quadro inscrito na fig. 4 apresentam-se parâmetros de águas de escorrência, medidos *in situ* imediatamente após um episódio de chuva. Verifica-se que na sequência desse episódio o pH é bastante baixo, provavelmente, em resultado da libertação do anião

sulfato e de alguns metais anteriormente retidos em redes cristalinas ou adsorvidos nas auréolas salinas. Antes da chuva a paragénese salina presente no halo branco incluía rozenite, melanterite, starkeyite e termos indiferenciados da série halotrichite-pickeringite (identificação por difractometria de DRX).

Uma explicação plausível para os altos valores de condutividade e baixos valores de pH pode residir na dissolução dos sais mais instáveis que terá promovido a mobilização de sulfato e metais, desencadeando picos de contaminação, principalmente na sequência de chuvas súbitas e intensas.

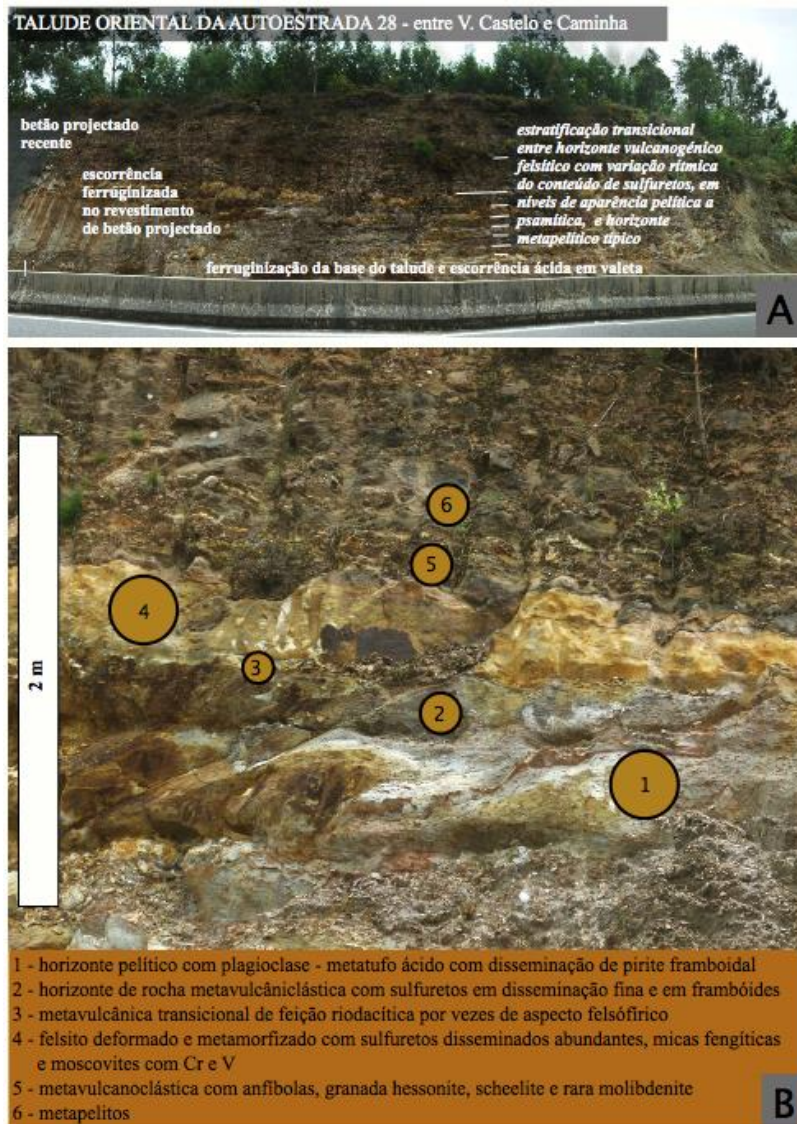


Figura 3 - Aspecto da estratigrafia de uma sequência vulcanogénica que se observa num talude da A28 e correspondente derrame ferruginoso sobre betão projectado: A - Discriminação litológica dos horizontes responsáveis pelas escorrências e drenagem litológica ácida; B – lioestratigrafia dos horizontes portadores de sulfuretos que originam meteorização acídica.

Os minerais de neoformação, nomeadamente sulfatos de ferro e alumínio, têm eles próprios, um potencial poluente significativo. A sua persistência é efémera e depende dos ritmos de pluviosidade. O exuberante alastramento aureolar que os caracteriza em volta das bancadas sulfuretas constituem um prenúncio claro e uma boa indicação de que se prevêm surtos de geração acídica provocados por novas chuvadas. De facto parece poder

generalizar-se que a dissolução salina em relação com os episódios de pluviosidade origina eventos súbitos de diminuição de pH e mobilização de poluentes sucedendo picos de contaminação das escorrências.

3. Observações sobre drenagem ácida em rochas e detritos mineiros

As observações aqui descritas dizem respeito a acumulações de resíduos das minas de Valdarças e da Cerdeirinha, dedicadas à mineração de tungsténio em rochas calcossilicatadas com sulfuretos de Fe, cuja actividade foi suspensa em 1984 e a escombrelas das minas de Fulão e Cavalinho numa zona de cisalhamento polifásico, com tungsténio e ouro em ganga quartzo-sulfuretada, sem actividade desde a década de 40 do Século XX.

Na mina de Valdarças, a drenagem ácida relacionada com resíduos mineiros finos e ricos em sulfuretos de Fe favoreceu o aparecimento de algas acidófilas (géneros *Klebsormidium* e *Euglena*), que se instalaram em colónias densas e filamentosas no leito das escorrências de soluções ácidas, drenadas a partir de resíduos mineiros sulfuretados.

No mesmo tipo de sistemas geoquímicos tem sido descrita a actividade de duas espécies de bactérias pelo seu papel na produção de drenagem mineira ácida. São elas: *Thiobacillus ferrooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*. Trata-se de populações microbianas que, tanto na sua proporção como em números absolutos, variam espacialmente e sazonalmente em correlação com as condições geoquímicas e físicas (pH, temperatura, condutividade e precipitação atmosférica). As populações atingem a maior proporção demográfica em Janeiro. Em contrapartida as populações que as bactérias colonizam (*Algae*) alcançam as maiores proporções em julho e setembro (Price, 2009).

T. ferrooxidans atinge a sua maior abundância a pH moderado e temperaturas de cerca de 20° C, em sítios periféricos relativamente às fontes de emissão das águas ácidas; observa-se rarefação em sítios com pH muito baixo e em contacto directo com mineralizações com sulfuretos. *L. ferrooxidans* tem uma distribuição geoquímica mais alargada (pH = 0 a 3 e temperaturas entre 20 e 50°C) sendo mais abundante que *T. ferrooxidans* a temperaturas mais elevadas e pH mais baixo.

As colónias de algas, na sua fase bioactiva, além de suportarem colonizações bacterianas relacionadas com a biogénese de oxihidróxidos de ferro, também se comportam como células naturais de separação física de tipo hidrográvítico eficientes na retenção de partículas clásticas densas (figs. 5 e 6).

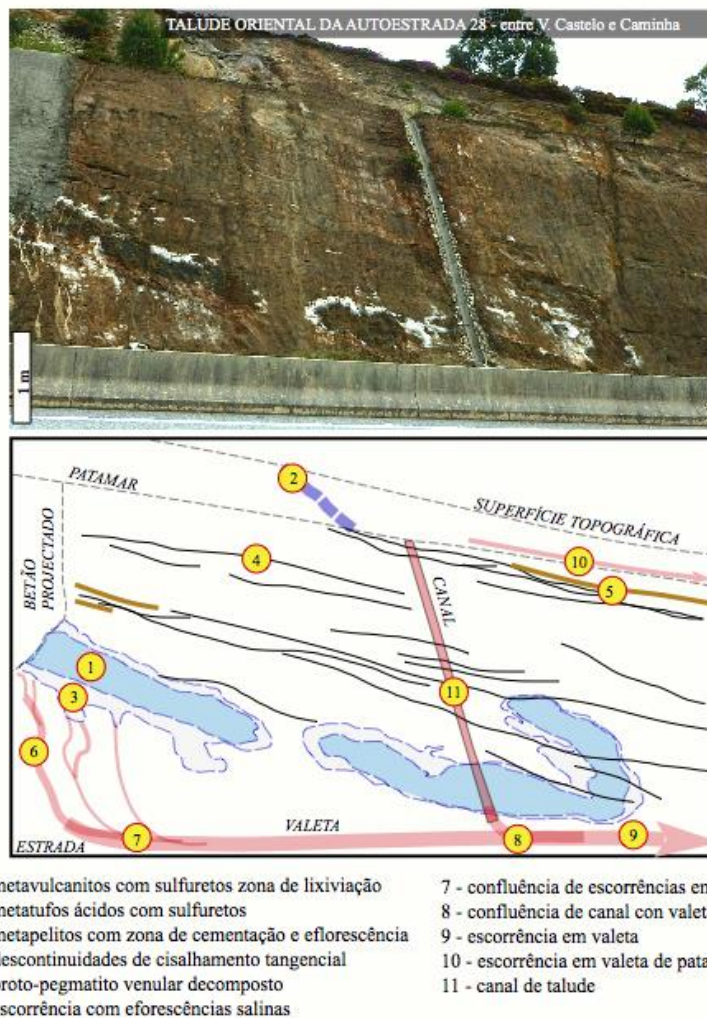
Num estágio necrótico seguinte as mesmas colónias tendem para a crustificação ferralítica enclausurando as partículas densas em plasmas cologénicos, schwertmaníticos e goethíticos, pelo incremento da oxidação e precipitação do Fe.

O material vegetal também detrítico, colhido no mesmo sistema de drenagem, foi analisado em microscopia electrónica de varrimento (MEV-ER, ES, DE). Identificaram-se texturas típicas de resíduos vegetais crustificados com revestimentos de óxidos de ferro, mineralizações pseudomórficas com oxi – hidróxidos e em alguns casos tecidos “piritizados” (fig. 7).

Junto dos resíduos vegetais observam-se partículas de Au floculares em irregularidades desses tecidos quando incarbonizados ou mineralizados com goethite. A deposição deste ouro flocular a framboidal parece estar relacionado com episódios de perda

do potencial mobilizador de Au por parte dos ligandos sulfatados disponíveis nas soluções da drenagem (fig. 8).

O fenómeno ocorre especialmente em microambientes relacionados com a oxidação da matéria vegetal, combinada ou não com a neutralização ácida gerada por adição artificial de carbonato de Ca que ocorreu na dependência de uma intervenção para a reabilitação na área mineira de Valdearcas.



parâmetros físico-químicos das escorrências - medição após episódio pluvioso de abril de 2016

local	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	SO_4^{2-}
7	2,5	5302	9170
10	3,7	288	131
9	3,3	505	182

Figura 4. Bancadas de rocha metavulcânica com sulfuretos dobradas pela segunda fase Varisca de deformação e boudinadas, com auréola branca de efluorescências e infiltrações salinas, as quais indiciam dispersão de drenagem ácida a partir dos “boudins” de metavulcanitos com pirite e pirrotite (somatório modal de 30%).

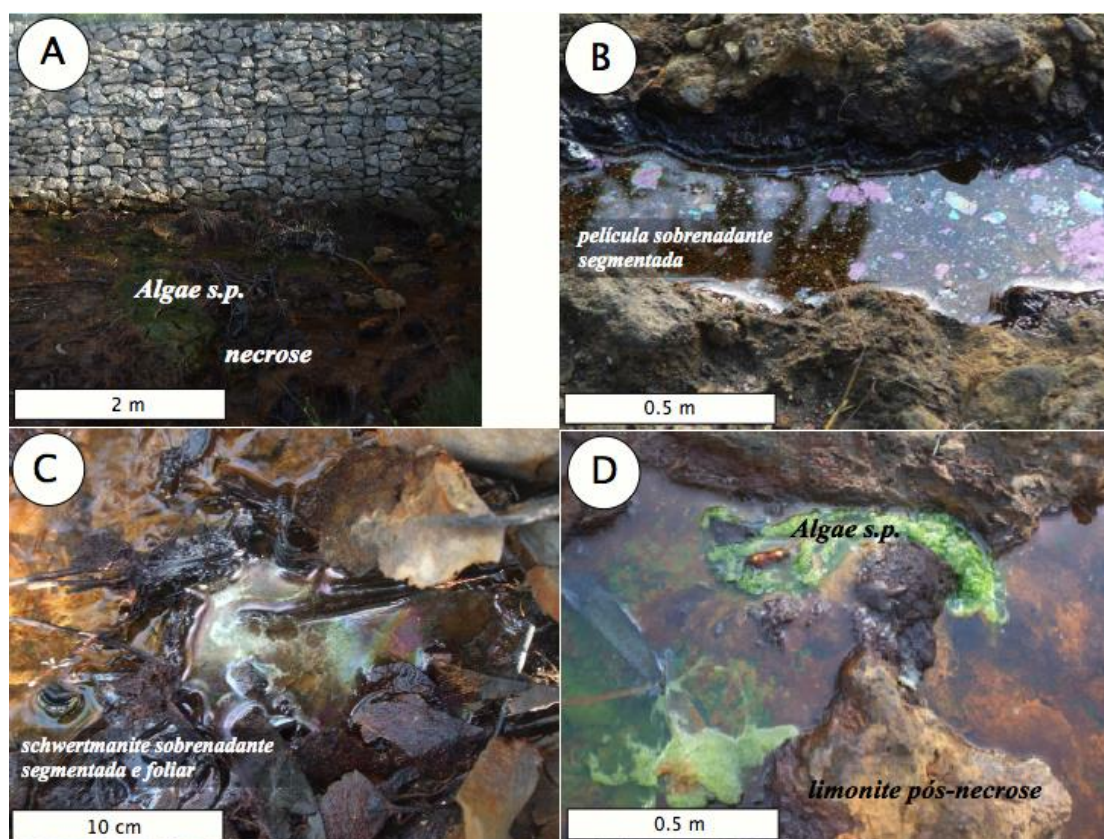


Figura 5 – Evolução do efluente ácido sulfatado nas escombreiras principais da mina de Valdearcas. A – colonização de algas em diferentes estados de evolução geoquímica; B – películas de schwertmanite de baixa cristalinidade sobrenadantes em relação ao efluente; C – placas e filmes fracturados e evoluídos de schwertmanite coexistentes com detritos vegetais em decomposição numa obliteração da escorrência sujeita a crustificação; D – aspectos extremos, desde a colonização inicial pelas algas filamentosas até à litificação dos seus produtos necróticos por oxi-hidóxidos de Fe.

No jazigo tungstífero da Cerdeirinha, ainda nas proximidades de Valdearcas, num local não sujeito remediação, foram identificados e delimitados do ponto de vista cartográfico vários tipos produtos de evolução dos resíduos, discriminados pela estrutura e conteúdos de minerais de neoformação supergénica tendo em conta o balanço modal entre sulfuretos geradores de acidez e carbonatos neutralizantes (especialmente, calcite) observados nas paragénese primárias de tipo calcossilicatado.

As escombreiras e resíduos expostos, as suas proporções em diferentes estados de oxidação e as correspondentes escorrências aquosas mostram uma razão entre potencial ácido e potencial de neutralização que é pouco superior a um (Teruel-Verduzco & Leal Gomes, 2011) (fig. 9).

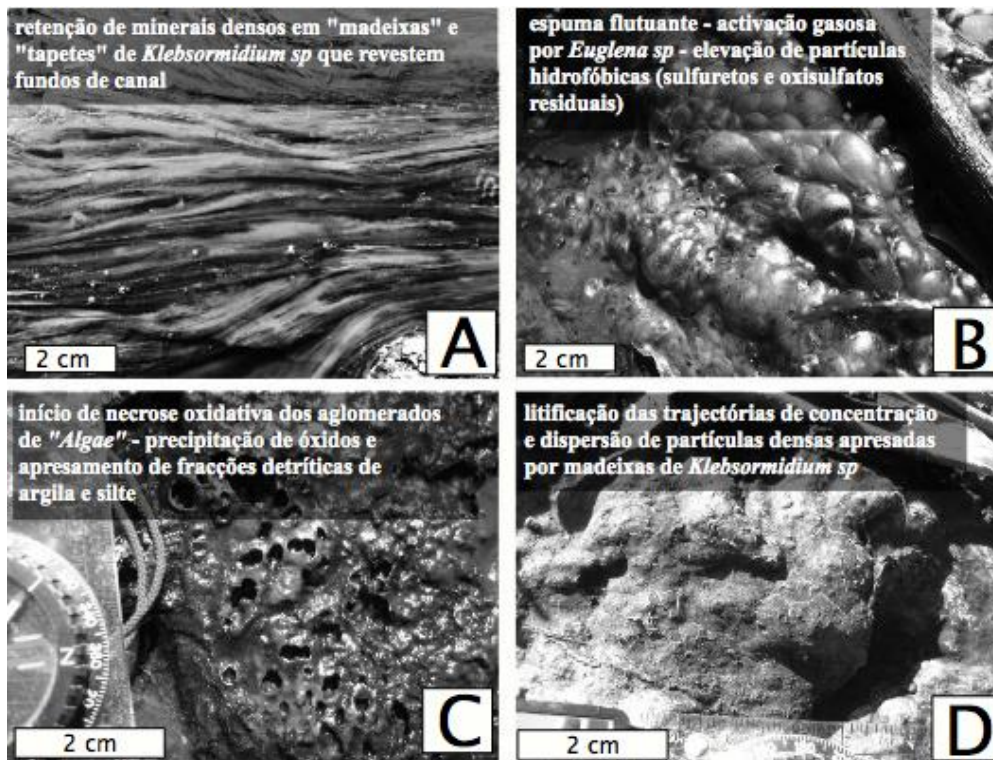


Figura 6 Texturas correspondentes à evolução necrótica de populações de algas até à litificação com capacidade de retenção de partículas densas - estádios de evolução típicos: A - escorrência; B - flutuação; C - necrose; D - litificação.

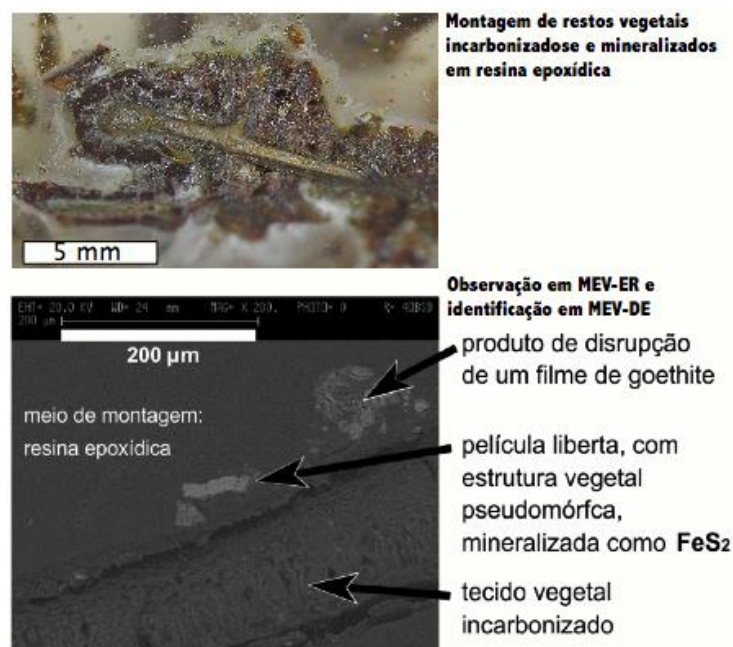


Figura 7 Produtos de evolução necrótica de tecidos vegetais: goethite de ruptura de placas, tecido orgânico em decomposição/incarbonização e piritização de restos vegetal (microambiente redutor desencadeado pela diminuição de O₂ consumido na evolução da matéria orgânica). Observações em MEV-ER e MEV-DE.

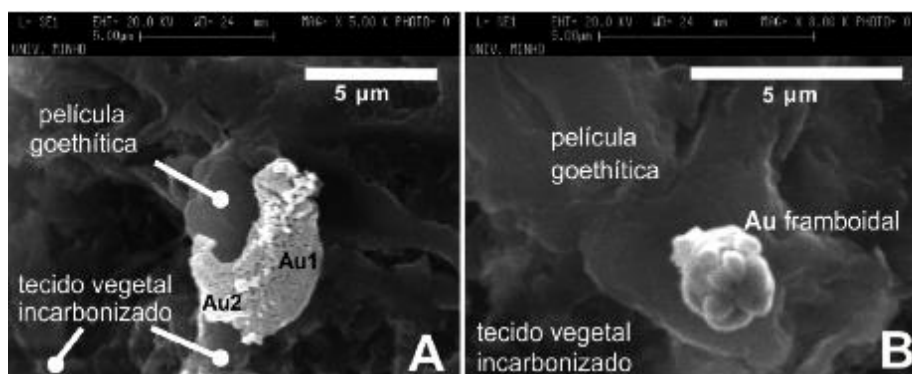


Figura 8 Partículas poligénicas e frambóides de Au sobre oxi-hidróxidos de Fe e tecidos vegetais mais ou menos litificados pós necrose – ouro de neoformação supergénica em efluente. Observações em MEV-ES e MEV-DE. Au1 – ouro pepitóide inicial ancorado em tecido pós-necrótico; Au2 – sobrecrescimento de ouro puro tardio relacionado com a deposição de oxihidróxidos de Fe.

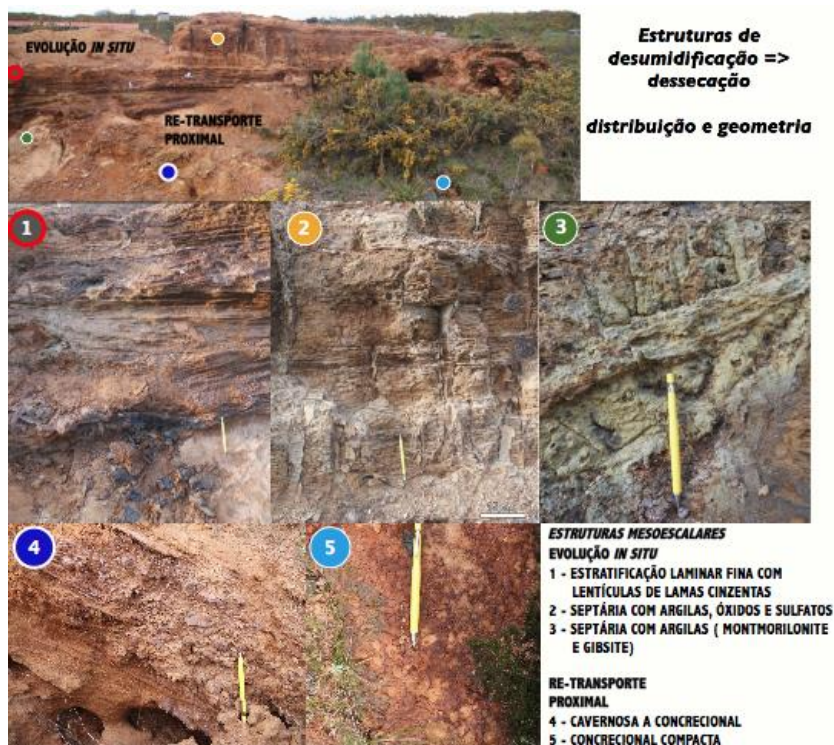


Figura 9 Estrutura da escombreira da Cerdeirinha – modificado a partir de Teruel-Verduzco & Leal Gomes (2011).

Os minerais de neoformação prevalentes nesta escombreira encontram-se ilustrados na fig. 10 sob a forma de um atlas para reconhecimento macroscópico.



Figura 10 Atlas de minerais de neoformação supergênica (sais sulfatos e oxi-hidróxidos) identificados por DRX na escombreira da mina da Cerdeirinha, indicadores de diferentes estados de equilíbrio das zonas diferenciadas na escombreira.

Ainda nos resíduos da mina da Cerdeirinha foram frequentemente observados detritos mineiros com arsenopirite quase intacta, sobretudo aquela que ocorre como profiroblástica, disseminada em paragêneses, que embora calcossilicatadas, apresentam uma feição mais pelítica (foliada) ou turmalínica. Nestas circunstâncias o As pode ser um componente menos móvel (Petrunic et al., 2009).

Em outros detritos mineiros onde uma ganga mais quartzosa apresenta arsenopirite predominante – Minas do Fulão e Cavalinho na Zona de Cisalhamento de Argas Cerquido (Leal Gomes, 1994) - verifica-se uma tendência marcada para a neoformação supergênica de crostas arsenolíticas em conjuntos paragenéticos em que a relação Ca/As é elevada. Mesmo nestas condições a libertação do As a partir de redes cristalinas primárias é menos significativa e sobretudo o seu sequestro, proximal e fixado em fases bastante estáveis (fig. 11), atenua a lixiviação e a biodisponibilidade do As nas escorrências superficiais. A granularidade grosseira dos detritos observados nestas escombreyras favorece uma baixa alterabilidade e também por este motivo é escassa disponibilidade de poluentes de origem mineral.

Na fig. 12 ilustra-se um modelo conceptual sobre as tendências de evolução dos minérios primários destas ocorrências situadas ao longo da Zona de Cisalhamento de Argas – Cerquido (Leal Gomes, 1994). Destaca-se a existência de dois estádios que são bem marcados, tanto do ponto de vista mineralógico como litológico.

O estágio de evolução divergente decorre do desequilíbrio dos minérios primários (de W e Au) em ganga de quartzo + arsenopirite - corresponde-lhe a geração de uma grande diversidade de fases supergénicas.

O estado de evolução convergente reflecte a aproximação ao equilíbrio reaccional supergénico. Diminui o número de fases, que também são mais estáveis face à meteorização e marcam um estado avançado de mitigação do impacte ambiental, por sua vez caracterizado pela predominância de matrizes de scorodite em crostas de feição geoquímica arsenolítica.

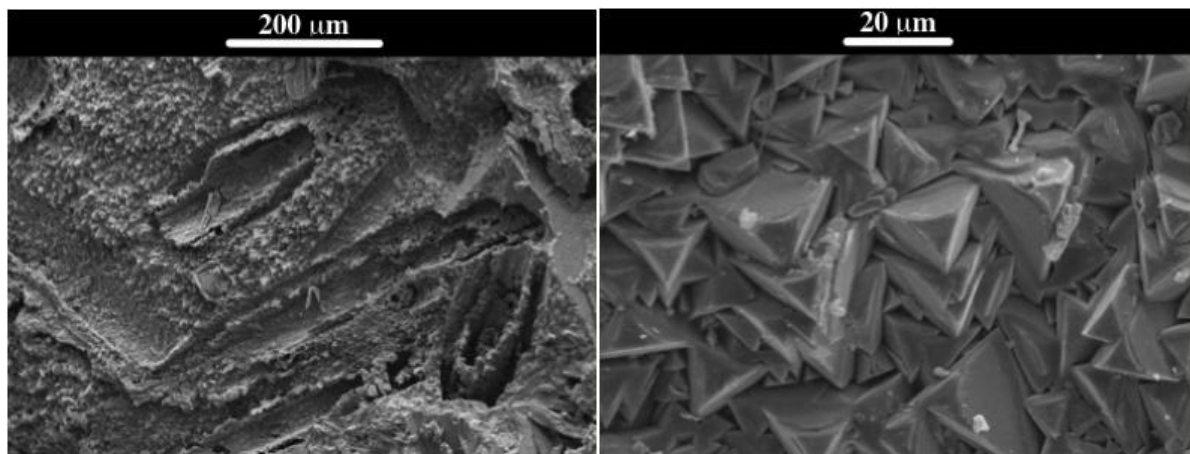


Figura 11 Arsenatos estáveis da escombreira da mina do Cavalinho na Zona de Cisalhamento de Argas Cerquido em imagem MEV-ES - agregados tubuliformes de carminite e scorodite e cristais automórficos de carminite

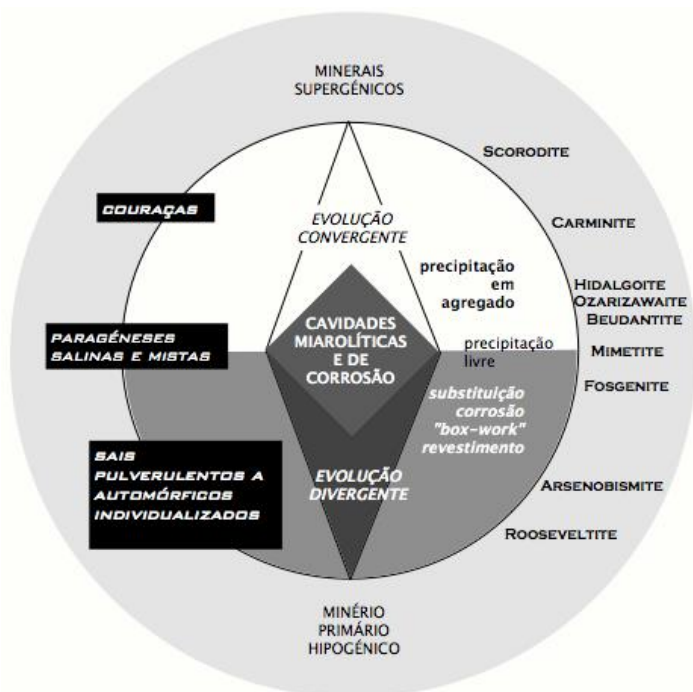


Figura 12 Marcadores mineralógicos da evolução supergénica e estádios metaestáveis a partir de paragéneses com arsenopirite predominante como as que ocorrem na escombreira da mina do Cavalinho (associação metalífera - As, Fe, Cu, Pb, Bi) - Zona de Cisalhamento de Argas – Cerquido.

A dedução desta sequência paragenética supergênica desde divergente (caracterizada por um aumento do número de fases e maior disponibilidade de poluentes) até convergente (caracterizada por uma diminuição do número de fases e sequestro dos poluentes), indicia a eficácia atenuadora da contaminação por parte de couraças líticas que se observam, não só nestas circunstâncias, mas também na generalidade das escombreyras da região mineira envolvente da Serra de Arga. Pela sua importância como fixadoras de poluentes químicos de escombreyras, foi ensaiada a sua sistemática e a proposta de uma classificação petrográfica que abrange a diversidade de tipos litológicos observados, quase sempre uma feição textural brechóide (tabelas 3 e 4).

Tabela 3 Sistemática dos tipos de crustificações líticas, com base na paragénesis, estrutura e coesão.

TIPO DE CRUSTIFICAÇÃO	CIMENTO		TEXTURAS E PROPRIEDADES	LOCAL DE PRIMEIRA IDENTIFICAÇÃO
	Minerais predominantes	Cristalinidade		
Ferralítica	predominam óxidos (goethite, lepidocrocite jarosite)	moderada a alta	massas espessas, compactas com coesão elevada	escombreyras do Couto Mineiro de Valdearcas
Argilítica	predominam argilas (caulinite, ilite, esmectite) e gibsite	alta	massas espessas estratificadas com coesão variável	escombreyras do Couto Mineiro de Valdearcas
Silícica	opala (hialite)	ausente	filmes peliculares em escorrências sobre pré-crustificações (fluorescente)	escombreyras do Couto Mineiro de Valdearcas e escombreyras da mina da Cabação
Fosfolítica	predominam fosfatos (rockbridgeite, beraunite, strengite, hidroxiapatite, evansite)	variável	concreções terrosas, aciculares a botrioidais junto de concentrações de fosfatos primários ou em cavidades de "box-work"	escombreyras e frentes de desmonte do pegmatite do Lourinhal – Serra de Arga
Sulfatolítica	sulfatos (melanterite, rozenite e halotrichite)	alta	concreções nodulares pátinas, eflorências e infiltrações intersticiais em auréolas de dispersão	escombreyras do Couto Mineiro de Valdearcas e afloramentos de metavulcanitos expostos em escavações de natureza variada
Scorodítica	predominam scorodite, beudantite e hidalgóite	alta	massas cavernosas em fragmentos de escombroy grossos ricos em arsenopirite	escombreyras de minas da Zona de Cisalhamento de Argas - Cerquido

Tabela 4 Clastos das crustificações herdados no decurso da meteorização seguida de neoformação supergênica.

TIPO DE CRUSTIFICAÇÃO	CLASTOS			
	resistatos	minerais pouco reactivos	minerais reactivos com pátinas de equilíbrio ("coated")	minerais altamente reactivos (reliquias isoladas da interacção)
Ferralítica	quartzo, ferberite, idocrase, diópsido	feldspatos, scheelite, F-apatite, escapolite, volastonite, tremolite-actinolite, granada hessonite, micas	arsenopirite, OH-apatite, calcopirite, cubanite, bismutinite, barite	pirite, marcassite, pirrotite, calcite, anidrite
Argilítica	quartzo, ferberite, idocrase	feldspatos, micas	---	---
Silícica	quartzo	feldspatos	arsenopirite, OH-apatite	pirite
Fosfolítica	quartzo, feldspatos, berilo	micas	apatites, eosforite, berilonite, berlinite ernstite,	triplite-zwieselite, triplite-zwieselite
Sulfatolítica	quartzo, ferberite, idocrase, diópsido	barite, scheelite, F-apatite, escapolite, volastonite	anidrite, arsenopirite	pirite, marcassite, pirrotite, calcite
Scorodítica	quartzo	scheelite, volframite	arsenopirite	pirite, marcassite, galena, blenda, bismutinite

4. Observações de impacte ambiental decorrente da eliminação de lamas de estações de tratamento de águas residuais (ETAR)

Na região da Serra de Arga ocorreram episódios de despejos livres de lamas de ETAR que posteriormente eram cobertas com solos alóctones na expectativa de promover a fertilização agrícola e silvícula. Foi possível acompanhar no tempo a evolução de alguns locais onde foram efectuados estes enterramentos, na região de Cabração, Município de Ponte de Lima.

Um dos locais situa-se próximo do Ribeiro da Balouca com drenagem no sentido do Rio Estorãos. A acumulação primitiva de lamas foi efectuada sobre afloramento de micaxisto e depois coberta com um horizonte de cerca de 30 cm de detritos de rocha e solo (fig. 13). Passados aproximadamente dois anos desta acumulação, em período de estio e após um episódio de precipitação súbita, verificou-se o aparecimento à superfície de eflorescências salinas com paragénese complexa onde se destaca a ocorrência prevalecente e persistente de nitratos (fig. 13).



Figura 13 Ilustração do despejo de lamas de ETAR e detecção dos locais do seu enterramento pela presença de eflorescências de sais nitratos.

Interpretam-se estas coberturas eflorescentes como resultado da ascensão capilar de soluções contaminadas a partir das lamas ocultas, enterradas sobre um substrato com permissividade limitada à infiltração – “bed-rock” xistente.

Verifica-se que estas coberturas eflorescentes nitradas indiciam de forma bastante precisa a localização dos enterramentos mais volumosos das lamas.

5. Observações sobre dispersão de granalhas de munições de caça nas lagoas de Bertandos e no sistema fluvial Coura-Minho

Há muito tempo se discute a importância da poluição relacionada com a aspersão de granalha de chumbo em zona sujeitas a forte pressão cinegética. Por isso foi proibida a utilização deste tipo de munição em zonas húmidas na generalidade dos países da União Europeia dado que foram detectados casos de saturnismo em aves aquáticas pois as zonas húmidas se contam entre aquelas com maior incidência ventória e conseqüentemente maior aspersão de grãos de chumbo. Nesses locais, actualmente, o acto venatório só é permitido com granalhas de metais alternativos.

Os fabricantes de munições em resposta a estas moratórias propuseram ao mercado as granalhas autorizadas de W, Bi, Cu e Sn, sendo as mais comercializadas actualmente, as granalhas de aço.

Não obstante, algumas áreas de forte actividade cinegética em zonas húmidas mantêm altas concentrações de granalhas de Chumbo herdadas da actividade cinegética passada. No Minho um destes locais é a Área Protegida das Lagoas de Bertiaundos e S. Pedro de Arcos, em Ponte de Lima, onde se deixou de caçar após a sua inclusão na rede Natura 2000, mas mantém um “passivo ambiental”, potencialmente significativo em termos de carga poluente dispersa de granalhas de chumbo (fig. 14).

Um estudo mais geral de mineralogia ambiental foi dedicado a esta situação, tanto nas Lagoas como em todo Sistema de Regadio do Rio Estorãos de que as Lagoas fazem parte, e ainda em vários outros locais, também sujeitos a forte pressão cinegética, nas bacias de drenagem do Rio Minho e do Rio Sado, no Alentejo.

“Pellets” de granalhas com vários tempos de residência em sedimentos de fundo de zonas húmidas lacustres, palustres e escorrências fluviais foram apurados em concentrados de bateia e examinadas as suas pátinas e produtos de evolução, por DRX e MEV.

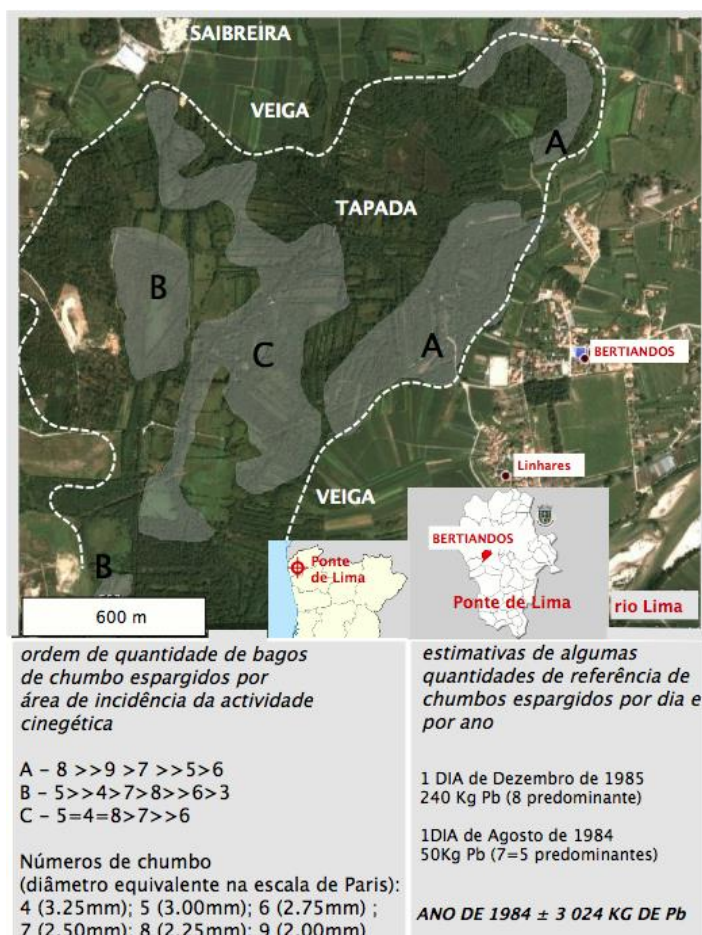


Figura 14 Perímetro das Lagoas de Bertiaundos e S. Pedro de Arcos com indicadores da aspensão de granalhas de chumbo de origem cinegética.

Também foi possível estudar alguns “pellets” seleccionados a partir de gastrólitos extraídos de moelas de aves aquáticas capturadas nestes mesmos ecossistemas.

Os grãos de chumbo apresentam pátinas salinas sulfatadas ou carbonatadas, enquanto os grãos de aço possuem principalmente pátinas de óxi-hdróxidos de Fe (fig. 15).



Figura 15 “Pellets” de granalha de caça seleccionados em concentrados de bateia de linhas de água do N de Portugal.

Foi possível comparar grãos com e sem pátinas sendo de concluir que para a generalidade dos diâmetros da escala de Paris, mais usados no acto venatório (fig. 14, atrás), as pátinas se começam a desenvolver a partir de cerca de 8 meses de residência nos sedimentos, no caso do chumbo e 2 meses de residência, no caso do aço.

Os minerais indicadores de equilíbrio nas auréolas neoformadas, constam da fig. 16. No caso da imersão em meio hídrico do N de Portugal as auréolas mais frequentes dos grãos de chumbo são de anglesite. Na Bacia do Sado parecem ser mais frequentes as auréolas de cerussite (fig. 16 A).



Figura 16 Secções em grãos de cartuchos de caça e síntese figurativa das observações efectuadas em microscópio electrónico de varrimento em modo, electrões retrodifundidos, seguidas de análise química semiquantitativa em modo, dispersão de energias. **A** - grãos obtidos em concentrados de bateia em linhas de água permanentes da Bacia do Rio Minho e linha de água sazonal que drena para o rio Sado (região do Torrão, Alcácer do Sal); **B** - grãos obtidos no conjunto dos gastrólitos extraídos da moela de um indivíduo de *Aythya fuligula* capturado no estuário do Rio Minho em 2009.

Grãos encontrados em gastrólitos da moela de um indivíduo de *Aythya fuligula*, capturado no Rio Minho, mostravam auréolas de limonite (associação de goethite e argila) com inclusões de minerais de elementos radioactivos (autunite + torbernite) (fig. 16 B). Atendendo a que esta espécie de pato é migradora visitante de inverno proveniente do Norte da Europa e que entre os restantes gastrólitos se encontravam pequenos seixos de calcedónia compatíveis com esta proveniência é de admitir que a granalha de aço coexistente tenha tido a mesma origem. Não é provável que a associação paragenética de limonite + torbernite +

autunite nos gastrólitos seja compatível com a ingestão na bacia do Rio Minho e muito menos no local onde se deu a captura.

Na tabela 5 indicam-se os principais revestimentos mineralógicos naturais que se encontravam sobre “pellets” de chumbo imersos. Para cada caso indicam-se possíveis produtos de interação com a água, se bem que em microscopia de minérios as texturas e intercimentos das auréolas não denunciem essa evolução.

Tabela 5 Minerais identificados em pátinas de grãos de chumbos de caça imersos em zonas húmidas com forte pressão cinegética em Portugal.

Revestimentos sobre “pellets” de chumbo (identificação MEV-DE)	Reacções de equilíbrio pós revestimento em drenagem
<i>massicot (minium)</i>	$PbO + 2H^+ \Leftrightarrow Pb^{2+} + H_2O$
<i>hidrocerussite</i>	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + 6H^+ \Leftrightarrow 3Pb^{2+} + 2CO_2(g) + 4H_2O$
<i>cerussite</i>	$PbCO_3 + 2H^+ \Leftrightarrow Pb^{2+} + CO_2(g) + H_2O$
<i>anglesite</i>	$PbSO_4 + 2H^+ \Leftrightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-} + 2H^+$
<i>hidroxipiromorfite</i>	$Pb_5(PO_4)_3OH + 7H^+ \Leftrightarrow 5Pb^{2+} + 3H_2PO_4^- + H_2O$
<i>cloropiromorfite</i>	$Pb_5(PO_4)_3Cl + 6H^+ \Leftrightarrow 5Pb^{2+} + 3H_2PO_4^- + H_2O$

Por indicação mineralógica as pátinas observadas afiguram-se estáveis e não é de esperar uma contaminação significativa do meio hídrico por Pb proveniente das granalhas de caça.

6. Observações sobre risco radiológico natural e em explorações a céu-aberto

As observações agora documentadas dizem respeito à mina de quartzo e feldspato de Senhora de Assunção em Viseu (Portugal), em pegmatito granítico, à pedreira de granito de Casas de Monforte em Chaves (Portugal), em granito porfiróide biotítico e à mina de feldspato de Oiteiro em Castro Alves (Bahia, Brasil), em pegmatito granítico.

Em termos teóricos e em contextos e ambientes a céu aberto, para uma estimativa grosseira da dose de exposição à radiação, determinada pela composição do terreno, podem ser usados os dados que constam da tabela 6.

A unidade de taxa de dose absorvida é nGy/h (dose equivalente). Esta, convertida para mGy/h e multiplicada pelo número de horas por ano de exposição à fonte de radiação permite deduzir a unidade de exposição, mSv/ano.

Tabela 6 Taxas de exposição e doses teóricas por unidade de concentração de radioelemento, assumindo um equilíbrio radioactivo nas séries de deacimento do U e Th, 1 m acima de um plano imaginário situado sobre um meio pedológico homogéneo infinito. (IAEA, 1989, IAEA, 1991).

Concentração de elemento radioactivo	Taxa de exposição (µR/h)	Dose equivalente (nGy/h)
1% K	1.505	13.078
1 ppm U	0.653	5.675
1 ppm Th	0.287	2.494

A União Europeia recomenda 1 mSv/ano como limite máximo de dose efetiva de exposição à radiação gama: emitida por materiais de construção no interior dos edifícios e adicionada à exposição no exterior.

No caso dos materiais geológicos a forma mais usual de avaliar a potencial perigosidade é o recurso a um índice de actividade que não deve ultrapassar o valor de 1. Para calcular o índice recorre-se à determinação de concentrações de atividade do Ra-226, Th-232 e K-40 obtidos, por exemplo, por espectroscopia de raios gama com um detector de germânio hiperpuro – HPGe. Esses valores podem ser estimados, também grosseiramente, a partir das concentrações dos elementos químicos, obtendo-se os resultados em Bq kg⁻¹.

A tabela 6, acima referida, pode ser considerada no pressuposto de que os teores de elementos radioactivos se aplicam a todo o terreno e não só a um determinado mineral num determinado local.

Por este motivo a identificação de “spots” mineralógicos com proliferação da ocorrência de minerais com elementos radioactivos constitui uma metodologia bastante funcional e diferenciadora dos ambientes extremos e de risco relacionado com a radiação.

Na tabela 7 é apresentada uma lista de minerais indicadores de proximidade e estado radiogénico em locais ou litologias com radiação anómala.

Tabela 7 “Check list” dos principais minerais indicadores de radiação anómala.

Uraninite	UO _{2+x} (cúbico) automórfico mas metamórfico - U₃O₈ =85wt%U
Pechblende	UO _{2+x} (cúbico) (colomórfico)
Coffinite	U[SiO ₄] [1-x (OH) 4x]
Ningyoite	U[PO ₄]
Brannerite	(U,Ca,Ce,Y,Th)(Ti,Fe) ₂ O ₆
Uranothorianite	(Th,U)O _{2+x}
Uranothorite	(Th,U)[SiO ₄]

As espécies minerais radioactivas podem distinguir-se pela diversidade de sítios estruturais de acolhimento de U e Th e pelas valências impostas por esses sítios estruturais. Tanto no caso dos minerais indicadores como nos marcadores de radiação também a valência do U pode ser responsável por diferenças de modo de ocorrência e do carácter marcador (tabela 8).

Segundo Černý & Ercit (1989) muitos óxidos de Ta, Nb e Ti e outros minérios associados, são potencial e frequentemente metamórficos (tabela 9).

Estes minerais concentram-se preferencialmente em rochas e depósitos minerais que se incluem nos ambientes geológicos seguintes:

- diatremas e complexos alcalino-carbonatíficos em ambientes tectónicos extensivos caracterizados por agelgaçamento crustal e “rifting” incipiente intracontinental;
- domínios de metassomatismo alcalino ácido sobre rochas graníticas desde a episienitização à fenitização;
- complexos graníticos e sobretudo pegmatitos de elementos raros com eles relacionados.

Tabela 8 Marcadores específicos de ambientes extremos radiogénicos classificados pela valência do U.

Minerais Nb-Ta-Ti com U tetravalente

Davidite	$(La,Ce,Ca)(Y,U)(Ti,Fe^{3+})_{20}O_{38}$
Betafite	$(Ca,Na,U)_2(Ti,Nb,Ta)_2O_6(OH,F)$ (cúbica)

Minerais de U exavalentes

<i>Oxi-hidroxidos</i>	$M_n[(UO_2)_xO_y(OH)_2](H_2O)_m$	$M = Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, 2K^+$
Schoepite	$[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$	
Compreignacite	$K_2[(UO_2)_6O_4(OH)_6](H_2O)_8$	
Fourmarierite	$Pb[(UO_2)_4O_3(OH)_4](H_2O)_4$	
<i>Carbonatos</i>		
Rutherfordite	$(UO_2)(CO_3)$	
Widenmannite	$Pb_2(UO_2)(CO_3)_3$	
<i>Silicato</i>		
Uranofane	$Ca(UO_2)_2[SiO_3OH]_2 \cdot 5H_2O$	55%U
<i>Fosfatos</i>		
Torbernite ; Meta-torbernite	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	50%U
Autunite ; Meta-autunite	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	50%U
<i>Vanadatos</i>		
Tiuiamunite	$Ca(UO_2)_2(VO_4)^{2-} \cdot 5-8H_2O$	40-48%U
Carnotite	$K_2(UO_2)_2(VO_4)^{2-} \cdot 1-3H_2O$	40-45%U
Francevillite	$(Ba,Pb)(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$	

Em geral os minerais das tabelas 7, 8 e 9 ou apresentam altas percentagens de U e Th reticulares ou apresentam minérios destes elementos em inclusão. A sua maior diversidade é normalmente observada em pegmatitos graníticos, sobretudo nos que se incluem na classe de elementos raros, família NYF (com marcada especialização em Nb, Y e F) e tipos decorrentes de hibridização entre assinaturas magmáticas LCT (Li, Cs e Ta) e NYF. Medições de campo indicam que a radioactividade em pegmatitos tende ser mais do dobro daquela que se observa nas rochas encaixantes.

A distribuição de radioelementos pode ser devida tanto à repartição magmática como a uma redistribuição hidrotermal.

No caso dos pegmatitos NYF de Castro Alves na Bahia, Brasil, aqui representados pela jazida do Oiteiro (fig. 17), a mineralização primária de elementos radioactivos é a principal fonte de radiação a qual é iniciada pela paragénesis: monazite, xenotima, zircão, gadolinite, samarskite, uranotorite e thorianite.

Muitos destes minerais encontram-se em estado metamórfico. Pode mesmo dizer-se que a presença de metamictização é a melhor indicação de um potencial radioactivo elevado (fig.18).

No caso dos pegmatitos híbridos (LCT+NYF) de Senhora de Assunção, em Sátão, Portugal (fig. 19), a mineralização secundária e supergénica é a principal origem da radiação e tem como minerais indicadores: saleite, torbernite, autunite, metatorbernite e metautunite, novacekite, uranozircite, uranofana, gumite e pecheblenda (fig. 20).

A remobilização ter-se-ia feito a partir de uma paragênese primária que inclui uraninite e calcopirite e também alguns Nb-tantalatos e fosfatos mais representativos da linhagem NYF.

Amostras de pegmatito com plagioclase rubra intercrescida com minerais acessórios metamórficos dispersos (4 amostras de Oiteiro) e pegmatitos com eflorescências salinas em materiais quartzo-feldspáticos vacuolares com saleite, torbernite e/ou autunite (4 amostras de Senhora de Assunção) foram sujeitas a caracterização da radioatividade natural. Os indícios da concentração de radionuclídeos naturais foram determinados por espectroscopia de raios gama com um detector de germânio hiperpuro – HPGe. Mediram-se concentrações de atividade para ^{238}U e ^{232}Th (tabela 10).

Em geral, as medidas de radionuclídeos revelaram valores verdadeiramente anómalos sobretudo nas amostras estudadas que comportam maior quantidade de minerais considerados indicadores de risco e condições extremas, especialmente, os minerais metamórficos. A relação Th/U é mais alta no pegmatitos NYF que nos pegmatitos híbridos.

Tabela 9 Óxidos de Ta, Nb e Ti, potencialmente metamórficos.

Grupo	Fórmula geral	Sistema	Mineral	Estequiometria
Brannerite	AB_2O_6	Ortorrômbico	Brannerite	$(\text{U},)(\text{Ti},)_2\text{O}_6$
	A=U,Th		Torutite	$(\text{Th})(\text{Ti})_2\text{O}_6$
	B=Ti,Fe			
Columbite	AB_2O_6	Ortorrômbico	Columbite	$(\text{Mn,Fe,Mg})(\text{Nb,Ta,U,Th})_2\text{O}_6$
	A=Mn,Fe,Mg		Tantalite	$(\text{Mn,Fe,Mg})(\text{Ta,Nb,U,Th})_2\text{O}_6$
	B=Ta,Nb>Ti,U,Th			
Policrase	AB_2O_6	Ortorrômbico	Policrase	$(\text{Y,Ca,Ce,U,Th},)(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6$
	A=Y,Ca,Ce,U,Th		Euxenite	$(\text{Y,Ca,Ce})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$
	B=Ti,Ta,Nb		Tantaeuxenite	$(\text{Y,Ca,Ce})(\text{Ta,Nb,Ti})_2\text{O}_6$
Samarskite	ABO_4	Ortorrômbico	Samarskite	$(\text{Y,U,Th,Ca})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_{4-6}$
	A=Y,U,Th		Ishikawaite	$(\text{U,Th,Y,Ca})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_{4-6}$
	B=Nb>Ta		Ca-Samarskite	$(\text{Ca,Y,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_{4-6}$
Fergusonite	ABO_4	Monoclínico	Nd-Fergusonite	$(\text{TR,U,Th})(\text{Nb,Ta})\text{O}_{4-6}$
	A=TR,Y,U,Th,Zr,Ca	Ortorrômbico	Y-Fergusonite	$(\text{Y,TR,U,Th})(\text{Nb,Ta})\text{O}_{4-6}$
	B=Nb,Ta, Ti,Sn,W			
Pirocloro	$\text{A}_{1-2}\text{B}_2\text{O}_6(\text{O,OH,F})$	Cúbico	Pirocloro	$(\text{Ca,U,TR})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6(\text{O,OH,F})$
	A=Ca,K,Na,Ba,Y,TR,U,Th		Microlite	$(\text{Ca,U,TR})(\text{Ta,Nb,Ti})_2\text{O}_6(\text{O,OH,F})$
	B=Ta,Nb,Ti,Fe,Sn,W,Sb		Betafite	$(\text{Ca,U,TR})(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{O,OH,F})$
Davidite	M_2O_3	Trigonal	Davidite	$(\text{TR,Ca})(\text{Y,U})(\text{Ti,Fe})_{20}\text{O}_{38}$

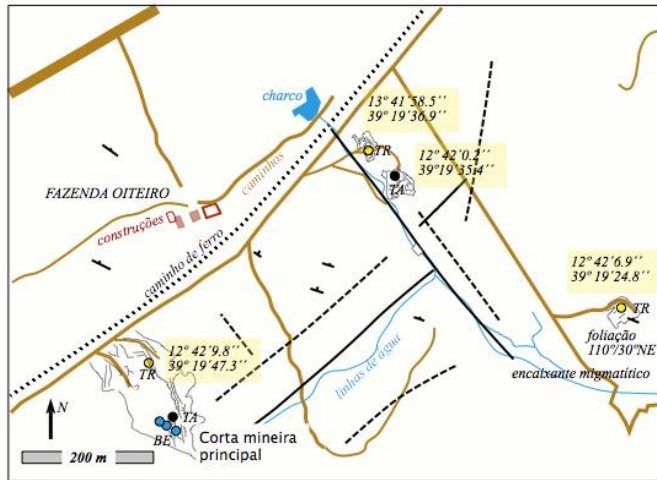


Figura 17 Frente de desmonte da mina de Oiteiro, na Bahia, em pegmatito de tipo NYF com minerais metamórficos na zona intermédia.

A actividade equivalente do rádio (Ra_{eq}), a dosagem absorvida (D), o índice de risco externo (R_{ex} ou H_{ex} de “external hazard index”) e a dose equivalente anual efectiva são os parâmetros normalmente calculados e comparados com os valores internacionalmente recomendados.

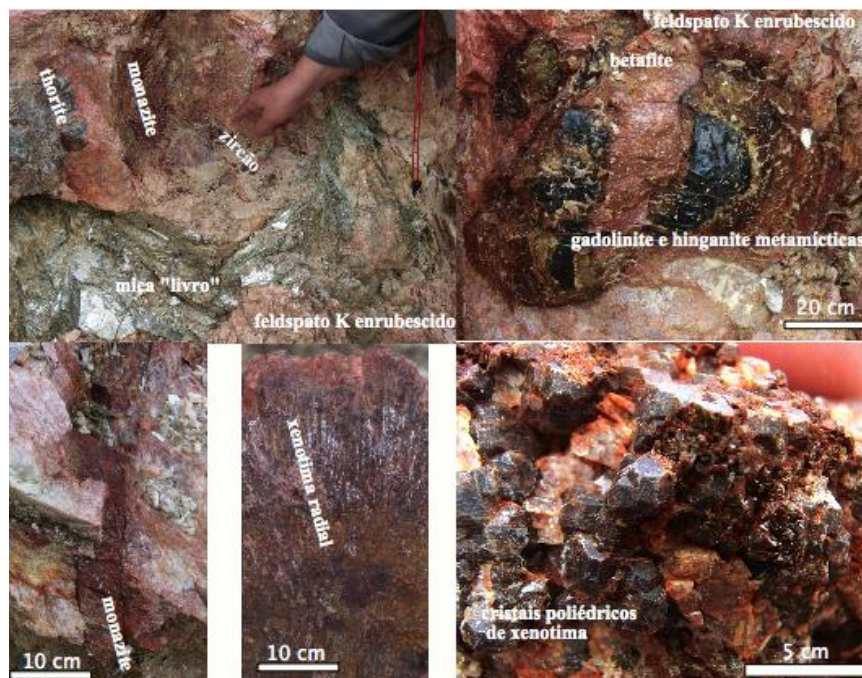
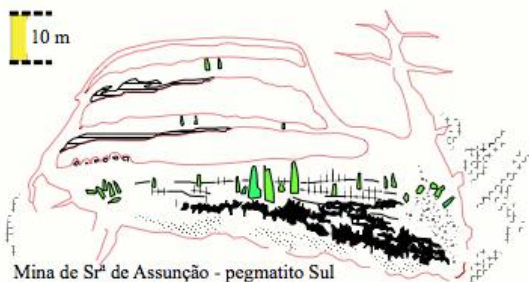


Figura 18 Paragéneses NYF do Oiteiro, Bahia, Brasil – Imagens macroscópicas da diversidade de minerais metamórficos.



Mina de Sr²⁺ de Assunção - pegmatito Sul
 Corte N10°E exposto a E
 Encaixante: Granito porfiróide essencialmente biotítico

- gigaberilos
- cavidades miarolíticas em núcleo de quartzo
- unidade moscovítica
- brecha de colapso e hidrotermal
- "line-rock" mural
- fluidalidades marcadas por fenocristais
- "roof-pendent" a muro
- contacto gradacional

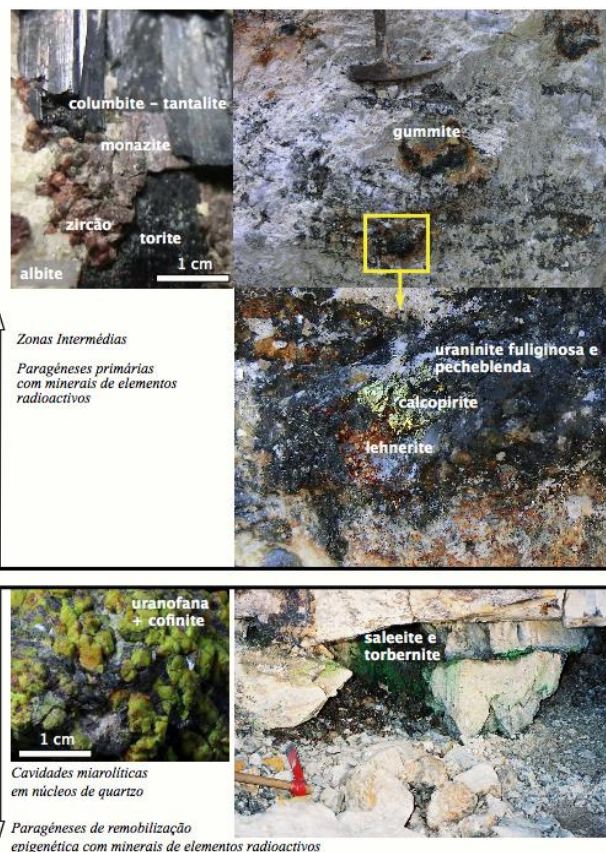


Figura 19 Corta Sul do grupo pegmatítico de Senhora de Assunção em Viseu, num pegmatito híbrido NYF/LCT com minerais primários de U em zona intermédia e com minerais secundários de U no núcleo de quartzo e em cavidades miarolíticas.

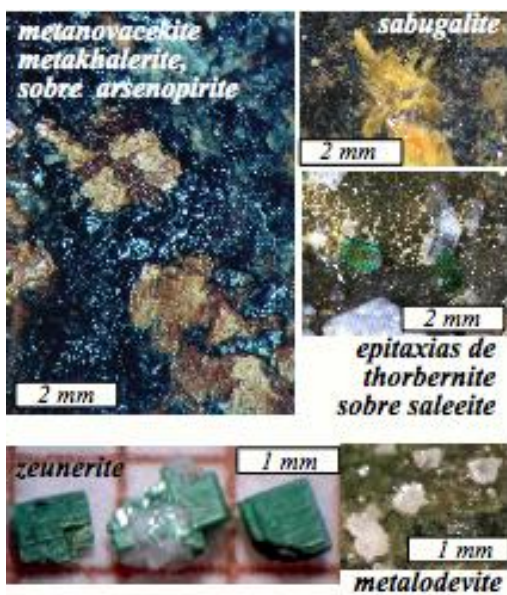


Figura 20 Diversidade de minerais indicadores de radiação anómala num pegmatito de Senhora de Assunção em Viseu – microfotografias de sais supergénicos.

Numa primeira aproximação, contudo, a mineralogia dos pegmatitos também é indicadora da dose e risco porque se constata que grandes proporções modais de ortoclase e minerais acessórios radiogénicos se correlacionam com altos níveis de concentração da actividade radiogénica.

Tabela 10 Radioactividade natural medida por espectrometria de raios gama com HPGe ligado a um detector multicanal.

<i>pegmatito híbrido com sais supergénicos de U e Th</i>	<i>4 amostras (rocha total)</i>	<i>pegmatito NYF com minerais metamícticos e feldspatos rubros</i>	<i>4 amostras (rocha total)</i>
<i>238U (Bq kg⁻¹) (média)</i>	<i>232Th (Bq kg⁻¹) (média)</i>	<i>238U (Bq kg⁻¹) (média)</i>	<i>232Th (Bq kg⁻¹) (média)</i>
189±3	250±3	350±20	2825±50

6.1 Indicadores e marcadores metamícticos de radiação anómala

No caso dos pegmatitos de Oiteiro, Castro Alves, Bahia, com assinatura NYF, assume importância especial o marcador gadolinite em particular a fase metamíctica.

Relativamente a esta ocorrência natural, caracterizada por radioactividade anómala, uma fracção pura à lupa de uma amostra do mineral metamíctico - com fractura concoidal, brilho vítreo, cor “pitch black” e pátina amarela - foi sujeita a difractometria de RX. Obtiveram-se dois difractogramas: um em condições naturais; outro após aquecimento à chama – condições de ensaio pirognóstico para a indução de termoluminescência, sem fusão.

As configurações desses difractogramas estão ilustradas na fig. 21 onde o difractograma representado a azul claro indicia a predominância na amostra de domínios estruturais amorfos. Recorrendo à informação mineralógica descritiva confirma-se a identificação de uma fase metamíctica. Um conjunto de 5 de picos mal definidos acima de um “back-ground” muito elevado sugeriu que o material natural expresso na amostra seria a *gadolinite metamíctica*. Esta hipótese veio a ser confirmada por difractometria após ensaio pirognóstico até ao estado termoluminescente.

Na mesma fig. 21, o difractograma representado a azul-esverdeado escuro foi obtido para uma fracção de amostra sujeita a tratamento térmico e após arrefecimento lento até à temperatura atmosférica:

- no aquecimento foi atingido o estado de termoluminescência rubra, que é típico de minerais pirognómicos, e que indicia “annealling” favorável ao incremento da difusão de constituintes em *subsolidus ou subsolvus*;
- a difracção foi operada mais de 24 H após o ensaio de aquecimento ou seja, admitindo “recovery”, com tempo julgado suficiente para que tivesse ocorrido reordenamento estrutural em pelo menos alguns domínios.

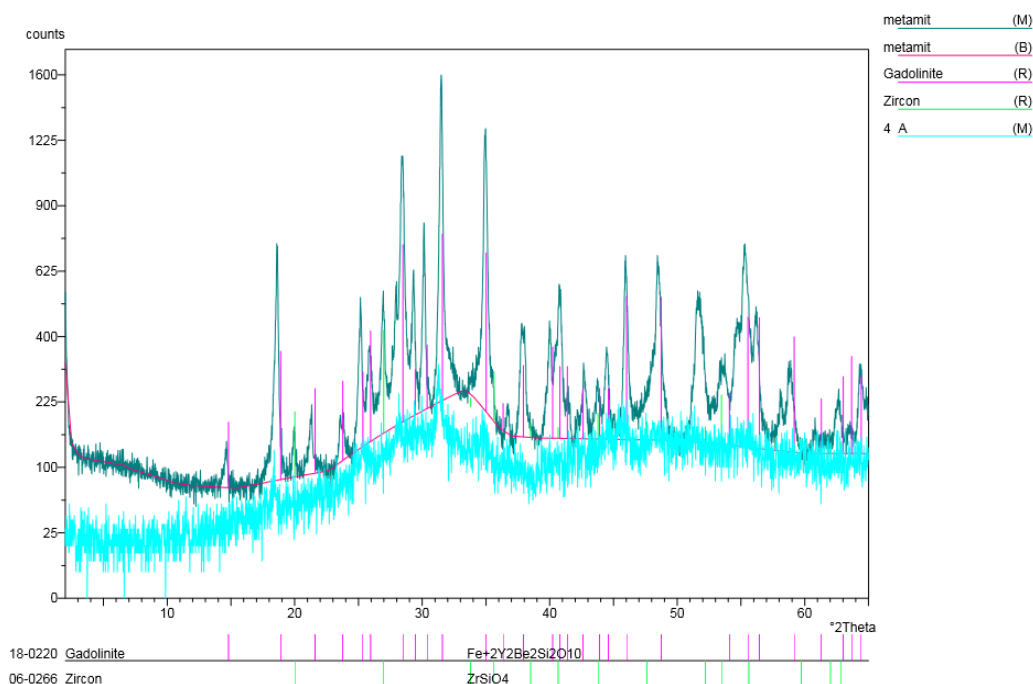


Figura 21 Difractometria de RX da gadolinite metamítica e aquecida do pegmatito do Oiteiro, município de Castro Alves, Bahia, Brasil.

Após este ensaio e no caso do difractograma representado a azul-esverdeado escuro a pesquisa automática do melhor ajuste e coincidência de picos (“best fit”) revelou a configuração JCPDS padrão, 18-0220, que corresponde à identificação de gadolinite – $\text{Fe Y}_2 \text{Be}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10} - \text{P } 2_1/a$, monoclinica, nesosilicato e berilosilicato, $\text{Y}_2\text{O}_3 \pm 48.27\%$. Nesta amostra a gadolinite estaria intercrescida com zircão (conteúdo vestigial e também metamítico).

6. 2 Indicadores e marcadores feldspáticos de radiação anômala

No caso do dispositivo bulbiforme que se observa na pedreira de granito de Casas de Monforte, Chaves, Trás-os-Montes, Portugal, tem uma especial importância o marcador feldspato em particular a sua fase potássica.

Nos feldspatos mais ricos em Al podem surgir estruturas desordenadas características da estabilidade da sanidina em domínios que, composicionalmente, poderiam corresponder a microclina (Leal Gomes, 1994). Os feldspatos ricos em Fe parece serem os únicos que podem atingir o estado de máximo ordenamento e ao mesmo tempo a triclinicidade máxima, que tem expressão no parâmetro Δ de Goldshmidt e Laves (1954) (Leal Gomes et al., 1987, Leal Gomes, 1994 e Ferreira e Leal Gomes, 2014) - $\Delta = 12.5 (d_{131} - d_{1\bar{3}1})$.

Segundo Taroev et al. (2008) os feldspatos potássico-aluminosos puros, mesmo no caso de serem submetidos a longos períodos de “annealing”, mantêm um alto grau de desordem, similar à que se observa numa sanidina padrão o que é coerente com uma baixa cinética do ordenamento no caso de composições exclusivamente silico-aluminosas. Pelo contrário, a incorporação de Fe^{3+} favorece o incremento do ordenamento.

Pode dizer-se que em geral nas estruturas dos feldspatos potássicos os graus de ordenamento aumentam com o aumento dos conteúdos de Fe, verdadeiramente reticulares e estruturais.

Também a triclinicidade Δ aumenta com o aumento do conteúdo de Fe e com o aumento da substituição de Al^{3+} por Fe^{3+} . Nesta circunstância, o ordenamento, que acontece já no estado sólido, é governado pela taxa de decréscimo de temperatura subsequente ao crescimento cristalino (fig. 22).

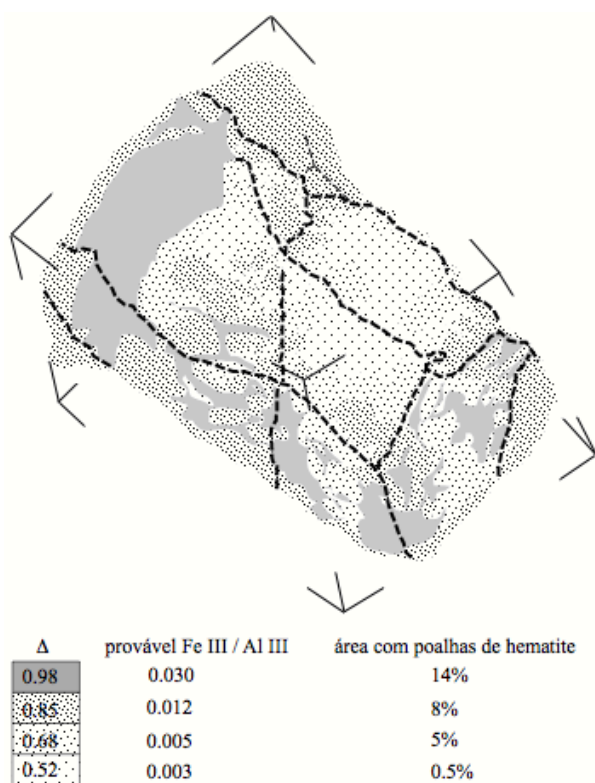


Figura 22 Reconstituição 3D em Helicon Focus de um cristal de feldspato potássico afectado por enrubescimento. Ocorrência de fenocristal em granito da Pedreira de Casas de Monforte, Chaves, Trás-os-Montes. Dimensão menor 1.5 cm. Nota: A relação Fe/Al é considerada como provável pois todo o Fe foi determinado como FeIII.

Portanto, num estágio inicial de crescimento dos fenocristais dos granitos os graus de ordem e a triclinicidade são controlados pelo efeito dos raios atômicos dos elementos em acreção e pela concentração protónica nas estruturas cristalinas em formação.

Num estado *subsolidus* posterior, a solução/reprecipitação torna-se mais influente sobre o estado de ordem sobretudo quando os conteúdos de Fe aumentam. Assim também aumenta o desvio dos cristais monoclinicos metastáveis em relação aos campos de estabilidade de uma sanidina alumino - férrica, à medida que decresce a temperatura (Taroev et al., 2008).

David et al. (1995) debruçam-se sobre a geometria e distribuição de microporos em feldspatos alcalinos sujeitos a alteração em *subsolidus*. Estes podem acolher a precipitação de constituintes sobressaturados nas soluções responsáveis pela alteração. É assim que se explicam as poalhas hematíticas referidas por Leal Gomes (1994) as quais tendem a concentrar-se de forma aureolar no bordo das secções dos feldspatos e acompanham a microclinização e alteração potássica de albites, tanto pertíticas como poecilíticas. De acordo com Leal Gomes (1994) o fenómeno de enrubescimento é essencialmente determinado pela

concentração de poalhas hematíticas alojadas em microporos e menos pela substituição de Al^{3+} por Fe^{3+} , embora ambas possam ser concomitantes. Em condições de “subsolidus” o “annealing” e a primeira desordem inicial que facilita a substituição Fe^{3+} (Al^{3+})⁻¹ consideram-se associadas à radiação e danos estruturais causados pela presença de minerais de elementos radioactivos que estão próximos.

Quando o mineral radioactivo prevaemente é a uraninite ou o seu produto supergénico pecheblenda, algum chumbo pode ser sucedâneo do decaimento do urânio vindo a ser colhido como galena nos microporos – a amazonitização que antecede o enrubescimento ocorre nestas circunstâncias e por isso a cor amazonítica é por vezes atribuída a “color centers” microclínicos, gerados por influência do Pb de decaimento em substituição de K (Ferreira e Leal Gomes, 2014).

Em síntese, a cor rubra é desencadeada pela substituição de Al^{3+} por Fe^{3+} facilitada pela irradiação e pela impregnanção de poalhas hematíticas em microporos. Estes, por sua vez, podem ser originados por lixiviação de poeciloblastos e vénulas de plagioclase. De forma conjugada, alguma dessilicificação, lixiviação de Na e aumento de captura de K resultam em microclinização. O “recovery” que a acompanha pode levar a triclinização aos valores mais altos do parâmetro Δ .

Assim o fenómeno do enrubescimento dos feldspatos quando acompanhado de um aumento claro da triclinicidade da fase potássica é um bom indício de domínios litológicos com radiação anómala e pode mesmo materializar ambientes tão extremos como aqueles onde proliferam os minérios primários de U.

Ao nível dos feldspatos, combinando os resultados de Leal Gomes (1994) com as conclusões de Ferreira e Leal Gomes (2014), consideram-se como indicadores de radiação anómala os seguintes aspectos cristaloquímicos e microtexturais quando observados nos litótipos ígneos granulares, particularmente granitos de tipo I a alcalinos (implantados em condições pós-orogénicas, anorogénicas ou de *rifting* incipiente intracontinental):

- 1- No referencial de Munsell (por comparação visual com as “rock color chips”) aumento da saturação da cor rubra dos feldspatos – motivada por incremento do operador de troca catiónica trivalente Fe Al^{-1} em todos os feldspatos (ortose e albite) e pela hematitização em poalhas nas microclinas mais tardias e mais triclinicas; a figura 23 ilustra estados diferenciados da distribuição de fluidos em espaços intergranulares mostrando o efeito do ângulo de humidificação das partículas clásticas; aos maiores ângulos ao centro os fluidos ocorrem em vesículas isoladas; aos menores ângulos as vesículas coalescem e formam-se conexões reticulares.

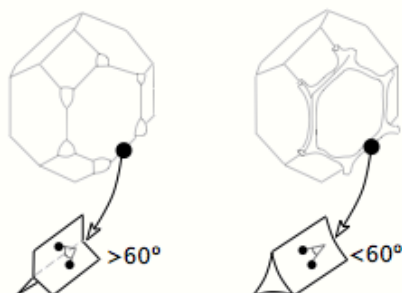


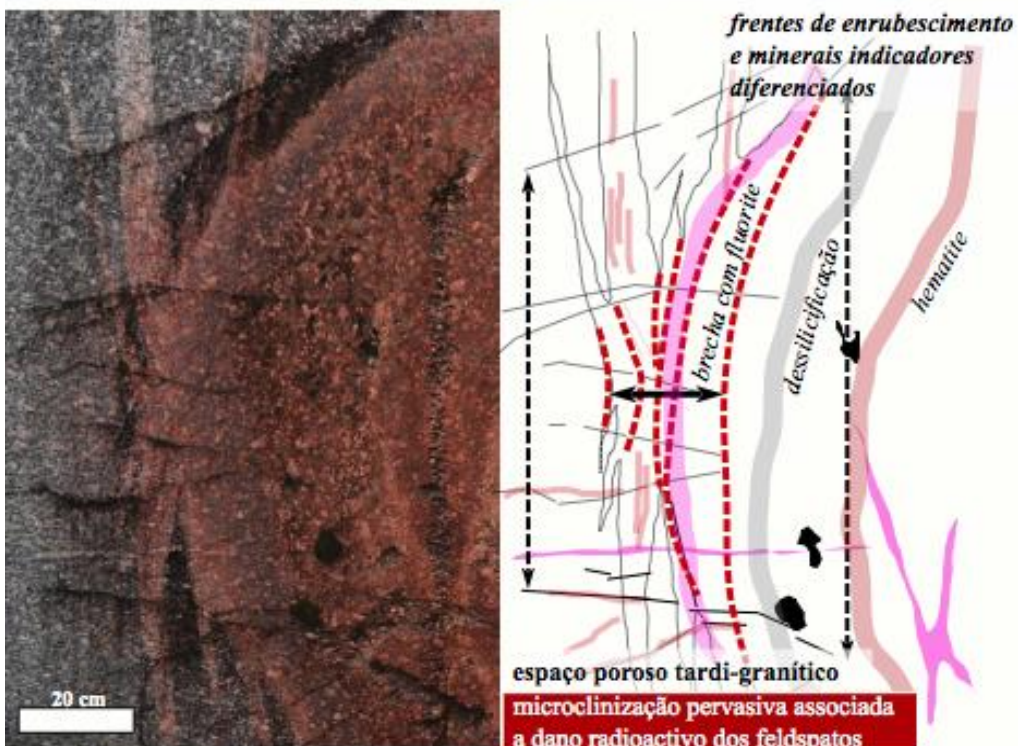
Figura 23 Expansão dos volumes de impregnação de fluidos com previsível efeito sobre a alteração dos megacristais de feldspato potássico. Nota: a diminuição dos ângulos ao centro em junções triplas favorece a amplificação de volumes intersticiais e a persistência de fluidos metassomatizantes.

- 2- Aumento do parâmetro triclinicidade até valores próximos de 1 em microclina de cor rubra mais saturada (valores de Munsell situados entre 5R7/8 e 10R7/8).
- 3- Dessilicificação do litótipo portador de fenocristais de microclina rubra e ocupação do espaço poroso por epídoto (da variedade pistacite, constituindo o litótipo unakite) e/ou clorite e/ou calcite e/ou fluorite e/ou, minerais secundários de U tais como a cofinite; na magnitude máxima do processo pode verificar-se a episenitização e/ou fenitização; estes dois últimos estádios de desenvolvimento da dessilicificação e microclinização, são frequentes nas proximidades de complexos alcalinos e alcalino-carbonatíticos mas são raros ou estão ausentes em contexto granítico típico.

Na fig. 24 ilustra-se a situação limite observada na pedreira de Casas de Monforte onde o fenómeno de enrubescimento dos megacristais de feldspato potássico atinge magnitude extrema em relação com o aumento do conteúdo modal de uraninite e thorite numa bolsa esferoidal de protoconcentração de um fluido intersticial (ver fig. 23 atrás). Numa interpretação cinemática hipotética as rupturas que irradiam do volume central, através das zonas de enrubescimento diferenciado, podem ter sido geradas por pressão hidráulica (fracturação hidráulica). O zonamento mineralógico concêntrico pode estar relacionado com a fraccionação e disponibilidade de constituintes voláteis e Fe resultando daí o dispositivo bulbiforme cuja estrutura é atribuída a uma fraccionação centrífuga de metais e fluidos em resposta à variação composicional do conjunto de espécies químicas complexantes e ligandos (figs. 25 e 26).

Em programas de prospecção radiométrica ao solo constata-se, geralmente, que aos fenómenos de enrubescimento dos feldspatos dos granitos se associam incrementos de valores de cintilometria.

Igualmente, o dispositivo bulbiforme ilustrado nas figs. 24 e 25 representaria um caso de múltipla expressão de indicadores de radiação anómala tanto no que respeita ao arranjo interno e diversidade paragenética como no que respeita ao estado estrutural das fases marcadoras.



- ↙ uraninite e pecheblenda
- ↔ dilatação lateral a partir do fulcro local de espaço poroso com rupturas hidráulicas tangenciais
- ↔ volume de acomodação da pressão hidráulica por efeito de rupturas cónicas
- ↗ rupturas cónicas com enrubescimento centrífugo associado
- ↖ rupturas de deformação regional com enrubescimento tardio associado

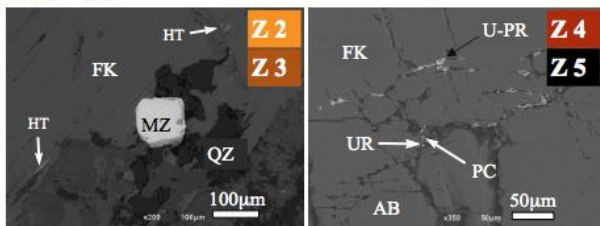
Figura 24 Análise cinemática da dilatação e ruptura hidráulica associada à mineralização em U e metassomatismo ferralítico. Ocorrência da Pedreira de Casas de Monforte, Chaves, Trás-os-Montes.
 Nota: A zonalidade macroscópica da figura 26, adiante, é aparente nesta figura.



Figura 25
Localização estruturada de alguns minerais indicadores de anomalia radiométrica. Ocorrência da Pedreira de Casas de Monforte, Chaves, Trás-os-Montes. Nota: os algarismos 1 a 4 indicam os locais onde se colheram as amostras cuja triclinicidade Δ foi determinada.



MACRO



FK - feldspato potássico
AB - albite
QZ - quartzo
UR - uraninite
MZ - monazite
XT - xenotima
UR - uraninite
PC - pecheblenda ± coffinite+gumite
UP - urano-pirocloro
TN - torianite
HT - hematite

Figura 26 Mineralogia da matriz envolvente dos megacrístais de feldspato, nas zonas de enrubescimento diferenciado relacionadas com variações da saturação de cor rubra e com o risco e magnitude de exposição à radioactividade natural. Ocorrência da Pedreira de Casas de Monforte, Chaves, Trás-os-Montes.

Hipoteticamente, este dispositivo representa um caso de metassomatismo antes da completa cristalização da matriz granítica e, provavelmente, antes da concomitante fracturação hidráulica focada num “spot” de acumulação de fluidos residuais. Estes podem ter sido mobilizados a partir de um “stock” granítico mais recente, oculto e colocado a maior profundidade e mais especializado em U. Os fluidos filiados seriam empobrecidos em Na relativamente ao K e em Si e Al relativamente ao Fe. No caso em apreço o hospedeiro do dispositivo é um granito porfiróide tarditectónico relativamente à 3ª fase Varisca de deformação (D3).

Também hipoteticamente, a origem dos fluidos responsáveis pelo aporte de U e Fe, impregnação do espaço poroso tardio e lixiviação selectiva, seria um granito oculto, de implantação e consolidação algo posterior (grupo dos granitos pós-tectónico relativamente a D3).

7. Observações em ambientes salinos extremos – Angola.

Estas observações dizem respeito à província do Cuanza Sul - ocorrências de Salinas perto da Gabela e Pedra de Água junto de Catanda - e também ao Deserto do Namibe, ocorrência de Mulola eh Mongwa, Giraúl (fig. 27).

De acordo com Philip e Mosha (2012) os equilíbrios geoquímicos gerais dos lagos, charcos e rios secos com altos conteúdos salinos são governados por razões de concentração iónica tais como:



Em ambientes desérticos como os do Namibe a composição dos electrólitos naturais depende muito mais da intensidade de lixiviação e aporte endorreico de iões aos charcos que se formam em rios secos (“mulolas”) especialmente quando a precipitação sazonal é escassa e não suficiente para assegurar o curso contínuo nos leitos de recepção de escorrências. Neste caso não só o carácter sazonal de adição de electrólito como a localização das escorrências influenciam os regimes de salinização e as concentrações de salmouras preservadas abaixo de horizontes salinos podem atingir valores de 25 000 ppm de total de sólidos dissolvidos (TDS) como se observou por exemplo em Outubro de 2016 (antes da estação húmida) numa emergência da Mulola eh Mongwa na região do Giraúl no deserto do Namibe.

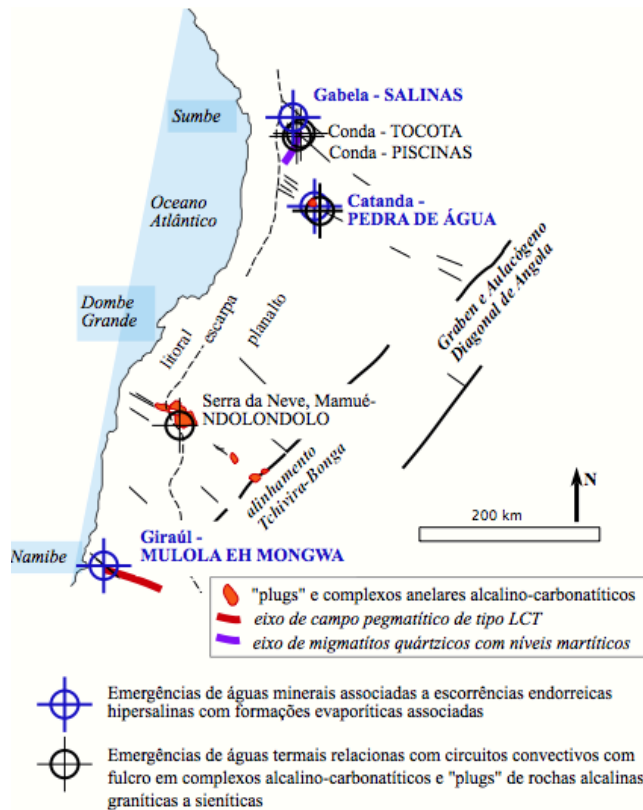


Figura 27 Localização de charcos salinos e emergências de águas hipersalinas, eventualmente, termais a que dizem respeito estas observações na porção ocidental e sul de Angola.

A manifestação da solubilidade e saturação de sais haletos, carbonatos e sulfatos a partir de multi-electrólitos naturais segue um modelo espacial de precipitação que se expressa, por exemplo, na geometria em alvo conhecida como “bull’s eye pattern”. A cristalização inicia-se com minerais menos solúveis na periferia progredindo para o interior (Eugster, 1970).

Os dois tipos principais de associações evaporíticas observadas no Namibe E no Cuanza Sul encontram-se caracterizados de forma simplificada na tabela 11, através das relações de abundância iónica deduzidas dos indicadores mineralógicos presentes em cada caso. Na tabela 12 listam-se os sais típicos dos charcos salinos da Mulola eh Mongwa no Namibe, das drenagens da localidade de Salinas, perto da Gabela e do paredão da Pedra de Água, perto da Catanda, ambas no Cuanza Sul.

Tabela 11 Tendências de concentração iónica em soluções salinas sugeridas pelos cortejos de minerais indicadores de risco e condições extremas.

drenagem		catiões	aniões
Endorreica em ambientes áridos, rios secos e charcos salgados (“mulolas” e “cacimbas”) - Namibe, Angola	Zona periférica da convergência endorreica	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ \gg Li^+ > Fe^{2+}$	$SO_4^{2-} > (CO_3^{2-} + HCO_3^-) > Cl^-$
	Zona nuclear da escorrência endorreica, na proximidade de nascentes	$Ca^{2+} > Na^+ > Al^{3+} / Li^+ / Mg^{2+}$	$SO_4^{2-} > (CO_3^{2-} + HCO_3^-) > PO_4^{3-} > Cl^-$
Em áreas com nascentes hipersalinas (Cuanza Sul, Angola)	Nascentes e escorrências proximais	$K^+ > Na^+ > Mg^{2+} / Li^+$	$(CO_3^{2-} + HCO_3^-) > B^- > F^- > Cl^- > Br^-$
	Escorrências distais	$Na^+ > K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} / Li^+$	$(CO_3^{2-} + HCO_3^-) > F^- > Cl^-$

Nas tabelas 11 e 12 nota-se uma certa persistência de indicadores mineralógicos de concentração anômala de Li.

Excluindo o caso da presença pouco usual de zabuyelite, que se observa na Mulola eh Mongwa (fig. 28), o sequestro restante de Li, deduzido da análise química de rocha total, deve situar-se em massas de minerais de argila das proximidades de nascentes.

São três os possíveis modos de ocorrência de Li em argilas caulínicas: substituição na estrutura, presença em minerais de Li primordiais, possivelmente, com a mesma proveniência da caulinite, presença em outros minerais autigênicos, não facilmente reconhecíveis, que se formam em condições similares àquelas em que se formam as caulinites.

Algumas esmectites justificariam a determinação do acolhimento de Li pela sua capacidade de troca catiônica. No caso da hectorite, entendida como uma esmectite, verifica-se a substituição Li/Mg nos *loci* octaédricos. Esta característica é coerente com a existência de uma mobilidade significativa do Li a baixas temperaturas (mesmo em condições meteóricas), facilitada pelo movimento catiônico para dentro ou para fora das camadas octaédricas sobretudo quando a carga da camada é reduzida.

O conteúdo de Li é ainda acrescido pelo aprisionamento do Li em espaços inter-camadas colapsadas.

As fontes de Li primário mais prováveis para as ocorrências do Namibe (fig. 29) devem ser os pegmatitos da região do rio Giraúl. Dois tipos de pegmatitos de elementos raros (família LCT) afloram nas proximidades das “mulolas” e apresentam enriquecimento em minerais com Li:

- Pegmatitos com trifilite-litiofilite;
- Pegmatitos com espodumena, lepidolite e turmalina elbaítica.



Figura 28 Aspectos da zonalidade aureolar da nascente de Mulola eh Mongwa e crustificações associadas – imagem da nascente principal e afloramento envolvente com minerais indicadores da gênese e “stress” salino.

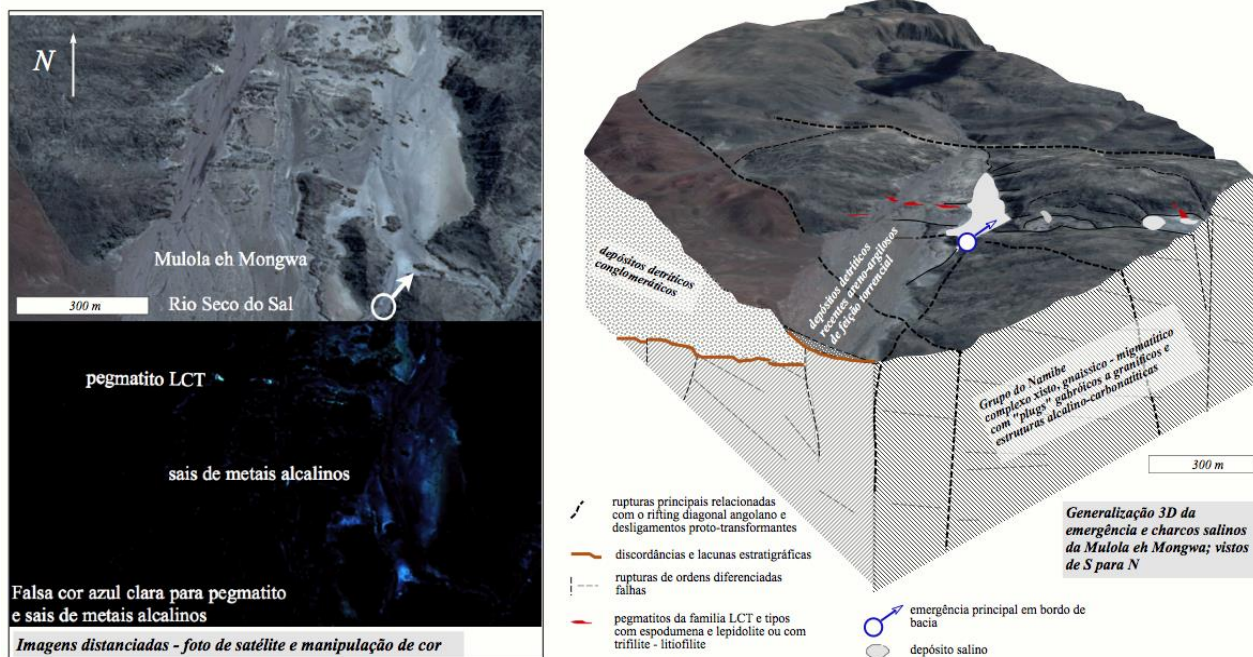


Figura 29 Morfologia e estrutura da Mulola eh Mongwa – relação cartográfica entre afloramentos de pegmatitos, depósitos de escorrência endorreica de vertente e emergência hipersalina principal.

Sobretudo os do primeiro tipo apresentam conteúdos muito altos de trilitite-litiofilite, que em afloramento se encontra alterada, por vezes completamente convertida em fosfatos secundários empobrecidos em Li. Verifica-se, portanto, uma lixiviação de Li e sua remobilização pela drenagem torrencial (fig. 30). Ainda no caso da Mulola eh Mongwa a precipitação de zabuyelite na periferia da mulola, muito próxima de leques de dejectão torrencial periféricos sugere que a fonte de Li poderá ser a trilitite-litiofilite, cuja alterabilidade supergénica é mais importante.

As chuvas interagem do ponto de vista químico com terrenos que em muitos destes ambientes são dominados por materiais vulcânicos natrocarbonatitios, e por isso transportam sais dissolvidos para os charcos. Adicionalmente, podem existir nascentes termais na periferia destes lagos que acrescentam significativas cargas salinas para as drenagens endorreicas.

As massas salinas aumentam em resposta a concentrações evaporíticas recorrentes produzidas em ciclos sazonais repetidos (fig. 31).

Alguns sais representativos das acumulações evaporíticas encontram-se ilustrados na fig. 32.

Nas lagoas e bacias ricas em Na os carbonatos ($\text{CO}_2^{3-} + \text{HCO}_3^-$) predominam nos electrólitos hipersalinos. Os parâmetros que regem o equilíbrio químico das salmouras são o pH, [carbonato], [fluoreto], [fosfato] e [silicato] modificados pelas condições de alta força iónica das soluções que são mais típicas. Este equilíbrio tem um papel determinante na solubilidade, precipitação e biodisponibilidade sob diversas formas que são críticas para as cadeias tróficas nos ecossistemas baciais.

Quer nestes ambientes quer em climatologias mais temperadas, em que a salinidade é mais determinada pelas emergências hidrotermais hipersalinas, as soluções escorrentes são em geral mais ricas em Na^+ do que em K^+ apesar de uma abundância crustal muito similar

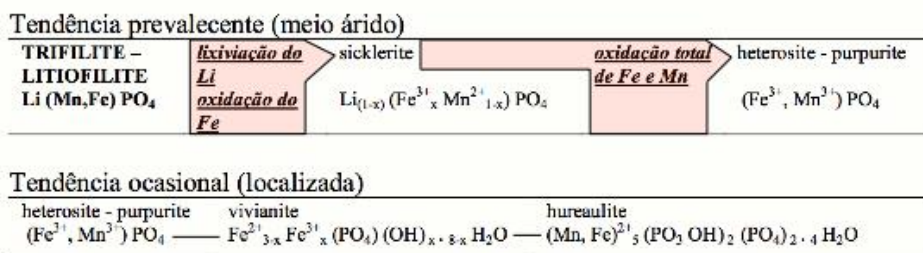
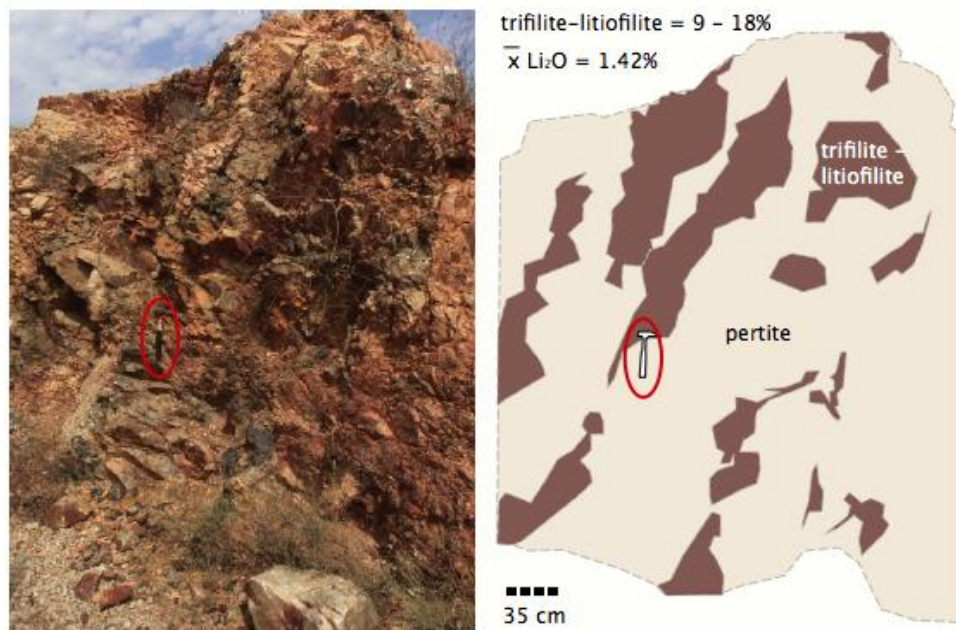


Figura 30 Ilustração da provável origem primária do Li de escorrência a partir de pegmatitos do campo pegmatítico do Giraúl. Estas ocorrências situam-se na área ilustrada na figura 29 e envolvente da Mulola eh Mongwa.

dos dois catiões ($\text{Na} \pm 2.9$ e $\text{K} \pm 2.6\%$). De facto o K liga-se com mais eficiência e é mais fortemente retido nas rochas silicatadas resistindo de forma selectiva aos processos de lixiviação superficial responsáveis pela concentração em meio aquoso. Por isso as concentrações altas de K^+ são mais próprias de bacias muito influenciadas por nascentes

hidrotermais (típicas do Cuanza Sul) (figs. 33 e 34) do que de bacias em que a salinidade é atribuída a escorrências a partir de minerais alterados (caso do Namibe).

Tabela 12 Sais solúveis de Angola: (“check-list”). Identificação mediante difractometria de RX (“best fit”).
X – ocorrência confirmada.

<i>Minerais – “check-list”</i>	<i>Composição</i>	<i>Salinas</i>	<i>Mulola eh Mongwa</i>	<i>Pedra de Água</i>
Chalconatronite	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$	X		
Thermonatrite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	X		
Natron	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	X		
Trona	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
Monohidrocalcite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	X	X	X
Ikaite	$\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		X	X
Pirsonite	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		X	X
Gailussite	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	X	X	
Bailissite	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	X		
Ulexite	$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	X		
Aragonite	CaCO_3 anómala em Sr	X		
Bloedite	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	X		
Burkeite	$\text{Na}_6(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)$	X		
Pirsonite	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	X		
Calcite	CaCO_3 anómala em Mg			X
Estroncianite	SrCO_3	X		
Nacolite	NaHCO_3	X		X
Trona	$\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	X		
Tenardite	Na_2SO_4	X	X	
Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$	X	X	
Schairerite	$\text{Na}_{21}(\text{SO}_4)_7\text{F}_6\text{Cl}$	X		
Kogarkoite	$\text{Na}_3(\text{SO}_4)\text{F}$	X		
Hanksite	$\text{Na}_{22}\text{K}(\text{SO}_4)_9(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$	X	X	
Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		X	
Anidrite	CaSO_4		X	
Halite	NaCl		X	
Vonsenite	$\text{Fe}^{++}_2\text{Fe}^{+++}\text{BO}_5$	X		X
Zabuyelite	Li_2CO_3		X	
Bórax	$\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	X		X

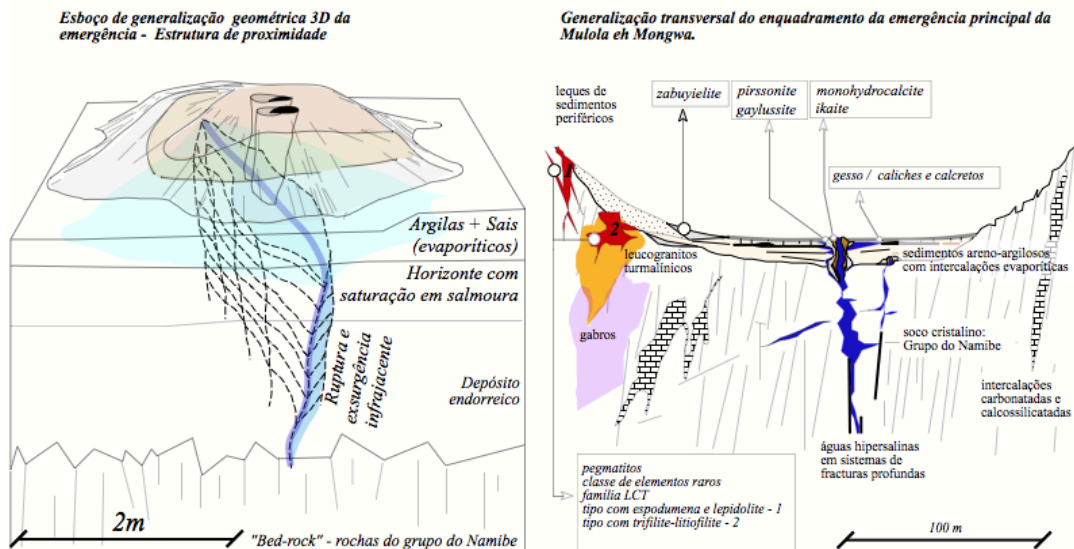


Figura 31 Distribuição de minerais indicadores de salinidade extrema e stress salino - estrutura da fracção junto de uma emergência.

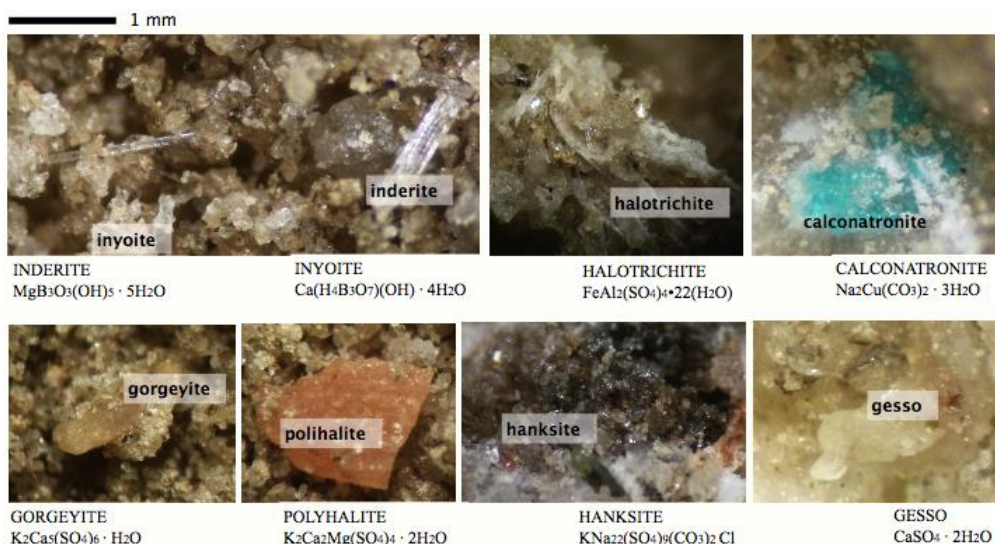


Figura 32 Imagens obtidas em lupa binocular para sais de massas evaporíticas do Cuanza Sul e do Namibe.

O progresso e os efeitos da meteorização das rochas situadas a montante dos charcos salgados dependem muito do “stress” termomecânico desintegrativo imposto pela vigência de grandes amplitudes térmicas em ritmos variados. A afectação dos pegmatitos LCT e híbridos por estes fenómenos pode ser a razão de partida para a disponibilidade do Li expresso na Mulola e Mongwa.

Uma natureza alcalino-carbonatítica dos “plugs” e complexos anelares decorre da estruturação em “rifting” incipiente que caracteriza a mega estrutura NE-SW diagonal angolana. Nas ocorrências salinas intracontinentais de Angola reflecte-se na composição dos electrólitos que emergem em nascentes termais e contribuem para alimentar os sistemas endorreicos. Nos casos do Cuanza Sul estes contributos são bastante mais significativos que aqueles que se observam nos exemplos das zonas desérticas do SW de Angola.

De acordo com Wrence et al. (1970), a estabilidade de minerais salinos sódicos em função da pressão parcial de CO_2 , corresponde ao cortejo mineralógico predominante enunciado por Eugster (1970), o qual, por sua vez, é muito semelhante àquele que se identificou por difractometria de Rx, tanto nas salinas interiores do Cuanza Sul como nos charcos e rios secos do Namibe (tabela 12, atrás). A herança mineralógica natrocarbonatítica nas Salinas da Gabela tem uma assinatura geoquímica muito impressiva transferida para a drenagem superficial pelas emergências hipersalinas, por vezes mesmo hipertérmicas, que ocorrem na periferia da bacia. A salinização à superfície é governada pela temperatura e oscilações de caudal das escorrências sazonais.

Em geral, as salmouras lacustres de carácter endorreico estão subsaturadas no que respeita aos sais minerais dissolvidos principais e são intermédias entre os tipos hidroquímicos (Na, Cl) e (Na, HCO_3). A evolução da hidroquímica das salmouras e precipitados varia com o progresso da evaporação e também em função do quociente de concentrações, $(\text{HCO}_3^-)/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$. O influxo privilegiado de HCO_3^- favorece o incremento das concentrações combinadas de $(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-})$. No caso das observações relativas a Angola parece existir um modelo deposicional salino geral em que as diferenças climatológicas significativas observadas por exemplo entre Salinas e Mulola e Mongwa não se sobrepõem aos aspectos determinados pelas feições hidroquímicas das soluções que convergem nos sistemas salinos, provenientes de nascentes hipersalinas e de escorrências superficiais contaminadas por lixiviação. Os estádios de evolução, verificados no seu conjunto ou parcelarmente, determinam os aspectos distintivos observados: 1º estágio - lamaçais (“mudflats”) secos => 2º estágio - lamaçais salinos e charcos salgados => 3º estágio – charco seco – salina com estrutura aureolar em alvo (“bull’s eye”). Os sais menos solúveis precipitam inicialmente. Os sais mais solúveis precipitam posteriormente: calcite=>gesso=>halite=>sais de potássio e magnésio.

Em particular para o domínio sódico da bacia de Salinas, foi deduzida uma paragénese complexa. Ela é marcada por minerais indicadores tipomórficos que parecem constituir uma sequência de precipitação determinada pela disponibilidade de B e Na, provavelmente proporcionado a partir de nascentes termominerais periféricas cujas águas apresentam altas concentrações de sais.

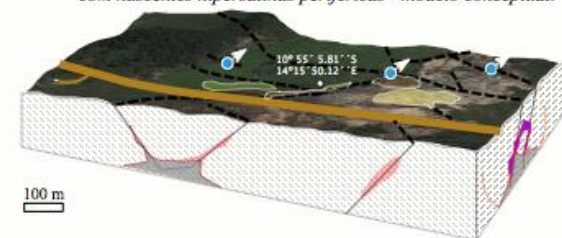


Figura 33 Imagens distanciadas em foto de satélite das escorrências de Salinas – falsas cores realçam o contraste entre a área vegetada situada a W, com proliferação de sais de potássio que são favoráveis à cobertura vegetal e a área mais descoberta e inóspita com prevalência de sais de sódio a E.

Nota: No domínio potássico (K) a bacia é mais profunda e as emergências são mais ricas em potássio. A E a bacia é menos profunda e predominam emergências marcadamente bicarbonatadas sódicas. Escala: a faixa rodoviária tem uma largura de 10m.

Nos precipitados do domínio sódico parece mais consistente uma possível assinatura natrocarbonatítica ancestral atendendo à associação mineralógica que precipita das escorrências e emergências: epsomite - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; bórax - $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ou $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$; nacolite - $NaHCO_3$; trona - $NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$; nátron - $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Tal cortejo de sais reflecte a feição hidroquímica das soluções exurgentes a qual é compatível com a proliferação de complexos alcalino-carbonatíticos ao longo da Faixa NE-SW - diagonal de Angola em que estas ocorrências se situam (fig. 35). A ocorrência de Sr-aragonite é muito característica desta assinatura pois também se observa, na mesma faixa de carbonatitos e numa ocorrência próxima, na Catanda, em cavidades de uma volumosa precipitação de travertinos ao longo de um alinhamento de nascentes termo-minerais. A bancada de travertinos, conhecidos localmente como Paredão da Pedra de Água, do ponto de vista espacial e geométrico enraíza-se numa morfologia em “mare” preenchida por um tufo-brecha carbonatítico (fig. 36).

Morfologia e estrutura das ocorrências de salmouras em charcos endorreicos com nascentes hipersalinas periféricas - modelo conceptual.



- charcos salinos com soluções de feição cloretada sódico-potássica e precipitação predominante de silvite
- charcos salinos com salmouras de feição bicarbonatada sódica e precipitação predominante de carbonato de sódio
- domínios com expressão de fenómenos de episienitização e fenitização
- "plugs" carbonatíticos
- complexo anelar alcalino
- rupturas principais relacionadas com o rifting diagonal angolano
- desligamentos proto-transformantes

Feições hidroquímicas no diagrama Piper, de algumas das principais nascentes:

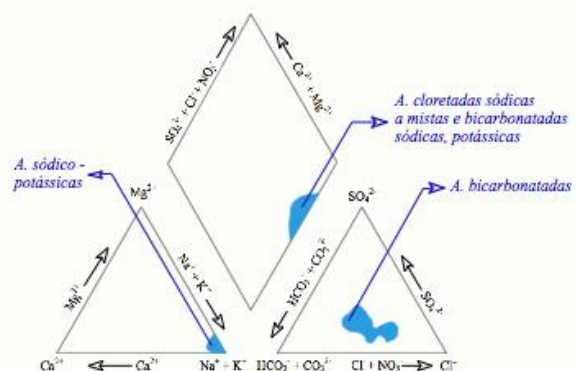


Figura 34 Generalização 3D do posicionamento de emergências sua feição hidroquímica e escorrências observadas em Salinas (Gabela); bloco diagrama visto de SW para NE.

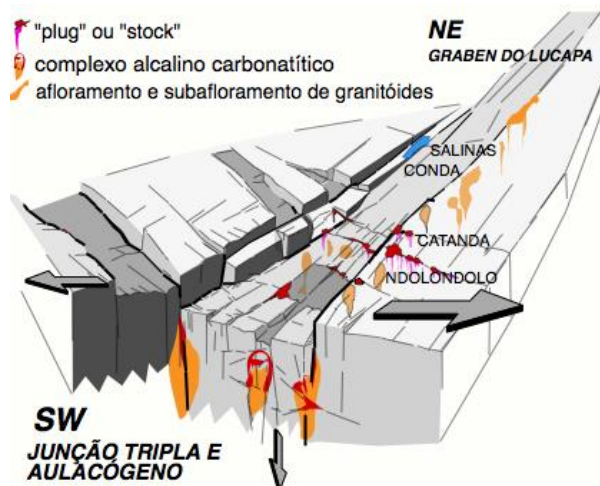
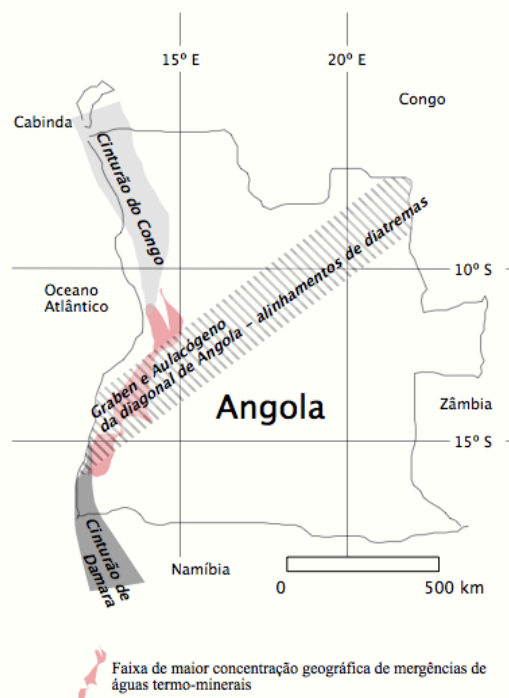
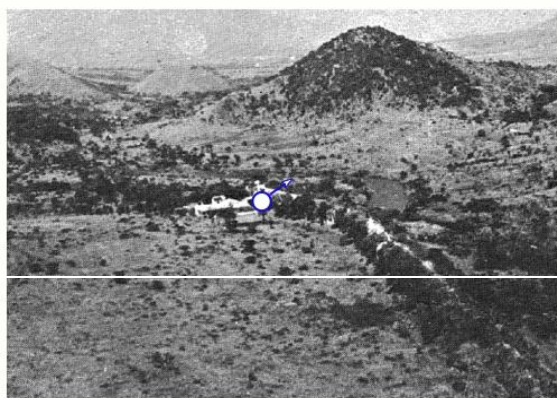


Figura 35 Modelo de adelgaçamento crustal e "rifting" incipiente - ambiente distensivo - Generalização hipotética sobre a disposição tridimensional dos fulcros de anomalias térmicas potencialmente geradores de circuitos convetivos hidrotermais - chaminés, "plugs" e "stocks", correspondentes a aparelhos e complexos alcalino-carbonatíticos e putonitos graníticos dos tipos A e I, subaflorantes, situados na diagonal NE-SW de Angola.



Facsimile de uma foto de Mário Silva publicada no Boletim dos Serviços de Geologia e Minas de Angola, em 1972.

Vista aérea de NW para SE do paredão travertínico de Pedra de Água que atravessa a brecha carbonatítica da Catanda e depósitos epiclásticos relacionados, com indicação da emergência principal das águas minerais comercializadas no passado

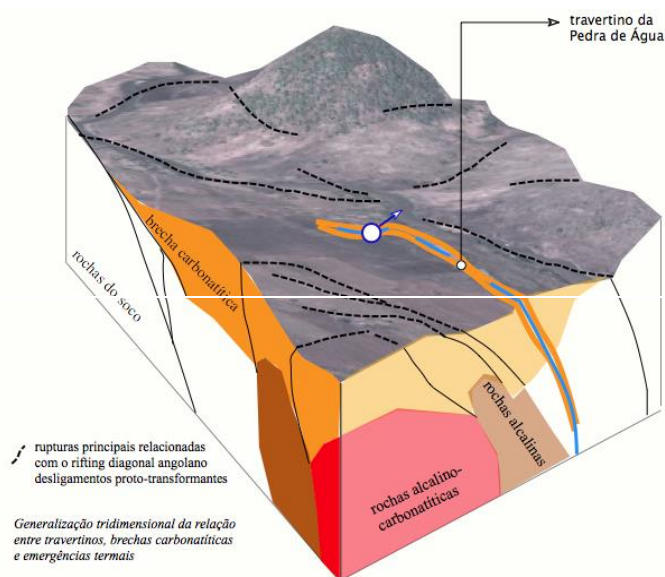


Figura 36 Morfologia e estrutura do paredão travertínico e nascentes mineralizadas da Pedra de Água, Catanda.

No modelo deposicional para regiões mais áridas como são as de Mulola e Mongwa a estratificação evaporítica sequenciada conduz ao aparecimento de depósitos com a forma de alvo com coberturas crustiformes que aparecem quando uma dessecação se torna mais pronunciada.

Estes depósitos evaporíticos são inactivos do ponto de vista hidrogeológico e estão muitas vezes separados das salmouras líquidas subterrâneas. A superfície dos charcos salgados apresenta muitas vezes polígonos de dessecação com estruturas nodulares salinas eflorescentes na periferia e nas fendas de dessecação. A morfologia, estrutura e mineralogia dos polígonos salinos difere de charco para charco e mesmo de forma zonada num mesmo charco.

Com base nas observações de campo um esquema conceptual de génese e evolução pode ser o que consta da fig. 37.

A ocorrência rara de eventos pluviométricos é responsável pela transformação das tendências de dessecação dos polígonos salinos e pela formação inicial de nódulos de sal. Adicionalmente, uma deliquescência suave controla a evolução dos nódulos de sal do que resultam estruturas internas características tais como laminações e variações na porosidade e morfologia dos cristais.

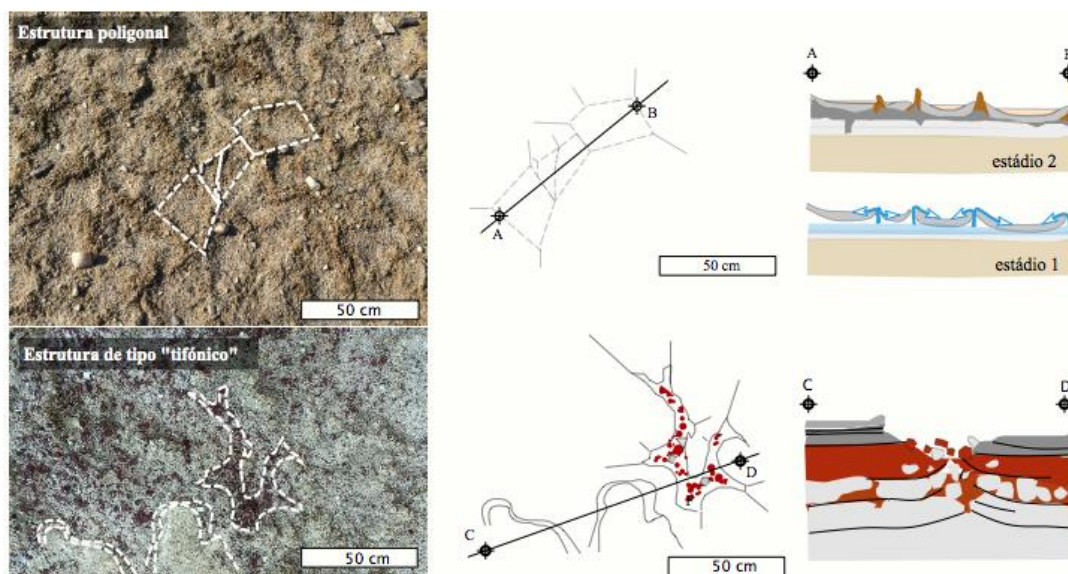


Figura 37 Estruturas salinas poligonais com deliquescência e septarização e de intrusão salina geradoras de nódulos salinos fixos e libertos observadas na Mulola eh Mongwa após um episódio de chuva.

8. Observações em Moçambique - Manica e Tete – terrenos afectados pela mineração artesanal de ouro

Nos rios Maue e Namanzi na província de Tete e no rio Revué na província de Manica, em Moçambique, a actividade mineira de pequena escala é dominada pela extracção generalizada e dispersa do ouro a partir de depósitos aluvionares relacionados com os cursos destes rios e em depósitos residuais associados a lateritização que ocorrem nas proximidades. Esta actividade tem implicado formas diversificadas de contaminação por mercúrio uma vez que o apuramento final do ouro é em geral feito por amalgamação.

Algumas destas formas de contaminação são detectáveis através de indícios mineralógicos.

O mercúrio residual, disperso em resíduos finos de beneficiação artesanal, em solos recentes e em efluentes mineiros, escorrências superfícias e cursos de água sazonais expressa-se em quatro espécies químicas distintas:

- Hg elementar – Hg^0 ,
- mercúrio inorgânico divalente – Hg^{2+} ,
- dimetilmercúrio – $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^+$,
- metilmercúrio – CH_3Hg^+ .

Esta última espécie, que é mais tóxica e susceptível de se acumular facilmente em organismos vivos, não tem expressão mineralógica reconhecível. Pelo contrário, o mercúrio elementar pode ser detectado em “tailings” de escombreira, especialmente na forma de micropartículas de amálgama dispersas, as quais indiciam a presença das outras espécies químicas em matrizes, tanto sólidas como aquosas.

Nos rios referidos, de Tete e Manica, a água dos locais onde é captada para consumo humano revela valores de Hg ($\pm 0.5\text{mg/l}$) que são compatíveis com esta forma de utilização.

Pelo contrário, amostras dos sedimentos das zonas próximas das escombreiras e das próprias escombreiras apresentam valores que se situam entre 10 e 20 mg/l. Isto pode significar que as escombreiras e os seus materiais têm capacidade de retenção no que respeita à dispersão deste metal.

A difractometria de RX sobre amostras dos materiais residuais mais finos mostraram que estes são essencialmente constituídos por argilas tais como a pirofilite e a caulinite. Foram também identificadas espécies amorfas de óxidos de Fe que não revelaram padrões difractométricos discerníveis mas exibiam, macroscopicamente, o carácter compacto e a coloração que são normalmente atribuídos a depósitos geliformes de óxi-hidróxidos de Fe. Em algumas amostras das acumulações de resíduos, sobretudo as que representam materiais que sofreram vários ciclos de solubilização em meio aquoso e reprecipitação em ambiente natural, foram identificadas as espécies minerais schwertmannite, ferrihidrite, hidróxidos de Mn e jarosite secundária.

Verificou-se que episódios de chuva torrencial tendem a minorar os conteúdos dos vários minerais de neoformação. Análises químicas de amostras de “tailings” colhidas após episódios de intensa pluviosidade nas acumulações de resíduos com caulinite abundante, mostram decréscimos de alguns elementos tais como Ni, e Pb mas os conteúdos de Hg mantêm-se relativamente idênticos antes e após a chuva o que sugere uma maior estabilidade de algumas das suas formas de fixação nos materiais caulínicos.

Parte desta variação pode ser atribuída à desorção dos metais pesados a partir dos materiais caulínicos no decurso da aspersão e lixiviação que acompanham a pluviosidade (Nriagu, 1994). O mercúrio é muito mais estável pois em grande parte permanece particulado como Hg^0 e amálgama sendo detectável em observação microscópica estereoscópica nos “cuttings” argílicos antes e depois dos surtos de pluviosidade intensa.

Vários autores atribuem uma grande importância à fixação do mercúrio em adsorção por minerais de argila tais como os que foram identificados por DRX, de forma mais prevalente – caulinite e pirofilite. As observações agora efectuadas sugerem que o mercúrio metálico e a amálgama são também persistentes em partículas que coexistem com os granulados finos dos resíduos e esta forma de sequestro do Hg é eficiente para a retenção deste metal nas escombreiras, especialmente se estas não forem fisicamente instabilizadas de forma recorrente.

9. Conclusões

Entende-se como risco ambiental uma substância, estado ou evento que potencialmente pode ameaçar o ambiente natural ou afectar de forma adversa a saúde humana. São condições extremas as condições face às quais é muito difícil a sobrevivência ou permanência da maioria das formas de vida conhecidas. O Homem geralmente não habita os ambientes extremos.

Entre as condições extremas mais usualmente citadas contam-se as que dizem respeito a altas temperaturas, altas pressões, ambientes químicos hostis, campos de radiação alta, alto vácuo, campos magnéticos e eléctricos altos.

Neste conjunto de observações mostra-se que o carácter indicador e marcador dos minerais é eficaz para diagnosticar condições próprias de ambientes químicos hostis e campos de radiação alta.

As metodologias de análise mineralógica a ter em conta nas aplicações dos minerais como indicadores e marcadores implicam a combinação do enquadramento geológico e estrutural das ocorrências, a análise espacial da distribuição, incluindo, eventualmente, a geometria dos desequilíbrios motivados por intervenções antrópicas. Em seguida são fundamentais a análise paragenética e criação do modelo hipotético de origem e evolução da distribuição, a determinação de parâmetros de terreno para atribuição do carácter extremo, a identificação rigorosa das fases minerais (DRX, cristalografia) e dos seus estados estruturais e mineraloquímica (DRX, MEV) e a definição dos sistemas termodinâmicos e químicos. Cada caso impõe o teste da fiabilidade dos minerais como índices de situação e estado evolutivo.

No espaço territorial da Comunidade dos Países de Língua Portuguesa os sistemas que beneficiam dos minerais na sua funcionalidade como indicadores e marcadores são os que constam da tabela 13.

Tabela 13 Quadro de funcionalidade mineralógica indicadora e marcadora de risco e condições extremas.

<i>Risco e condições extremas</i>	<i>Materiais e Implicações</i>	<i>Tendência de evolução</i>	<i>Mineralogénese marcadora</i>	<i>diagnóstico e indicação</i>
Ambientes químicos hostis	contaminação acídica nas drenagens centrífugas a partir de escavações em rochas com conteúdos sulfídicos altos	instabilidade em meteorização (hidratação + hidrólise + solubilização e precipitação temporária) neoformação supergénica (precipitação temporária a permanente)	evolução paragenética divergente evolução paragenética convergente e crustificação	produção de condições extremas e surtos de contaminação mitigação temporária a permanente de condições extremas
	sais evaporíticos e <i>stress</i> salino	convergente, endorreica e bacial	precipitação e sublimação	diagnóstico de feições hidroquímicas de de estádio sazonal
	dispersão de metais pesados não acídica	lixiviação e remobilização parcial de metais em ligandos	persistência de mercúrio e amálgama	condições extremas não relacionadas com metais nativos

	descarte de resíduos de estações de tratamento	infiltração e ascensão capilar	cimentação subsuperficial e eflorescência superficial	localização de sítios com resíduos poluentes activos em subsuperfície
Campos de radiação alta	risco radiogénico directo	paragéneses primárias expostas	singenética magmática primitiva	níveis de radiação alta em relação com minerais primários
	risco radiogénico directo e geração de soluções contaminantes	paragéneses secundárias	epigenética hidrotermal a supergénica recente	maior risco radiológico em relação com águas de drenagem

Para o impacte ambiental acídico e salinização associada e para a evolução divergente relacionável com o início e desenvolvimento da drenagem ácida a partir de escavações é possível gerar uma lista de verificação (“check list”) com os minerais indicadores que constam do tabela 14.

Tabela 14 Lista de verificação dos indicadores de geração acídica e disponibilidade de metais pesados em drenagens a partir de litologias ricas em sulfuretos.

<i>Produtos de evolução divergente</i>	<i>Classes e grupos</i>
Siderotil, Rozenite, Mallardite, Gunningite, Gesso, Starkeyite, Alunogénio, Meta-alunogénio, Khademite, Rostite, Tamarugite, Halotrichite	sulfatos hidratados
Jarosite, Schwertmannite	oxi-sulfatos
Goethite, Ferri-hidrite, Lepidocrocite	oxi-hidróxidos
Calcite	carbonato
Enxofre	elemento nativo
Caulinite, Esmectite	argilas

Para a evolução convergente que tende a encerrar os ciclos de drenagem ácida de forma metaestável e mais ou menos prolongada deduzem-se associações paragenéticas que, na sua forma mais permanente, ocorrem sob a forma de brechas e couraças ou crustificações. Estas, consoante a predominância salina na matriz dizem-se: *ferralíticas*; *argilíticas*; *silícicas*; *fosfolíticas*; *sulfatolíticas* e *scorodíticas*.

A minero-química dos marcadores e indicadores depende muito das paragéneses primárias que determinam a evolução da drenagem ácida. Do ponto de vista evolutivo este sistema pode ser topologicamente descrito pelo tetraedro da figura 38, sendo as argilas e as couraças os polos atractores mais estáveis.

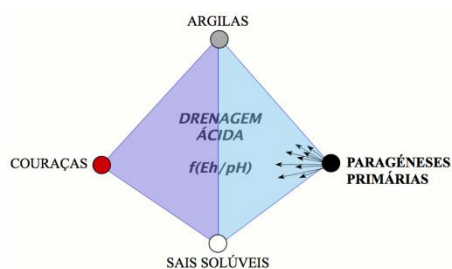


Figura 38 Sistema tetrédrico em que se inscreve o equilíbrio de fases decorrente da drenagem ácida e evolução de águas sulfatadas.

Para outros sistemas os indicadores de risco e condições extremas são os referidos na tabela 15.

Tabela 15 Quadro de síntese para a indicação mineralógica e diagnóstico de estado evolutivo em situações de contaminação, de risco e condições extremas em contextos não necessariamente acídicos.

"hazard"	sistema	deteção	estado de desenvolvimento
radiogénico	minerais primários	minerais metamórficos	efectivo
	minerais primários	feldspatos rubros	efectivo
	minerais secundários	sais supergénicos de U	em atenuação
"stress salino"	evaporitos em bacias endorreicas	evaporitos poligonais	atenuado
	escorrências salinas	Sr-aragonite e sais de B e F	atenuado
	enterramento de resíduos	eflorescências de nitratos	efectivo
dispersão de metais pesados	granalha de chumbo imersa	corôas de anglesite e cerussite	atenuado
	produtos de amalgamação imersos	sobre "pellets" Hg ⁰ e amálgama	atenuado

Agradecimentos

Um agradecimento muito especial é devido à Senhora Professora Ana Margarida Ribeiro Neiva pelo seu gentil e honroso convite para a publicação deste texto, mas acima de tudo, por décadas de generosos e dedicados encorajamentos e ensinamentos, que foram fundamentais para a formação científica deste autor e de várias gerações de geólogos hoje inseridos em contextos profissionais muito variados.

O autor agradece também ao Professor Carlos Alberto Simões Alves a discussão esclarecedora dos assuntos relacionados com o risco radiogénico.

BIBLIOGRAFIA

Alves, R., 2014. *Contribuição para um sistema de gestão integrada de sítios mineiros no NW de Portugal*. Dissertação de Doutoramento, Univ. Minho, 695, (Anexos: 179).

Alves, R., Dias, P., Leal Gomes, C., Valente, T., 2010. *Taludes da A28 (troço Viana do Castelo – Caminha) - contributo para a valorização de objectos e locais de interesse geológico e mineiro*. 12º Congresso Nacional de Geotecnia, Guimarães.

Černý, P. and Ercit, T.S., 1989. *Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationship, paragenetic aspects and their economic implications*, in Lanthanides, Tantalum and Niobium (eds P. Möller, P. Černý and F. Saupé). Berlin: Springer-Verlage, pp. 27–79.

David F., Walker, L., Lee, M., Parsons, I., 1995. *Micropores and micropermeable texture in alkali feldspars: geochemical and geophysical implications*. Mineralogical Magazine, Vol. 59, pp. 505-534.

- Dias, P., 2011. *Análise Estrutural e Paragenética de Produtos Litológicos e Mineralizações De Segregação Metamórfica - Estudo de veios hiperaluminosos e protólitos poligénicos Silúricos da região da Serra de Arga (Minho)*. Dissertação de Doutoramento, Univ. Minho, Portugal. 546.
- Eugster, H., 1970. *Chemistry and origin of the brines of Lake Magadi, Kenya*. Mineral Soc. Amer. Spec. Pap. 3, 215-235.
- Ferreira, J.; Leal Gomes, C., 2014. *Paragénes e mineralização de amazonites de Valença, Norte de Portugal* - Comunicações Geológicas 101, Especial I, 85-88.
- Goldsmith J., Laves F., 1954. *Potassium feldspar structurally intermediate between microcline and sanidine*. GCA 6 100-18.
- Hudson-Edwards K., Schell C., Macklin M., 1999. *Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain*. Applied Geochemistry 14: 1015-1030
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1989. *Construction and Use of Calibration Facilities for Radiometric Field Equipment*. Technical Reports Series No. 309, IAEA, Vienna.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1991. *Airborne Gamma Ray Spectrometer Surveying*. Technical Reports Series, No. 323, IAEA, Vienna.
- Leal Gomes, C., 1994. *Estudo estrutural e paragenético de um sistema pegmatóide granítico - O campo Aplito - Pegmatítico de Arga*. Tese de doutoramento, Universidade do Minho, Braga, 695 p.
- Leal Gomes, C., Lopes Nunes, J., Salgado, J., 1987. *Amazonites em pegmatitos do granito de Felgueira (Valença, N Portugal)*. Actas da VII Semana de Geoquímica/I Reunião Ibérica de Geoquímica, Aveiro, 2 p.
- Nriagu, J., 1994. *Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas*. The Science of the Total Environment 149, 167-181
- Petrunic B., Al T., Weaver L., Hall D., 2009. *Identification and characterization of secondary minerals formed in tungsten mine tailings using transmission electron microscopy*. Applied Geochemistry 24: 2222-2233
- Philip, J.; Mosha, D., 2012. *Salt lakes of the African Rift System: a valuable research opportunity for insight into nature's concentrated multi-electrolyte science*. Tanz. J. Sci. 38(3).
- Price W., 2009. *Prediction manual for drainage chemistry from sulfidic geological materials. MEND (Mine Environment Neutral Drainage) Report 1.20.1*, Natural Resources Canada, 579 pp.
- Rakovan, J., 2008. *Environmental Mineralogy*. Department of Geology, Miami University, Volume 83, 173.
- Taroev, V.; Göttlicher, J.; Kroll, H.; Kashaev, A.; Suvorova, L.; Pentinghaus, H.; Bernotat-Wulf, H.; Breit, U., Tauson, V.; Lashkevich, V., 2008. *Synthesis and structural state of K-feldspars in the system K[AlSi₃O₈]-K[FeSi₃O₈]*. Eur. J. Mineral. 20, 635-651.
- Teruel-Verduzco, G.; Leal Gomes, C., 2011. *Contribución para un atlas estructural y paragenético relativo a la evolución de residuos en escombreras con sulfuros. Caso de la escombrera de la mina de Cerdeirinha, Caminha, Norte de Portugal* - Actas VIII Congresso Ibérico de Geoquímica, XVIII Semana de Geoquímica.
- Wajima, T.; Ishimoto, J.; Kuzawa, K.; Ito, K.; Tamada, O.; Gunter, M.; Rakovan, J., 2007. *Material conversion from paper-sludge ash in NaOH, KOH, and LiOH solutions*. American Mineralogist, 92:1105-11.
- Wrence, L.; Hardie, A.; Eugster, H., 1970 - *The evolution of closed-basin brines*. Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. 3, 273-290.

MODELOS ESPÁCIO-TEMPORAIS PARA A AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL: ESTUDO DE CASO EM LOURES, PORTUGAL

SPATIO-TEMPORAL MODELLING IN ENVIRONMENTAL CONTAMINATION ASSESSMENT: LOURES CASE STUDY, PORTUGAL

M.T.D. Albuquerque^{1*}, M.C.R. Silva²

¹Instituto Politécnico de Castelo Branco/CERENA Av. Pedro Álvares Cabral, n.º 12, 6000-084 Castelo Branco, (Portugal), E-mail: teresal@ipcb.pt

²Departamento de Geologia, Universidade de Lisboa/IDL Campo Grande, 1749-016 Lisboa (Portugal), E-mail: csilva@fc.ul.pt

*Nota: trabalho apresentado no congresso internacional IAMG'09, Stanford, USA.)

Resumo

Um desenvolvimento industrial significativo, associado a uma situação de expansão demográfica, ocorreu durante as últimas décadas do século XX, no vale de Loures, uma região localizada nas proximidades de Lisboa, a capital de Portugal. Isto foi acompanhado com uma modificação importante dos padrões de uso e ocupação do solo, principalmente na diminuição da terra agrícola. A entrada de metais pesados em solos aluvionares apresenta alta variabilidade, tanto no espaço como no tempo. Assim, as representações da distribuição dos elementos medidos em estudo (Co, Cr, Cu, Ni, V e Zn) devem contemplar as duas dimensões. Além disso, trata-se de um processo não estacionário, uma vez que a variabilidade espacial depende fortemente da distância às fontes de poluição e também da quantidade de precipitação verificada. Desta forma, assumindo uma componente espacial e outra temporal. A área em estudo é topograficamente plana com altitude próxima de zero (sempre inferior a 10 m), causando uma concentração de poluentes e não a sua lixiviação. Na verdade, a poluição dos solos é mais pronunciada durante o período húmido. A metodologia aqui apresentada trata da aplicação da Krigagem com Deriva Externa como procedimento de interpolação num domínio espaço-temporal generalizado. Os resultados obtidos foram comparados com os da Krigagem Ordinária e revelaram produzir melhores estimativas com um melhor desempenho verificado a partir dos resultados de validação cruzada e da observação dos correspondentes mapas estimados.

Palavras-chave: *Concentração de poluentes; Modelação estocástica; Krigagem Ordinária; Krigagem com Deriva Externa.*

Abstract

A significant industrial development, connected with a demographic expansion, occurred during the last decades of the 20th century, in Loures valley, a neighborhood located near Lisbon, the capital city of Portugal. This was played along with an important modification of soil usage and occupation patterns, primarily the reduction of the farming

land. The input of heavy metals in soils of alluvium environment shows high variability in both distance and time domains, hence the estimation of the measured elements (Co, Cr, Cu, Ni, V e Zn) should account for either dimension. Furthermore, it is likewise a non-stationary process, because spatial variation depends strongly on the distance to pollution sources and the measure of precipitation. The variability in time is dependent on the amount of rainfall recorded. Indeed, it is a topographically flat area with altitude near zero, causing thus a concentration of pollutants, not its leaching. Thus, the soil pollution is more pronounced during the wet seasons than during the dry seasons. The methodology presented herein deals with the application of kriging with external drift as an interpolation procedure for the measured heavy metal elements, in a generalized space-time domain. The definition of an auxiliary variable is based on the description of the procedures required. Kriging with such an external drift yield better estimates of metals concentration at ground level than ordinary kriging does, and such an enhanced performance can be checked out from the cross-validation results as well as from an observation of the corresponding, estimated maps.

Keywords: *Pollutants concentration; Stochastic modelling; Ordinary Kriging; Kriging with External Drift.*

1. Introdução

Nos últimos anos foram feitos esforços sérios para combater a contaminação das águas subterrâneas em toda a União Europeia (UE), principalmente através da implementação de políticas nacionais e internacionais. A Diretiva-Quadro da Água (DQA) - Diretiva 2000/60/CE - estabeleceu um quadro jurídico visando proteger e restaurar a água potável em toda a Europa e garantir o seu uso a longo prazo e sustentável. A DQA define o bom estado das águas subterrâneas - o objetivo agora prorrogado até 2030 - tanto no que diz respeito à disponibilidade do recurso como à sua qualidade bioquímica.

Para o efeito, a UE adotou a Diretiva 2006/118/CE relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração, tendo em conta a necessidade de alcançar níveis consistentes de proteção das águas subterrâneas. Assim, devem ser estabelecidas normas de qualidade e valores limite de admissibilidade, bem como o desenvolvimento de metodologias que permitam fornecer critérios consistentes para a avaliação da qualidade das águas subterrâneas.

A importância das interações águas subterrâneas e águas superficiais é também reconhecida, assim como a necessidade de proteger as águas subterrâneas e os seus ecossistemas de atividades antropogénicas.

Existe uma necessidade crescente de desenvolver metodologias robustas para avaliar a vulnerabilidade dos aquíferos e do risco de contaminação das águas subterrâneas, de forma a apoiar os tomadores de decisão nos Planos Nacionais da Água, especialmente preenchendo a lacuna entre os cientistas e as pessoas que precisam lidar com as informações coletadas, alargando a possibilidade de incorporar a água subterrânea potável nas políticas de exploração sustentável deste recurso de importância capital (Silva, 2003; Stigter et al., 2006; Albuquerque e Silva, 2009).

1.1. Enquadramento Hidrológico

A área de estudo está localizada a poucos quilómetros a nordeste de Lisboa, na margem direita do rio Tejo. É um aquífero de aluvião plano, situado no rio Trancão, onde se verifica uma remoção dos depósitos aluviais e subsequente depósito numa área que é periodicamente invadida pela água salobra estuarina do rio Tejo.

As formações geológicas encontradas na bacia do rio Trancão variam do Jurássico ao Holocénico (Fig.1) e são, de acordo com Zbyszewski et al., 1981, as seguintes: (1) formações calcárias do Jurássico e do Cretácico; (2) sequência estuarina de fácies marinha e continental alternadas, do Miocénico; (3) formação sedimentar continental de Paleogénico; (4) complexo basáltico-vulcânico neo-cretácico (Complexo Vulcânico de Lisboa); (5) depósitos fluviais em terraço, do Pleistocénico (Zêzere 1991); (6) aluvião holocénico, caracterizado por uma sequência de leitos lenticulares arenosos e argilosos apresentando uma grande variedade granulométrica (Fig.1).

O aluvião de Loures é composto principalmente por sedimentos originados nas formações circundantes do "Complexo de Benfica" e do "Complexo Vulcânico de Lisboa". O "Complexo de Benfica" é uma formação sedimentar continental (Paleogénico) composta principalmente por conglomerados, arenitos, siltitos e argilitos. O "Complexo Vulcânico de Lisboa" é um complexo vulcânico (neo-cretácico) caracterizado por basaltos muito degradados e depósitos piroclásticos.

A planície de inundação de Loures é uma área deprimida para a qual convergem vários cursos de água, incluindo o rio Trancão, um efluente do rio Tejo. O aluvião de Loures é um aquífero livre, hidráulicamente conectado com as águas superficiais. O aquífero é explorado para irrigação através de uma rede de poços distribuídos pela área em estudo.

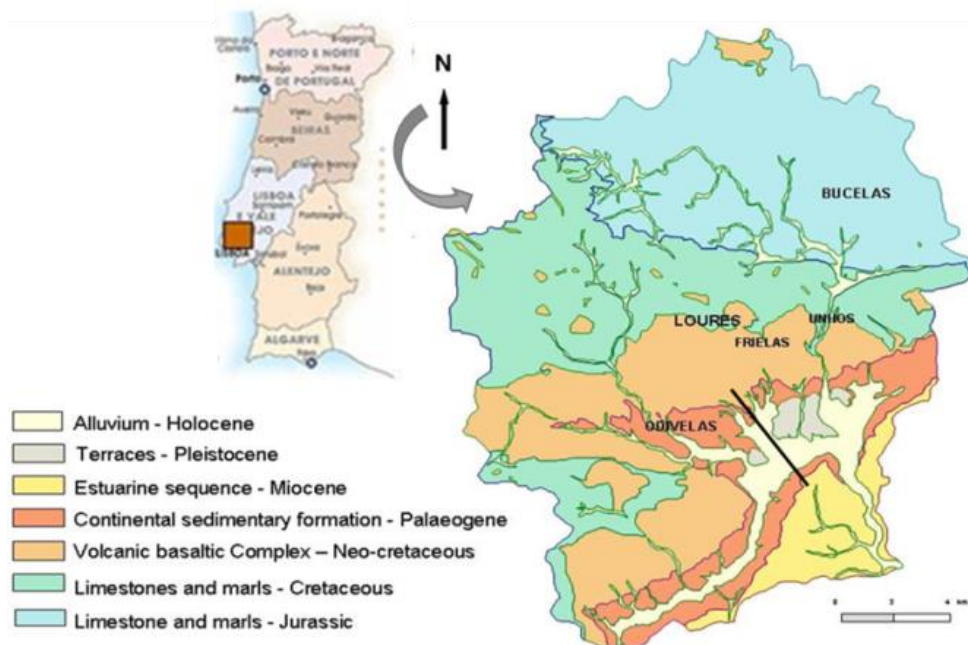


Figura 1 Localização da área em estudo e esboço geológico simplificado da região de Loures e da bacia do rio Trancão (adaptado de Zbyszewski et al., 1981). Trata-se de uma zona plana e abaixo dos 10 m de altitude.

1.2. Fontes de contaminação

Durante as últimas décadas do século XX, o aumento da população nas vizinhanças de Lisboa contribuiu significativamente para o aumento da rede de esgoto doméstico, o que, combinado com os baixos níveis de tratamento das águas residuais e uma crescente diminuição do poder de diluição dos cursos de água, contribuiu para a deterioração da qualidade da água do rio Trancão e dos aquíferos pouco profundos que lhe estão associados. A água desse rio é usada principalmente para rega, sendo sua qualidade gravemente ameaçada pelas descargas das atividades industriais.

Uma das atividades mais poluentes é a criação de porcos, cujas unidades estão localizadas principalmente no noroeste de Loures. O número de animais é estimado em cerca de 20.000, sendo responsáveis por cerca de 200 m³/dia de descarga de águas residuais não tratadas.

A segunda indústria mais importante são os matadouros, localizados principalmente no NE e NW da área, com o terceiro lugar ocupado pelas indústrias químicas localizadas principalmente na parte SW.

2. Metodologia

2.1 Amostragem

Para caracterizar a magnitude do impacto antropogénico nas águas subterrâneas foram utilizados os resultados das análises físico-químicas da água, amostrados de 36 poços (Silva 2003). A localização desses poços pode ser vista na Fig. 2. Os parâmetros monitorizados foram: CE (condutividade elétrica), pH, aniões principais (HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻), principais catiões (Na, K, Ca, Mg) e oligoelementos (Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, As, Se, Br, Sb, Hg, Pb).

A CE e o pH foram medidos *in situ*. As amostras de água coletadas para análise química, foram filtradas, usando um filtro de membrana de celulose de 0,45 µm e armazenadas em garrafas de HDPE de dupla camada, uma acidificada com ácido nítrico concentrado para análises de catiões e oligoelementos e a outra reservada sem acidificação para a determinação de aniões. As análises foram realizadas no Laboratório de Água do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências de Lisboa.

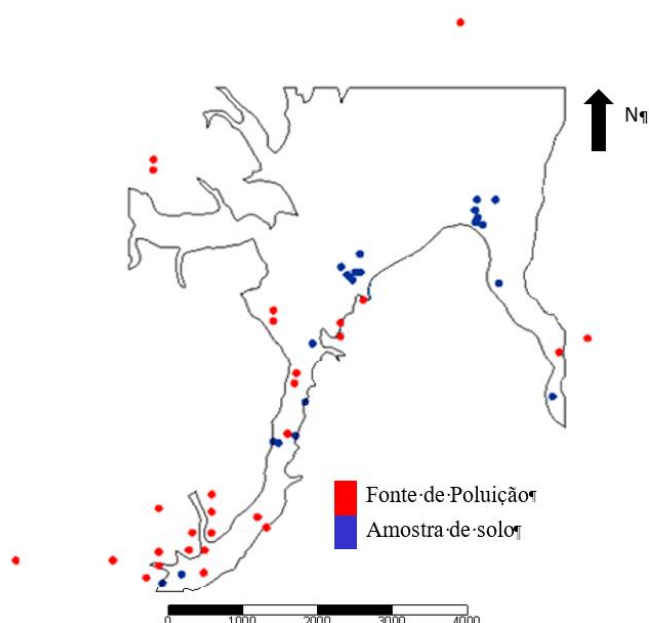


Figura 2 Localização dos 36 poços, localizados no aquífero aluvionar de Loures onde foram recolhidas as amostras de águas subterrâneas.

A caracterização da qualidade de águas subterrâneas é sempre um processo não estacionário, uma vez que a variabilidade espacial observada depende fortemente, da distância às fontes de poluição e da quantidade de precipitação verificada.

O facto de se tratar de uma área topograficamente plana de baixa altitude (aproximadamente zero metros), causa rapidamente uma concentração de poluentes, uma vez que a sua lixiviação é quase inexistente. (Alloway, 1990, 1995; Merian, 1991). Assim, a poluição dos solos é mais pronunciada durante as estações húmidas do que durante as estações secas.

Para a caracterização da componente espacial, considerou-se como atributo mais representativo a distância à fonte de contaminação mais próxima. Para o cálculo utilizou-se um Sistema de Informação Geográfica (ArcMap 10.2.1). A componente temporal considerada foi a precipitação média semanal, tendo sido os dados retirados da base de dados do SNIRH. Na tabela é possível observar a organização dos dados. Cada ponto observado (poço) foi georreferenciado e afetado por um vetor de atributos, contemplando os elementos seleccionados (ver capítulo seguinte), a distância à fonte poluente mais próxima e a precipitação média semanal, respetivamente (Tabela 1).

Tabela 1. Exemplo de base de dados: Os atributos químicos seleccionados; distância à fonte de contaminação mais próxima e precipitação média semanal.

Amostra	M	P	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	Dist	Prec*
			(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)		
1	112210	207376	33	132	39	102	41	183	(m)	(mm)
2	112096	207339	34	118	46	113	41	176	327.02	183
3	112146	207289	32	102	34	104	42	172	361.11	176
4	112171	207263	28	114	40	111	44	182	429.91	172
5	112010	207453	41	133	45	104	43	169	2003.79	182
6	112274	207637	36	110	37	93	37	175	417.21	169
7	112194	207688	26	100	27	45	21	148	572.20	175
8	112195	207788	32	108	37	68	30	149	664.43	148
9	112285	207375	27	86	21	42	20	119	1976.02	149
10	114010	208059	30	114	34	78	29	137	2009.12	119

*Precipitação média semanal

3. Resultados

3.1. Modelação dos dados primários

3.1.1. Redução da dimensionalidade: Análise em componentes Principais

A análise multivariada de uma forma genérica refere-se a um conjunto de métodos estatísticos que analisam ao mesmo tempo múltiplas medidas afetas a cada indivíduo. Entre as técnicas multivariadas, uma das mais populares é a Análise em Componentes Principais (ACP) (Pereira e Sousa, 2000; Candeias et al., 2011). Sendo utilizada na análise de dados em diversas áreas do conhecimento, como e.g. agronomia, ecologia, florestal, ambiente. No estudo de caso em análise, a ACP foi utilizada para descrever o comportamento dos metais pesados (Fig.3). No estudo do caso, o primeiro fator (F1) foi escolhido como correspondendo ao conjunto de dados designados como primários (Fig.3) e caracterizando: Co, Cr, Cu e Ni.

O Pb e o Zn apresentam um comportamento independente, possivelmente porque são condicionados por outras variáveis que não foram estudadas neste trabalho.

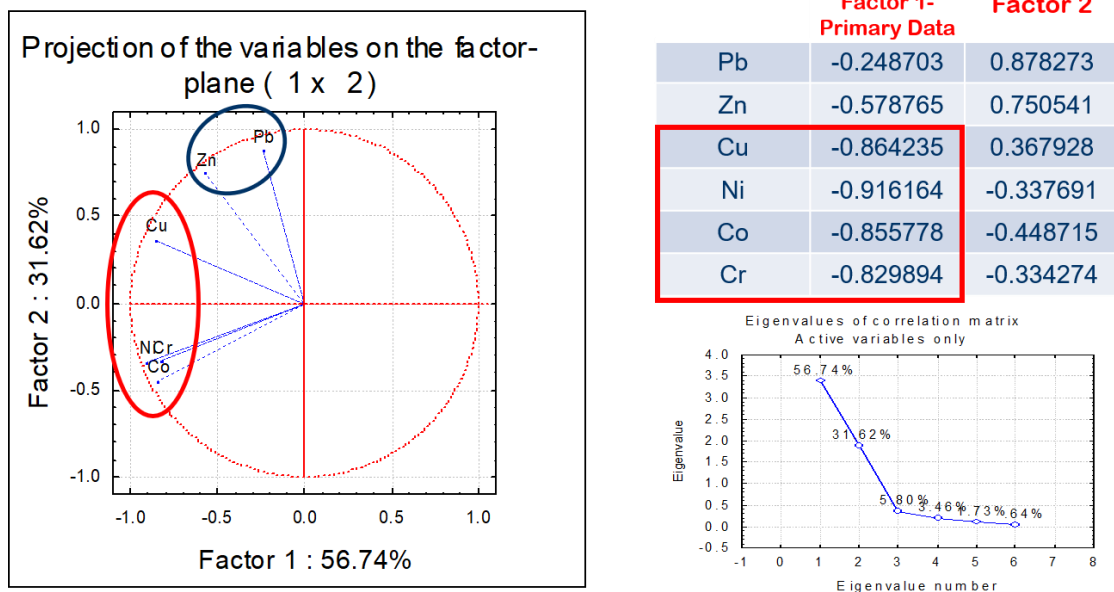


Figura 3. Análise em Componentes Principais (ACP): Primeiro Fator (F1) – dados primários – constituído por Cu, Ni, Co e Cr.

3.1.2. Avaliação da continuidade espacial do primeiro fator: variografia

Num passo seguinte é necessário estudar o comportamento espacial da variável (F1). Para isso recorreu-se à função variograma, de forma a determinar a existência de auto-correlação espacial entre dois pontos amostrados e quantificar o efeito da localização espacial sobre a variabilidade amostral (Albuquerque et al., 2009; Silva et al., 2012; Antunes e Albuquerque, 2013; Albuquerque et al., 2017). Partindo do pressuposto que quanto mais próximos estão dois pontos mais relacionados entre si serão, relativamente a outros mais afastados (Soares, 2000).

O variograma isotrópico obtido mostra-se na Fig.4. Foi ajustado um modelo esférico com alcance de 2000 m e um efeito de pepita consumindo cerca de 20% da variabilidade total.

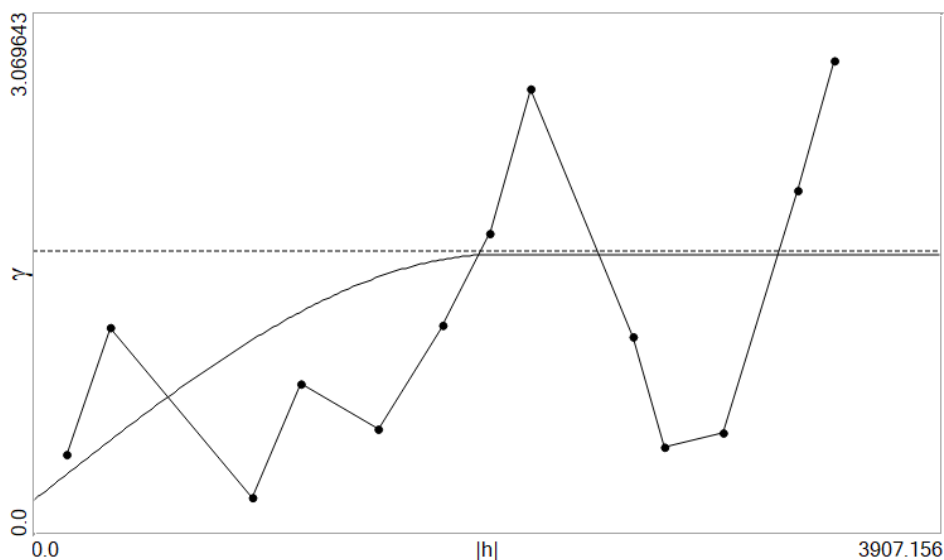


Figura 4. Variograma omnidirecional e modelo esférico ajustado, para F1.

A Krigagem Ordinária (KO) (Pereira et al., 1993; Goovaerts, 1997) foi utilizada para construir um mapa de distribuição para a nossa variável de síntese F1 (Fig.5).

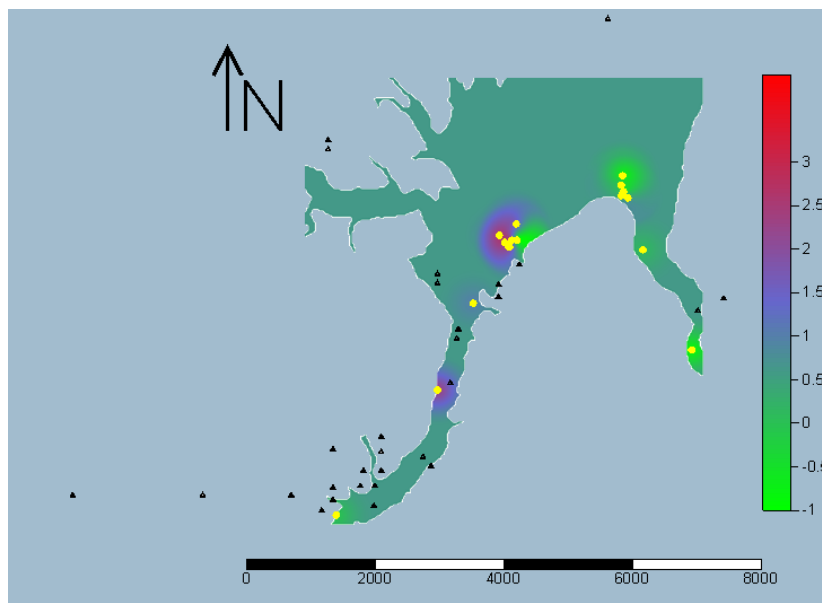


Figura 5. Mapa estimado de F1, por Krigagem Ordinária.

3.2. Definição de uma variável auxiliar

Para a estimação das concentrações de F1, recorrendo à técnica da Krigagem com Deriva Externa (KED) (Goovaerts, 1997), num domínio espaço-tempo, torna-se necessário definir uma variável auxiliar sintetizadora das duas componentes. Como anteriormente referido, as variáveis que melhor explicam a acumulação de Co, Cr, Cu e Ni no solo são a distância à fonte de poluição mais próxima (componente espacial) e a intensidade da precipitação (componente temporal). Por regressão linear múltipla e de acordo com a função (1), construiu-se a variável auxiliar utilizada na construção do novo mapa de distribuição para a F1.

$$V_{aux} = 0.462 + 0.542 \times (prec) - 0.0027 \times (dist) + 0.42 \times 10^{-6} \times (dist)^2 \quad (1)$$

Nesta equação (1), a componente *dist* introduz a variabilidade espacial no modelo enquanto a componente *prec* representa a dependência do tempo (estação do ano). As duas variáveis auxiliares apresentam correlações elevadas com F1 (Fig.6). De assinalar o valor negativo da correlação entre F1 e a distância, indicando uma relação inversa, entre os dois atributos em análise – quanto maior a distância, à fonte poluente, menor os teores em Cu, Ni, Co e Cr e, inversamente, quanto maior a precipitação verificada, maior o teor em Cu, Ni, Co e Cr (Fig.6).

A variabilidade introduzida por estes fatores permite a produção de um mapa de concentração que reflete de uma forma mais robusta, a variação real observada.

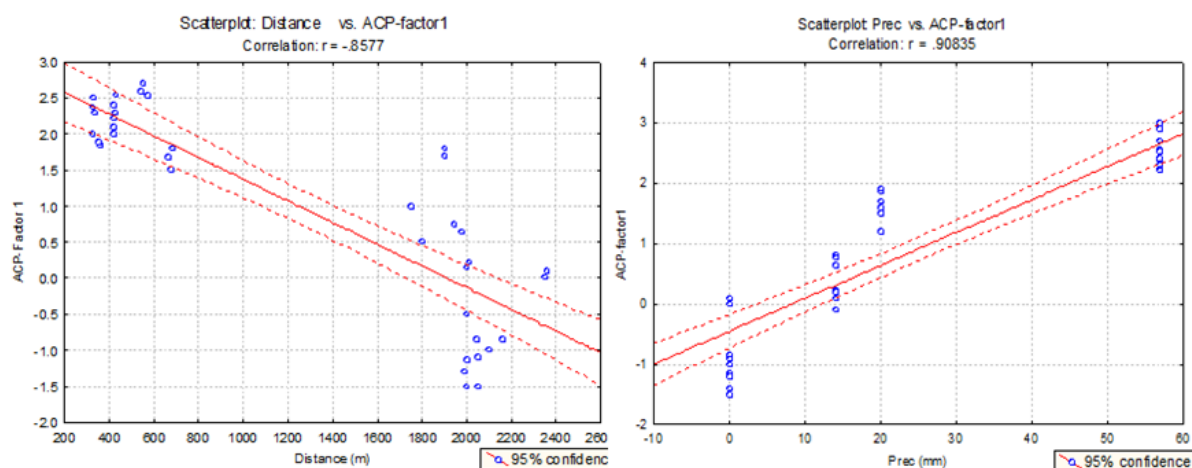


Figura 6. a) Biplot F1 e Distância à fonte de poluição mais próxima; b) Biplot F1 e Precipitação.

Para a validação dos resultados e aferição da qualidade dos métodos adotados, procedeu-se a um procedimento de validação cruzada (Tabela 2), onde os resultados mostram um aumento do coeficiente de correlação e uma diminuição importante na variância residual para Krigagem com Deriva Externa.

Tabela 2. Resultados do teste de validação cruzada obtidos por Krigagem Ordinária e Krigagem com Deriva Externa – r : coeficiente de correlação e *Var. Res.*: variância residual

ACP - Fator 1	KO		KDE	
	r	Var. Res	r	Var.Res.
	0.44	25.742	0.76	4.347

Na figura seguinte (Fig.7) é possível observar o mapa obtido por KDE, o qual apresenta um padrão de distribuição para F1 bastante afastado do previamente obtido por KO.

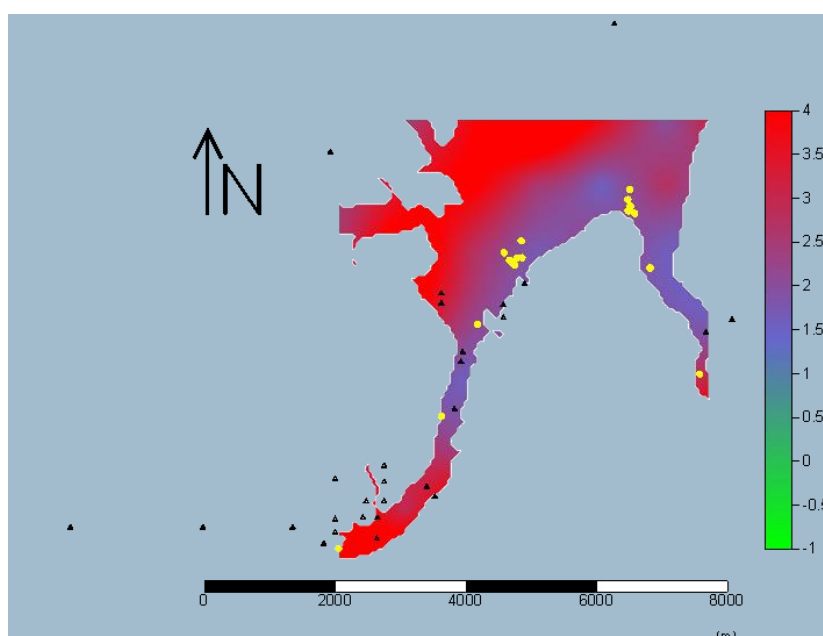


Figura 7. Mapa estimado por Krigagem com deriva externa (KDE).

4. Conclusões

1. As atividades domésticas e industriais locais têm grande influência na criação de focos pontuais de poluição;
2. A entrada de metais pesados nos solos dos aluvionares mostra uma elevada variabilidade, tanto no espaço como no tempo;
3. A variabilidade no tempo depende da quantidade de precipitação registrada. Na verdade, tratando-se de uma área topograficamente plana e de baixa altitude, verifica-se uma concentração de poluentes, e não a sua lixiviação. Como consequência a poluição dos solos é mais pronunciada durante as estações húmidas do que durante as estações secas;
4. A estimativa da concentração de metais pesados nos solos aluviais de Loures, Lisboa, Portugal, é um problema que envolve a não estacionaridade, sendo controlada por alguns fatores externos. Para lidar com esse problema, propõe-se a construção de informação secundárias (auxiliar) para o procedimento de estimação (KDE). A definição de tal informação auxiliar envolveu a identificação de fatores que são explicativos da variação da concentração dos metais pesados. Os principais fatores identificados foram a distância à fonte de poluente mais próxima e a quantidade de precipitação utilizada para a definição de uma variável externa através de um modelo obtido por multiregressão linear e definindo um domínio espaço-temporal generalizado;
5. Os resultados da estimativa indicam um melhor desempenho da Krigagem com Deriva Externa, confirmado pelos testes de validação cruzada.

Agradecimentos

As autoras agradecem à Professora Doutora Ana Margarida Neiva pela oportunidade de publicarem o presente trabalho que embora apresentado no Congresso Internacional da Associação Mathematical Geosciences, em 2009, Stanford, USA (IAMG'09), ainda não tinha sido publicado.

BIBLIOGRAFIA

Albuquerque, M.T.D., Gerassis, S., Sierra, C., Taboada, J., Martín, J.E., Antunes, I.M.H.R., Gallego, J.R., 2017. Developing a new Bayesian Risk Index for risk evaluation of soil contamination. *Sci. Total Environ.* 603–604, 167–177. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.068.

Albuquerque, M.T.D., Silva, M.C.R., 2009. Spatio-temporal stochastic modelling of alluvium soils contaminated by heavy metals. Proceedings (abstract) of the IAMG'09 Conference of the International Society of Geosciences, Stanford, USA.

Alloway, B.J., 1990. The origins of heavy metals in soils, in: *Heavy Metals in Soils*. 339 pp.

Alloway, B. J., 1995. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academia and Professional, 368 pp.

Antunes, I.M.R.H., Albuquerque, M.T.D., 2013. Using Indicator Kriging for the Evaluation of Arsenic Potential Contamination in an Abandoned Mining Area (Portugal). *Sci. Total Environ.* 442, 545–552. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.010.

Candeias, C., da Silva, E.F., Salgueiro, A.R., Pereira, H.G., Reis, A.P., Patinha, C., Matos, J.X., Ávila, P.H., 2011. The use of multivariate statistical analysis of geochemical data for assessing the spatial distribution of soil contamination by potentially toxic elements in the Aljustrel mining area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Environ. Earth Sci.* 62, 1461–1479. DOI:10.1007/s12665-010-0631-2.

- Goovaerts, P., 1997. *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*. University Press, New York: Oxford.
- Merian, E., 1991. *Metals and Their Compounds in the Environment, Occurrence Analysis and Biological Relevance*. VCH, 1438 pp.
- Pereira, H.G., Brito, M.G., Albuquerque, T., Ribeiro, J., 1993. Geostatistical estimation of a summary recovery index for marble quarries, in: A. Soares (ed.), *Geostatistics Troia'92*, Kluwer Academic Publishers vol. 2, 1029-1040.
- Pereira, H.J., Sousa, A.J., depois de 2000. *Análise de dados para o tratamento de quadros multidimensionais*, CVRM/Geo-Systems Centre, Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal.
- Silva, M.C.R., 2003, *Impacto ambiental da actividade agrícola e industrial na Várzea de Loures: Hidrosfera e Pedosfera*, PhD thesis, University of Lisbon.
- Silva M.C.R., Albuquerque M.T.D., Ribeiro L.F.T., 2012. *Assessing Vulnerability of a Tagus Aquifer System in the Setúbal Peninsula (Portugal) by a Specific Index Based on Land use Criteria*. IAH 2012 International Conference, Niagara Falls, Canada.
- Soares, A., 2000. *Geoestatística para as Ciências da Terra e do Ambiente*, IST Press, ISBN: 9789728469467.
- Stigter, T.Y., Ribeiro, L., Carvalho, A.M.M.D., 2006. Application of a groundwater quality index as an assessment and communication tool in agro-environmental policies. Two Portuguese case studies. *Journal of Hydrology* 327, 578-591. DOI: 0.1016/j.jhydrol.2005.12.001.
- Zbyszewski, G., Manuppella, G., Veiga, O., 1981. *Carta Geológica de Portugal na escala 1/50.000 Folha 34B*.

**AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL EM ÁREAS MINEIRAS ANTES E APÓS
REMEDIAÇÃO: ESTUDO DO CASO DAS MINAS DE W-SN DE
MURÇÓS (NE PORTUGAL)**

**ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT IN MINING AREAS BEFORE AND AFTER
REMEDIAÇÃO: CASE STUDY OF W-SN MINES FROM
MURÇÓS (NE PORTUGAL)**

I.M.H.R. Antunes

(ICT / Departamento de Ciências da Terra, Campus de Gualtar, Universidade do Minho,
Braga (Portugal).

E-mail: imantunes@dct.uminho.pt)

Resumo

O complexo mineiro de Murçós localiza-se na região de Trás-os-Montes (Bragança, NE de Portugal) e pertence ao Geoparque Terras de Cavaleiros. Os filões de quartzo com W> Sn ocorrem intruindo rochas metamórficas Silúricas e um granito biotítico Varisco. Estes filões hidrotermais contêm predominantemente quartzo, cassiterite, wolframite, scheelite, arsenopirite, pirite, esfalerite, calcopirite, galena, rara pirrotite, estanita e bismuto nativo. A exploração mineira decorreu entre 1948 e 1976, tendo sido produzidas cerca de 335 tons de um concentrado com 70% de W e 150 tons de um outro com 70% de Sn. Na área do complexo mineiro de Murçós foram realizados processos de remediação, que incluíram o confinamento e controle dos rejeitados mineiros e a aplicação de técnicas fitorremediação, com macrófitas nas lagoas de mina, no período entre 2005 e 2007. Após o processo de remediação, entre 2008 e 2009, foram colhidas amostras de sedimentos de corrente, solos e águas superficiais. Os resultados obtidos revelam que os sedimentos de corrente apresentam um enriquecimento mínimo a moderado para a maioria dos metais analisados. Contudo, estes sedimentos de corrente estão extremamente enriquecidos em W e os solos contaminados em As. Duas amostras de solo, colhidas junto das escombrelas e de uma lagoa de mina, estão também contaminadas em U. Após o processo de remediação, as águas superficiais encontram-se ácidas a neutras e estão contaminadas em F⁻, Al, As, Mn e Ni; pelo que não devem ser utilizadas para consumo humano. As águas das lagoas de mina também não devem ser usadas para a agricultura pois estão contaminadas em NO₂⁻, F⁻, Al e Mn. Embora os processos de remediação tenham promovido uma diminuição geral na concentração dos elementos potencialmente tóxicos nos solos e nas águas, considera-se que estes processos devem ser continuados de forma a possibilitar uma reabilitação desta área mineira abandonada.

Palavras-chave: *minas abandonadas de W-Sn; remediação; sedimentos de corrente; solos; água superficial.*

Abstract

The mining complex of Murçós is located in the Trás-os-Montes region (Bragança, NE Portugal) and belongs to the Terras de Cavaleiros Geopark. The hydrothermal W>Sn quartz veins intruded Silurian metamorphic rocks and a Variscan biotite granite. These veins contain mainly quartz, cassiterite, wolframite, scheelite, arsenopyrite, pyrite, sphalerite, chalcopyrite, galena, rare pyrrhotite, stannite and native bismuth. The exploitation produced 335 ton of a concentrate with 70 % of W and 150 ton of another concentrate with 70 % of Sn, between 1948 and 1976. Remediation processes of confinement and control of tailings and rejected materials and associated phytoremediation with macrophytes from three lakes were carried out between 2005 and 2007. After the remediation processes, between 2008 and 2009, stream sediments, soils and surface water samples were collected. Most stream sediments showed deficiency or minimum enrichment for metals. Stream sediments are extremely enriched with W, while stream sediments and soils are contaminated with As. Two soil samples collected around mine dumps and an open pit lake are also contaminated with U. After the remediation, the surface waters are acidic to neutral and contaminated with F⁻, Al, As, Mn and Ni and must not be used for human consumption. Open pit lake waters must also not be used for agriculture because are contaminated with NO₂⁻, F⁻, Al e Mn. Although the remediation processes promoted a decrease in potential toxic elements of soils and waters, the applied processes must be complemented to rehabilitate this abandoned mining area.

Keywords: *abandoned W-Sn mines; remediation; stream sediments; soils; surface water.*

1. Introdução

As actividades mineiras produzem uma grande quantidade de resíduos perigosos em todo o mundo, geralmente associados a ambientes ácidos, com libertação de metais e metalóides potencialmente tóxicos (Anawar, 2005). Em Portugal, a indústria mineira constituiu uma das mais importantes actividades económicas ao longo de várias décadas, com particular desenvolvimento até ao início dos anos 70. A produção de metais decresceu e, actualmente, a maioria das minas cessaram a sua actividade; sendo conhecidas cerca de noventa áreas mineiras abandonadas (Santos Oliveira et al., 2002). Os passivos ambientais associados às actividades mineiras abandonadas em Portugal e sua prioridade de intervenção estão identificados pela Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM), mas apenas algumas destas áreas foram submetidas a processos de reabilitação ambiental.

A maioria das actividades mineiras desenvolve-se em áreas relativamente pequenas, embora possam modificar as características geoquímicas do ambiente envolvente, ao longo de vastas extensões. As zonas mineiras abandonadas estão, frequentemente, localizadas próximo de áreas rurais, em que os solos e algumas das águas são usados para agricultura ou consumo humano, sem qualquer avaliação ambiental e/ou risco para a saúde humana. Nas actividades mineiras, processadas a céu aberto ou em níveis subterrâneos, dos materiais extraídos e processados, resultam detritos mineiros que permanecem acumulados e expostos à superfície, sem qualquer protecção; constituindo um potencial perigo para o meio ambiente. As escombrelas e *tailings* são importantes fontes de elementos potencialmente tóxicos (PTE) – metais e metalóides – que podem ser facilmente dispersos e constituir um importante foco

de contaminação ambiental devido à sua toxicidade nos solos, sedimentos de corrente e águas (e.g., Navarro et al., 2008; Cao et al., 2009; Gomes et al., 2010; Carvalho et al., 2013; Neiva et al., 2016; Antunes et al., 2017; Sharafi et al., 2018).

Os processos de remediação são aplicados em áreas mineiras para reduzir a disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos e assim minimizar os impactos ambientais e na saúde humana. Diferentes estudos mostram que os processos de remediação são longos e dependem do tipo de mineralização e técnica de remediação aplicada (e.g., Cidu et al., 2014; Madani et al., 2015; Neiva et al., 2015; Singh et al., 2015; Caraballo et al., 2016). Os processos de remediação na área mineira de Murçós decorreram no período entre 2005 e 2007 e incluíram o confinamento e controle de rejeitados mineiros e fitorremediação com macrófitas (EDM, 2006a).

O objetivo principal deste trabalho consiste na avaliação do risco ambiental em áreas mineiras após remediação, tendo com caso de estudo as minas de W-Sn de Murçós, comparando os resultados obtidos antes (2006) e após a remediação (2008/09).

2. Enquadramento Geográfico e Geológico

A área de estudo está localizada na Zona de Galiza-Trás-os-Montes, na zona nordeste Portuguesa, pertencendo ao distrito de Bragança, freguesia de Murçós e concelho de Macedo de Cavaleiros (Fig. 1a). Está inserida na área do Geoparque de Terras de Cavaleiros.

O complexo Mineiro de Murçós localiza-se 1.5 Km a SW da povoação de Murçós e 2.7 Km a SE da povoação de Agrochão (Fig. 1b), ocupando uma área com cerca de 30 ha, cujo acesso é possível a partir da EM535-1 (EN Ferreira-Murçós) (Fig. 1c).

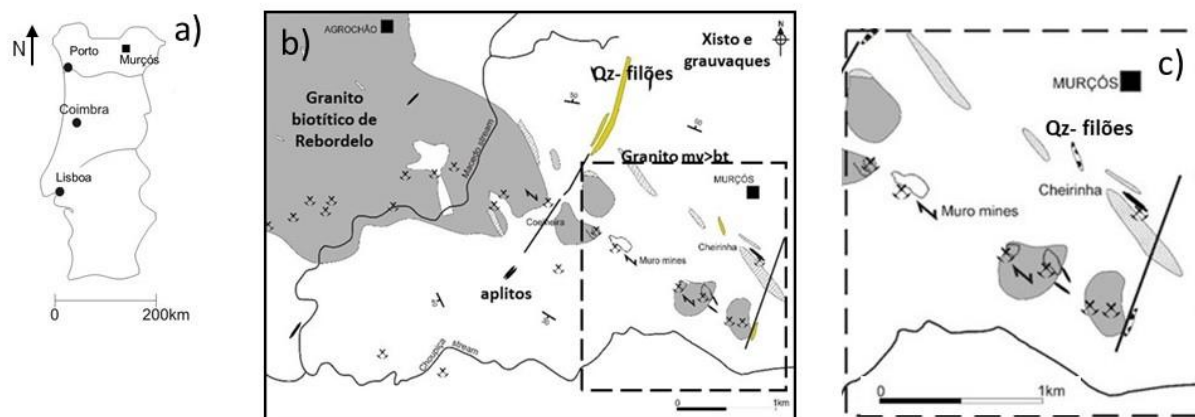


Figura 1 a) Localização da área de estudo no mapa de Portugal Continental; b) Esboço geológico simplificado e delimitação da área de estudo; c) Complexo Mineiro de Murçós (adaptado de Antunes et al., 2016).

A paisagem é dominada por relevos suaves do Complexo Parautóctone – correspondente ao domínio xistoso, e pertencente à formação pelítica-grauváquica do Silúrico Inferior, constituída predominantemente por xistos e grauvaques (Fig. 1b, c). Esta formação é intruída pelo granito biotítico de Rebordelo, na base de uma antiforma, e pelo granito moscovítico-biótico, ambos de idade Varisca. Os filões aplíticos e de quartzo, com direcção

dominante NNW/SSE, ocorrem distribuídos pela área, atravessando os xistos e grauvaques (Fig. 1b, c).

3. Complexo Mineiro de Murçós

A mineralização em W > Sn do complexo mineiro de Murçós é do tipo *stockwork*, ocorrendo em densas redes de veios de quartzo com scheelite e cassiterite. Estes veios hidrotermais são controlados pela zona de cisalhamento dextral de Laza-Rebordelo, atravessando xistos silúricos e grauvaques, bem como, o granito biotítico de Rebordelo (Fig. 1c). Os filões de quartzo são constituídos essencialmente por: cassiterite, volframite, scheelite, arsenopirite, pirite, esfalerite, calcopirite, galena, rara pirrotite, estanita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), bismuto nativo (Bi), bismutinite (Bi_2S_3), matildite (AgBiS_2), joseite (Bi_4TeS_2), roosveltite (BiAsO_4), anglesite (PbSO_4), escorodite ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), zavaritskite (BiOF) e covelite (CuS) (Antunes et al., 2010; 2016). A exploração de scheelite e cassiterite ocorreu principalmente à superfície (Fig. 2a, b), em quatro áreas de poço aberto, tendo produzido cerca de 335 toneladas de W e 150 toneladas de Sn; entre 1948 e 1976 (EDM, 2006b). Como resultado da exploração mineira, ocorrem três lagoas de mina (Fig. 2c) e escombreliras constituídas por rejeitados mineiros (Fig. 2d).

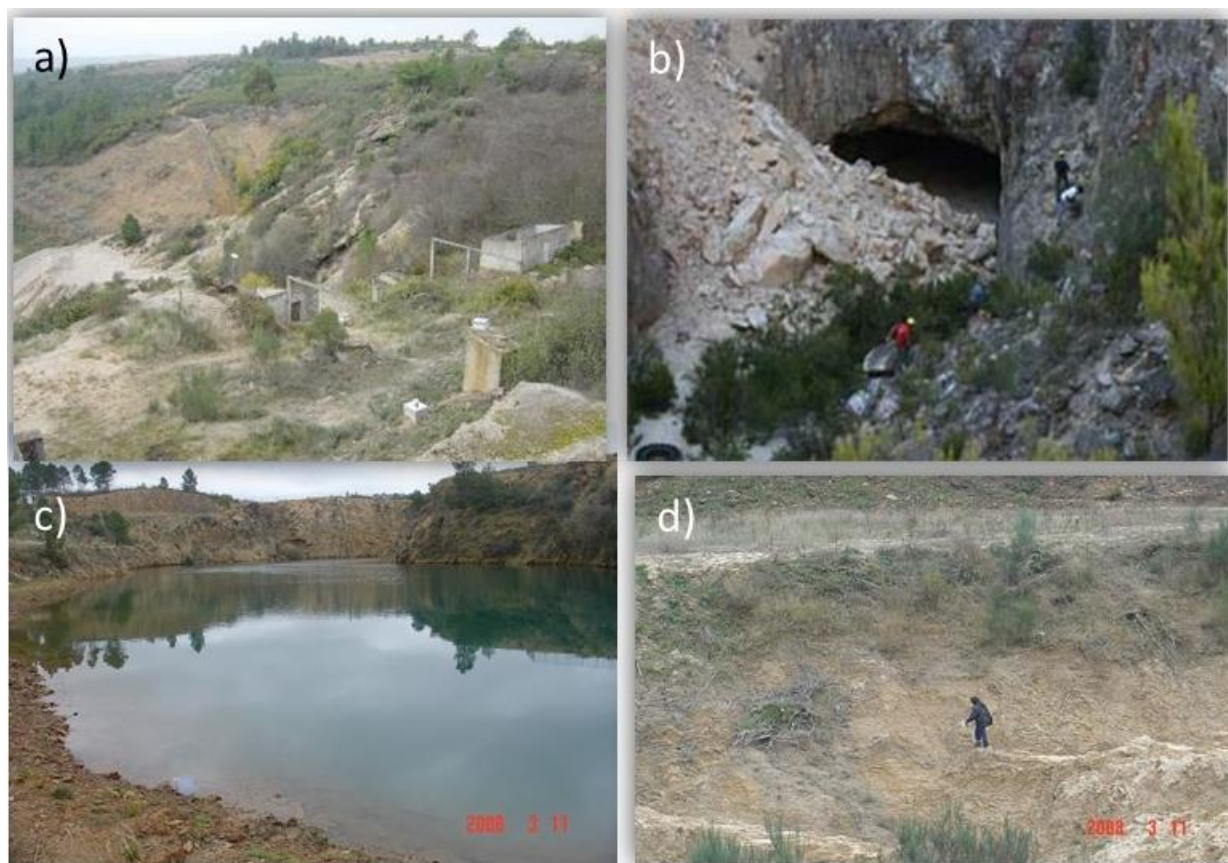


Figura 2. a) Infraestruturas associadas à exploração mineira; b) galeria; c) lagoa de mina; d) escombreliras.

O projeto de reabilitação ambiental na área mineira de Murçós ocorreu durante dois anos, entre 2005 e 2007, consistindo no confinamento e remobilização de um total de 37 500 m³ de

rejeitados mineiros e infraestruturas de apoio. Procedeu-se, ainda, à delimitação e estabilização das lagoas de mina, com adição de materiais inorgânicos inertes, e posterior introdução de plantas de macrófitas aquáticas (*Typha sp.* e *Juncus sp.*). Os depósitos de rejeitados finos da mina foram regularizados e permanecem distribuídos por toda a área, escassamente coberta de vegetação espontânea. O poço principal foi protegido com vedação adequada, incluindo a presença de aberturas laterais colocadas a 0.70 m acima do nível do solo, para drenagem das águas pluviais. Toda a área da mina foi rodeada com equipamentos de segurança e painéis indicadores, colocados na entrada de acesso, de forma a reduzir o risco associado e aumentar a segurança (EDM, 2006b).

4. Metodologia

Os resultados obtidos em amostras de escombreliras (10 amostras), solos (4 amostras) e águas superficiais (6 amostras) da área mineira de Murçós, analisados antes do processo de remediação, entre março e abril de 2005, foram realizados pela EDM. As amostras de escombreliras e de solo foram colhidas a uma profundidade de 15 cm e as águas recolhidas em recipientes adequados. Os teores de Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- foram obtidos por cromatografia iônica e os de Ca, Mg, K e Na por absorção atômica. Para as concentrações de Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn recorreu-se à espectroscopia por emissão de plasma. Todas as determinações foram realizadas no Laboratório Nacional de Energia e Geologia, com uma precisão de 10% (EDM, 2006a).

Entre março de 2008 e janeiro de 2009, foram selecionadas e recolhidas amostras de: sedimentos de corrente (8 amostras), solo (9 amostras), material de escombrelira (2 amostras) e águas superficiais (10 amostras) (Fig. 3). Os teores obtidos nos diferentes reservatórios, após o processo de remediação (Antunes et al., 2016), serão comparados com os encontrados antes da remediação, para uma possível avaliação da dispersão geoquímica na área mineira abandonada de Murçós.

Os pontos de amostragem de água estão distribuídos pelas lagoas de mina (amostras MU1, MU2 e MU3; Fig. 3) e linhas de água que recebem escorrência da área de influência mineira e suas escombreliras (amostras MU5, MU6, MU7, MU8, MU9 e MU10), tendo sido colhidas em quatro épocas distintas - março/08; junho/08; setembro/08 e janeiro/09 – de modo a obter a variabilidade temporal e espacial na área mineira. Para obtenção dos teores de fundo ou *background* da área foi colhida uma amostra de sedimento de corrente (amostra MU12SD), solo (amostra MU7SL) e água superficial (amostra MU7), localizadas fora da influência das actividades mineiras.

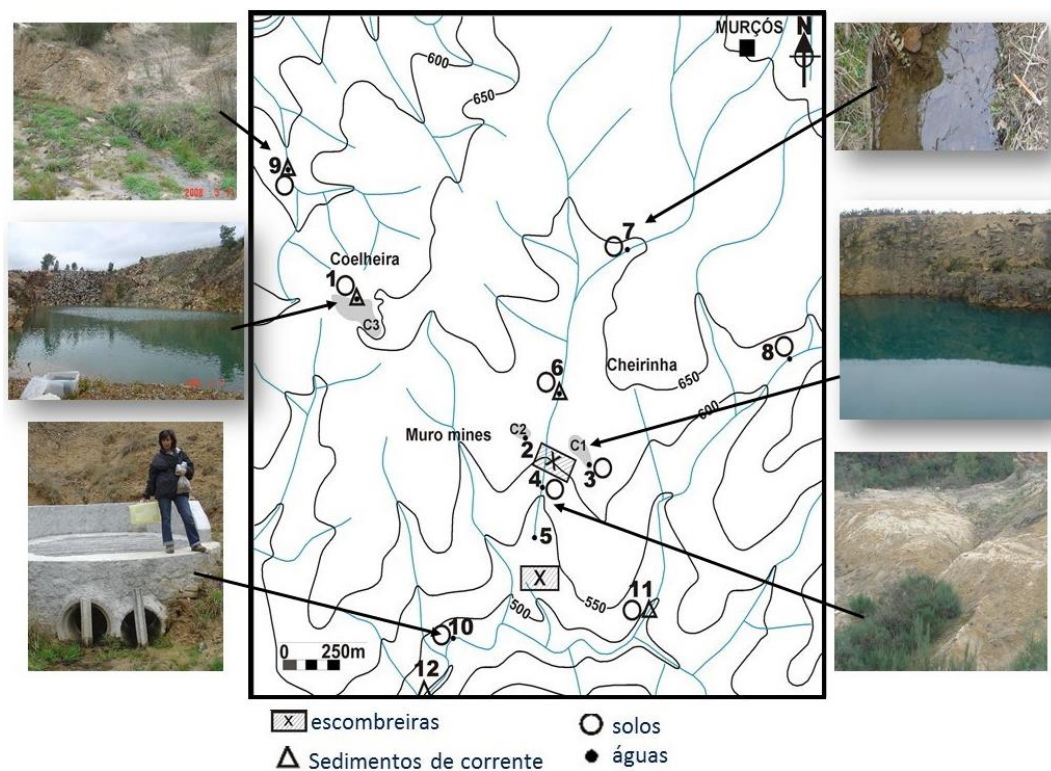


Figura 3. Localização dos pontos de amostragem de água, colhidas após o processo de remediação, na área mineira de Murçós (adaptado de Antunes et al., 2016).

Todas as amostras foram devidamente colhidas, acondicionadas e transportadas para o Laboratório Químico do DCT da Universidade de (Coimbra). Os catiões e aniões, após processos de tratamento prévio adequados, foram obtidos por ICP-OES e cromatografia iónica, respectivamente (Antunes et al., 2016).

5. Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos após o processo de remediação (2008/09) e sua comparação com semelhantes pontos de amostragem analisados antes dos processos de remediação (2006).

5.1. Sedimentos de corrente

Os sedimentos de corrente colhidos na área de influência da mina e fora (amostra MU12SD) apresentam semelhante variação de teores para a maioria dos elementos analisados (Fig. 4).

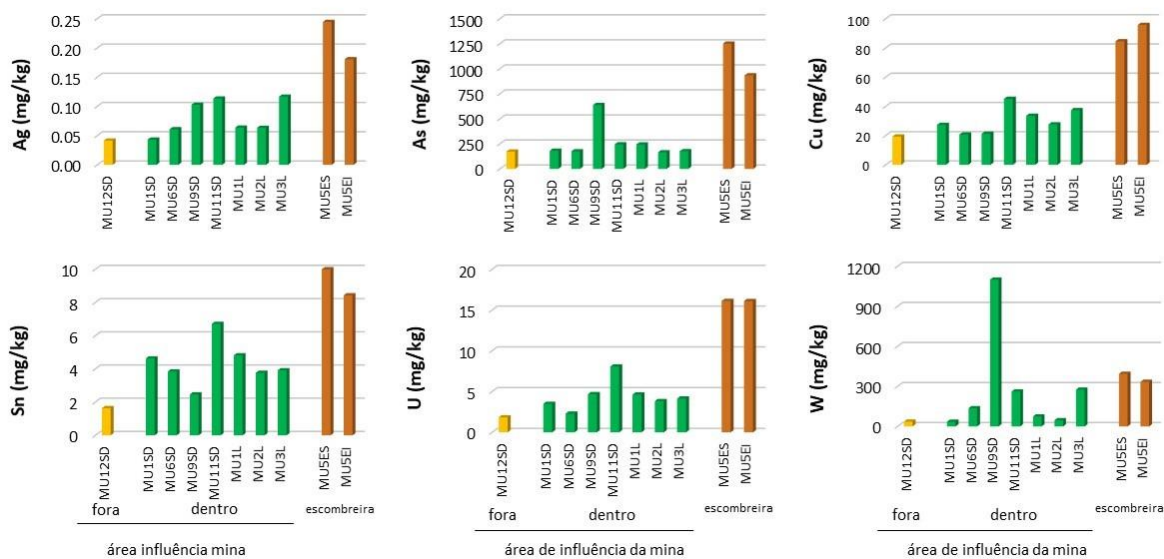


Figura 4. Diagramas de variação para os sedimentos de corrente e escombreliras da área mineira de Murçós.

Contudo, os sedimentos de corrente localizados na área de influência da mina apresentam teores mais elevados de Ag (0.11 mg/kg; amostra MU11SD), As (638 mg/kg; amostra MU9SD), Cu (41 mg/kg; amostra MU11SD), Sn (6.7 mg/kg; amostra MU11SD), U (8.07 mg/kg; amostra MU11SD) e W (1100 mg/kg; amostra MU9SD; Fig. 4); refletindo a influência das mineralizações de W-Sn e actividades mineiras associadas. Os teores obtidos nas amostras de escombreliras apresentam os valores mais elevados para a maioria dos metais e As (Fig. 4), sendo a principal fonte de As nos sedimentos de corrente. O sedimento de corrente que recebe a influência directa da mina – amostra MU9SD – tem uma concentração máxima de W (1100 mg/kg), sendo cerca de trinta vezes superior à do teor de fundo (W=300 mg/kg, amostra MU12SD; Fig. 4) e cerca de três vezes superior à das amostras das escombreliras (W= 364mg/kg, amostras MU5ES e MU5EI; Fig. 4).

5.2. Solos

O solo colhido fora da área da influência da mina (amostra MU7) é o mais ácido (ph=4.6; Antunes et al., 2016) devido ao *background* granítico e apresenta menores teores para a maioria dos elementos potencialmente tóxicos analisados (Fig. 5).

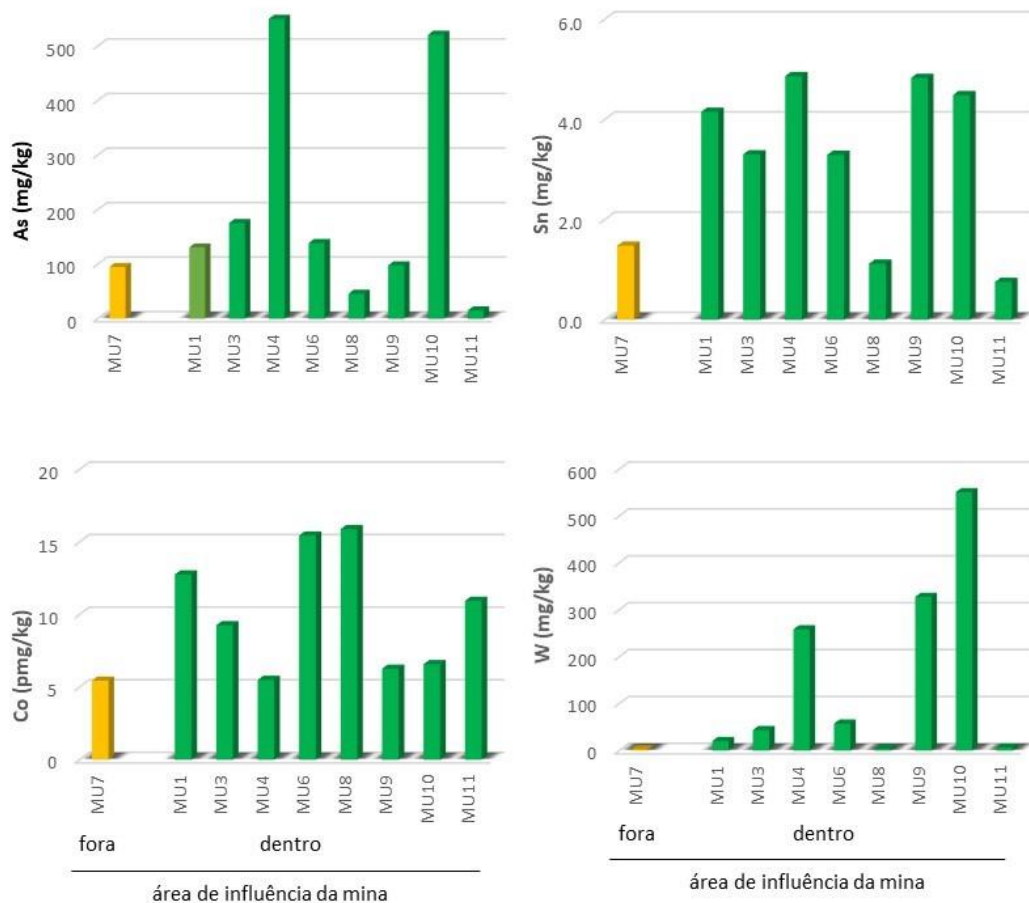


Figura 5. Diagramas de variação para os solos da área mineira de Murçós.

Os solos colhidos na área de influência da mina, por sua vez, apresentam os teores mais elevados de As (564 mg/kg), Sn (4.9 mg/kg), Co (15.9 mg/kg) e W (551 mg/kg; Fig. 5).

Comparando as concentrações de metais e de As dos solos colhidos em locais semelhantes, antes (2006) e após (2008/09) o processo de remediação, verifica-se que a maioria dos teores médios dos metais – Ba, Be, Cr, Cu, Mn, W e Zn e As – tende a diminuir com a remediação (Fig. 6). Os teores máximos de Mn e W, por sua vez, aumentam com a remediação; o que pode ser justificado pela mobilização dos materiais e, conseqüente, dispersão geoquímica destes metais (Fig. 6). Os teores médios e máximos de As, Ba, Be, Cr, Cu e Zn diminuem com o processo de remediação (Fig. 6).

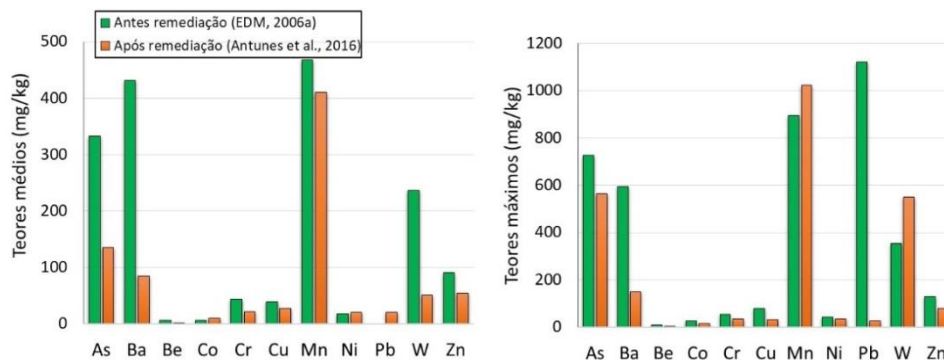


Figura 6. Comparação dos teores médios e máximos nos solos da área mineira de Murçós, antes e após a remediação.

5.3. Águas

As águas colhidas na área mineira de Murçós, não registam variações significativas em termos de iões dominantes, predominando as águas sulfatadas Ca – Na+K e de tipo indefinido, de acordo com a classificação de Piper, tanto antes como após o processo de remediação. De acordo com a classificação de Ficklin et al. (1992), são classificadas como águas ácidas a neutras (pH: 4.0 – 7.1; Antunes et al., 2016) e pobres em metais, sem variabilidade significativa ao longo dos anos analisados, bem como, quando consideradas fora e na influência da área mineira. O valor de condutividade elétrica varia entre 25.5 – 343 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e o de total de sólidos dissolvidos entre 36 – 594 mg/L , com um valor máximo de 2723 mg/L (Antunes et al., 2016). As águas colhidas nas lagoas de mina (amostras MU1, MU2 e MU3; Fig. 7) apresentam o valor de pH mais ácido e são as mais mineralizadas (Tabela 1, pH = 4.2; condutividade elétrica= 343 $\mu\text{S}/\text{cm}$). De um modo geral, as águas da área mineira de Murçós, depois da remediação, são pouco mineralizadas, podendo ser referidos os teores mais elevados de As (62.2 $\mu\text{g}/\text{L}$), Al (8557 $\mu\text{g}/\text{L}$), Co (73.2 $\mu\text{g}/\text{L}$), Cu (63.2 $\mu\text{g}/\text{L}$), Ni (66.1 $\mu\text{g}/\text{L}$), Mn (2595 $\mu\text{g}/\text{L}$), Zn (555 $\mu\text{g}/\text{L}$) e SO_4^{2-} (194 mg/L ; Fig. 7).

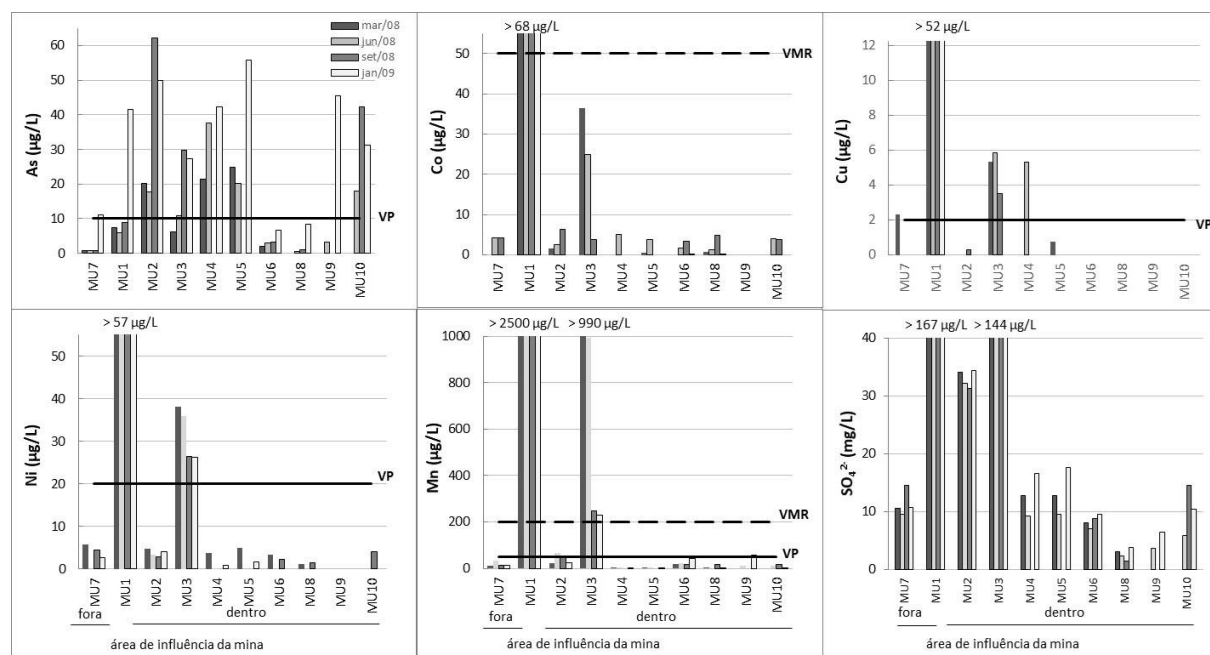


Figura 7. Variação sazonal das águas da área mineira de Murçós.

Águas colhidas em: mar/08 – março 2008; jun/08 – junho 2008; set/08 – setembro 2008; jan/09 – janeiro 2009.
VP – valor paramétrico; VMR – Valor Máximo Recomendado (Diário da República 2007; 1998).

Após o processo de remediação, verifica-se que o valor de pH da água aumenta, enquanto a condutividade elétrica e os teores de Fe, Cu e Zn tendem a diminuir devido à precipitação de Fe-hidrite (pH > 4), que retém o Cu e Zn (Tabela 1; Fig. 8). Os teores de SO_4^{2-} , Mg e Ca nas águas, por sua vez, tendem a aumentar nas lagoas de mina, provavelmente devido à alteração dos sulfuretos e da rocha encaixante (Fig. 8).

Tabela 1. Comparação da composição química das águas da área mineira de Murçós, antes e após a remediação.

Amostra	Data	Parâmetros físico-químicos		Aniões (mg/L)			Catiões (mg/L)				Metais e metalóide (µg/L)							
		pH	CE(µS/cm)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca	Mg	K	Na	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
MRCO1 *	março 2005	6.2	111	15.0	9.0	26.0	4.8	3.5	2.5	10.0	-	-	-	-	48.0	-	-	29.0
MU7 **	março 2008	6.3	162	18.3	10.6	19.6	5.4	4.8	3.1	7.4	-	-	-	25.2	-	-	-	
C3 *	dezembro 2004	3.8	357	4.8	150	0	31.0	13.0	3.1	8.0	8500	-	18.0	88.0	64.0	1800	68.0	680
MU1 **	janeiro 2009	4.2	343	4.5	194	0	33.8	14.5	3.5	6.4	8557	41.5	-	52.2	55.0	2595	65.2	511
C2 *	dezembro 2004	5.7	90.0	3.1	31.0	2.0	8.7	2.7	2.2	-	590	71.0	-	-	22.0	-	-	66.0
MU2 **	janeiro 2009	5.9	65.9	3.5	34.4	4.4	9.6	3.1	2.1	2.8	162	50.0	-	-	49.5	23.2	-	-
C1 *	dezembro 2004	3.7	240	6.2	94.0	0	17.0	7.4	3.1	-	17000	-	17	97.0	55.0	1100	58.0	670
MU3 **	janeiro 2009	5.4	230	13.1	178	4.8	44.4	10.7	5.6	7.6	2460	27.4	-	-	-	229	26.2	260
MRCO4 *	março 2005	6.4	95.0	13.0	8.0	24.0	8.1	3.3	2.4	8.6	810	-	-	-	1400	64.0	-	41.0
MU6 **	março 2008	5.9	73.3	13.5	8.0	18.4	4.3	3.6	2.1	6.1	-	-	-	-	53.1	-	-	104
DF *	dezembro 2004	6.4	124	13.0	26.0	10.0	8.1	4.1	2.6	10.0	270	55.0	-	21.0	53.0	150.0	-	51.0
MU10 **	janeiro 2009	6.1	45.9	9.6	10.5	10.0	3.5	2.0	0.91	5.3	-	31.3	-	-	-	-	-	-
VMR				70	575	nd	nd	nd	nd	nd	5000	100	10	200	5000	200	500	2000
VMA				nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	20000	10000	50	5000	nd	10000	2000	10000
VP				250	250	nd	nd	nd	nd	200	200	10	5	2	200	50	20	nd

Amostras de água colhidas: * - antes e ** após a remediação; localizadas a montante da área mineira - MRCO1 e MU7; nas lagoas de mina - C3, MU1, C2, MU2, C1 e MU3; e na escorrência das escombreiras - RCO4, MU6, DF e MU 10. CE – Condutividade elétrica; - abaixo do limite de detecção; Valor máximo recomendado para uso agrícola – VMR; Valor máximo admissível para uso agrícola - VMA e conumo humano - VP (Diário da República, 1998; 2007). nd — não definido.

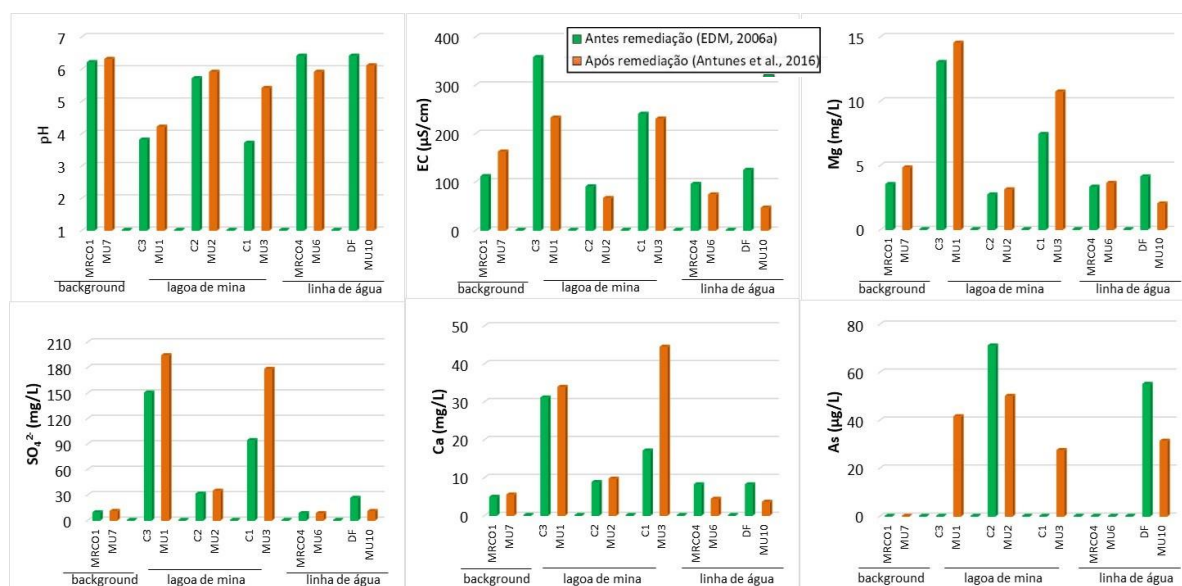


Figura 8. Diagramas de variação da composição das águas da área mineira de Murçós, antes e após a remediação.

6. Avaliação do potencial risco de contaminação

Não existe legislação aplicável na contaminação de sedimentos de corrente, pelo que é comum recorrer a alguns índices internacionais de avaliação da contaminação. De entre os índices de avaliação de contaminação pode ser referido o factor de Enriquecimento (EF), Índice de Geocumulação (IGeo), Índice de Risco Ecológico Potencial (PERI), entre outros (e.g., Weny et al., 1997; Verca and Dolenc, 2005). Para os sedimentos de corrente da área mineira de Murçós foi aplicado o factor de enriquecimento, obtido através da razão entre a

concentração do elemento potencialmente tóxico e a de Al na amostra e a relação entre os valores de background do mesmo elemento e de Al obtidos na área de estudo. Este índice considera cinco classes de enriquecimento: mínimo ($EF < 2$), moderado ($EF = 2-5$), significativo ($EF = 5-20$), elevado ($EF = 20-40$) e extremamente elevado ($EF > 40$).

De um modo geral, a maioria dos sedimentos de corrente da área mineira de Murçós apresentam um enriquecimento mínimo a moderado para a maioria dos elementos químicos estudados (Fig. 9a).

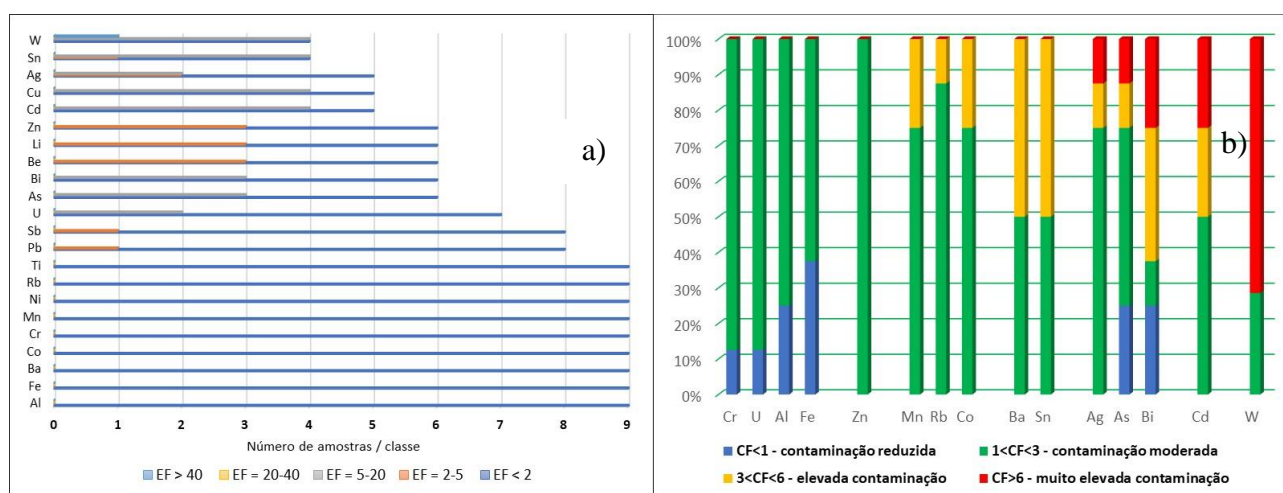


Figura 9. a) Factor de Enriquecimento para os sedimentos de corrente; b) Factor de contaminação para os solos da área mineira de Murçós, após o processo de remediação.

Os teores de Sn, Ag, Cu, Cd, Bi, As e U nos sedimentos de corrente mostram um enriquecimento significativo, enquanto que para o W tem-se um enriquecimento extremamente elevado; o que estará associado com as antigas actividades mineiras realizadas na área, cujos efeitos ambientais permanecem após o processo de remediação.

A avaliação do nível de contaminação dos solos da área mineira de Murçós pode ser quantificada através da aplicação do fator de contaminação (CF). Este factor é obtido através da razão entre a concentração do elemento químico no solo e o respetivo teor de fundo (Håkanson, 1980), sendo classificado em quatro classes de grau de contaminação: reduzida ($CF < 1$), moderada ($1 < CF < 3$), elevada ($3 < CF < 6$) e muito elevada ($CF > 6$).

Nos solos da área mineira de Murçós, o factor de contaminação revela que predomina uma contaminação moderada em Cr, U, Al, Fe e Zn, elevada em Mn, Rb, Co, Ba e Sn e uma contaminação muito elevada em Ag, As, Bi, Cd e W (Fig. 9b). A contaminação dos solos está relacionada com as actividades mineiras abandonadas de W-Sn que permanece com valores consideráveis mesmo após o processo de remediação.

As concentrações dos elementos potencialmente tóxicos obtidas nos solos da área mineira de Murçós foram comparadas com os níveis máximos permitidos em solos definidos na legislação italiana (Decreto Ministeriale, 1999). A maioria dos solos estão contaminadas em As e não devem ser usados em nenhuma actividade (Fig. 10). As concentrações de U de duas amostras de solo colhidas junto das escombrelas e da lagoa de mina estão contaminadas em U (amostra MU4 e MU10; Fig. 10), pois ultrapassam o valor de 5 mg/kg definido como contaminante por Ribera et al. (1996).

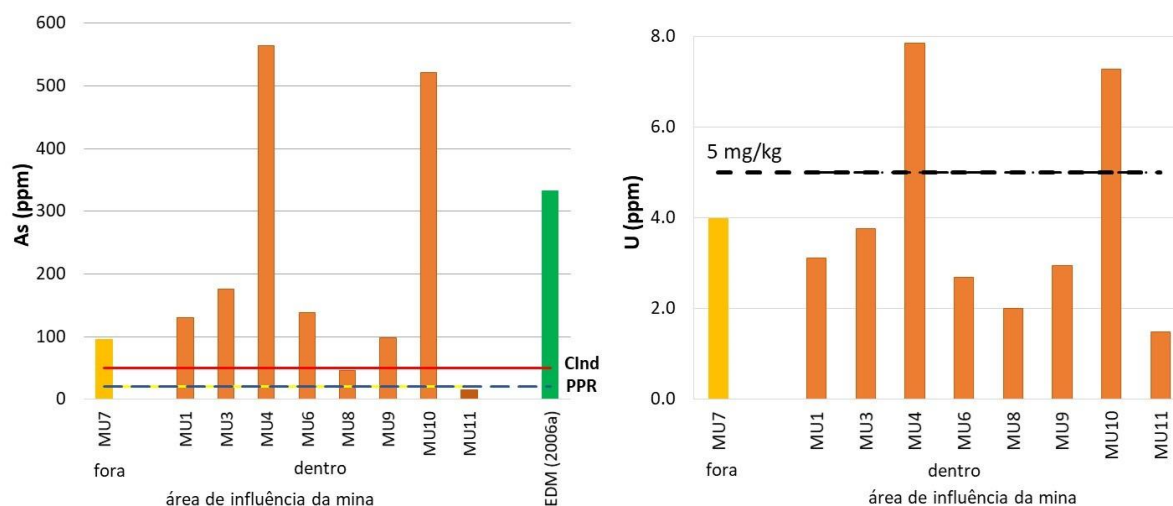


Figura 10. Variação dos teores de As e de U nos solos da área mineira de Murçós, após o processo de remediação. Solos destinados a: CInd - Uso comercial e industrial; PPR - Espaços públicos, privados e residenciais.

As águas colhidas na área mineira de Murçós, antes da remediação, apresentam concentrações de Al, As, Cd, Cu, Fe e Mn muito elevadas não podendo ser utilizadas para consumo humano (Tabela 1). Estas águas não poderiam, também, ser aplicadas na agricultura devido às suas elevadas concentrações de Al, Cd e Mn (EDM, 2006b). Após a remediação, a maioria das águas possuem teores elevados de As, Ni, Mn, F⁻ e Al, não podendo ser usadas para consumo humano (Tabela 1, Fig. 7; Antunes et al., 2016). As águas das lagoas de mina (amostra MU1, MU2 e MU3), por sua vez, também não podem utilizadas na agricultura, devido aos elevados teores de NO₂⁻, F⁻, Al e Mn que apresentam (Tabela 1, Fig. 7; Antunes et al., 2016).

7. Conclusões

1. Entre 2005 e 2007, foram realizados processos de confinamento e controle de rejeitados mineiros, conjuntamente com aplicação de técnicas de fitorremediação utilizando plantas macrófitas nas lagoas de mina;

2. Os sedimentos de corrente da área mineira de Murçós, após o processo de remediação, apresentam um enriquecimento mínimo a moderado para a maioria dos metais e As, mas estão significativamente a extremamente enriquecidos em W;

3. Os sedimentos de corrente e os solos da área mineira de Murçós, após o processo de remediação, estão contaminados em As, e duas amostras de solo estão também contaminadas em U;

4. Após o processo de remedição, as águas da área mineira apresentam um valor de pH ácido a neutro e estão contaminadas em F⁻, Al, As, Mn e Ni, não devendo ser utilizadas para consumo humano. As águas da lagoa de mina também não devem utilizadas na agricultura, pois estão contaminadas em NO₂⁻, F⁻, Al e Mn;

5. O processo de remediação aplicado na área mineira abandonada de Murçós tem um efeito positivo, com decréscimo da maioria dos elementos químicos, nos solos e escombrelas, embora a sua mobilização possa promover libertação dos mesmos;

6. O decréscimo dos teores da maioria dos elementos químicos estudados e as suas concentrações inferiores aos máximos permitidos nos solos; permitem referir que o processo

de remediação aplicado é eficiente para solos neste tipo de áreas mineiras. A contaminação das águas, após a remediação, sugere a necessidade de recorrer a processos de remediação complementares;

7. Na área mineira Murçós, o processo de remediação terminou em 2007, e os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos após dois anos (2008/09); pelo que pode ser considerado um reduzido intervalo de tempo para que a área seja reabilitada, embora a maioria dos elementos químicos apresente um decréscimo nas suas concentrações.

Agradecimentos

A autora agradece à Empresa de Desenvolvimento Mineiro pela cedência de informação, bem como, à Doutora Ana Neiva, Doutora Elisa Gomes, Doutora Paula Carvalho e Dr. António Santos pelo apoio e ajudas prestadas na concretização deste trabalho. Este trabalho é co-financiado pela União Europeia através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, enquadrado no COMPETE 2020 (Programa Operacional da Competitividade e Internacionalização) através do projeto ICT (UID/GEO/04683/2013) com a referência POCI-01-0145-FEDER-007690 e dos fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

BIBLIOGRAFIA

Anawar, H.M., 2005. Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge. *J. Environm. Manag.* 158, 111-121.

Antunes, I.M.H.R., Neiva, A.M.R., Albuquerque, M.T.D., Carvalho, P.C.S., Santos, A.C.T., Cunha, P.P., 2017. Potential toxic elements in stream sediments, soils and waters in an abandoned radium mine (central Portugal). *Environ. Geoch. Health* 40/1, 521-542. DOI: 10.1007/s10653-017-9945-2.

Antunes, I.M.H.R., Gomes, M.E.P., Neiva, A.M.R., Carvalho, P.C.S., Santos, A.C.T., 2016. Potential risk assessment in stream sediments, soils and waters after remediation in an abandoned W>Sn mine (NE Portugal). *Ecotoxic. Environ. Safety* 133, 135–145.

Antunes, I.M.H.R., Gomes, M.E.P., Neiva, A.M.R., Teixeira, R.J.S., 2010. Contamination of waters related to abandoned W-Sn mines (Murçós, NE Portugal). *Geochim. Cosmoch. Acta – Sp. Suppl.* 74, N12S.

Cao, X., Wahbi, A., Ma, L., Li, B., Yang, Y., 2009. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid, *J. Hazard. Mater.* 164, 555–564.

Caraballo, M.A., Macías, F., Nieto, J.M., Ayora, C., 2016. Long term fluctuations of groundwater mine pollution in a sulfide mining district with dry Mediterranean climate: Implications for water resources management and remediation. *Sci. Total Environ.* 539, 427-435.

Carvalho, P.C.S., Neiva, A.M.R., Silva, M.M.V.G., Antunes, I.M.H.R., 2013. Metal and metalloid leaching from tailings into stream water and sediments in the old Ag–Pb–Zn Terramonte mine, northern Portugal. *Environ. Earth Sci.* 1-13.

Cidu, R., Biddau, R., Dore, E., Vacca, A., Marini, L., 2014. Antimony in the soil–water–plant system at the Suergiu abandoned mine (Sardinia, Italy): Strategies to mitigate contamination. *Sci. Total Environ.* 497/498, 319–331.

EDM, 2006a. Empresa de Desenvolvimento Mineiro. Recuperação da área mineira abandonada de Murçós. Avaliação das incidências ambientais. 42pp.

EDM, 2006b. Empresa de Desenvolvimento Mineiro. Recuperação da área mineira abandonada de Murçós. Projeto de Execução – Memória descritiva e justificativa. 37pp.

Diário da República, 2007. Decreto-Lei n.º 306/2007, Legislação Portuguesa em qualidade da água. Série I-A, 5747-5765.

Diário da República, 1998. Decreto-Lei n.º 236/98, Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Série I-A, 3676 – 3722.

Decreto Ministeriale, 1999. Approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. SO Gazzetta Ufficiali.

Ficklin, W.H., Plumlee, G.S., Smith, K.S., McHugh, J.B., 1992. Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. Kharaka YK & Maest AS (Eds.), Water-Rock Interaction 7. Balkema, Rotterdam, 81-384.

Gomes, M.E.P., Antunes, I.M.H.R., Silva, P.B., Neiva, A.M.R., Pacheco, F.A.L., 2010. Geochemistry of waters associated with the old mine workings at Fonte Santa (NE of Portugal). J. Geochem. Explor. 105/3, 153-165.

Håkanson, L., 1980. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control – A Sedimentological Approach. Water Research 14(8), 975-1001.

Madani, S., Coors, A., Haddioui, A., Ksibi, M., Pereira, R., Sousa, J.P., Römbke, J., 2015. Effects of contaminated soils from a former iron mine (Ait Amar, Morocco) on enchytraeids (*Enchytraeus bigeminus*) and predatory mites (*Hypoaspis aculeifer*) in standard laboratory tests. Ecotox. Environ. Safety 119, 90-97.

Navarro, E., Baun, A., Behra, R., Hartmann, N.B., Filser, J., Miao, A.J., Quigg, A., Santschi, P.H., Sigg, L., 2008. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. Ecotoxic. 17, 372–386.

Neiva, A.M.R., Carvalho, P.C.S., Antunes, I.M.H.R., Santos, A.C.T., Cabral-Pinto, M.M.S., 2015. Spatial and temporal variability of surface water and groundwater before and after the remediation of a Portuguese uranium mine area. Chem. der Erde 75, 345-356.

Neiva, A.M.R., Antunes, I.M.H.R., Carvalho, P.C.S., Santos, A.C.T., 2016. Uranium and arsenic contamination in the former Mondego Sul uranium mine area, central Portugal. J. Geochem. Expl. 162, 1-15.

Ribera, D., Labrot, F., Tisnerat, G., Narbonne, J.F., 1996. Uranium in the environment: occurrence, transfer and biological effects. Rev. Environ. Conf. Toxicol. 146, 53-80.

Santos Oliveira, J.M., Farinha Ramos, J., Matos, J.X., Ávila, P., Rosa, C., Canto, M.J., Daniel, F.S., Martins, L., Machado Leite, J.M., 2002. Diagnóstico Ambiental das Principais Áreas Mineiras Degradadas do País. Bol. Minas do IGM, 39 (2), 67-85.

Sharafi, A., Ardejani, F.D., Rezaei B., Sargheini, J., 2018. Environmental geochemistry of near-neutral waters and mineralogy of zinc and lead at the Angouran non-sulphide zinc mine, NW Iran. J. Geochem. Expl. 186, 77–93. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.11.020>

Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh V.P., Prasad, S.M., 2015. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. Ecotox. Environ. Safety 112, 247–270.

Verca, P., Dolenc, T., 2005. Geochemical estimation of copper contamination in the Healing Mud from Makirina Bay, Central Adriatic. Environ. International 31(1), 53-61.

Wenyl, H., Fengru, H., Jingsheng, C., 1997. Comparative study of assessment method for river particulate heavy metal pollution. Sci Gelgra. Sinica 17(1), 81-86.

A TOXICIDADE E A BIODISPONIBILIDADE DO ARSÉNIO NO AMBIENTE, PRÓXIMO DE ÁREAS MINEIRAS ABANDONADAS: UMA PERSPECTIVA GERAL

THE ARSENIC TOXICITY AND BIOAVAILABILITY IN THE ENVIRONMENT, CLOSE TO THE OLD MINING AREAS: AN OVERVIEW

P.C.S. Carvalho

(GEOBIOTEC, Department of Geosciences, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

e-mail: paulacscarvalho@gmail.com)

Resumo

O estudo da distribuição do arsénio nos solos de antigas áreas mineiras de Sb-Au, As-Au, Ag-Pb-Zn e Au-Ag mostrou que os maiores teores de As foram encontrados na antiga área mineira de Escádia Grande (As-Au), com 5940 mg/kg. As áreas na envolvente destas minas têm concentrações médias muito superiores aos limites da legislação internacional, que indica necessidade de remediação ou estudos mais detalhados com vista à avaliação do risco. O estudo da fraccionação do As nos solos das áreas de Sb-Au, As-Au e Ag-Pb-Zn revelou que até 24 % da concentração obtida por *aqua regia* está presente em oxi-hidróxidos de Fe e 3% na fase dos iões trocáveis, revelando que existe uma percentagem considerável de As susceptível de ser mobilizado pelo ambiente. Embora a concentração média de As nos sedimentos de corrente seja inferior à dos solos, os sedimentos de corrente apresentam máximos de 1360 mg/kg. A fraccionação do As nos sedimentos de corrente apresenta o mesmo comportamento que nos solos, sendo que até 40% da fracção obtida por *aqua regia* está presente na fase dos oxi-hidróxidos amorfos. O As atinge valores de 1526 μgL^{-1} em águas de antigas áreas mineiras de Sb-Au e de 63 μgL^{-1} em águas de antigas áreas mineiras de As-Au. Em Terramonte (Ag-Pb-Zn), o As atinge concentrações de 53 μgL^{-1} nas águas. O As nas águas superficiais apresenta uma relação de decréscimo para jusante das escombrelas com a ocorrência predominante de As (V) que facilmente é adsorvido pelos sedimentos de corrente. A determinação do risco de cancro e risco não cancerígeno para vários metais e metalóides na antiga área mineira de Au-Ag de Escádia Grande, mostrou que o As é o único contaminante que provoca riscos para a saúde humana superiores aos limites estabelecidos pela USEPA. A legislação internacional já inclui, para além de limites de referência, a metodologia a seguir com vista à determinação da biodisponibilidade do contaminante, por forma a seleccionar as medidas de remediação mais adequadas em função do uso a atribuir às áreas potencialmente contaminadas.

Palavras-chave: *Arsénio, antigas minas, toxicidade, riscos ambientais, saúde humana.*

Abstract

The study of As distribution in soils from old Sb-Au, As-Au, Ag-Pb-Zn and Au-Ag mining areas shows that the highest As contents were found in the old Escádia Grande mining area, with maximum contents of 5940 mg/kg. The areas close to these mines have

mean concentrations much higher than the Italian and Dutch guidelines which indicate that remediation measures and more detailed studies are needed for risk assessment. The As fractionation in soils from old Sb-Au, As-Au and Ag-Pb-Zn mining areas shows that up to 24 % of the concentration obtained by *aqua regia* is adsorbed by Fe oxi-hydroxides and 3% by exchangeable ions. This is evidence that significant As contents can be mobilized to the environment. Despite the As concentration in stream sediments is lower than the concentration in soils, reaches the maximum concentration of 1360 mg/kg. The As fractionation in stream sediments shows a similar trend to that of soils, with up to 40 % of the concentration obtained by *aqua regia* associated with the amorphous Fe oxi-hydroxides. The As reaches 1526 μgL^{-1} in the waters from old Sb-Au mining areas and 63 μgL^{-1} in waters from old As-Au mining areas. In waters from Terramonte (Ag-Pb-Zn), the As reaches 53 μgL^{-1} . The As concentrations in surface waters show a decrease to downstream of mine dumps, favored by the predominance of As (V) species which is more easily adsorbed by stream sediments. In the old Au-Ag mining area, the cancer risk and non-cancer risk obtained for metals and metalloids show that As is the only contaminant that causes human health risks, that are higher than USEPA limits. Most guidelines, in addition to the reference limits, already establish the methodology to determine the contaminant bioavailability, in order to select the most appropriated remediation measures according to land uses to be attributed to potential contaminated areas.

Keywords: *Arsenic, old mines, toxicity, environmental risks, human health.*

1.Introdução

O arsénio, quer pela sua abundância na natureza, como pela sua elevada toxicidade e características cancerígenas, tem sido estudado com particular atenção pela comunidade científica nas últimas décadas (eg. Sharma e Sohn, 2009; Teaf e Covert, 2012; Alexander et al., 2016; Sarkar e Paul, 2016). O arsénio está presente em mais de 245 minerais, no entanto são várias as actividades industriais, como sejam as actividades mineiras, fabrico de ligas metálicas, queima de combustíveis fósseis ou a aplicação de pesticidas, que provocam poluição ambiental por arsénio. A avaliação do risco envolve 4 passos importantes que são: a identificação do perigo, avaliação da dose-resposta, avaliação da exposição e caracterização do risco. Ao longo do século XX têm sido desenvolvidos levantamentos geoquímicos, inicialmente com o objectivo de prospecção de depósitos minerais. Mais recentemente, a sua aplicação tem sido estendida à monitorização ambiental, gestão do uso de solo, gestão de recursos naturais e na geologia médica. A variedade de meios amostrais é muito grande, desde rochas, sedimentos, solos, águas subterrâneas e superficiais, vegetação e animais. Para além disso, inúmeros estudos têm sido feitos com vista ao estudo do comportamento do arsénio nos solos através de métodos de análise química sequencial e especiação (e.g. Quevauviller et al., 1994; Hass e Fine, 2010; Huang e Kretzschmar, 2010). A par disto muitos dos países desenvolvidos foram criando regulamentação que visa limitar as concentrações de metais e metalóides em função do uso do solo (e.g. CCME,1999; Decreto Ministeriale n.º 8, 248, 1999; VROM, 2000), sedimentos de corrente (e.g. USEPA, 2011; MWQMS, 2000) e águas (e.g. WHO, 2011, decreto lei nº 236/98; nº 306/2007). A inalação ou ingestão do As existente em solos, águas ou resíduos industriais coloca um risco para a

saúde humana em várias regiões do mundo. Numa perspectiva de saúde humana o que interessa perceber é a biodisponibilidade do arsénio, ou seja a facilidade do arsénio se libertar das partículas ingeridas, quer sejam solos, água ou ainda nos alimentos, e entrar no sistema circulatório. A biodisponibilidade é medida através de experiências em animais, mas é uma técnica difícil de desenvolver e dispendiosa. A alternativa é medir a bioacessibilidade aplicando testes *in vitro*, que pretendem determinar a fracção de contaminante que é solúvel via gastrointestinal e conseqüentemente por adsorção (Kramer e Ryan, 2003). Por isso, países como por exemplo a Austrália, Canadá e USA estabeleceram metodologias para o estudo dos riscos para a saúde humana e a necessidade da determinação da biodisponibilidade dos contaminantes (e.g. Health Impact Assessment task Force, 2004; National Environment Protection Measure 2011; USEPA, 2011).

Neste estudo pretende-se avaliar, compilando dados geoquímicos de solos, sedimentos de corrente e águas, em várias antigas áreas mineiras (Sb-Au, As-Au, Ag-Pb-Zn na região de Valongo e Au-Ag de Escádia Grande, Góis) em Portugal, a distribuição e comportamento do As nestes meios amostrais, a sua toxicidade e capacidade de dispersão no ambiente e os riscos para a saúde humana, fazendo uma análise da legislação internacional.

2. Enquadramento geográfico e geológico

Para este estudo foram seleccionadas antigas explorações mineiras de Sb-Au, As-Au, Ag-Pb-Zn e Au-Ag. Estas explorações mineiras estão localizadas na Zona Centro Ibérica e estão desactivadas desde os meados ou final do século XX. Na altura do seu estudo, as antigas áreas mineiras da região de Valongo não haviam sido remediadas e na área de Escádia Grande, Góis haviam sido efectuados trabalhos de segurança, de acordo com observações de campo e com as informações relativas aos projectos de reabilitação ambiental destas áreas mineiras por consulta do sítio na internet da Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM, site consultado em 2006, 2010, 2018).

As explorações mineiras de Sb-Au, As-Au e Ag-Pb-Zn estão localizadas no anticlinal de Valongo. O anticlinal de Valongo está situado a 18 km a Este do Porto (Fig. 1a) e compreende metassedimentos do Câmbrico ao Carbónico (Carvalho et al., 2012). As antigas áreas mineiras de As-Au estão localizadas no flanco E do anticlinal, enquanto as antigas áreas mineiras de Sb-Au estão localizadas no flanco W e mais raramente no núcleo do anticlinal. As principais explorações mineiras tiveram lugar no final do século XIX em Montalto, sector Tapada-Ribeiro da Serra e Banjas (Fig. 1a, b).

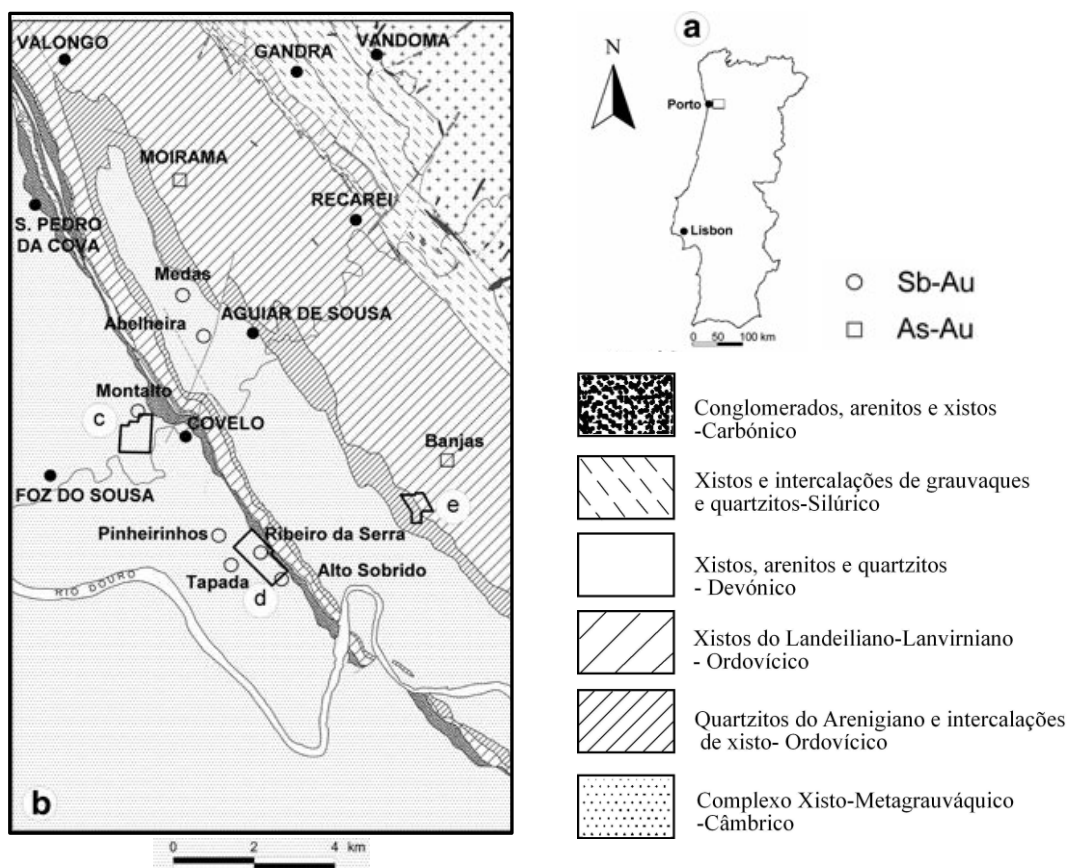


Figura 1 a) Localização geográfica das antigas áreas mineiras de Sb-Au e As-Au no mapa de Portugal; b) Localização das antigas explorações mineiras de Sb-Au e As-Au no mapa geológico e indicação das áreas seleccionadas (c, d, e) para estudo de solos, sedimentos de corrente e águas.

A antiga área mineira de Terramonte também se localiza no anticlinal de Valongo, mas no seu núcleo, na margem esquerda do Rio Douro, a cerca de 18 km a Este do Porto. Nesta área predomina o Complexo Xisto-Metagrauvaquico do Câmbrico (Fig. 2 a, b). A mineralogia é dominada por galena e blenda (Carvalho et al., 2014a). Nesta mina foram explorados 3200 toneladas de galena contendo 70 % de Pb e 3300 g/t de Au, 3200 toneladas de blenda contendo 50 % de Zn e 800 g/t de Ag (Mitel-Minas de Terramonte, 1966). A exploração esteve activa entre 1866 e 1973 (Parra et al., 2002). Quatro principais escombrelas foram depositadas perto da ribeira da Castanheira que é afluente do rio Douro. As escombrelas eram compostas por *tailings* e minério rejeitado e não tinham coberto vegetal.

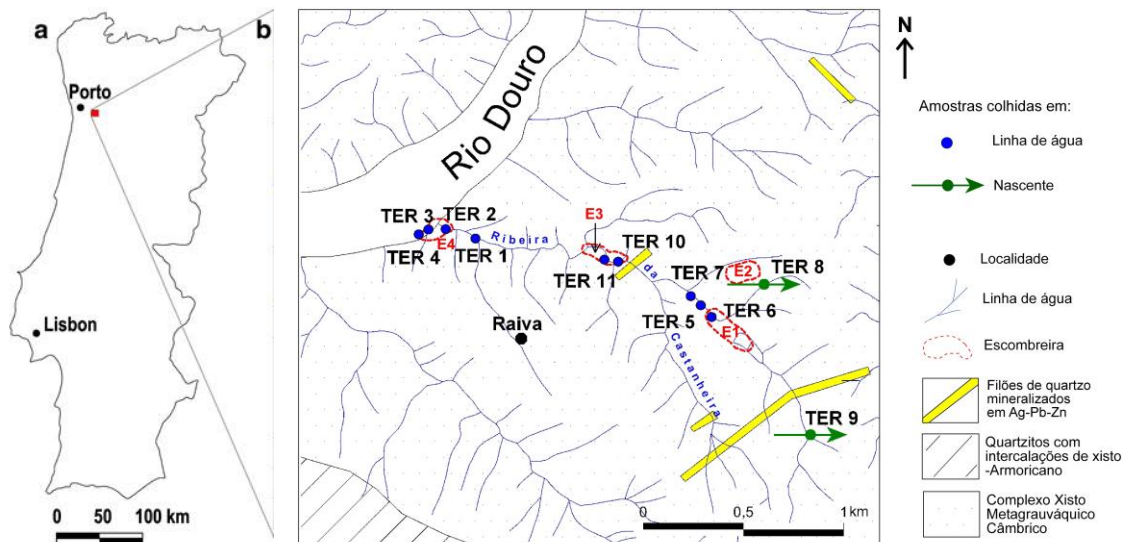


Figura 2 a) Localização geográfica da antiga área mineira de Terramonte (Ag-Pb-Zn) no mapa de Portugal; b) Localização de amostras de sedimentos de corrente e águas no mapa geológico da área.

A antiga área mineira de Escádia Grande localiza-se a cerca de 11 km a sul de Góis, no distrito de Coimbra. A nível geológico o grupo das Beiras é dominante. A principal exploração deste jazigo aconteceu entre 1939 e 1952 (Santos Oliveira, 1991). A área apresenta um relevo extremamente vigoroso, com altitudes que atingem os 1000 metros, sendo as mais baixas de 200 metros. As escombrelas são constituídas por quartzo e rocha encaixante e sulfuretos disseminados, principalmente arsenopirite e galena. Há uma escombrela a sul da galeria de mina constituída por *tailings*. A cerca de 2 km existe uma praia fluvial utilizada no verão para recreio.

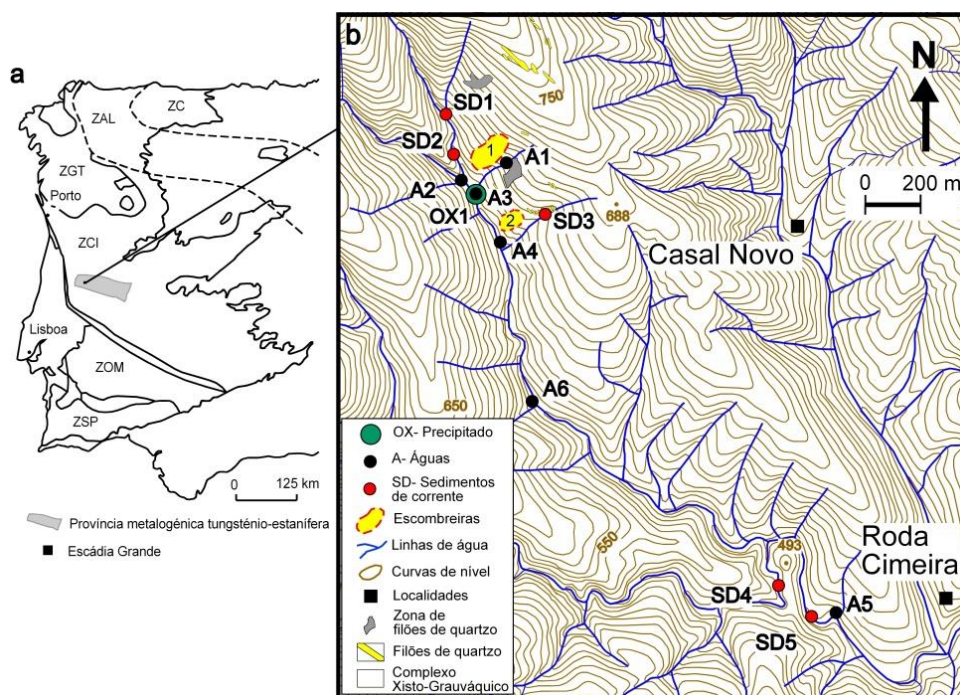


Figura 3 a)- Localização geográfica da antiga área de Escádia Grande (Au-Ag) no mapa de Portugal; b) Localização de amostras de água e sedimentos de corrente no mapa geológico simplificado.

3. Metodologia

A criação de uma malha de amostragem de solos na envolvente de minas abandonadas permite definir mapas de contorno de concentrações que podem revelar a extensão e severidade da contaminação. As malhas de amostragem de solos na envolvente das áreas mineiras de Montalto (Sb-Au), Banjas (As-Au), sector Tapada-Ribeiro da Serra (Sb-Au) e Terramonte (Ag-Pb-Zn), localizadas ao longo do anticlinal de Valongo já haviam sido realizadas e as amostras analisadas (CM/ EDM, 1999). As concentrações totais de arsénio no solo nestas áreas mineiras foram determinadas por ICP-AES, após uma digestão por peróxido de sódio. Na área de Escádia Grande (Au-Ag) os solos e sedimentos de corrente foram digeridos por *aqua regia* e o arsénio determinado por ICP-OES (Carvalho et al., 2017). As classes do As nos mapas de distribuição foram determinadas com base na média, média mais um desvio padrão, média mais dois desvios padrões e média mais três desvios padrões. O método de extracção química sequencial aplicado à fracção <2 mm dos solos e sedimentos de corrente foi o método BCR, constituído por 4 fases sequenciais (Quevauviller et al. 1994).

As determinações mineralógicas nas amostras de solos e sedimentos de corrente da região de Valongo foram feitas na fracção inferior a 2 mm usando um difractómetro de raios X Siemens D5000, com radiação Cu-K α e monocromador curvo de grafite. A mineralogia das amostras de solos e sedimentos de corrente de Escádia Grande foi determinada na fracção inferior a 63 μ m usando um difractómetro Philips PW 3710, com um tubo de Cu, de 40 kV e 20 nA.

A amostragem das águas superficiais e subterrâneas foi feita a montante e jusante das antigas minas abandonadas, numa área que permitiu avaliar a extensão da contaminação. A determinação de aniões foi realizada por cromatografia iónica usando um equipamento Dionex modelo ICS 3000, enquanto os catiões foram analisados por ICP-OES, modelo Horiba Jovin Yvon JY 2000-2. A determinação analítica das espécies inorgânicas de arsénio foi efectuada por AEC-ASRS-ICP-DRC-MS (Carvalho et al., 2014b). A modelação geoquímica com vista à determinação das espécies de arsénio nas águas foi feita com o *software* Phreeq C.

A determinação do risco de cancro e do risco de efeitos não carcinogénicos devidos à exposição a metais e metalóides pelo Homem foi feita através do método proposto pela United States Environmental Protection Agency (USEPA). Foram consideradas várias vias de exposição: ingestão, absorção dérmica para solos e águas e inalação por via aérea (Carvalho et al., 2017). Este estudo foi feito para adultos e crianças que usam a praia fluvial localizada próxima da Roda Cimeira e a jusante da área mineira de Escádia Grande para fins recreativos.

4. Discussão

4.1. Geoquímica de solos

A projecção dos teores de As nos solos das antigas áreas mineiras de Montalto, sector Tapada-Ribeiro da Serra, Banjas e Escádia Grande mostra que os maiores teores (acima da média mais dois desvios padrões) se encontram dispersos por áreas com extensão acima dos 200 metros, estão relacionadas com os filões de quartzo mineralizados e escombrecas (Figs. 4 e 5) e vão decrescendo com a distância. Os teores máximos de As nas antigas áreas mineiras de Sb-Au estão em Tapada (1116 mg/kg), mas também existem elevados teores

máximos (904 mg/kg) nos solos de Banjas e de 5940 mg/kg nos solos de Escádia Grande (Fig. 4 e 5). Os solos das antigas áreas mineiras de Valongo são constituídos principalmente por quartzo, mica, caulinite, vermiculite, lepidocrosite, algumas amostras têm mica-esmectite, mica-vermiculite, pirofilite, clorite e goethite. As amostras de Escádia Grande são constituídas por quartzo, feldspato, clorite, ilite e caulinite. Esta mineralogia ajudou a entender a fraccionação do As nos solos.

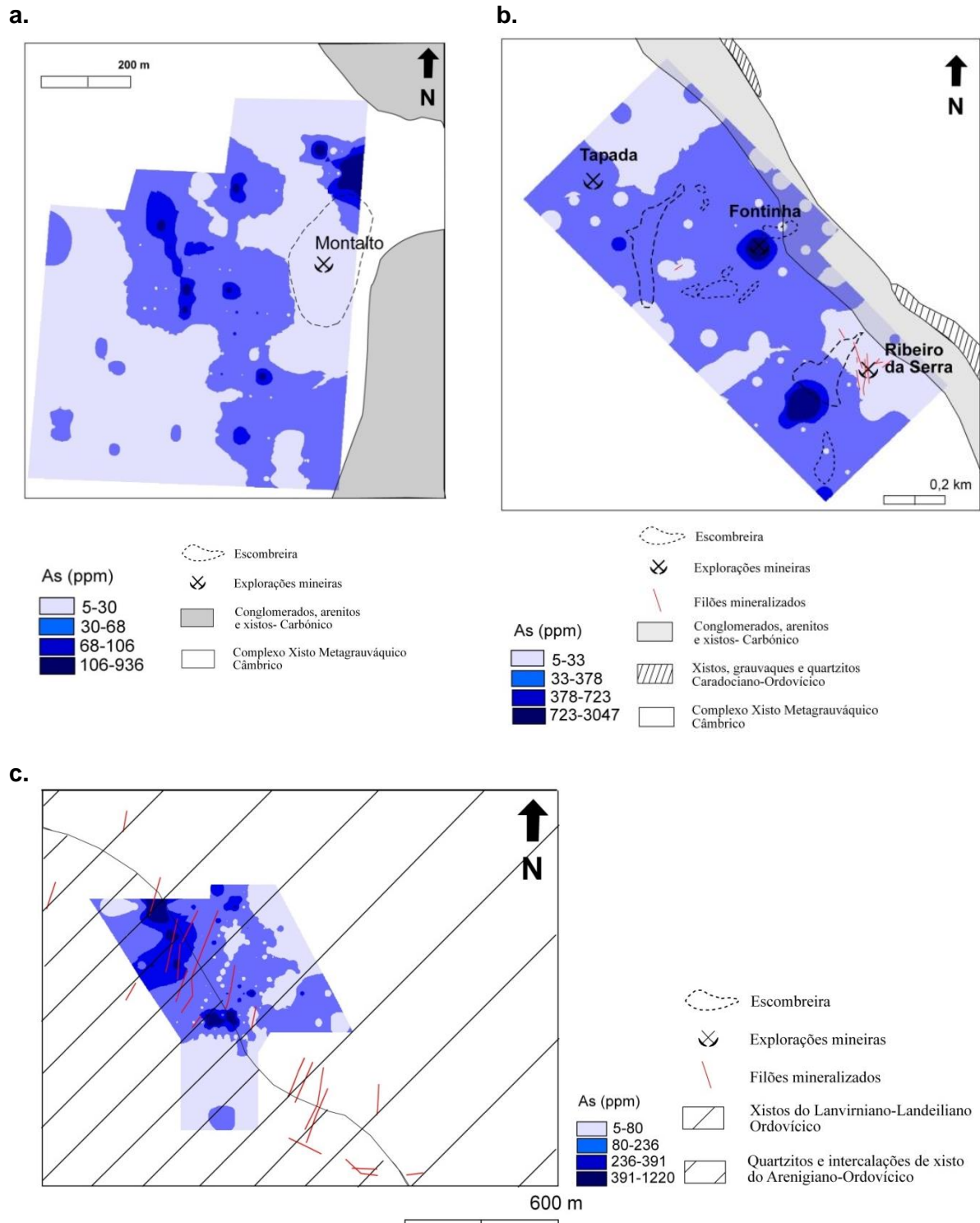


Figura 4 Distribuição dos teores de As nos solos de a) Montalto (Sb-Au); b) sector Tapada-Ribeiro da Serra (Sb-Au); c) Banjas (As-Au).

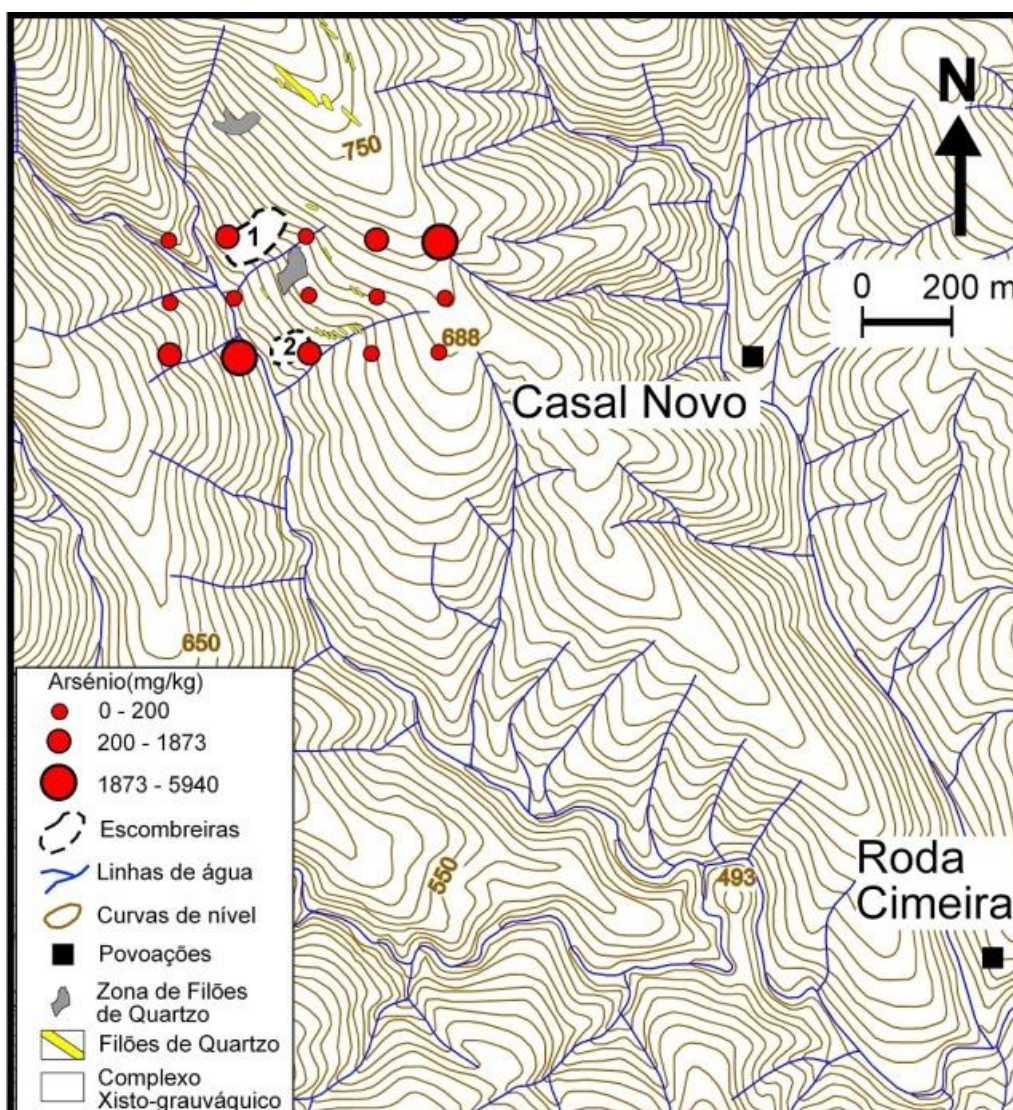


Figura 5 Distribuição de teores de As nos solos de Escádia Grande (Au-Ag).

A mobilidade e toxicidade dos metais estão principalmente dependentes da especiação do arsénio no meio ambiente. Os métodos de especiação simples ou sequenciais de extracção química são usados para avaliar a mobilidade e disponibilidade do arsénio e de outros metais nos solos como também para avaliar as implicações ecológicas (Li et al., 2011). O método de extracção química sequencial, método BCR, foi aplicado aos solos das áreas mineiras de Valongo e os resultados mostram que, apesar das elevadas concentrações de As de algumas amostras de solos, uma pequena concentração de As está ligada às fases mais lábeis do solo, até 24 % de As extraído da fracção redutível dos solos e até 3 % na fracção de iões trocáveis e até 4 % na fracção dos sulfuretos e matéria orgânica (Fig. 6; Carvalho et al., 2012). Os mais recentes métodos de extracção química sequencial propõem a determinação das espécies de As presentes em cada fracção do solo, permitindo assim determinar a toxicidade e mobilidade do As nas fases onde ele é extraído (Huang e Kretzschmar, 2010).

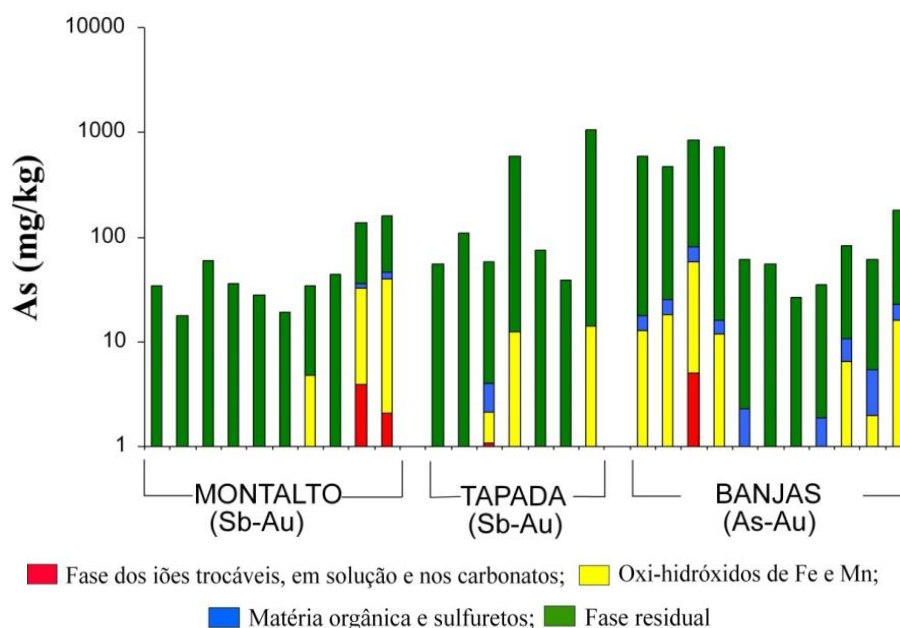


Figura 6 Distribuição do As nas frações dos solos de Montalto, sector Tapada-Ribeiro da Serra e Banjas.

4.2. Geoquímica de sedimentos de corrente

A distribuição dos teores de As nos sedimentos de corrente de Valongo (Fig. 7) mostra que as concentrações medianas são de 31 mg/kg, mas que os maiores teores atingem 1360 mg/kg (Fig. 7) (Carvalho, 2010). A extracção química sequencial feita em amostras de sedimentos de corrente nas áreas de Montalto, sector Tapada-Ribeiro da Serra e Banjas mostra que até 30 % do As está presente na fase redutível (Carvalho et al., 2012). No entanto, a maior concentração de As está ligada à fase residual (Fig. 2). Os sedimentos de corrente com maiores concentrações de As apresentam maiores concentrações de As nas fases mais lábeis, no entanto, numa menor proporção comparativamente à fase residual. Vários estudos mostram que o As está ligado a hidróxidos de Fe, arsenopirite, scorodite nos sedimentos de corrente (Basu e Schreiber, 2013). No entanto, a associação dominante é nos hidróxidos de Fe, uma vez que a maior parte da arsenopirite nestes sedimentos de corrente já sofreram grande transporte e alteração, alterando-se para scorodite e acima de pH superiores a 4, a scorodite altera-se incongruentemente para hidróxidos de Fe. De facto, a mineralogia dos sedimentos de corrente das antigas minas de Valongo revela que são geralmente constituídos por quartzo, clorite, mica, traços de plagioclase, feldspato K e hematite. Algumas amostras de sedimentos de corrente de Montalto e Tapada apresentam ainda até 23 % de vermiculite e até 53 % de goetite. Isto significa que o As estará associado em maior proporção a hidróxidos de Fe cristalinos e argilas, representados pela fase residual no método BCR (Fig. 8a) (Carvalho et al., 2014a). A mineralogia à qual o As está associado é importante para perceber a bioacessibilidade do As (Meunier et al., 2010), sendo que os sulfuretos, os arsenatos de Fe e os oxi-hidróxidos de Fe são os que apresentam bioacessibilidades mais baixas. Para além disso, está estudado que as partículas de menor tamanho são as que adsorvem mais As, sendo as que apresentam maior aderência aos dedos e por isso apresentam maior probabilidade de serem ingeridas (Basu e Schreiber, 2013).

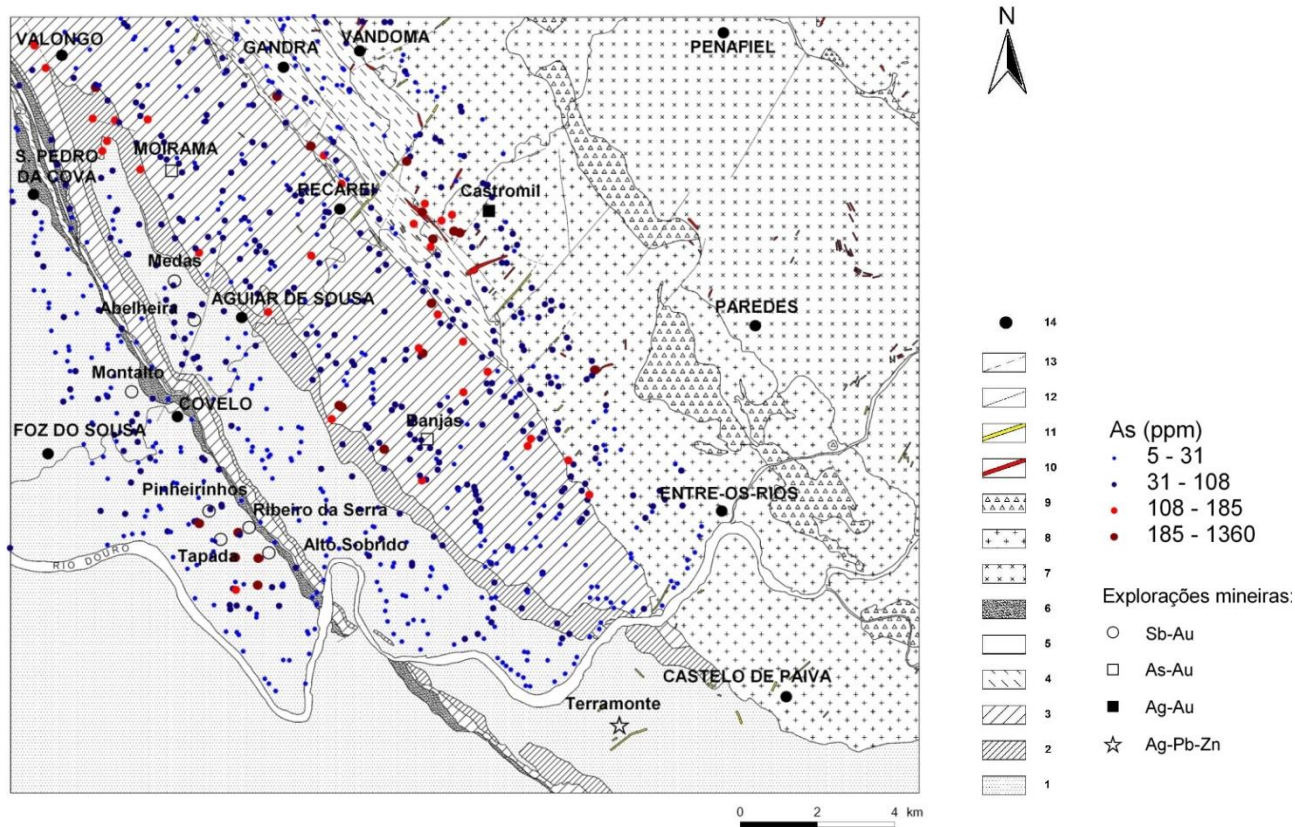


Figura 7 Distribuição da concentração de As nos de sedimentos de corrente de Valongo. 1-Complexo Xisto- Metagrauváquico- Câmbrio; 2- quartzitos e xistos argilosos intercalados- Arenigiano; 3- Xistos ardosíferos- Lanvirniano a Landeiliano; 4- Intercalações de xistos, grauvaques e quartzitos- Silúrico; 5- Quartzitos, e xistos argilíticos- Devónico, 6- Conglomerados e quartzitos- Carbónico, 7- Granito médio a grosseiro, porfiróide biotítico>moscovítico; 8- granodiorito de grão médio, porfiróide, moscovítico biotítico, 9- granodiorito de grão fino, porfiróide, biotítico>moscovítico; 10- Filões de pegmatito, aplito e aplito-pegmatito; 11- Filões de quartzo; 12-Falhas e cavalgamentos; 13- Falhas prováveis; 14- Localidades.

Na antiga área mineira de Terramonte (Ag-Pb-Zn), os *tailings* podem apresentar grandes proporções de arsénio (até 80%) que são facilmente mobilizável para o ambiente (Fig. 8b). Nos sedimentos de corrente localizados na envolvente da antiga mina de Terramonte, o As também apresenta uma associação semelhante nas fracções dos sedimentos de corrente que aqueles sedimentos localizados na área de Valongo, sendo que até cerca de 40 % de As está associado à fase redutível (Fig. 8b). As maiores concentrações de As encontram-se na fase residual (Carvalho et al., 2014a). Os sedimentos de corrente de Terramonte apresentam maioritariamente quartzo, clorite, caulinite, montmorilonite, sendo que a jarosite, plumbojarosite, natrojarosite, argentojarosite e beudantite estão presentes em pequena quantidade, o que justifica a importância das argilas na retenção do arsénio. Os sedimentos de corrente que apresentam valores de pH que, na generalidade variam entre valores de 4,0 e 6,5, mostram ter uma função importante na retenção a montante do As, que ocorre principalmente em pH inferiores 5,0 (Kim, 2010), o que acontece na maioria dos sedimentos de corrente de Valongo (Carvalho et al., 2014b) e em algumas amostras de sedimentos de corrente superficiais de Terramonte (Carvalho et al., 2014a).

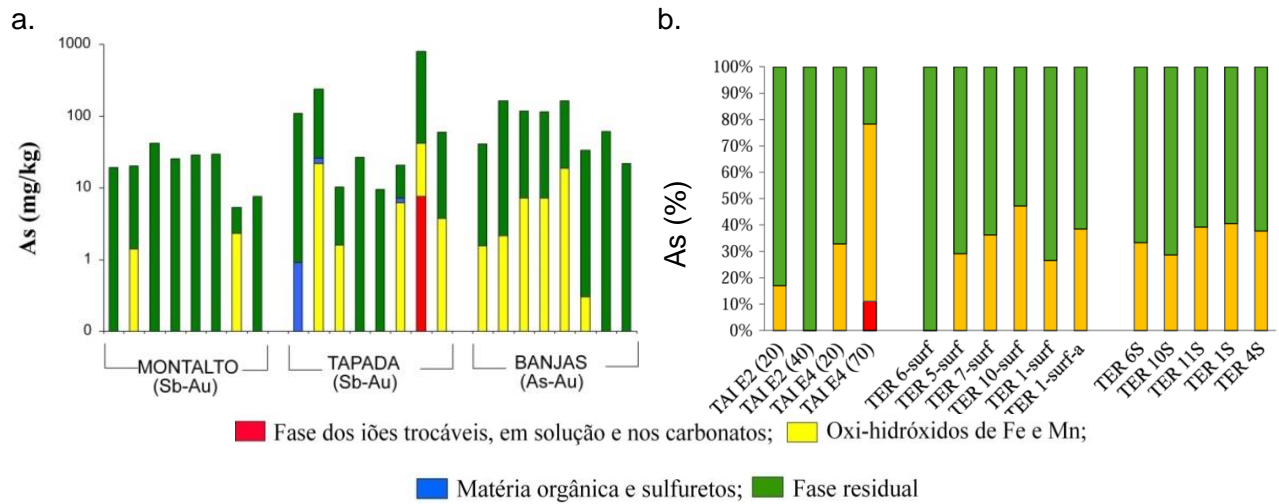
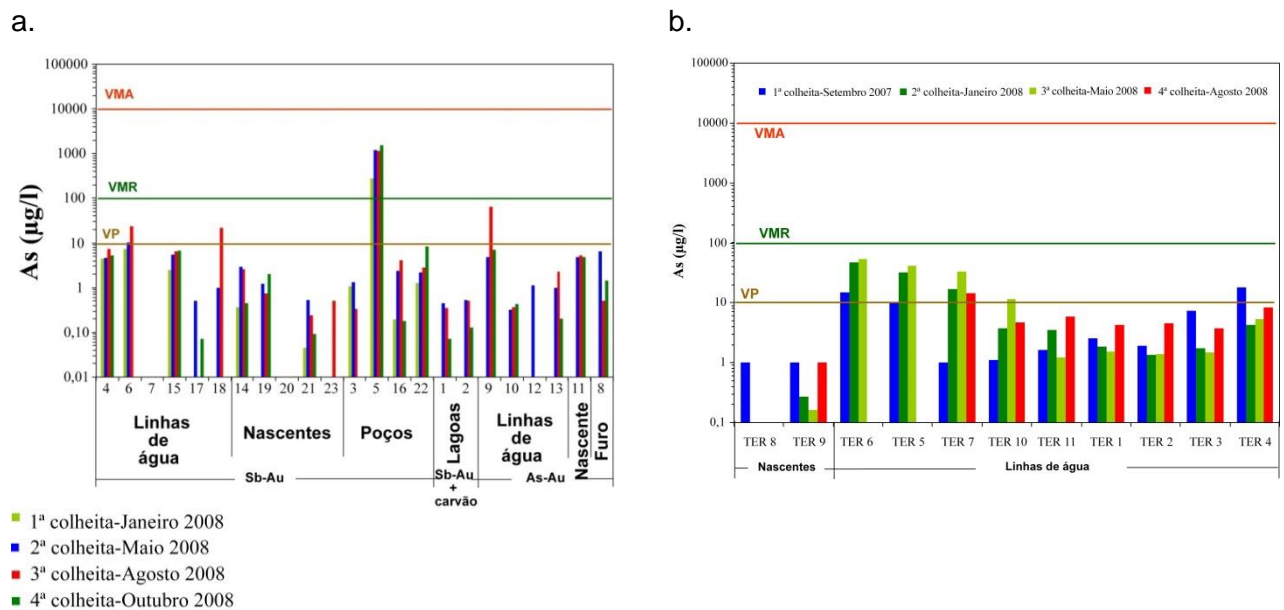


Figura 8 Distribuição do As nas frações dos sedimentos de corrente de: a) Montalto, sector Tapada-Ribeiro da Serra (Sb-Au) e Banjas (As-Au) e b) e de *tailings* de Terramonte (Ag-Pb-Zn).

4.3. Geoquímica de águas

As águas superficiais e subterrâneas na envolvente de antigas áreas mineiras quer de Sb-Au, As-Au e Ag-Pb-Zn são águas com pH ácido (> 3.08) a pH perto neutro (≤ 7.64) (Carvalho et al., 2014 a, b). Na antiga área mineira de As-Au, os valores de pH estão acima de 5.3 e variam entre pH próximos de valores neutros ou mesmo neutros. Os valores de pH mais baixos são encontrados junto às escombreiras, no entanto, os efeitos da diluição e adsorção resultam no aumento dos valores de pH para jusante. O As atinge valores de $1526 \mu\text{gL}^{-1}$ em antigas áreas mineiras de Sb-Au e de $63 \mu\text{gL}^{-1}$ em antigas áreas mineiras de As-Au (Fig. 9a). Em Terramonte (Ag-Pb-Zn) o As atinge concentrações de $53 \mu\text{gL}^{-1}$ (Fig. 9b). Na área de Escádia Grande (Au-Ag) as águas apresentam concentrações máximas de $284 \mu\text{gL}^{-1}$ (Fig. 9c) (Carvalho et al., 2017).



C.

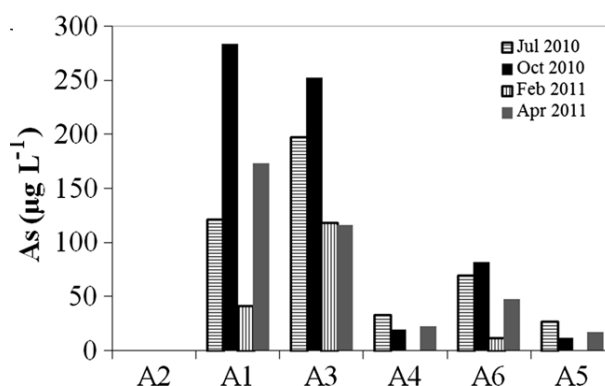


Figura 9 Concentrações de As em águas superficiais e subterrâneas em antigas áreas mineiras de a) Sb-Au e As-Au; b) Ag-Pb-Zn; c) Au-Ag. VMA- valor máximo admissível; VMR- valor máximo recomendável; VP- valor paramétrico.

Nas linhas de água verifica-se uma atenuação do As para jusante, quer devido aos efeitos da diluição, quer devido à adsorção pelos hidróxidos de Fe a jusante das escombrelas (Fig. 9a, b, c) (Carvalho et al., 2014a, b; Carvalho et al., 2017). A especiação do As mostra que geralmente o As ocorre maioritariamente sobre a forma pentavalente ($H_2AsO_4^-$), e nalgumas amostras a espécie trivalente ocorre em poços e galerias de mina associados às antigas explorações mineiras e em pontos localizados até alguns metros das escombrelas (Carvalho et al., 2014a, b; Carvalho et al., 2017). Estes poços muitas vezes são usados para animais e rega, o que foi observado em Montalto (região de Valongo). A oxidação do As para jusante em linhas de água promove a sua adsorção, uma vez que a espécie pentavalente é facilmente adsorvido por oxi-hidróxidos de Fe (Smedley e Kinniburgh, 2002).

5. Avaliação da qualidade ambiental de solos, sedimentos de corrente e águas e avaliação de riscos para a saúde humana

5.1. Solos

O estudo da geoquímica dos solos nas antigas áreas mineiras de Sb-Au, As-Au, Ag-Pb-Zn e Au-Ag mostrou que os teores medianos de As obtidos pela digestão com *aqua regia* estão acima dos limites da legislação internacional, nomeadamente dos limites da legislação Italiana (20 mg/kg para solos para fins residenciais; 50 mg/kg para solos para fins industriais – Decreto Ministeriale, 1999), legislação holandesa (55 mg/kg - VROM, 2000) e legislação canadiana (20 mg/kg, solos agrícolas- CCME, 1999). A legislação portuguesa para solos ainda não está publicada, no entanto, o projecto legislativo relativo à prevenção da contaminação e remediação dos solos em Portugal (lei Prosolos), prevê o valor de referência de 11 mg/kg para solos agrícolas e de 18 mg/kg para solos urbanos e industriais, o que indica que o As nos solos na envolvente destas áreas mineiras se encontra acima destes valores. Para a Comissão Europeia, sítios contaminados são áreas onde se confirma a presença, causada por actividades humanas, de substâncias perigosas num determinado grau que representam um risco significativo para a saúde humana e ambiente, tendo em conta o uso do

solo (COM (2006) 232). A metodologia estabelecida pela USEPA (2011) permite prever, para um dado tempo de exposição e várias vias de exposição, o risco de cancro e o risco não cancerígeno para o Homem. Este estudo feito para os solos da área de Escádia Grande para a exposição a vários metais e metalóides, considerando as vias dermal, ingestão e inalação, mostrou que o As é o único contaminante daqueles que foram estudados, que apresenta um risco de cancro cujos valores de $3,13 \times 10^{-4}$, 4,54 para adultos e crianças, respectivamente, são superiores ao valor de referência da USEPA (Carvalho et al., 2017). No entanto, há que ter em conta que os valores de referência ou limites da legislação e também os impactos na saúde humana são indicativos do possível risco e são necessários mais estudos e deve ser feita a gestão do risco (Science Communication Unit, 2013). Na Austrália, a NEPM já está publicada há mais de uma década e fornece um guia para avaliação da contaminação e para investigação do HIL e EIL que são limites a partir dos quais são necessários mais estudos, com vista a conhecer o impacto na saúde humana (EnHealth, 2004). Estes estudos envolvem a determinação da biodisponibilidade do contaminante e os resultados determinam as medidas de remediação e a gestão do sítio contaminado.

5.2. Sedimentos de corrente

A distribuição do As nos sedimentos de corrente tem um comportamento diferente daquele que se verifica nos solos, sendo que a adsorção e variação do pH toma especial importância na sua dispersão. Para além disso, a interacção da água com os sedimentos de corrente é importante na dispersão e toxicidade do As, e é de toda a pertinência o seu estudo conjunto. Na generalidade, a mineralogia dos sedimentos de corrente das áreas mineiras de Valongo e Escádia Grande é dominada por quartzo (26-82 %), clorite (2-53%), mica (8-19 %) e oxi-hidróxidos de Fe (hematite, goethite, lepidocrosite). A vermiculite também ocorre em alguns sedimentos da área de Valongo. Em sedimentos de corrente de Terramonte, a caulinite, montmorilonite e alguns minerais de sulfato de As estão presentes em pequenas quantidades. Esta mineralogia indica que os minerais provenientes das escombrelas já sofreram alteração, precipitação e dissolução. A montante e próximo de escombrelas e galerias de mina, quando o pH se aproxima de valores neutros, ocorre a precipitação de oxi-hidróxidos de Fe que contêm elevadas concentrações de As (46234 mg/kg), como é o caso da área da Escádia Grande (Au-Ag). Todos os sedimentos de corrente até 2 km a jusante da antiga área mineira de Escádia Grande apresentam concentrações de As superiores ao NWQMS (2000), que é de 70 mg/kg. O risco de cancro e o risco não cancerígeno determinado para uma concentração média de 1670 mg/kg de As nos sedimentos de corrente de Escádia Grande mostrou valores acima dos permitidos pela USEPA (Carvalho et al., 2017). No entanto, nos sedimentos de corrente de antigas áreas mineiras de Valongo verifica-se que, apenas as amostras localizadas a poucos metros das escombrelas apresentam concentrações acima de 70 mg/kg, estando por isso acima do limite do NWQMS (2000). Nos sedimentos de corrente de Terramonte, as concentrações variam entre 322-677 mg/kg nos sedimentos de corrente superficiais e 242 e 360 mg/kg nos sedimentos de corrente colhidos em profundidade, não se verificando um decréscimo do As para jusante das escombrelas. A topografia íngreme e o subsequente transporte físico de minerais das escombrelas para as linhas de água determina a geoquímica dos sedimentos de corrente, sendo que em

Terramonte e Escádia Grande esse transporte era grande, trazendo consequências ao nível da geoquímica das águas superficiais a jusante das escombreyras.

5.3. Águas

A maioria das águas próximo de áreas mineiras está contaminada por As de acordo com o decreto-lei nº 306/2007, cujo limite é de 10 µg/L, considerando o uso para consumo humano. A área de Escádia Grande (Au-Ag) é aquela em que as águas apresentam concentrações superiores de As (atingindo um máximo de 284 µg/L) em águas subterrâneas. No entanto, nas águas superficiais a concentração de As varia entre 252 µg/l a montante e 11,8 µg/l mais a jusante das escombreyras. O estudo do risco de cancro para as águas da praia fluvial localizada próximo da localidade de Roda Cimeira (a jusante das antigas minas de Escádia Grande) que é usada durante o período de verão, mostra que o risco de cancro (4.48×10^{-6}) é cinco vezes superior ao limite da USEPA.

6. Conclusões

O estudo do As na envolvente de antigas áreas mineiras mostra que a simples determinação dos teores de As em solos e sedimentos de corrente é insuficiente para avaliar o risco ambiental e o risco para a saúde humana. A antiga actividade mineira em Portugal levou a que várias áreas mineiras abandonadas apresentem concentrações de As no ambiente que são mais elevadas que os limites da legislação. O estudo da fraccionação do As nos solos e sedimentos de corrente mostra que o As está geralmente associado em maiores proporções a fases menos lábeis do solo, sendo que existe uma parte (até 24% no caso dos solos e 40% nos sedimentos de corrente) que está associado à fase redutível, constituindo maior risco de mobilidade no ambiente. Essa mobilidade está também dependente da espécie de As que está presente em cada fracção do solo. Nas águas e sedimentos de corrente, existe uma relação entre a adsorção de As no meio sólido e o As em solução, sendo que o As pentavalente das águas é facilmente adsorvido por argilas e óxidos e hidróxidos de Fe em sedimentos de corrente, em pH ligeiramente ácidos a próximos de neutros. Há tendência para que o As (III) esteja presente em poços e galerias de mina, e essas águas são usadas nalguns casos para rega e animais. Nas linhas de água, o transporte físico de material de escombreyra constitui a maior ameaça à dispersão do As no ambiente para distâncias de várias centenas de metros para jusante e na presença de *tailings* essa dispersão ainda se torna maior e com consequências mais gravosas para o meio ambiente. A legislação internacional tem vindo a regulamentar métodos de avaliação do risco. A USEPA e a legislação australiana, por exemplo, prevêm que sejam feitos estudos conducentes à avaliação do efeito na saúde humana, nomeadamente com a determinação da biodisponibilidade. Estes estudos mais detalhados permitem a adopção das medidas mais adequadas de remediação consoante o uso que se pretende de áreas potencialmente contaminadas.

Agradecimentos

A autora agradece ao Laboratório Nacional de Energia e Geologia pela cedência de informação usada neste trabalho, bem como às Professoras Doutoradas Ana Neiva, Manuela da Vinha, Margarida Antunes, ao Dr. António Santos, aos Professores Doutores Andrés Cuesta Fernández e Andrew Parker, à Dra. Anne Dudley, pela ajuda na interpretação dos dados,

trabalho de campo e trabalho laboratorial, aos Dr. Michael C. Andrews e Sr. Carlos Maia pela ajuda na difracção de Raios-X em solos e sedimentos de corrente e ao Eng^o José Romão pela ajuda na utilização dos Sistemas de Informação Geográfica. Este trabalho teve o apoio financeiro de uma bolsa mista de Doutoramento com a referência SFRH/BD/21373/2005 da FCT- Fundação para a Ciência e Tecnologia, do Centro de Geociências da Universidade de Coimbra, através da FCT e do FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade- Compete e pelos fundos nacionais através da FCT no âmbito do projecto Geobiotec (UID/GEO/04035/2013) da Universidade de Aveiro.

BIBLIOGRAFIA

Alexander, T. C., Gullledge, E., Han, F., 2016. Arsenic Occurrence, Ecotoxicity and its Potential Remediation. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*. Vol. 7: 4.

Basu A., Schreiber M., 2013. Arsenic release from arsenopyrite weathering: insights from sequential extraction and microscopic studies, *J. Hazard. Mater.* 262: 896–904.

Carvalho, P. C. S., 2010. "As antigas explorações mineiras de Sb-Au, As-Au e Ag-Pb-Zn da região de Valongo (Norte de Portugal): seu impacte ambiental". Tese apresentada para obtenção do grau de Doutor na especialidade de Geologia, Mineralogia, Petrologia e Geoquímica, na Universidade de Coimbra.

Carvalho, P. C. S.; Neiva, A. M. R.; Silva, M. M. V. G., 2012. Assessment to the potential mobility and toxicity of metals and metalloids in soils contaminated by old Sb-Au and As-Au mines (NW Portugal). *Environmental Earth Sciences*. Vol 65, 4: 1215-1230.

Carvalho, P. C. S.; Neiva, A. M. R.; Silva, M. M. V. G., Antunes, I. M. H. R., 2014a. Metal and metalloid leaching from tailings into streamwater and sediments in the old Ag-Pb-Zn Terramonte mine, northern Portugal. *Environmental Earth Sciences*. 71 (5): 2029-2041.

Carvalho, P. C. S.; Neiva, A. M. R.; Silva, M. M. V. G., Ferreira da Silva, E. A., 2014b. Geochemical comparison of waters and stream sediments close to abandoned Sb-Au and As-Au mining areas, northern Portugal. *Chemie der Erde* 74: 267–283.

Carvalho, P. C. S.; Neiva, A. M. R.; Silva, M. M. V. G., Santos, A. C. T., 2017. Human health risks in an old gold mining area with circum-neutral drainage, central Portugal. *Environmental Geochemistry Health*. 39: 43-62.

CCME-(Canadian Council of Ministers of the Environment), 1999. Interim Canadian Environmental Quality Guidelines. Winnipeg.

CM/EDM, 1999. Área de Valongo-Gondomar. Relatório de actividades.

Commission Communication COM. (2006) 231 of 22 September 2006 on the Thematic Strategy for Soil Protection.

COM, 2006, 232. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the protection of soil and amending Directive 2004/35/EC

Decreto lei n^o 236, 1998. Legislação Portuguesa da qualidade da água, *Diário da República*, I-A, 3676–3722.

Decreto lei n^o 306, 2007. Legislação portuguesa da qualidade da água. *Diário da República* I-A, 5747–5765.

Decreto Ministeriale n^o 248, 1999. “Approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo”, *S.O. Gazzetta Ufficiale* n.248, 21 October 1999.

EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, www.edm.pt, consultado em 2006, 2010 e 2018.

EnHealth, 2004. Environmental health risk assessment—guidelines for assessing human health for environmental hazards. Department of Health and Ageing and enHealth Council, Canberra.

- Hass A, Fine P., 2010. Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments, and waste materials a critical review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 40(5): 365–399.
- Health Impact Assessment Task Force, 2004. *Canadian Handbook On Health Impact Assessment*. Canada: Health Canada.
- Huang, J. H., Kretzschmar, R., 2010. Sequential Extraction Method for Speciation of Arsenate and Arsenite in Mineral Soils. *Anal. Chem.* 82, 5534-5540.
- Kim, M.J., 2010. Effects of pH, adsorbate/adsorbent ratio, temperature and ionic strength on the adsorption of arsenate onto soil. *Geochem Explor Environ Anal* 10:407–412.
- Kramer, B. K., Ryan, P. B., 2003. Soxhlet and microwave extraction in determining the bioaccessibility of pesticides from soil and model solids. *Proceedings of the 2000 conference on hazardous waste research 2000*: 196-210.
- Li X. H., Tang Z.L., Chu F.Y., Yang L.Y., 2011. Characteristics of distribution and chemical speciation of heavy metals in environmental mediums around Jinchang mining city, Northwest China. *Environ Earth Sci* 64:1667–1674.
- Meunier L., Walker S.R., Wragg J., Parsons M.B., Koch I., Jamieson H.E., Reimer K.J., 2010. Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccessibility of arsenic from tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia, *Environ. Sci.Technol.* 44: 2667–2674.
- Mitel-Minas de Terramonte, 1966. Minas de Terramonte, nota descritiva. *Explorações mineiras- Terramonte, Castelo de Paiva*.
- National Environment Protection Measure, 2011. (Assessment of Site Contamination). *Guideline on Investigation Levels For Soil and Groundwater*. Australia.
- NEPC, 1999. *National Environment Protection (assessment of site contamination) measure 1999*. National Environment Protection Council, Adelaide.
- NWQMS (National Water Quality Management Strategy), 2000. *Australian and New Zealand Guidelines for Fresh Marine Water Quality*. Paper No. 4. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, Canberra.
- Parra A., Filipe A., Falé, P., 2002. Sistema de Informação de Ocorrência e Recursos Minerais Portugueses-SIORMINP. Instituto Geológico Mineiro, Lisboa.
- Quevauviller Ph, Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., López- Sanchez J.F., Fiedler H.D., Griepink B., 1994. Evaluation of sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J Anal Chem* 349:.808–814.
- Santos Oliveira, J. M., 1991. The role of litho geochemistry in the delineation of Au and Sn-W mineralization in schist terrains of the Góis region (Central Portugal). *Estudos, Notas e Trabalhos, Direcção Geral de Geologia e Minas*, 33, 9–19.
- Science Communication Unit, University of the West of England, Bristol, 2013. *Science for Environment Policy In-depth Report: Soil Contamination: Impacts on Human Health*. Report produced for the European Commission DG Environment.
- Sarkar, A. e Paul, B., 2016. The global menace of arsenic and its conventional remediation – A critical review. *Chemosphere* 158: 37-49.
- Sharma V. K., Sohn M., 2009. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environ Int.* 35: 743-759.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517–568.

Teaf, C. M., Covert, D., 2012. "Risk Considerations Related To Environmental Arsenic Exposure: Drinking Water Ingestion Versus Dietary Intake Or Soil Exposure," Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy: Vol. 17 , Article 11.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2011. Exposure factors handbook 2011 edition (Final).

VROM, 2000. Circular on target values and intervention values for soil remediation, Netherlands Government Gazette, No. 39, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Directorate General for Environmental Protection, Department of Soil Protection, The Hague.
<http://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=236252>.

WHO, 2011. Guidelines for drinking-water quality (4th ed.). Geneva: WHO.

**O COMPORTAMENTO DO URÂNIO EM SISTEMAS COLOIDAIIS CONTENDO
MINERAIS ARGILOSOS: ENSAIOS EXPERIMENTAIS PARA
PROTEÇÃO AMBIENTAL**

**THE BEHAVIOR OF URANIUM IN COLLOIDAL SYSTEMS CONTAINING CLAY
MINERALS: EXPERIMENTS FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION**

V. Guimarães^{1,2}, I. Bobos¹

(1. Instituto de Ciências da Terra – Porto, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal

ibobos@fc.up.pt

2. Universidade Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal

guimavs@gmail.com)

Resumo

A capacidade de retenção de UO_2^{2+} em amostras de esmectite com uma estrutura heterogénea (BA1, PS2 e PS3) foi investigada através de experiências de adsorção e dessorção que ocorreram a pH 4 ($I=10^{-4}$) e 6 ($I=2 \times 10^{-1}$) num reator com fluxo contínuo. O objetivo foi de avaliar a influência da estrutura heterogénea da esmectite durante os processos de adsorção e dessorção, onde as curvas de ruptura (BTCs) foram utilizadas para modelar o balanço de massa. Para descrever a cinética de adsorção - dessorção foram utilizados modelos cinéticos (pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e modelo de difusão em filme) para um sistema líquido - sólido. A amostra PS2 (K-ilite/beidelite/Na,Ca-montmorilonite) adsorveu a pH 4 mais 34% e 138% de UO_2^{2+} em comparação com as amostras BA1 (beidelite/Ca,Na-montmorilonite) e PS3 (K-ilite/Na,Ca-montmorilonite), onde o mecanismo dominante foi a complexação da esfera externa. A quantidade de UO_2^{2+} adsorvido a pH 6 diminuiu significativamente, indicando alterações no mecanismo de sorção. As experiências de dessorção a pH 4 sugeriram uma reversibilidade completa do UO_2^{2+} adsorvido previamente, enquanto menor reversibilidade do UO_2^{2+} adsorvido anteriormente e uma complexação mais forte ocorreu a pH 6.

Palavras-chave: *esmectite heterogénea; urânio; reator de fluxo contínuo; adsorção vs. desadsorção; modelos cinéticos.*

Abstract

The $<2 \mu\text{m}$ clay fractions of three smectite samples (BA1, PS2 and PS3) were submitted to UO_2^{2+} sorption experiments at pH 4 ($I=1 \times 10^{-4}$) and pH 6 ($I=2.0 \times 10^{-1}$) in a continuous stirred flow-through reactor. The aim was to evaluate the influence of

heterogeneous structure of smectite during the adsorption and desorption processes, where the breakthrough curves (BTCs) were used to model the mass balance. Kinetic models were applied to describe the adsorption – desorption kinetics for a liquid-solid system. Sample PS2 (K-Illite/beidellite/Na,Ca-montmorillonite) adsorbed at pH 4 more 34% and 138% of UO_2^{2+} than samples BA1 (beidellite/Ca,Na-montmorillonite) and PS3 (K-illite/Na,Ca-montmorillonite) where the dominant mechanism was the ion-exchange (outer-sphere complexation). The UO_2^{2+} amount adsorbed at pH 6 decreased significantly, indicating changes in the sorption mechanism. The desorption experiments at pH 4 suggested a complete reversibility of the UO_2^{2+} previously adsorbed, whereas lower reversibility of the UO_2^{2+} previously adsorbed and a stronger complexation occurred at pH 6.

Keywords: *Heterogeneous smectite; uranyl; continuous stirred flow-through reactor; adsorption and desorption; kinetic models.*

1. Introdução

As descargas de urânio (U) através de exploração mineira ou indústria nuclear, geraram uma preocupação global por parte das autoridades ambientais devido ao risco de contaminação de águas de superfície ou subterrâneas (Falck, 2015; Kayzar et al., 2014; Zachara et al., 2013) e dos solos (Gavrilescu et al., 2009).

A exploração de U em Portugal sofreu um desenvolvimento significativo após a segunda guerra mundial, onde um total de 60 minas localizadas nos granitos da Beira Alta foram exploradas entre 1907 (minas de Urgeiriça) e 2001 com o encerramento das minas de urânio que ainda permaneceram em atividade (minas de Sevilha e Quinta do Bispo) (Batista e Martins, 2008; Carvalho, 2014).

Após a cessação de atividade mineira, a maior concentração de U foi identificada por Pinto et al. (2004) nos arredores das minas de Vale de Abrutiga (água de superfície – 18660 $\mu\text{g/L}$, águas subterrâneas – 1000 $\mu\text{g/L}$). Na área de Pinhal do Souto, Neiva et al. (2014) encontraram nas águas de superfície e subterrâneas as seguintes concentrações em U: 74,83 $\mu\text{g/L}$ e 184,42 $\mu\text{g/L}$. Após o processo de recuperação ambiental da área envolvente à mina de Senhora das Fontes, assinalou-se uma diminuição do pH e um aumento de Eh das águas de superfície e subterrâneas, onde a concentração de U aumentou de 83 $\mu\text{g/L}$ e 116 $\mu\text{g/L}$ nas águas de superfície e subterrâneas para 183 $\mu\text{g/L}$ e 272 $\mu\text{g/L}$, respectivamente (Neiva et al., 2015).

O urânio ocorre como uranilo (UO_2^{2+}) em condições geoquímicas oxidantes e soluções aquosas ácidas, formando monómeros, dímeros e trímeros em hidrolisados com um pH mais elevado (Grenthe et al., 1992). O comportamento de adsorção dependente do pH é semelhante ao de outros óxidos metálicos com uma adsorção catiónica em locais de superfícies minerais num intervalo de pH de 5 a 6 e um limite adicional de adsorção aniónica em torno de pH 8 em sistemas equilibrados com CO_2 atmosférico (Chisholm-Brause et al., 2001). Apesar da importância deste mecanismo, existe um conhecimento limitado sobre as interações entre o ião UO_2^{2+} e as superfícies dos minerais argilosos (Hudson et al., 1999). Na retenção de actínídeos em sistemas coloidais aquosos os minerais argilosos são altamente eficientes, sendo que a sorção destes elementos numa grande variedade de adsorventes

naturais (i.e., óxi-hidroxidos de ferro, óxidos de Mn, etc.) tem sido investigado nos últimos 20 anos por um número elevado de autores. A interação de ião UO_2^{2+} com minerais argilosos enquanto potenciais materiais adsorventes com alta área superficial foi avaliada utilizando a caulinite (Campos et al., 2013; Guerra et al., 2010; Křepelová et al., 2006; Payne et al., 2004; Samadfam et al., 2000), montmorilonite (Campos et al., 2013; Catalano e Brown Jr, 2005; Chisholm-Brause et al., 2001; Guimarães et al., 2016 a and b; Hennig et al., 2002; Hyun et al., 2001; Kim, 2001; Kowal-Fouchard et al., 2004; Marques Fernandes et al., 2012; McKinley et al., 1995; Pabalan e Turner, 1997; Schlegel e Descontes, 2009; Sylwester et al., 2000; Tsunashima et al., 1981), tri-esmectite (Bauer et al., 2001; Giaquinta et al., 1997; Korichi e Bensmaili, 2009) ou mesmo rochas bentoníticas (Bachmaf et al., 2008; Kaufhold e Dohrmann, 2010, Olguin et al., 1997). Estes estudos revelaram que a força iónica e o pH podem influenciar significativamente a quantidade do elemento adsorvido. Em contraste, num ambiente com baixo pH, a força iónica pode ter uma influência elevada na adsorção destes elementos a minerais argilosos devido à presença dos grupos hidroxilo ionizáveis nas bordas dos filossilicatos e à carga negativa. A sorção (como “inner-sphere”) de actínídeos nas bordas da montmorilonite com os grupos aluminol foi identificada a um pH ~ 5 - 7 (Greathouse e Cygan, 2005). Também os complexos de actínídeos foram identificados no grupo silanol (folhas tetraédricas) da montmorilonite (Giaquinta et al., 1997).

A esmectite desempenha um papel importante no processo de retardação da migração dos radionuclídeos num ambiente contaminado devido à sua capacidade de adsorver iões metálicos (Sparks, 1999). Mecanismos de sorção envolvendo processos físicos e químicos como adsorção, precipitação superficial e polimerização são comuns na interação entre contaminantes e superfícies minerais (Bauer e Velde, 2014).

A sorção de UO_2^{2+} na presença de esmectite envolve múltiplos locais de ligação, tais como:

- i) complexação da esfera externa (“outer sphere”) através de permuta iónica na presença de baixo pH e baixa força iónica, e;
- ii) complexação da esfera interna (“inner sphere”) nos locais de borda controla o mecanismo de sorção na presença de pH quase neutro e alta força iónica (Chisholm-Brause et al., 2001; Hennig et al., 2002; Schindler et al., 2015; Sylwester et al., 2000; Turner et al., 1996).

O objetivo deste trabalho (realizado pela primeira vez em Portugal) centra-se no estudo de mecanismos de retardamento do UO_2^{2+} na esmectite, através de experiências de adsorção e dessorção utilizando um reator de fluxo contínuo. Neste caso, diferentes amostras de esmectite portuguesas com uma estrutura heterogénea e distribuição de carga eléctrica variada, foram utilizadas nos processos de adsorção e dessorção a pH 4 ($I=0,1$ mM) e pH 6 (0,2 M). Os dados cinéticos foram interpretados através de diferentes modelos, incluindo os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e modelo de difusão em filme. Os mecanismos de adsorção de urânio nas diferentes amostras de esmectite foram estudados em detalhe através do desenvolvimento de um modelo de complexação na superfície (Guimarães et al., 2016b), no qual foram impostas as mesmas condições experimentais.

2. Materiais, métodos de preparação e técnicas analíticas

2.1. Seleção e preparação de minerais de argila

As frações de < 2 µm obtidas por sedimentação (Lei de Stocks) das rochas de bentonite de duas regiões de Portugal [região de Benavila (BA1) e ilha do Porto Santo, arquipélago da Madeira (PS2 e PS3)] foram selecionadas para ensaios experimentais de sorção. Previamente as frações de argila de < 2 µm foram estudadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho e por análise de microsonda electrónica (EPMA). O comportamento estrutural das amostras de esmectite foi verificado através de vários protocolos utilizados para diferenciar a esmectite de alta carga (i.e., vermiculite) (Barshad, 1960; Harward, 1967; Jackson e Barak, 2005) e para distinguir a beidelite da montmorilonite (Greene-Kelly, 1952). A cristalochimica das frações de < 2 µm de argila foi obtida através de análise de EPMA (Tabela 1). Os resultados detalhados dessas experiências foram discutidos em trabalhos recentes (Campos et al., 2013; Guimarães, 2016; Guimarães et al., 2016 a and b).

2.2. Métodos de preparação e técnicas analíticas

Capacidade de troca de catiões. As frações de < 2 µm de argila foram saturadas com Sr²⁺ e preparadas para determinar a permuta catiónica (CEC). A CEC foi determinada pelos testes de adsorção de Sr²⁺ pela esmectite a pH = 4. Após a saturação de Sr²⁺ nas frações de < 2 µm de argila, as soluções aquosas de Sr²⁺ foram analisadas por espectrometria de absorção atómica (AAS). O valor da CEC foi estimado a partir da quantidade máxima de Sr²⁺ adsorvido nessas condições, levando em consideração a seguinte relação: CEC (meq/g) = qSr²⁺ (mmol/g) * 2.

Tabela 1. A cristalochimica das frações de argila de <2 µm e as suas propriedades físico-químicas (Guimarães et al., 2016 a)

Amostras	Formula cristalochimica	S _{BET} (m ² /g)	CEC (meq/g)	Carga Def./Uc	Na/ Ca
BA1	Ca _{0,27} Na _{0,20} (Al _{1,30} Fe _{0,36} Mg _{0,33})(Si _{3,63} Al _{0,37})O ₁₀ (OH) ₂	12	0,96	- 1,38 48%O 52%T	0,74
PS2	Ca _{0,14} Na _{0,38} K _{0,08} (Al _{1,25} Fe _{0,34} Mg _{0,39})(Si _{3,74} Al _{0,26})O ₁₀ (OH) ₂	26	1,04	- 1,31 62%O 38%T	2,71
PS3	Ca _{0,15} Na _{0,30} K _{0,14} (Al _{1,17} Fe _{0,41} Mg _{0,42})(Si _{3,70} Al _{0,30})O ₁₀ (OH) ₂	84	0,81	- 1,45 59%O 41%T	2,00

A área de superfície específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A área de superfície BET das frações < 2 µm de argila foi caracterizada por medidas de adsorção-dessorção de azoto com um analisador Micromeritics Tristar II. As amostras foram degaseificadas a 200°C durante a noite antes das medições serem realizadas. A área de superfície foi calculada com base nos dados de adsorção na faixa de pressão parcial relativa de 0,05 – 0,2, e as distribuições de tamanho de poro foram determinadas com base na curva de adsorção Barrett-Joyner-Halender (BJH).

Análise de microsonda eletrônica (EMPA). As superfícies polidas foram preparadas a partir das frações de < 2 µm de argila, previamente pressionadas em pastilhas com diâmetro de 13 mm utilizando uma prensa manual do tipo PIKE 161 - 1024 (Pike Ltd). A epóxi-resina foi preparada com Araldite EAY 103-1 e um endurecedor HY956-KG (proporção 9:1) e depois dispersou-se num suporte com o diâmetro de 13 mm. As pastilhas ficaram localizadas na epóxi-resina para secar durante 24 h e posteriormente foram polidas com filmes microabrasivos de 30, 10 e 2 µm.

Os principais elementos dos minerais foram determinados usando uma microsonda eletrônica Jeol Hyperprobe JXA-8500F operada com tensão de aceleração de 15 kV e corrente de feixe de 10 nA. Os limites de detecção (3τ) acima do fundo médio foram de 0,03% em massa para a maioria dos óxidos com tempos de contagem de 80 s. Os padrões utilizados incluem albite (NaK α), ortoclase (AlK α , SiK α , KK α), apatite (CaK α , PK α), MgO (MgK α), MnTiO₃ (MnK α), TiO₂ (TiK α), Fe₂O₃ (FeK α).

Espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo. As soluções aquosas UO₂²⁺, a presença de cátions Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺ disponíveis nas soluções aquosas após as experiências e as concentrações de U em soluções acidificadas foram determinados por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS; séries ERE2 e THERMO X, equipamentos JobinYvon). A calibração foi feita em cada sessão analítica pelo método do padrão externo. Além disso, os principais elementos de esmectite e material composto foram analisados pelo ICP-MS.

3. Cinética de processos de sorção

3.1. Reator de fluxo acelerado e experiências de fluxo contínuo

Os estudos de cinética de sorção foram realizados em suspensões de esmectite (pH 4 e pH 6) usando uma solução de acetato de urânio [UO₂(CH₃COO)₂ × 2H₂O] com uma concentração de 1,00 × 10⁻⁴ M, incluindo diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl): 0,1 mM e 0,2 M, respectivamente. O reator com um volume de 37,3 cm³ foi previamente carregado com 0,55 g de suspensão de argila pré-lavada com uma solução de NaCl (0,1 M), em regime de fluxo contínuo durante 24 h com um caudal de 0,7 mL/min utilizando membranas Millipore de 0,45 µm. O processo assume uma mistura perfeita quando as concentrações da câmara e do efluente são iguais e os fenômenos de transporte (difusão) são minimizados significativamente (Denbigh e Turner, 1984). No entanto, o uso de sorventes (i.e., esmectite, vermiculite, etc.) com sítios de sorção com pouca acessibilidade podem afetar o processo de difusão e, mesmo usando um sistema de agitação contínua, a difusão pode não ser completa (Sparks, 1989). A lavagem foi seguida de um processo contínuo de adsorção durante 34 horas em que a solução de UO₂²⁺ foi bombeada para o reator até o sistema de argila se tornar saturado. Em seguida, o sistema de argila foi revertido para a solução em branco com uma concentração de 1 mM de NaCl para permitir de continuar com as experiências de desorção. Neste último passo, as experiências foram seguidas durante 10 horas e as amostras recolhidas em intervalos de tempo pré-estabelecidos para análise química adicional. As amostras recolhidas foram preservadas pela adição de HNO₃ (65%) e armazenadas a 4°C. As experiências de adsorção e cinética foram realizadas em condições de equilíbrio com o CO₂ atmosférico (pCO₂ = 10 – 3,5 bar).

3.2. Modelação do balanço de massa

As curvas BTC são usadas para medir a adsorção e desorção de espécie um contaminante na presença de um adsorvente (Grolimund et al., 1995). A eficiência das condições de mistura pode ser testada comparando as concentrações de metal obtidas no final do processo, quando nenhum cristal de esmectite é carregado no reator, com os valores previstos pela curva teórica BTC para uma espécie inerte. Assim é representada a evolução temporal da concentração da solução de saída do reator, $[UO_2^{2+}]_{n-M}$, após um aumento gradual da concentração de entrada, de 0 a C_0 , obtido pela Eq. 1 (Villiermaux, 1982):

$$\frac{[UO_2^{2+}]_{n-M}}{C_{0-UO_2^{2+}}} = 1 - \exp^{-QV_R} \quad (1)$$

onde a $[UO_2^{2+}]_{n-M}$ é a concentração da solução de saída ao tempo t na ausência de esmectite, $C_{0-UO_2^{2+}}$ é a concentração da solução de entrada que é bombeada através do reator durante o processo de adsorção, Q é a taxa de fluxo, t é o tempo e VR é o volume do reator.

A quantidade de UO_2^{2+} adsorvida ou dessorvida foi obtida tendo em consideração a área da curva medida com esmectite e a curva teórica medida na ausência de esmectite. Esta quantidade foi calculada de acordo com o balanço de massa proposto aos reatores de tanques agitados, segundo a Eq. 2 (Villiermaux, 1982).

$$q_{UO_2^{2+}} = V_R \cdot \frac{\left[\sum_{i=1}^n (NV_R^{i+1} - NV_R^i) \cdot \left(\left([UO_2^{2+}]_M^{i+1} + [UO_2^{2+}]_M^i \right) - \left([UO_2^{2+}]_{n-M}^{i+1} + [UO_2^{2+}]_{n-M}^i \right) \right) \right]}{m} \quad (2)$$

onde NV_R^i e NV_R^{i+1} são o número de volumes de poros no tempo t_i e t_{i+1} , calculado pela relação entre o volume total de solução bombeada através do reator durante cada período de tempo e o volume do reator (VR). Neste caso, um volume de poro corresponde a 58 minutos. O $(UO_2^{2+})_M^i$ e $(UO_2^{2+})_M^{i+1}$ correspondem às concentrações de saída de UO_2^{2+} de cada amostra recolhida sucessivamente aos tempos t_i e t_{i+1} . O $(UO_2^{2+})_{n-M}^i$ e $(UO_2^{2+})_{n-M}^{i+1}$ representam as concentrações da solução de saída no tempo t_i e tempo t_{i+1} na ausência de esmectite. VR é o volume do reator ($37,3 \text{ cm}^3$), enquanto m é a massa de esmectite no reator ($0,55 \text{ g}$).

O mesmo cálculo analítico foi utilizado por vários autores em diferentes experiências de sorção utilizando minerais de argila (Fernández-Calviño et al., 2010; Guimarães et al., 2015; Tertre et al., 2013).

3.3. Modelos cinéticos

Vários modelos são frequentemente aplicados para descrever a cinética de sorção para um sistema líquido-sólido. Os modelos controlados por reação são de pseudo-primeira ou pseudo-segunda ordem e assumem que a interação entre UO_2^{2+} e os sites de ligação controlam a taxa do processo (Ismadji et al., 2015; Sparks, 2013). Ambos os modelos foram

obtidos por regressão não-linear, dada pelas Eqs. 3 e 4 (Ho e McKay, 1998; Lagergren, 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (4)$$

onde q_t e q_e representam as quantidades de soluto adsorvido no tempo t e em equilíbrio (mol/kg) respetivamente, calculado de acordo com a Eq. 2. K_1 é a constante de frequência da pseudo-primeira ordem em min^{-1} e K_2 é a constante de frequência da pseudo-segunda ordem em $\text{kg/mol} \cdot \text{min}$.

Além disso, os modelos controlados por difusão (filme líquido e intrapartículas) são frequentemente utilizados para descrever o fenómeno cinético da troca iónica (independente do tempo) dependendo da (i) difusão de iões na solução aquosa, (ii) difusão de filme na interface sólido-líquido, (iii) difusão intrapartícula nas superfícies dos poros e (iv) difusão entre partículas ao longo das partículas sólidas (Selim, 2012; Sparks, 1989).

O modelo cinético intrapartículas tem sido amplamente utilizado para descrever as taxas de sorção em vários tipos de materiais (Tsai et al., 2005; Weber e Morris, 1963). Neste caso, a captação varia com $t^{1/2}$ em vez do tempo de contacto de acordo com a Eq. 5:

$$q_t = K_i t^{0.5} \quad (5)$$

onde K_i é a constante de taxa de difusão entre partículas ($\text{mol/kg} \cdot \text{min}^{0.5}$) e q_t é a quantidade de UO_2^{2+} em argila no tempo t (moles/kg). No mecanismo de adsorção após o processo de difusão intrapartícula, o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ deve ser uma linha reta que passa pela origem com uma inclinação K_i .

O modelo de difusão de filme líquido (Eq. 6) descreve o processo cinético quando o fluxo dos reagentes é muito lento através do filme líquido que envolve as partículas adsorventes determinando a taxa do processo cinética (Bhattacharyya e Gupta, 2008):

$$\ln(1 - F) = -K_{fd} t \quad (6)$$

onde F é o atingimento fracionário do equilíbrio ($=q/q_e$) e K_{fd} é a taxa de difusão de filme líquido (min^{-1}).

4. Resultados e discussão

4.1. Localização da carga elétrica da camada e distribuição de camadas heterogêneas

O efeito da distribuição da carga elétrica da camada entre folhas tetraédricas e octaédricas de esmectite tem sido considerado nas experiências de sorção. Diferentes cargas revelam diferentes camadas relativas ao grau de substituições octaédricas e tetraédricas. Além disso, a influência da distribuição de carga de amostras selecionadas de esmectite foi avaliada tendo em consideração a relação entre os valores de CEC e os respetivos *deficits* de carga elétrica de camada (Tabela 1).

As proporções mais altas de substituição tetraédrica ($-0,37/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$) atribuídas às camadas de beidellite correspondem à amostra BA1, enquanto que o menor deficit de carga tetraédrico e a maior proporção de substituição octaédrica ocorrem nas amostras PS2 ($-0,26/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$) e PS3 ($-0,30/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$).

Uma estrutura hipotética de amostras de esmectite utilizadas em experiências de sorção é apresentada na Fig. 1, onde os dois tipos de camada e as camadas de carga são representadas para cada amostra de esmectite usadas em experiências de sorção de acordo com os dados estruturais e químicos obtidos através de DRX e EMPA.

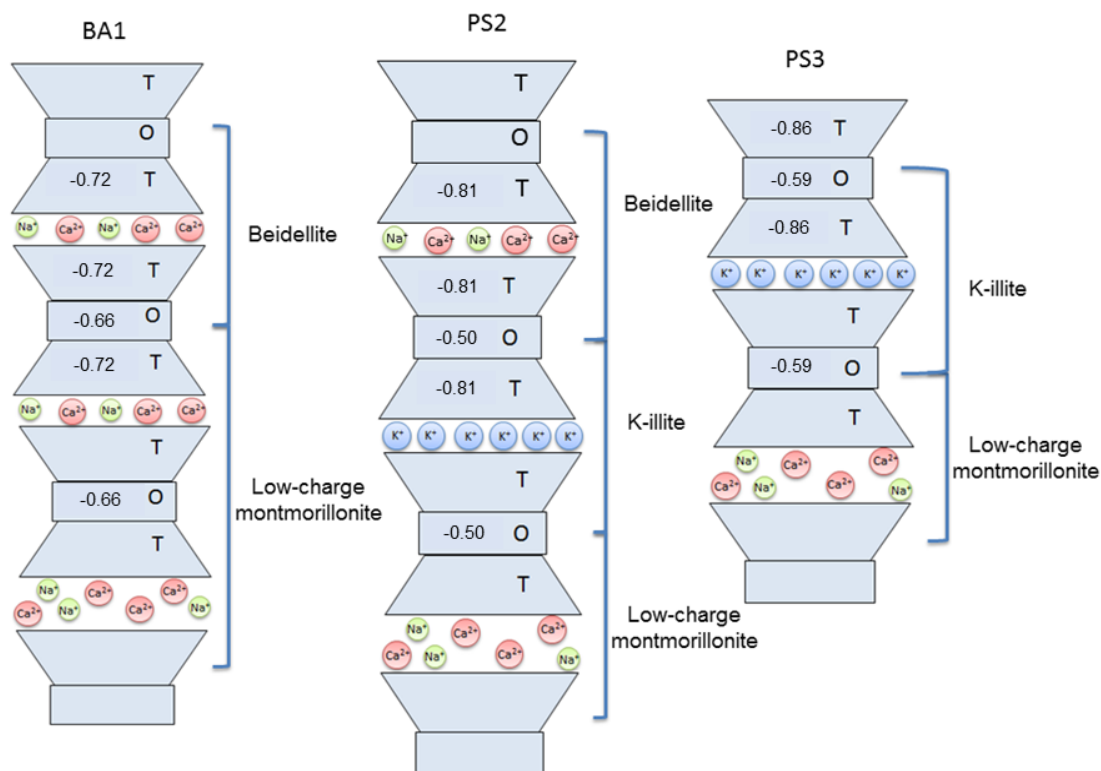


Figura 1. Idealização da estrutura do esmectite: a) Estrutura BA1 que resulta da interestratificação entre a beidellite e a montmorillonite de baixa carga; b) Estrutura interestratificada PS2 que consiste em beidellite, ilite e montmorillonite de baixa carga; c) Estrutura PS3 composta por interestratificação de ilite e montmorillonite de baixa carga (Guimarães, 2016; Guimarães et al., 2016 a and b)

4.2. Espécies aquosas de UO_2^{2+}

A especiação de UO_2^{2+} calculada (PHREEQC code 3,12-8538; Parkhurst e Appelo, 2013) teve em conta as condições ácidas e a força iônica inferior ($\text{NaCl} = 0,02 \text{ M}$) e as condições alcalinas e força iônica superior ($\text{NaCl} = 0,2 \text{ M}$). A hidrólise de UO_2^{2+} e as constantes de complexação de CO_3^{2-} foram implementadas a partir das bases de dados propostas pela Agência de Energia Nuclear (NEA-TDB) (Guillaumont et al., 2003).

A especiação de UO_2^{2+} é amplamente dependente das condições de pH (Chisholm-Brause et al., 2001), onde os diferentes complexos formados afetarão a complexação superficial. A distribuição de espécies aquosas num intervalo de pH 3 a pH 6, utilizando $6,00 \times 10^{-4} \text{ M U(VI)}$ e $\text{NaCl} 0,02 \text{ M}$, e de pH 5 a pH 9, utilizando $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$

U(VI) e 0,2 M NaCl, é apresentado na Fig. 2. O UO_2^{2+} é a principal espécie até pH 4,7, onde a forma hidratada será adsorvida por esmectite, enquanto a formação de espécies polinucleares [$(\text{UO}_2)_2\text{OH}_2^{2+}$ e $(\text{UO}_2)_3\text{OH}_5^{2+}$] começa a partir de pH 3 e 3,5, respectivamente. O UO_2^{2+} representa 73% das espécies totais a pH 4, enquanto que tanto $(\text{UO}_2)_2\text{OH}_2^{2+}$ como $(\text{UO}_2)_3\text{OH}_5^{2+}$ estão na proporção de 8% (Fig. 2a). A formação de espécies $(\text{UO}_2)_4\text{OH}_7^{2+}$ começa a pH 5 e corresponde a 15% a pH 6, onde $(\text{UO}_2)_3\text{OH}_5^{2+}$ é uma espécie dominante em proporção de 60% (Fig. 2b).

As espécies de carbonato de uranilo formam-se a partir de pH 6,5 na presença de CO_2 (g), tornando-se a espécie predominante em condições alcalinas (Fig. 2). A carga negativa dos complexos de carbonato de uranilo compromete a adsorção em locais de borda parcialmente ionizados. Nas condições impostas, o UO_2^{2+} está em solução saturada e a precipitação não ocorre.

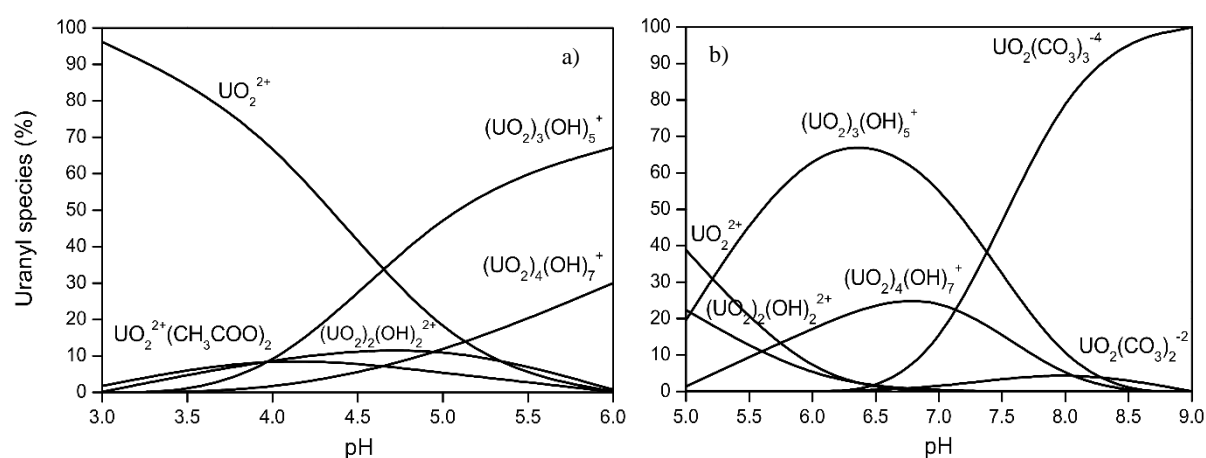


Figura 2 Distribuição das espécies aquosas de uranilo: a) pH 3 a pH 6: $6,00 \times 10^{-4}$ M (UO_2^{2+}) e $1,00 \times 10^{-2}$ M (NaCl) e b) pH 5 a pH 9: $1,00 \times 10^{-4}$ M (UO_2^{2+}) e $2,00 \times 10^{-1}$ M (NaCl), considerando o efeito do CO_2 atmosférico ($P=39$ Pa) (Guimarães et al., 2016 a e b)

4.3. Experiências em reator de fluxo contínuo.

A experiência no reator de fluxo contínuo foi realizada para investigar a cinética dos processos de adsorção e dessorção de UO_2^{2+} utilizando amostras heterogêneas de esmectite. As condições experimentais impostas foram: pH 4 e baixa força iônica ($[\text{NaCl}] = 1 \times 10^{-4}$) e pH 6 e alta força iônica ($[\text{NaCl}] = 0,2$). A forma S de curvas BTC é uma representação típica da relação entre a concentração de solução de entrada e saída do fluido do reator de fluxo contínuo em função do volume de poros. O BTC teórico corresponde à quantidade de UO_2^{2+} detetada na ausência de esmectite. Foram obtidas duas curvas BTC diferentes (para cada amostra) durante o processo de adsorção – dessorção (Figs. 3 e 4).

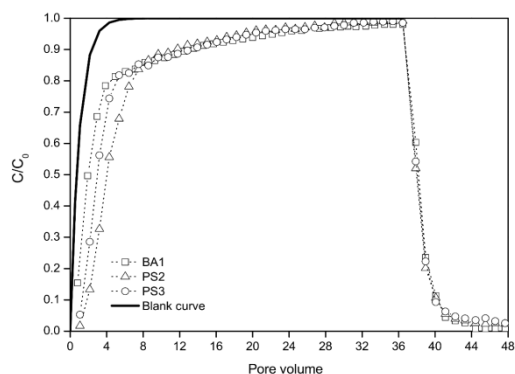


Figura 3 As curvas BTCs obtidas a pH 4 ($[U(VI)] = 1,0 \times 10^{-4} M$) (Guimarães et al., 2016b).

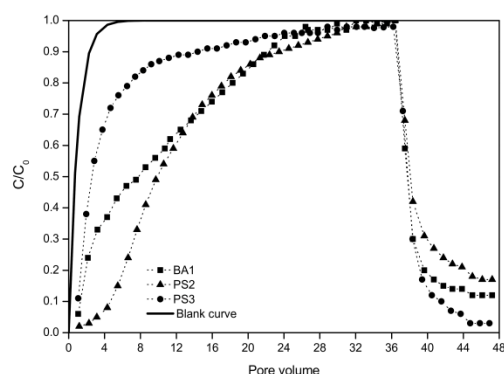


Figura 4 As curvas BTCs obtidas a pH 6 ($[U(VI)] = 1,00 \times 10^{-4} M$) (Guimarães et al., 2016b).

Ambas as fases são separadas por um período de equilíbrio que começou quando a capacidade máxima de adsorção da esmectite foi atingida. As curvas BTC são deslocadas para baixo em relação à curva teórica (curva em branco), indicando retenção de UO_2^{2+} durante o processo de adsorção. As quantidades de UO_2^{2+} adsorvidas ou dessorvidas correspondentes à área entre o BTC teórico e cada BTC experimental foram calculadas usando a Eq. 2. As capacidades de retenção são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Quantidade de UO_2^{2+} adsorvido e dessorvido (amostras BA1, PS2 e PS3) e respectivas capacidades de retenção (Guimarães et al., 2016 b)

Amostra	q_{adsorbed} (mol/kg)		q_{desorbed} (mol/kg)		Retenção (%)	
	pH 4	pH 6	pH 4	pH 6	pH 4	pH 6
BA1	0,18	0,05	0,02	0,02	87	68
PS2	0,23	0,08	0,04	0,02	85	80
PS3	0,10	0,06	0,02	0,02	82	71

4.4. Experiências de adsorção

Os dados de sorção cinética obtidos a pH 4 revelam uma diferença significativa da quantidade adsorvida por cada amostra de esmectite durante o processo de adsorção, o que afetou diretamente o comportamento das curvas de BTC. Foram observados diferentes desempenhos das amostras de esmectite até 5 volumes de poros (300 min). A eficácia de remoção de UO_2^{2+} estava sempre acima de 90% para a amostra PS2, entre 91% e 62% para a amostra BA1 e entre 85% e 31% para a amostra PS3, respectivamente. As curvas BTC correspondentes às amostras BA1 e PS2 são idênticas (12 volumes de poros) e verifica-se que 40% de UO_2^{2+} foi adsorvido por ambas as amostras. Em contrapartida, o BTC mais acentuado, que descreve a adsorção da amostra PS3, revela a menor eficiência de adsorção de UO_2^{2+} , em comparação com as amostras BA1 e PS2. O equilíbrio foi alcançado após 32 horas de adsorção para todas as amostras de esmectite, onde a quantidade de UO_2^{2+} adsorvido foi calculada para cada amostra (Tabela 2). Uma maior capacidade de adsorção foi identificada

na amostra PS2 a pH 4 (0,23 mol/kg), que adsorveu mais 34% e 138% do que as quantidades adsorvidas pelas amostras BA1 (0,18 mol/kg) e PS3 (0,10 mol/kg), respetivamente.

As quantidades de UO_2^{2+} adsorvido correspondem a 38% (BA1), 45% (PS2) e 24% (PS3) do valor total de CEC para cada amostra. A proporção mais baixa obtida para PS3 sugere que o processo de permuta iónica não depende apenas da capacidade de adsorção da esmectite e que as propriedades estruturais ou os mecanismos químicos e físicos que ocorrem durante a adsorção devem ser considerados para explicar a adsorção restrita. Por exemplo, a amostra PS3 consiste numa estrutura interestratificada ilite/esmectite com cerca de 30% de ilite. A troca e as propriedades de superfície são afetadas pela micro-organização estrutural, que é caracterizada por uma elevada área de superfície externa em comparação com a área de superfície interna (intrapartícula) (Huang et al., 2011; Robert et al., 1991). A superfície externa mais elevada da amostra de PS3, quando comparada com as amostras BA1 e PS2, é confirmada pela área de superfície de esmectite (Tabela 1). Nesse caso, o aumento da relação de superfície externa/interna (camada) pode ter melhorado a interação entre UO_2^{2+} e os locais de borda, reduzindo a quantidade adsorvida.

As curvas BTC obtidas a pH 6 mostram uma adsorção mais rápida até 6 volumes de poros (≈ 360 min) para as três amostras de esmectite com cerca de 85% da quantidade total de UO_2^{2+} adsorvida. Os resultados revelaram uma diminuição significativa do número de locais disponíveis para adsorção, o que era esperado levando em consideração a alteração do mecanismo de adsorção de pH 4 a pH 6. A rápida interação observada também foi expectável uma vez que a adsorção ocorreu principalmente nos sítios externos de esmectite, onde os grupos de borda são muito mais acessíveis para a interação com as espécies polinucleares UO_2^{2+} . Nesse caso, o equilíbrio foi alcançado após 25 horas de adsorção e as quantidades adsorvidas foram calculadas (Tabela 2).

A amostra de PS2 também possui a maior capacidade de adsorção a pH 6, adsorvendo 0,08 mol/kg, o que significa mais 51% da quantidade adsorvida por BA1 (0,05 mol/kg) e mais 26% que PS3 (0,06 mol/kg). Supondo que a adsorção nos locais de borda foi o principal mecanismo de adsorção num pH quase neutro e força iónica alta ($I = 0,2$), dois fatores principais podem ser responsáveis pela capacidade de adsorção:

(i) A reatividade dos grupos de superfície é influenciada pelo grau de substituição isomórfica. Assim, a substituição octaédrica de Al^{3+} para Fe^{3+} aumenta a reatividade dos locais de borda, enquanto o Al^{3+} para Mg^{2+} tem a tendência oposta (Avena et al., 2003; Bourg et al., 2007). Não foram encontradas diferenças significativas em relação às proporções de Mg^{2+} em amostras de esmectite. Em contraste, verificou-se uma maior proporção de Fe^{3+} (28%) na folha octaédrica da amostra PS3, comparando as amostras BA1 e PS2 (18% de Fe^{3+}), aumentando assim a absorção de UO_2^{2+} ;

(ii) O aumento da atração entre a rede metálica e os oxigenados de superfície aumenta a ionização dos grupos hidroxilo (Froideval et al., 2003). A densidade de carga depende da área superficial externa da esmectite e influencia o número de grupos hidroxilo ionizados devido a repulsões entre cargas eletrostáticas (Papirer, 2000). As densidades de carga das amostras (BA1, PS2 e PS3) correspondem a 4,82; 2,41 e 0,59 (locais/nm²). A maior densidade de carga da amostra BA1 sugere um aumento das repulsões eletrostáticas, diminuindo a estabilidade dos grupos de superfície, o que infere na sua capacidade de

ionização e adsorção e explica a menor quantidade de UO_2^{2+} adsorvido quando comparado com as amostras PS2 e PS3.

Os locais de superfície de borda correspondem a 10 - 20% do número total de locais disponíveis para sorção (Anderson e Sposito, 1991; Bergaya e Lagaly, 2013), onde as quantidades de UO_2^{2+} adsorvidas nessas condições correspondem a 98 - 44% (BA1), 137% - 61% (PS2) e 139-62% (PS3) da capacidade dos locais de borda da esmectite. Neste caso, verifica-se uma interação direta adsorção - sorbente controlada pela complexidade da esfera interna e externa, onde a complexação da esfera interna domina quando uma carga negativa está situada na superfície. O excesso de UO_2^{2+} adsorvido, principalmente na PS2 e PS3, foi atribuído à adsorção de íons difusos que se caracterizam por uma presença livre de íons dentro e fora da esfera externa. Os íons de difusão resultantes de interações eletroestáticas fracas presumivelmente permitem que uma parte do UO_2^{2+} adsorvido seja desorvido.

4.5. Experiências de dessorção.

A irreversibilidade da sorção foi avaliada por meio de experiências de dessorção ocorridas durante 10 h. As curvas BTC correspondentes a pH 4 e pH 6 são apresentadas nas Figs. 3 e 4. Em condições ácidas, o processo de dessorção foi incompleto após 10 horas no caso das amostras BA1 e PS2. A quantidade desorvida de UO_2^{2+} aumentou com o incremento de UO_2^{2+} anteriormente identificado pela troca iônica a pH 4, demonstrando um comportamento idêntico entre os processos de adsorção e dessorção de BA1 e PS2. Conforme descrito anteriormente, o mecanismo de permuta iônica é caracterizado por complexos de superfície mais fracos (complexos de esfera externa) entre UO_2^{2+} e esmectite, onde é esperada uma reversibilidade total da adsorção (Chorover e Brusseau, 2008). Neste caso, a maior proporção de carga tetraédrica das amostras BA1 e PS2, não parece fornecer retenção adicional de UO_2^{2+} .

Após 10 h de processo de dessorção, a quantidade de UO_2^{2+} desorvida corresponde a 0,04 mol/kg para PS2 e 0,02 mol/kg para BA1 e PS3 (Tabela 2). No entanto, neste ponto, apenas 3% da concentração inicial UO_2^{2+} (C/C_0) estão a ser desorvidos da PS3, e o processo de dessorção pode ser considerado como concluído. O comportamento dos processos de adsorção e dessorção da amostra PS3 indica claramente que a troca iônica não foi o único mecanismo de adsorção que ocorreu. Além disso, obteve-se uma alta capacidade de retenção, 82% para a amostra PS3, indicando a irreversibilidade do UO_2^{2+} anteriormente adsorvido. Isto confirma a presença de complexos mais fortes provavelmente formados nos locais de borda do esmectite. Desta forma, o pressuposto de que o aumento da relação superficial interna (intercamada) aumentou a interação entre UO_2^{2+} e os locais de borda externa da amostra PS3 é reforçado.

Os resultados obtidos a partir de experiências de dessorção a pH 6 e força iônica alta (2×10^{-1}) sugerem que os processos de complexação ocorreram na superfície externa. A reversibilidade é altamente influenciada pelo mecanismo envolvido no processo de aceitação. A dessorção foi concluída após 10 horas e os resultados indicam que mais de 68% de UO_2^{2+} foi fixado em todas as amostras de esmectite a pH 6. Nestas condições, a quantidade desorvida para todas as amostras de esmectite foi idêntica (ou seja, 0,02 mol/kg), o que indica que não há relação entre as quantidades adsorvidas e desorvidas, conforme observado nas experiências ocorridas a pH 4. Supondo que o UO_2^{2+} foi retido nos locais de

borda da esmectite, a ocupação corresponde a 7,39; 12,18 e 11,06 % da CEC. A maior ocupação dos locais externos em comparação com experiências semelhantes em reatores (Guimarães et al., 2015), revelou a importância do contato contínuo entre a solução contaminante e o adsorvente. De acordo com o mecanismo de Eigen-Wilkins-Werner (Chorover e Brusseau, 2008), a conversão de complexação de esfera externa para esfera interior ocorre durante a adsorção nos locais anfotéricos de esmectite. Neste caso particular, esse processo foi potencializado pelo fluxo contínuo da solução, explicando a capacidade adicional para concentrar UO_2^{2+} (Brantley et al., 2007).

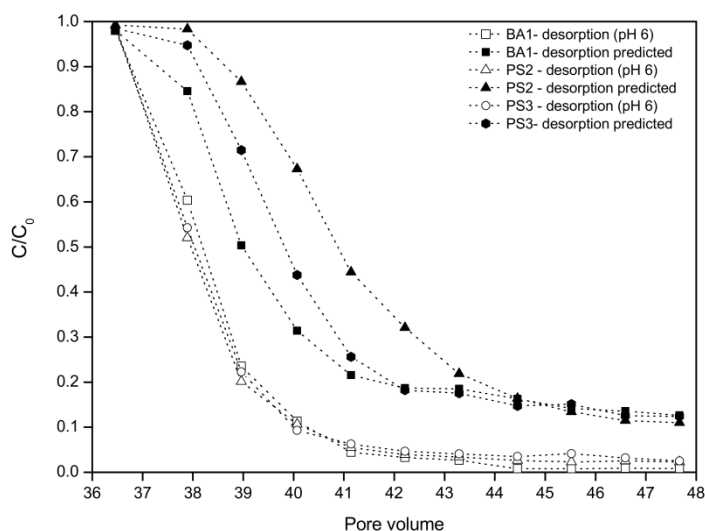


Figura 5 Comparação entre as curvas experimentais de desorção (pH 6 – high I) e as curvas de desorção calculadas (Guimarães et al., 2016b)

Comparando as curvas de desorção experimentais e as curvas de desorção previstas (Fig. 5), assumindo a reversibilidade total de UO_2^{2+} previamente adsorvido, é possível confirmar um efeito de retardação do UO_2^{2+} a pH 6 e força iônica alta, devido à complexação superficial.

4.6. Cinética de sorção-desorção

Os dados da cinética de adsorção foram testados utilizando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e, adicionalmente, por modelo controlado por difusão para os dados experimentais obtidos a pH 4 e baixa força iônica. O efeito de difusão foi ignorado a pH 6 e alta força iônica porque o principal mecanismo de adsorção ocorreu nos locais externos acessíveis da esmectite, onde a complexação da esfera interna prevaleceu. As experiências realizadas a pH 4 e baixa força iônica revelam as diferenças mais significativas entre os três sorventes (amostras BA1, PS2 e PS3), sugerindo diferentes tipos de sites envolvidos com diferentes capacidades e afinidades para a sorção UO_2^{2+} que afetou a cinética da adsorção. Os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda (PSO) foram obtidos por regressão não-linear (Eqs. 3 e 4), para evitar a distorção dos parâmetros do modelo (Tabela 3) quando as equações não-lineares são transformadas em formas lineares.

Tabela 3 Os parâmetros cinéticos obtidos através de modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e de filme.

Modelo	Parâmetros	Amostras					
		BA1		PS2		PS3	
		pH 4	pH 6	pH 4	pH 6	pH 4	pH 6
Pseudo-primeira ordem	q_e (mol/Kg)	0,244	0,121	0,304	0,151	0,11	0,131
	K_1 (min^{-1})	$1,46 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$2,37 \times 10^{-3}$	$1,93 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-3}$
	R^2	0,987	0,996	0,988	0,985	0,995	0,988
Pseudo-segunda ordem	q_e (mol/Kg)	0,333	0,162	0,406	0,184	0,141	0,164
	K_2 (kg/mol*min)	$3,69 \times 10^{-3}$	$7,89 \times 10^{-3}$	$3,57 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-2}$
	R^2	0,975	0,999	0,974	0,990	0,998	0,996
Difusão intrapartícula	K_i (mol/kg*min ^{1/2})	$8,30 \times 10^{-3}$	$3,20 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-2}$	$7,60 \times 10^{-3}$	$4,30 \times 10^{-3}$	$6,10 \times 10^{-3}$
	R^2	0,997	0,996	0,995	0,993	0,997	0,996
	K_{fd}	$1,35 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-2}$	$1,37 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-2}$	$1,26 \times 10^{-2}$
Difusão de filme	R^2	0,956	0,916	0,9713	0,953	0,951	0,941

Os dados experimentais foram ajustados em ambos os modelos (Figs. 6, 7 e 8). O modelo de pseudo-primeira ordem proporcionou o melhor ajuste dos dados de adsorção cinética obtidos a pH 4 para amostras BA1 e PS2. A taxa de adsorção foi maior para PS2 ($K_1 = 2.02 \times 10^{-3} / \text{min}$) em comparação com BA1 ($K_1 = 1.76 \times 10^{-3} / \text{min}$), refletindo diferentes propriedades da superfície da esmectite e a menor quantidade adsorvida pela amostra BA1. A expansibilidade limitada da amostra BA1, devido à maior proporção de substituições tetraédricas, provavelmente reduziu a taxa de difusão de UO_2^{2+} para a intercâmara de esmectite (Brantley et al., 2007).

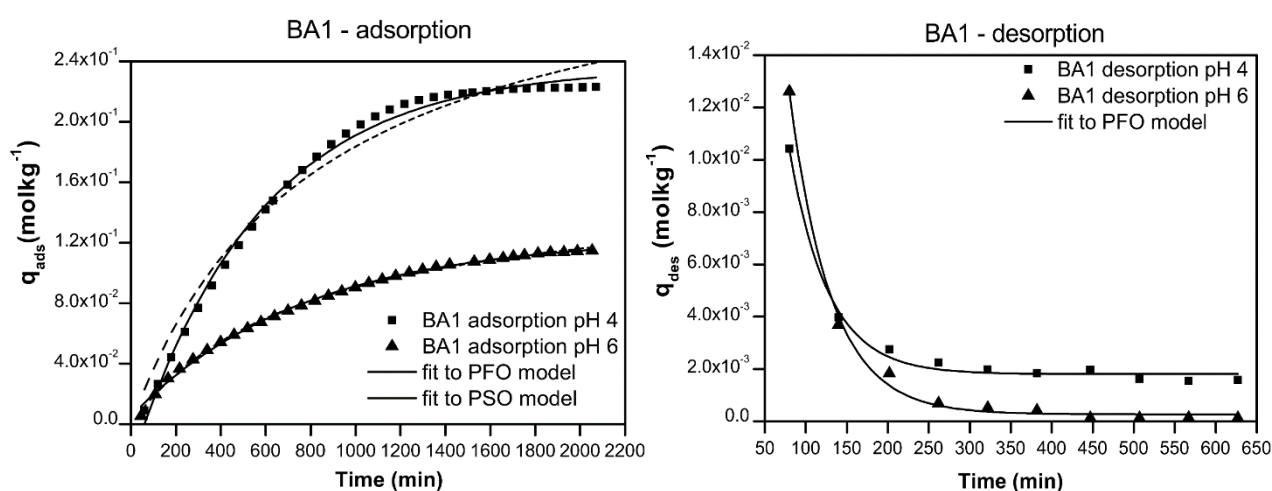


Figura 6 Cinética de adsorção e dessorção da amostra BA1 a pH 4 e 6 (PFO and PSO) (Guimarães et al. 2016b).

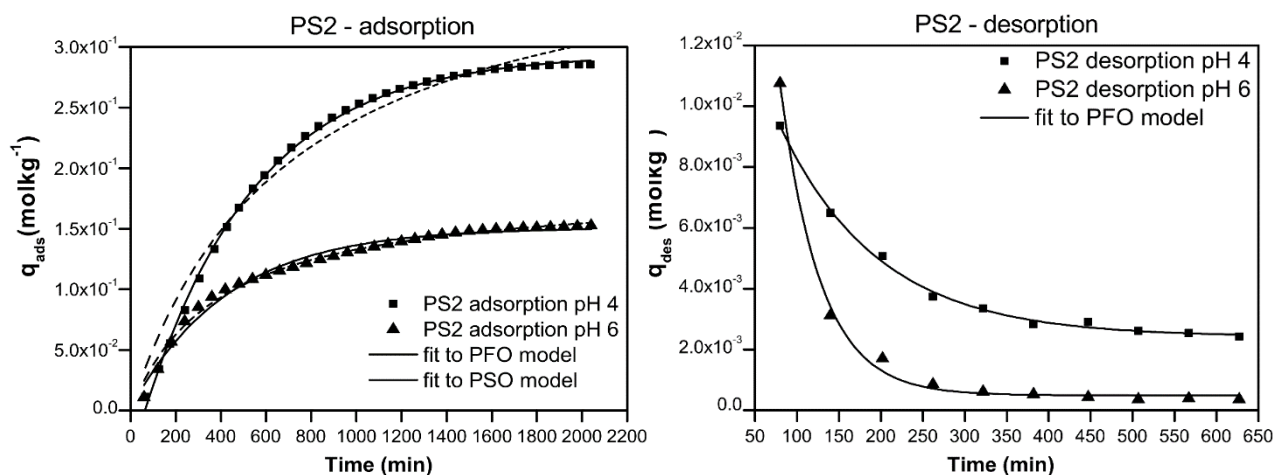


Figura 7. Cinética de adsorção e desorção da amostra PS2 a pH 4 e 6 (PFO and PSO) (Guimarães et al., 2016b).

Considerando que as restrições de transporte ocorreram durante o processo de adsorção, a cinética da adsorção foi adicionalmente descrita por modelo controlado por difusão. O modelo de difusão de filme líquido revelou um ajuste insatisfatório dos dados experimentais para ambas as amostras ($R^2 < 0.97$). Isso sugere que a cinética de adsorção não foi afetada pela difusão do filme e a transferência do contaminante da solução para a superfície externa da esmectite foi efetivamente eliminada pelo sistema de agitação contínua

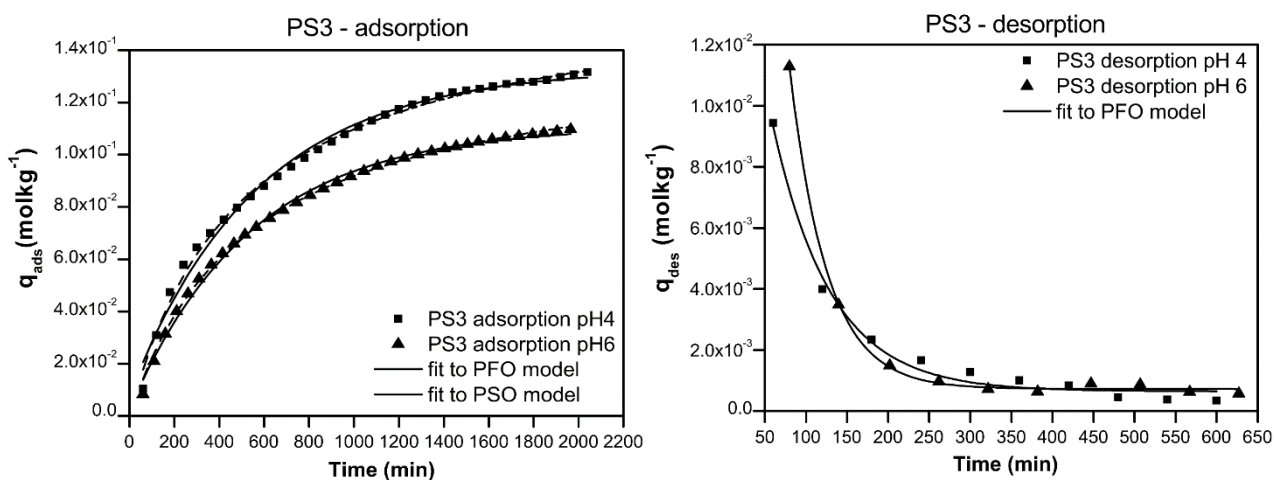


Figura 8 Cinética de adsorção e desorção da amostra PS3 a pH 4 e 6 (Guimarães et al., 2016b).

Os resultados dos dados cinéticos de desorção a pH 4 são mostrados nas Figs. 6, 7 e 8. As curvas de desorção traduzem as quantidades desorvidas de UO_2^{2+} em função do tempo, descritas satisfatoriamente pelo modelo de pseudo-primeira ordem (Tabela 4). Os processos de desorção associados às amostras BA1 e PS2 foram incompletos e revelaram o mesmo comportamento: um processo cinético de desorção mais rápido até 200 min para a

amostra BA1 ($K_i = 2,12 \times 10^{-2} / \text{min}^1$) e até 260 min para amostra PS2 ($K_i = 8,48 \times 10^{-3}/\text{min}$). Uma quantidade significativa de UO_2^{2+} foi desorvida dos locais de afinidade mais baixos, seguido de um processo muito mais lento (Tabela 4), que pode ser prolongado por vários dias até o UO_2^{2+} ser liberado. Os resultados também mostram que a quantidade de UO_2^{2+} anteriormente adsorvida afeta a cinética da desorção. A taxa de desorção é mais lenta quanto maior é a quantidade previamente adsorvida. No entanto, o conceito de sorção reversível assume taxas idênticas de adsorção e desorção, o que não é observado neste caso para as amostras BA1 e PS2. Em condições ácidas, espera-se uma reversibilidade total da adsorção, já que o mecanismo de complexação da esfera exterior prevaleceu durante o processo de permuta iônica. As maiores taxas de desorção obtidas resultaram do facto de a desorção ter sido forçada por uma solução de Na^+ cuja concentração é dez vezes superior (1mM) do que a concentração do UO_2^{2+} utilizada nas experiências de adsorção (0,1 mM).

Os resultados obtidos para a amostra de PS3, referentes aos processos de adsorção e desorção a pH 4 (Fig. 8) indicam a existência de dois mecanismos de adsorção distintos: permuta iônica nos locais de superfície ($\equiv\text{X}-$) e complexação superficial em locais de borda ($\equiv\text{SOH}$), o que contribuiu para a menor quantidade de UO_2^{2+} adsorvido e, para as maiores capacidades de retenção obtidas. Tal confirma as diferenças da cinética dos processos de adsorção e desorção entre a amostra PS3 e as amostras BA1 e PS2. Uma adsorção mais rápida até 9 volumes de poros (≈ 500 min) correspondentes à amostra PS3 é seguida por um processo muito lento que precede o ponto de equilíbrio. O primeiro passo é caracterizado por uma difusão UO_2^{2+} mais rápida ($K_i = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/Kg} \cdot \text{min}^{0.5}$) seguido por um passo de difusão mais lenta ($K_i = 2 \times 10^{-3} \text{ mol / Kg} \cdot \text{min}^{1/2}$). Ambas as taxas de difusão são inferiores às obtidas para as amostras BA1 e PS2, sugerindo que o processo de permuta iônica foi efetivamente dificultado. Além disso, os dados de sorção cinética também foram perfeitamente adaptados ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando uma mudança clara do mecanismo cinético. O referido comportamento também foi constatado para os resultados cinéticos de adsorção obtidos a pH 6 para as amostras de esmectite, onde o melhor ajuste obtido corresponde ao modelo de pseudo-segunda. A cinética de adsorção obtida a pH 6 reforça a suposição de que as espécies polinucleares UO_2^{2+} foram principalmente adsorvidas por complexação da esfera interna nos locais de borda da esmectite. Tal confirma igualmente a preferência da esmectite pela adsorção na superfície externa da amostra PS3. O modelo cinético ajustado aos dados de sorção obtidos a pH 6 é ilustrado nas Figs. 6, 7 e 8. De acordo com os parâmetros do modelo (Tabela 3), as taxas de adsorção das amostras PS2 e PS3 são muito próximas, enquanto a taxa de adsorção da amostra BA1 é aproximadamente metade quando comparada com as amostras PS2 e PS3. Foi relatado anteriormente que a maior densidade de carga, associada a repulsões eletrostáticas causadas pela proximidade dos grupos hidroxílicos superficiais de BA1, provavelmente influenciou a sua menor capacidade de adsorção. A adsorção mais lenta observada nestas condições confirmou a menor capacidade de sorção da esmectite BA1.

Comparando as curvas de desorção para todas as amostras a pH 6, confirmou-se a desorção substancial do UO_2^{2+} adsorvido fracamente após 200 min. A partir deste ponto, a esmectite revelou uma grande capacidade para reter o UO_2^{2+} anteriormente adsorvido, o que resultou numa capacidade de retenção superior a 68% para todas as amostras de esmectite. O modelo de pseudo-primeira ordem mostra o melhor ajuste para os dados cinéticos de

dessorção (Figs. 6, 7 e 8). As taxas de dessorção obtidas são semelhantes para todas as amostras (Tabela 3), o que sugere que o processo cinético de dessorção é independente da cinética de adsorção onde foram observadas diferenças significativas. A amostra de PS3 revelou que o comportamento mais idêntico entre o processo de desorção ocorreu a pH 4 e pH 6 (Fig. 8). A cinética da dessorção foi mais lenta a pH 4 ($K_{des} = 1,40 \times 10^{-2} / \text{min}$), o que está de acordo com a suposição de que uma fração de UO_2^{2+} foi adsorvida por permuta iônica no espaço intercalar, em contraste com o mecanismo dominante de adsorção que ocorreu a pH 6, onde se deu a complexação da esfera interna nos locais de borda da esmectite. Comparando os processos de dessorção em ambas as condições de pH das amostras BA1 e PS2, verificou-se uma diferença mais significativa para a amostra PS2, considerando a sua maior capacidade de adsorção a pH 4, quando comparada às demais amostras e a sua menor taxa de dessorção (Fig. 8).

5. Conclusão

As experiências de adsorção e dessorção de UO_2^{2+} a pH 4 (baixo I) e pH 6 (alto I) utilizando um reator de fluxo contínuo foram realizadas para investigar a reversibilidade do UO_2^{2+} na esmectite e a cinética dos processos de sorção. A capacidade de sorção UO_2^{2+} depende das condições de pH e do tipo de complexação superficial da esmectite. A troca iônica (complexação da esfera externa) foi o mecanismo dominante em pH 4, onde a amostra PS2 revelou maior capacidade de adsorção, adsorvendo mais 34% e 138% de UO_2^{2+} do que as amostras BA1 e PS3, respectivamente. As experiências de dessorção efetuadas a pH 4 não foram concluídas quanto às amostras BA1 e PS2 após 10 horas. No entanto, os resultados obtidos mostram maior reversibilidade em condições ácidas para ambas as amostras, sugerindo que o UO_2^{2+} previamente adsorvido pode ser completamente dessorvido. Um comportamento diferente foi observado para a amostra PS3, que reteve cerca de 82% da quantidade de UO_2^{2+} previamente adsorvido. Os resultados obtidos demonstraram uma grande influência das mudanças estruturais na adsorção e reversibilidade de UO_2^{2+} na esmectite. As experiências realizadas a pH 6 demonstraram uma diminuição significativa da quantidade de UO_2^{2+} dessorvido das três amostras de esmectite, indicando que o processo de complexação superficial foi alterado. Tal confirmou que a complexação da esfera interna nos locais de carga elétrica é o mecanismo dominante em pH quase neutro e alta força iônica. Portanto, o número de sites disponíveis para sorção diminuiu, resultando na menor quantidade adsorvida em todas as amostras de esmectite. Isto é reforçado pelas maiores capacidades de retenção de UO_2^{2+} obtidas no final dos processos de dessorção a pH 6, o que revelou menor reversibilidade do UO_2^{2+} anteriormente adsorvido e forte complexação. A interpretação cinética revelou que a sorção UO_2^{2+} na esmectite é governada pelos múltiplos sites com diferentes cinéticas. O modelo de pseudo-primeira ordem proporcionou o melhor ajuste para os dados experimentais obtidos para amostras BA1 e PS2 correspondentes à adsorção UO_2^{2+} a pH 4 e menor força iônica, enquanto o modelo de pseudo-segunda medida melhorou os resultados experimentais obtidos durante a adsorção a pH 6 e maior força iônica e os dados experimentais obtidos para a amostra PS3 a pH 4. O comportamento distinto de adsorção e cinética de dessorção da amostra PS3 reforça a suposição de que o tipo de complexação superficial envolvida e as diferentes propriedades estruturais da esmectite afetaram significativamente a irreversibilidade UO_2^{2+} e a cinética de processos de sorção.

Agradecimentos

Vanessa Guimarães beneficiou de uma bolsa de doutoramento (Ref. SFRH/BD/79969/2011) financiada pela Fundação para a Ciência e Tecnologia – Lisboa, Portugal. Os autores agradecem aos Profs Enrique Castellon, Fernando Rocha e ao Dr. Manuel Algarra pelo apoio recebido durante o projeto de doutoramento. Uma atenção especial é dirigida a Dr. Maria Marques Fernandes e ao Dr. Bart Bayennes pelo diálogo científico durante a elaboração da dissertação. Os autores agradecem a Professora A.M.R. Neiva pelas sugestões editoriais, pela leitura do manuscrito e pelo convite em participação no simpósio “Contaminação Ambiental” organizado pela Academia das Ciências de Lisboa.

BIBLIOGRAFIA

- Anderson, S.J., Sposito, G., 1991. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 1569-1576.
- Avena, M.J., Mariscal, M.M., De Pauli, C.P., 2003. Proton binding at clay surfaces in water. *Appl. Clay Sci.* 24, 3-9.
- Bachmaf, S., Planer-Friedrich, B., Merkel, B., 2008. Uranium sorption and desorption behavior on bentonite, in: Merkel, B., Hasche-Berger, A. (Eds.), *Uranium, Mining and Hydrogeology*. Springer, 515-524.
- Barshad, I., 1960. X-ray analysis of soil colloids by a modified salted paste method. *Proceedings 7th Nat. Conf. Clays* 5, 350-364.
- Batista, M.J., Martins, L.P., 2008. Preliminary Results of a Risk Assessment Study for Uranium Contamination in Central Portugal, in: Pasma, H.J., Kirillov, I.A. (Eds.), *Resilience of Cities to Terrorist and other Threats: Learning from 9/11 and further Research Issues*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 69-84.
- Bauer, A., Velde, B., 2014. *Geochemistry at the Earth's Surface: Movement of Chemical Elements*. Springer Berlin Heidelberg.
- Bauer, A., Schafer, T., Dohrmann, R., Hoffmann, H., Kim, J.I., 2001. Smectite stability in acid salt solutions and the fate of Eu, Th and U in solution. *Clay Miner.*, 36, 93-103.
- Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. *Handbook of Clay Science*. Elsevier Science, 1752 pp. Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.* 136, 1-13.
- Bourg, I.C., Sposito, G., Bourg, A.C.M., 2007. Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. *J. Coll. Interf. Sci.*, 312, 297-310.
- Brantley, S., Kubicki, J., White, A., 2007. *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Springer.
- Campos, B., Aguilar-Carrillo, J., Algarra, M., Gonçalves, M.A., Rodríguez-Castellón, E., Esteves da Silva, J.C.G., Bobos, I., 2013. Adsorption of uranyl ions on kaolinite, montmorillonite, humic acid and composite clay material. *Appl. Clay Sci.*, 85, 53-63.
- Carvalho, F.P., 2014. The National Radioactivity Monitoring Program for the Regions of Uranium Mines and Uranium Legacy Sites in Portugal. *Procedia Earth and Planet. Sci.*, 8, 33-37.
- Catalano, J.G., Brown, G.E. Jr., 2005. Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 69, 2995-3005.
- Chisholm-Brause, C.J., Berg, J.M., Matzner, R.A., Morris, D.E., 2001. Uranium (VI) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry. *J. Coll. Interf. Sci.* 233, 38-49.
- Chorover, J., Brusseau, M.L., 2008. Kinetics of Sorption—Desorption, in: Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F. (Eds.), *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Springer New York, pp. 109-149.

- Denbigh, K.G., Turner, J.C.R., 1984. *Chemical reactor theory: An Introduction*. Cambridge University Press, 224 pp.
- Falck, W.E., 2015. Radioactive and other environmental contamination from uranium mining and milling, in: Velzen, L.v. (Ed.), *Environmental Remediation and Restoration of Contaminated Nuclear and Norm Sites*. Woodhead Publishing, pp. 3-34.
- Fernández-Calviño, D., Pérez-Novo, C., Bermúdez-Couso, A., López-Periago, E., Arias-Estévez, M., 2010. Batch and stirred flow reactor experiments on Zn sorption in acid soils: Cu competition. *Geoderma*, 159, 417-424.
- Froideval, A., Del Nero, M., Barillon, R., Hommet, J., Mignot, G., 2003. pH dependence of uranyl retention in a quartz/solution system: an XPS study. *J. Coll. Interf. Sci.* 266, 221-235.
- Gavrilescu, M., Pavel, L., Cretescu, I., 2009. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. *J. Haz. Materials*, 163, 475-510.
- Giaquinta, D.M., Soderholm, L., Yuchs, S.E., Wasserman, S.R., 1997. The speciation of uranium in smectite clay: Evidence for catalyzed uranyl reduction. *Radiochim. Acta* 76, 113-121.
- Greathouse, J.A., Cygan, R.T., 2006. Water structure and aqueous uranyl (VI) adsorption equilibria onto external surfaces of beidellite, montmorillonite, and pyrophyllite: results from molecular simulations. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3865–3871.
- Greene-Kelly, R., 1952. Irreversible dehydration in montmorillonite. *Clay Miner. Bulletin*, 1, 221-225.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., 1992. *Chemical Thermodynamics of Uranium*. Elsevier, New York.
- Grolmund, D., Borkovec, M., Federer, P., Sticher, H., 1995. Measurement of Sorption Isotherms with Flow-Through Reactors. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2317-2321.
- Guerra, D.L., Leidens, V.L., Viana, R.R., Airol, C., 2010. Amazon kaolinite functionalized with diethylenetriamine moieties for U(VI) removal: Thermodynamic of cation-basic interactions. *J. Haz. Materials*, 180, 683-692.
- Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., 2003. *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. Elsevier Science
- Guimarães, V., 2016. Study of stability, reactivity and longevity of clay barriers used in the sealing processes under extreme conditions of pH. PhD Thesis, University of Porto, Portugal, 216 pp
- Guimarães, V., Azenha, M., Rocha, F., Silva, F., Bobos, I., 2015. Influence of pH, concentration and ionic strength during batch and flow-through continuous stirred reactor experiments of Sr²⁺-adsorption onto montmorillonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303, 2243-2255.
- Guimarães, V., Rodríguez-Castellón, E., Algarra, M., Rocha, F., Bobos, I., 2016a. Influence of pH, layer charge location and crystal thickness distribution of U(VI) sorption onto heterogeneous dioctahedral smectite. *J. Haz. Materials*, 317, 246-258
- Guimarães, V., Rodríguez-Castellón, E., Algarra, M., Rocha, F., Bobos, I., 2016b. Kinetics of uranyl ions sorption on heterogeneous smectite structure at pH 4 and 6 using a continuous stirred flow-through reactor. *App. Clay Sci.*, 134, 71-82.
- Harward, M.E., 1967. Properties of Vermiculites and Smectites: Expansion and Collapse. *Clays Clay Miner.* 15, 179.
- Hennig, C., Reich, T., Dahn, R., Scheidegger, A.M., 2002. Structure of uranium sorption complexes at montmorillonite edge sites. *Radiochim. Acta* 90, 653-657.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Saf. Environ.* 76, 332-340.

- Huang, P.M., Li, Y., Sumner, M.E., 2011. Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes, 2nd Edition, Taylor & Francis, 1442 pp
- Hudson, E.A., Terminello, L.J., Viani, B.E., Denecke, M.A., Reich, T., Allen, P.G., Bucher, J.J., Shuh, D.K., Edelstein, N.M., 1999. The structure of U^{6+} sorption complexes on vermiculite and hydrobiotite. *Clays Clay Miner.*, 47, 439-457.
- Hyun, S.P., Cho, Y.H., Hahn, P.S., Kim, S.J. 2001. Sorption mechanism of U(VI) on a reference montmorillonite: Binding of the internal and external surfaces. *J. of Radioanal. Nucl. Chem.*, 250, 55-62.
- Ismadji, S., Soetaredjo, F.E., Ayucitra, A., 2015. Clay Materials for Environmental Remediation. Springer Verlag. 124 pp
- Jackson, M.L.R., Barak, P., 2005. Soil Chemical Analysis: Advanced Course. Parallel Press, University of Wisconsin-Madison Libraries, 930 pp
- Kayzar, T.M., Villa, A.C., Lobaugh, M.L., Gaffney, A.M., Williams, R.W., 2014. Investigating uranium distribution in surface sediments and waters: a case study of contamination from the Juniper Uranium Mine, Stanislaus National Forest, CA. *J. Environ. Radioactivity*, 136, 85-97.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., 2010. Stability of bentonites in salt solutions: II. Potassium chloride solution - Initial step of illitization? *Appl. Clay Sci.* 49, 98-107.
- Kim, S.J., 2001. Sorption mechanism of U(VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250, 55-62.
- Korichi, S., Bensmaili, A., 2009. Sorption of uranium (VI) on homoionic sodium smectite experimental study and surface complexation modeling. *J. Haz. Materials*, 169, 780-793.
- Kowal-Fouchard, A., Drot, R., Simoni, E., Ehrhardt, J.J., 2004. Use of Spectroscopic Techniques for Uranium(VI)/Montmorillonite Interaction Modeling. *Environ. Sci. Technol* 38, 1399-1407.
- Křepelová, A., Sachs, S., Bernhard, G., 2006. Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid. *Radiochim. Acta* 94, 825-833.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1-39.
- Marques Fernandes, M., Baeyens, B., Dähn, R., Scheinost, A.C., Bradbury, M.H., 2012. U(VI) sorption on montmorillonite in the absence and presence of carbonate: A macroscopic and microscopic study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 93, 262-277.
- McKinley, J.P., Zachara, J.M., Smith, S.C., Turner, G.D., 1995. The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 43, 586-598.
- Neiva, A.M.R., Carvalho, P.C.S., Antunes, I.M.H.R., Silva, M.M.V.G., Santos, A.C.T., Cabral Pinto, M.M.S., Cunha, P.P., 2014. Contaminated water, stream sediments and soils close to the abandoned Pinhal do Souto uranium mine, central Portugal. *J. Geochem. Explor.* 136, 102-117.
- Neiva, A.M.R., Carvalho, P.C.S.d., Antunes, I.M.H.R., Santos, A.C.T.d., Cabral-Pinto, M.M.d.S., 2015. Spatial and temporal variability of surface water and groundwater before and after the remediation of a Portuguese uranium mine area. *Chemie der Erde – Geochem.*, 75, 345-356.
- Olguin, M.T., Solache-Rios, M., Acosta, D., Bosch, P., Bulbulian, S., 1997. UO_2^{2+} sorption on bentonite. *J. Radioanal. Nucl. Chemistry*, 218, 65-69.
- Pabalan, R.T., Turner, D.R., 1997. Uranium(VI) sorption on montmorillonite: Experimental and surface complexation modeling study. *Aquatic Geochem.* 2, 203-226.
- Papirer, E., 2000. Adsorption on Silica Surfaces. Taylor & Francis. 774 pp

- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch- reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey.
- Payne, T.E., Davis, J.A., Lumpkina, G.R., Chisaria, R., Waitec, T.D., 2004. Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite. *App. Clay Sci.*, 26, 151-162.
- Pinto, M.M.S.C., Silva, M.M.V.G., Neiva, A.M.R., 2004. Pollution of water and stream sediments associated with the Vale de Abrutiga uranium mine area, central Portugal. *Mine Water Environ.*, 23, 66-75.
- Robert, M., Hardy, M., Elsass, F., 1991. Crystallochemistry, Properties and Organization of Soil Clays Derived from Major Sedimentary-Rocks in France. *Clay Miner.* 26 (3), 409-420.
- Samadfam, M., Jintoku, T., Sato, S., Ohashi, H., Mitsugashira, T., Hara, M., Suzuki, Y., 2000. Effects of humic acid on the sorption of Am(III) and Cm(III) on kaolinite. *Radiochim. Acta*, 88, 717-721.
- Schindler, M., Legrand, C.A., Hochella Jr, M.F., 2015. Alteration, adsorption and nucleation processes on clay-water interfaces: Mechanisms for the retention of uranium by altered clay surfaces on the nanometer scale. *Geochim. Cosmochim. Acta* 153, 15-36.
- Schlegel, M. L., Descontes, M., 2009. Uranium uptake by hectorite and montmorillonite: a solution chemistry and polarized EXAFS study. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 8593-8598.
- Selim, H.M., 2012. *Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media*. CRC Press, 405 pp.
- Sparks, D.L., 1989. Kinetic Methodologies and Data Interpretation for Diffusion-Controlled Reactions, in: Sparks, D.L. (Ed.), *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press, San Diego, pp. 39-60.
- Sparks, D.L. 1999. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: D.L. Sparks (ed). *Soil Physical Chemistry*, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, FL., 135-192 pp.
- Sparks, D.L., 2013. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Elsevier, 210 pp.
- Sylwester, E.R., Hudson, E.A., Allen, P.G., 2000. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2431-2438.
- Tertre, E., Hubert, F., Bruzac, S., Pacreau, M., Ferrage, E., Prêt, D., 2013. Ion-exchange reactions on clay minerals coupled with advection/dispersion processes. Application to $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ exchange on vermiculite: Reactive-transport modeling, batch and stirred flow-through reactor experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 112, 1-19.
- Tsai, W.T., Chang, Y.M., Lai, C.W., Lo, C.C., 2005. Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Appl. Clay Sci.* 29, 149-154.
- Tsunashima, A., Brindley, G. W., Bastovanov, M., 1981. Adsorption of uranium from solutions by montmorillonite; compositions and properties of uranyl montmorillonites, *Clays Clay Miner.*, 29, 10-16.
- Turner, G.D., Zachara, J.M., McKinley, J.P., Smith, S.C., 1996. Surface-charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite. *Geochimica Cosmochim. Acta* 60, 3399-3414.
- Villiermaux, J., 1982. *Genie de la reaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs*, Lavoisier Technique et Documentation, Paris, 394 pp.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31-60.
- Zachara, J.M., Long, P.E., Bargar, J., Davis, J.A., Fox, P., Fredrickson, J.K., Freshley, M.D., Konopka, A.E., Liu, C., McKinley, J.P., Rockhold, M.L., Williams, K.H., Yabusaki, S.B., 2013. Persistence of uranium groundwater plumes: Contrasting mechanisms at two DOE sites in the groundwater–river interaction zone. *J. Contam. Hydrology*, 147, 45-72.

GEOQUÍMICA DE SOLOS E SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA EM CONTEXTO NATURAL E ANTRÓPICO

SOIL AND STREAM SEDIMENTS GEOCHEMISTRY IN NATURAL AND ANTHROPIC CONTEXT

M.M.V.G. Silva

(Departamento de Ciências da Terra-FCTUC, CEMMPRE-UC

E-mail: mmvsilva@dct.uc.pt)

Resumo

A composição dos sedimentos de linhas de água, na região da antiga mina de Sn-W da Ribeira, nordeste de Portugal, reflete o impacto das atividades mineiras e mostra variação sazonal na sua composição, sendo os sedimentos mais contaminados no inverno, durante a época das chuvas, devido à lixiviação e erosão dos *tailings*. Os elementos Cu, As, Sn, W e Bi são os que mostram maior contaminação nos sedimentos impactados pela atividade mineira. São atingidos fatores de enriquecimento, que classificam os sedimentos como fortemente a extremamente poluídos, em relação aos sedimentos naturais, em As, Sn, W e Bi.

Os solos urbanos de Benguela e Kuito, Angola, possuem valores de pH e de CE maiores do que os solos naturais. A urbanização leva a um enriquecimento em Na, P, Cu, Zn, Sn, Sb, Cd e Pb nos solos destas cidades. O impacto da urbanização faz-se notar com mais intensidade nos solos ácidos, lixiviados, areno-limosos, com baixos teores de argila da cidade de Kuito. Os elementos contaminantes dos solos urbanos em ambas as cidades, que possuem clima, geomorfologia e geologia distintas são Na, Cu, Zn, Sn, Sb, Cd e Pb. Estes elementos são adicionados aos solos pelas atividades antrópicas, nomeadamente a deposição descontrolada dos efluentes domésticos, indústrias e pelo tráfico automóvel. O tipo de solo e a modificação do seu pH controla a fixação destes elementos nos solos urbanos.

Palavras-chave: *Contaminação ambiental; geoquímica; sedimentos de linhas de água; solos; Portugal; Angola.*

Abstract

The chemical composition of stream sediments, in the region of the old Sn-W Ribeira mine, northeast of Portugal, reflects the impact of mining activities and shows seasonal variation, with the sediments being more contaminated in the rainy winter, due to leaching and erosion of tailings. Copper, As, Sn, W and Bi show the highest contamination in sediments impacted by mining activity. Enrichment factors indicate that the stream sediments as highly to extreme polluted in As, Sn, W and Bi in relation to the natural sediments.

The urban soils of Benguela and Kuito, Angola, have higher pH and EC values than natural soils. Urbanization leads to an enrichment in Na, P, Cu, Zn, Sn, Sb, Cd and Pb contents in the soils of these cities. The impact of urbanization is more noticeable in the acidic, leached,

sandy loam and with low clay content soils, of the city of Kuito. The contaminating elements in the urban soils in both cities, with different climate, geomorphology and geology, are Na, Cu, Zn, Sn, Sb, Cd and Pb. These elements are added to the soils by anthropic activities, such as the uncontrolled deposition of domestic and industrial effluents and car traffic. The type of soil and the modification of its pH controls the fixation of these elements in the urban soils.

Keywords: *Environmental contamination; geochemistry; stream sediments; soils; Portugal; Angola.*

1. Introdução

A composição química dos solos e sedimentos de linhas de água, especialmente os seus conteúdos de metais pesados e alguns semimetais, potencialmente tóxicos (EPT) são importantes indicadores para a avaliação do impacto das atividades antrópicas. Os solos são componentes essenciais dos ecossistemas urbanos contribuindo para a qualidade de vida dos seus habitantes (Luo et al., 2012). Os solos urbanos são recetores de grande quantidade de EPT derivados de várias fontes, tais como lixo urbano e industriais, efluentes domésticos e industriais, emissões industriais e dos veículos automóveis, sistemas de recolha de esgotos com deficiências (Islam et al., 2015), ou falta de sistemas de recolha de esgotos.

A composição dos sedimentos de linhas de água dá informação sobre a qualidade ambiental dos corpos aquosos, pois a maioria dos EPT não permanece dissolvida na água mas é adsorvida ou coprecipitada durante as reações que ocorrem entre a água e os sedimentos. A contaminação dos sedimentos é um indicador ambiental da poluição da água (Larsen e Jensen, 1989), pois eles são o principal reservatório para vários poluentes descarregados no meio aquático (Singh et al., 2005; Akin e Kirmizigül, 2017).

As atividades mineiras se realizadas sem preocupações ambientais constituem importantes focos de poluição e mesmo as antigas minas, agora abandonadas, podem continuar a causar elevada contaminação das águas superficiais, sedimentos, água subterrânea, solos e biota (e.g. Gomes et al., 2010; Carvalho et al., 2012; Neiva et al., 2014; Carvalho et al., 2014; Lopes et al., 2016; Silva et al., 2014; Gómez-Álvarez et al., 2011; Atibu et al., 2013; Neiva et al., 2016; Akopyan et al., 2018). Neste trabalho mostram-se as alterações que as atividades antrópicas promovem na geoquímica dos sedimentos de linhas de água e de solos, escolhendo-se para exemplos: a região da antiga mina de Sn-W, da Ribeira, localizada a SW da cidade de Bragança (Portugal) e as regiões de Benguela e Kuito, localizadas na costa central e no centro de Angola respetivamente, caracterizadas por uma rápida urbanização descontrolada.

2. Caracterização geomorfológica, geológica e climática das regiões estudadas

2.1. Região da mina de Sn-W da Ribeira

A antiga mina da Ribeira de Sn-W (Fig. 1a, b) minerou até 1988 e foi uma das maiores em Portugal, durante os anos 40-50 do século passado, empregando cerca de 2000 trabalhadores. As referências (Pereira, 2006) indicam uma produção de 255 ton de cassiterite e 110 ton de volframite. A maioria dos rejeitados da exploração mineira foram depositados numa escombreira, na margem esquerda da Ribeira de Viveiros (Fig. 1b, c) e numa linha de água sazonal, que drena para a ribeira. Além disso ocorrem pequenos depósitos de lixo

mineiros, dispersos pela antiga área mineira. A ribeira de Viveiros é um afluente do Rio Sabor e fazem parte da Bacia Hidrográfica do Douro.

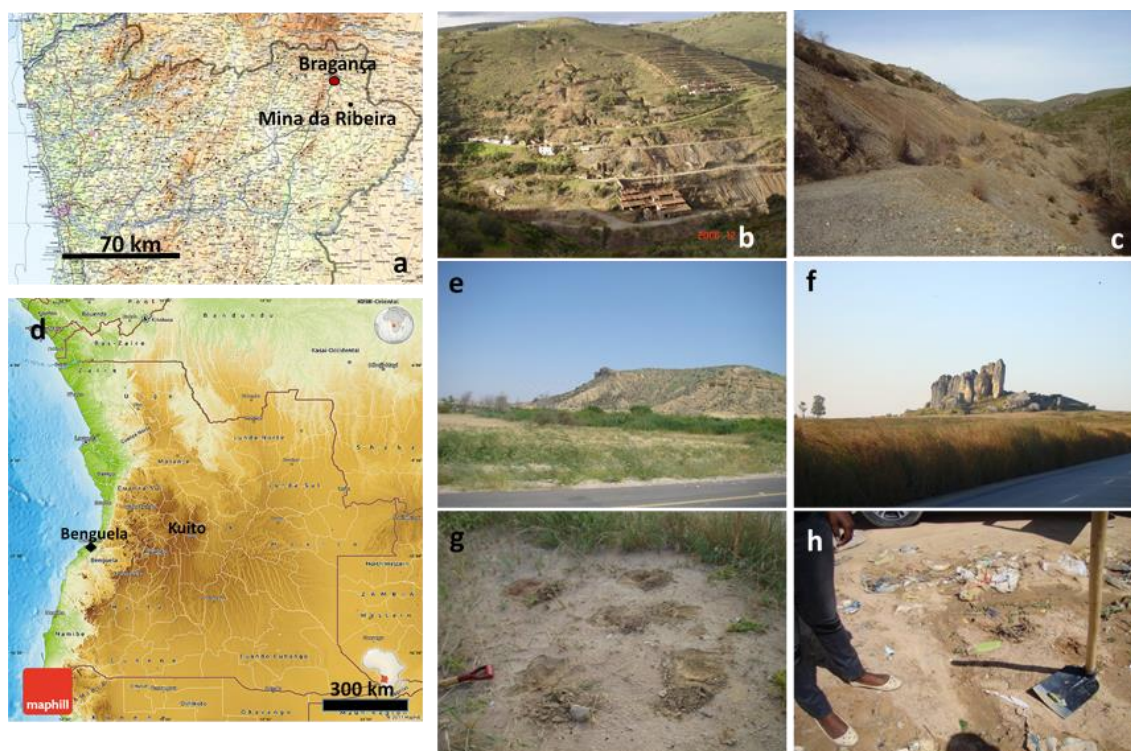


Figura 1 Características das regiões estudadas; a) localização da mina da Ribeira no mapa de Portugal; b) aspeto geral da mina da Ribeira em 2006; notar os desmoronamentos das galerias e o aspeto da escombreira na margem esquerda da ribeira de Viveiros; c) aspeto da escombreira na margem norte da ribeira de Viveiros; d) localização das cidades de Benguela e Kuito no mapa de Angola; e) calcários e margas aflorantes na região de Benguela e solo desenvolvidos nas zona planas mais baixas; f) aspeto do Planalto Central de Angola com relevos residuais; g) colheita das amostras compósitas de solo natural; h) colheita das amostras compósitas de solo urbano.

A figura 1b mostra uma panorâmica da antiga mina e podem observar-se os abatimentos na superfície do terreno, devidos ao desmoronamento de antigas galerias. A mina foi sujeita a reabilitação para implementar condições de segurança física. A antiga mina está localizada acerca de 14 km a SE de Bragança, numa região montanhosa com verões secos e quentes e invernos húmidos e frios. O fluxo na ribeira de Viveiros é muito baixo durante o verão e turbulento no inverno. O afluente da ribeira só possui água corrente durante as chuvas e nesta situação a erosão do depósito de *tailings* é forte. Há cerca de 100 000 m³ de rejeitados da exploração no sítio mineiro (EDM, 2006).

Os filões de quartzo mineralizados cortam formações do Silúrico Médio e Superior, constituídas por quartzo-filitos e quartzitos e filitos carbonosos com intercalações de tufitos e liditos, respetivamente. A cerca de 5 km, a oeste da mina, aflora um granito varisco porfiroide de duas micas, que poderá ter sido a fonte dos fluidos hidrotermais que originaram a mineralização. O minério é constituído por cassiterite, volframite, scheelite, pirite, arsenopirite, esfalerite, calcopirite, galena, magnetite, bismutinite, bismuto nativo (Lopes,

2008). Na ganga além do quartzo há feldspato potássico, albite, clorite, turmalina, zircão, calcite, dolomite, apatite, fluorapatite. A mineralogia de alteração encontrada nos rejeitados da exploração mineira é constituída por hematite, scorodite, carbonatos de cobre, vermiculite, caulinite e jarosite.

2.2. Região de Benguela

A cidade de Benguela fica localizada na Faixa Costeira de Angola, onde as altitudes não ultrapassam os 200 m e onde afloram na sua maioria, rochas mesocenozóicas (Fig. 1d). O clima é tropical seco a semiárido, influenciado pela corrente fria de Benguela. Para o período de anos entre 1901-2015, o portal Climate Change Knowledge Portal indica que as médias das temperaturas mensais variaram entre um mínimo de 19,5 °C e um máximo de 25,8 °C, (CCKP, 2017) e a média anual das precipitações foi de 311 mm.

Na região de Benguela, as formações do Cretácico cobrem o Complexo Gnaisso-Migmatítico-Granítico de idade neoarcaica. As formações cretácicas são essencialmente formações carbonatadas e margosas, com alguns evaporitos (gesso e sal), mas também alguns arenitos (Fig. 1e). As formações do Paleocénico-Eocénico são margas, calcários e arenitos; as formações do Oligocénico-Miocénico são argilas, calcários, margas e areias e as formações quaternárias incluem areias, conglomerados, terraços, sedimentos ("shales"), de planície aluvionar e areias costeiras (Araújo et al., 1992a, b; Guiraud et al., 2010). A cidade de Benguela está localizada sobre estes sedimentos de planície aluvionar.

Na região de Benguela ocorrem leptossolos, que são solos pouco profundos, com estrutura pouco marcada e desenvolvidos sobre rochas duras, rochas cascalhentas ou depósitos calcários (Jones et al., 2013). Se o solo se desenvolveu sobre margas e calcários, fica mais argiloso. Ocorrem também fluvisolos que são solos jovens com uma estrutura em camadas e que ocorrem nas planícies de inundação, lagos, deltas ou depósitos marinhos, desenvolvem-se nas regiões que são periodicamente inundadas (Jones et al., 2013).

Nos últimos anos, a cidade de Benguela tem tido uma grande expansão urbana, mas os sistemas de recolha de efluentes domésticos e industriais, tanto sólidos como líquidos, são muito deficientes e em algumas áreas são inexistentes. Há lixeiras descontroladas espalhadas por grande parte dos bairros que crescem sem planeamento ou controle e onde os efluentes domésticos e das pequenas indústrias são lançados diretamente no solo ou em fossas rotas. De acordo com o CENSO (2014), o município de Benguela possuía 513 441 habitantes, sendo ¼ dos habitantes da província.

2.3. Região de Kuito

A cidade do Kuito fica localizada no centro de Angola (Fig. 1d) em pleno planalto antigo, com altitudes médias superiores a 1000 m. O planalto (Fig. 1f) é uma superfície que foi aplanada no Cretácico Superior e teve soerguimento a partir do Cenozóico, apresentando relevos residuais (Fig. 1f) O clima na região do Kuito é quente e húmido, com invernos secos. As médias das temperaturas médias mensais, para o período 1901-2015, variaram entre 15,5 e 20,4 °C e a média das precipitações anuais foi de 1319 mm (CCKP, 2017). O município do Kuito é o mais populoso (424 169 habitantes) da província do Bié, que possui 1 338 923 habitantes (CENSO, 2014). Os problemas de saneamento básico e de recolha de lixo referidos para o município de Benguela repetem-se para o município do Kuito. Além

disso, esta região foi fortemente atingida pelos combates da guerra civil de Angola, havendo ainda resíduos de material bélico e de munições, dispersos pelos solos envolventes da cidade.

A geologia na região do Kuito é caracterizada por afloramentos do Complexo Gnaisso-Migmatítico-Granítico de idade provável neoarcaica, que afloram apenas ao longo dos cursos de água, sendo na sua maioria cobertos por laterites (paleocénicas a eocénicas) e depósitos sedimentares detríticos, de origem continental, que fazem parte do Grupo do Calaári, de idade eocénica a pliocénica (Carvalho, 1980; Araújo et al., 1992a, b). São depósitos eólicos arenosos, com argila e óxidos de ferro de cor amarela ou alaranjada. A erosão destes depósitos originou os depósitos de sedimentos do Quaternário que são sedimentos detríticos indiferenciados, areias e argilas, que constituem aluviões e depósitos resultantes da deposição dos sedimentos erodidos (Araújo et al., 1992b).

Os solos na região do Kuito são ferrossolos e arenossolos. Os arenossolos desenvolveram-se sobre sedimentos recentes clásticos e carbonatados, que se acumularam em bacias no topo do planalto e são muito susceptíveis à erosão. Os ferrossolos apresentam-se muito alterados com baixa capacidade de reter nutrientes, estão associados a altas taxas de precipitação e superfícies muito antigas (terciárias). São fortemente lixiviados e perderam quase todos os minerais meteorizáveis, pois são muito antigos, tendo-se desenvolvido sobre as laterites. São constituídos essencialmente por óxidos de Al e Fe, que aglomeram as partículas dando-lhes uma textura arenosa. Possuem também caulinite, baixos teores de Ca e Mg e uma cor amarela a avermelhada.

3. Amostragem e análise

Foram escolhidos 11 locais de amostragem de sedimentos de linha de água (ribeira de Vieiros e seu afluente sazonal) a jusante da mina, sendo 2 deles já no rio Sabor e 3 pontos afastados da influência da mina, estes como representando os sedimentos regionais. A amostragem realizou-se na época quente e seca e na época fria e chuvosa. Cada amostra com cerca de 5 kg foi seca a $< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, desagregada, crivada a $< 2\text{ mm}$, homogeneizada e quarteada para cerca de 100 g, tendo esta fração sido pulverizadas a $< 75\text{ }\mu\text{m}$. As análises foram realizadas, depois de fusão com fluxos, por ICP-OES e ICP-MS, com um erro de $< 5\%$ e de $< 10\%$ respetivamente, no Actlabs (Canadá).

Na região de Benguela foram colhidas 9 amostras de solos urbanos e 8 amostras de solos naturais e na região do Kuito foram colhidas 10 amostras de solos naturais (Fig. 1g) e 10 amostras de solos urbanos (Fig. 1h). As amostras de solo urbano foram colhidas no interior das cidades onde o acesso foi possível e foi amostrada a parte superficial do perfil, pois a contaminação antrópica é recente e portanto limitada à parte mais superficial do perfil, se comparada com o tempo de desenvolvimento de um solo. Os solos naturais foram amostrados onde se detetou pouca influência antrópica, mas na região do Kuito há muito lixo metálico disperso deixado pela guerra. Foi apenas amostrada a parte superior do perfil, depois de se ter retirado a manta-morta (Fig. 1g). As amostras com 2-3 kg foram compósitas, resultantes de 5 subamostras colhidas numa área com cerca de 1 m^2 (Fig. 1g, h). Foram secas ao ar livre (mas tapadas com papel), desgregadas, crivadas a $< 2\text{ mm}$, homogeneizadas e quarteadas para a determinação do pH, da condutividade elétrica (CE) e da textura. Outra fração foi crivada a $< 180\text{ }\mu\text{m}$ e analisada por ICP-OES e ICP-MS, depois da digestão com *aqua regia* no Actlabs, com um erro analítico inferior a 10%.

4. Resultados e discussão

4.1. Sedimentos de linha de água impactados por atividade mineira

Nos *tailings* da mina de Sn-W da Ribeira foram identificados: arsenopirite, cassiterite, ferberite, scheelite, manganocolumbite, pirite, galena, calcopirite, esfalerite, estanita, bismutinite, bismuto nativo, quartzo, moscovite, feldspato, clorite, apatite, fluorapatite, calcite, dolomite, scorodite, hematite, vermiculite e esmectite (Lopes, 2008). Apesar da existência de pirite nos *tailings* e nos rejeitados da exploração mineira, não há drenagem ácida (Lopes et al., 2016), devido à existência de carbonatos, mas a presença de jarosite no precipitado baixa localmente o pH (Silva et al., 2014).

Nos sedimentos há correlações fortes ($r > 0,7$) e significativas (a 1%) entre Sn, W, Ta, Nb, Bi e As, que são os elementos que ocorrem nos minérios e nos *tailings*, mostrando a influência dos trabalhos mineiros na mineralogia e geoquímica dos sedimentos de linha de água. Os perfis geoquímicos normalizados para NASC (North American Shale Composite) mostram anomalia negativa em Sr e anomalias positivas em As, Sn, Cs e W e valores próximo do valor NASC para os outros elementos (Fig. 2).

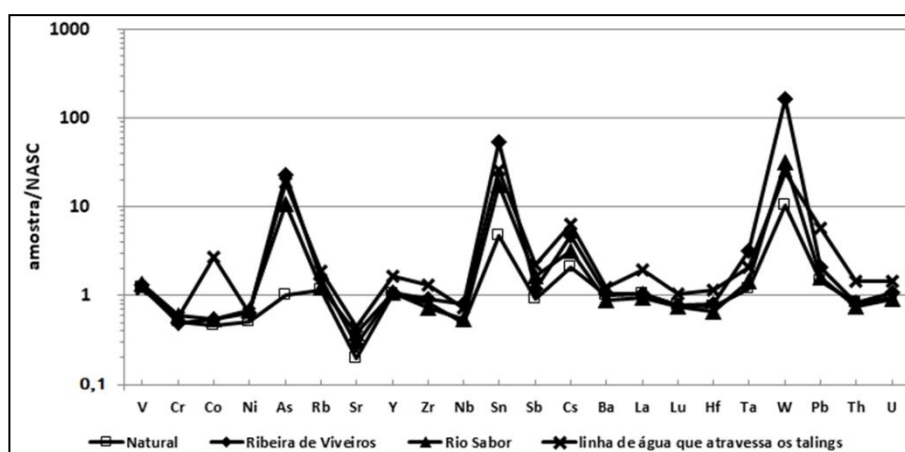


Figura 2. Perfis normalizados para NASC das médias de: sedimento de linha de água natural; de sedimentos da ribeira de Viveiros; sedimentos do rio Sabor e sedimentos da linha de água que cruza os *tailings*.

Os sedimentos da ribeira de Viveiros mostra as maiores anomalias em As, Sn e W e estas são também observadas nos sedimentos do rio Sabor e nos sedimentos da linha de água que atravessa os *tailings* (Fig. 2). Os sedimentos regionais também possuem anomalias positivas em Sn, W e Cs. Tal pode dever-se à existência de pequenas ocorrências de mineralizações dispersas pela área.

A análise em componentes principais (ACP) permitiu definir 4 componentes que explicam 87,17% da variância total dos dados, em que o 1º componente é explicado pelas variáveis Rb, Sr, Cs, Ba, Ga (influência dos feldspatos) Zr, Hf, Th, U (influência do mineral pesado zircão) e As, Nb, Sb, Tl, Pb, Bi, que mostram a influência da mineralização. O 2º componente reflete a influência dos trabalhos mineiros, sendo explicado pelas variáveis W, In, Ta, Sn, Nb e As, que mostram fortes correlações entre si e ocorrem isoladas das outras

variáveis na projeção no 1º plano fatorial (Fig. 3a). O 3º componente é explicado pelas variáveis Zn, Cu, Ni, Co, Y (Fig. 3b), refletindo a influência da pirite, enquanto o 4º componente explicado pelo Ge pode refletir a influência do quartzo (Silva et al., 2014).

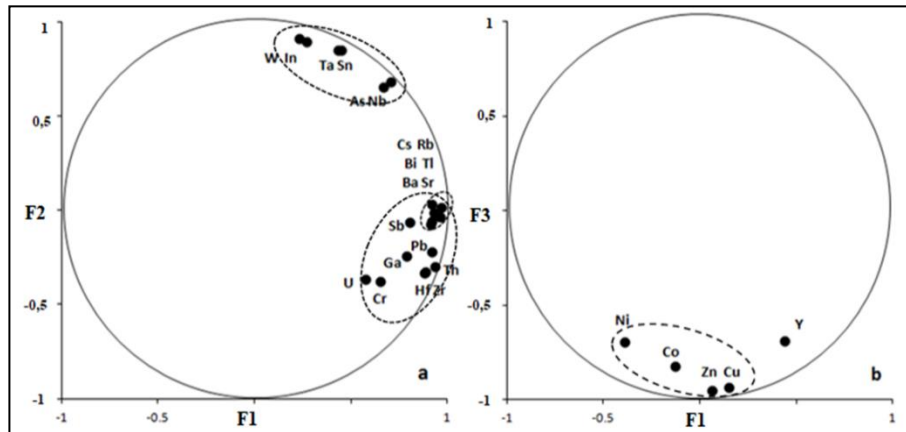


Figura 3. Projeção no 1º plano fatorial (a) e no 2º plano fatorial (b) das variáveis com “eigenvalues” maiores do de 0,5.

Foram calculados os fatores de enriquecimento (FE) de acordo com Andrews e Sutherland (2004) e Sutherland (2000).






$$FE(i) = \frac{[i]/[n]}{[i_{\text{fundo geoquímico}}]/[n_{\text{fundo geoquímico}}]}$$

Onde i representa o teor de um elemento e n representa o teor do elemento normalizador.

Foi usado o Zr como elemento normalizador e a média dos teores das amostras regionais para representar os teores de fundo geoquímico, pois estes dependem da litologia, do tamanho das áreas de amostragem e da densidade de amostragem usada para calcular os teores de fundo; como tal, o uso de teores da crosta média ou de teores nacionais pode levar a aumentar ou reduzir os fatores de enriquecimento (Reimann e Garret, 2005). Os FE superiores a 2 (poluição moderada) estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 Fatores de enriquecimento ≥ 2 nas amostras de sedimentos da ribeira de Viveiros e do rio Sabor

amostras	Sedimentos da ribeira de Viveiros						Sedimentos da linha de água que atravessa os tailings			Sedimentos do Rio Sabor	
	S3 (D)	S3 (H)	S6 (H)	S6 (D)	S8 (H)	S8 (D)	S18a (D)	S18b (D)	S9 (H)	S12 (D)	S12 (H)
Co							8,4	5,9			
Cu			2,0		7,8	4,8	18,0	11,4	2,1	3,0	2,1
Zn	2,2				3,8	2,5	6,0	2,8		2,6	
As	2,7	3,8	5,4	5,6	65,4	44,0	4,8	2,5	21,3	11,2	12,7
Ag		4,0	2,7	18,5	7,0		2,1		3,4	5,4	5,5
In	4,2	3,0	5,5	4,1	200,8	18,0	4,1		8,8	7,2	3,2
Sn	2,6	2,6	3,9	2,7	36,2	15,1	2,7		5,8	6,6	2,1
Sb						2,3			2,6		
Cs	2,1	2,1			2,7	2,5	2,3		2,3		
Ta					8,2						
W	2,3	2,8	3,0	5,5	64,9	9,2				5,3	
Pb									4,3		
Bi		11,5	2,9	4,0	20,5	25,4			56,1	10,7	17,4

	EF <2	sem poluição	(D) época quente e seca
	2-5	poluição moderada	(H) época fria e húmida
	5-20	poluição significativa	
	20 -40	poluição muito forte	
	>40	poluição extrema	

Observou-se um aumento nos valores de FE de Cu, As, Sn, W e Bi ao longo da ribeira de Viveiros (Fig. 4), mostrando que os rejeitados da atividade mineira e *tailings* são uma importante fonte de poluição para o meio aquático da ribeira e do rio Sabor (Silva et al., 2014). Nos sedimentos do rio, localizados a cerca de 1,2 km a jusante da antiga mina, os elementos potencialmente tóxicos Cu, Zn, As, Ag, In, Sn, W e Bi, apresentam FE superiores a 2, sendo o mais elevado para As (12,7).

Há um decréscimo nos valores do FE da ribeira para o rio Sabor, pois os locais de amostragem no rio estão mais afastados do foco poluidor, que é a antiga mina e a sua escombreira. Este decréscimo é normal pois o rio possui um fluxo hidráulico muito maior que o da ribeira, pelo que a diluição é maior, o que promove a dissolução e de-adsorção dos contaminantes das partículas do sedimento. O grau de poluição aumenta ao longo da ribeira de Viveiros, especialmente na época de chuvas, porque a lixiviação e erosão dos *tailings* é maior na época de chuva e a quantidade de ferro coloidal transportado pela água é menor.

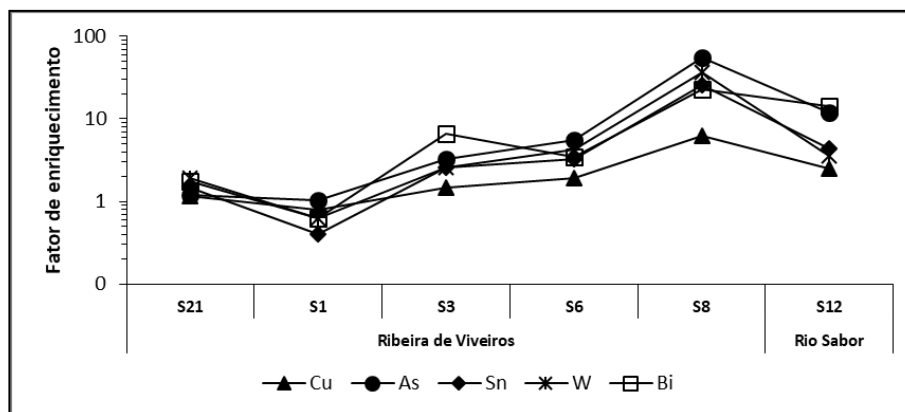


Figura 4 Variação dos valores do fator de enriquecimento das amostras de sedimentos (S) ao longo da ribeira de Viveiros e no rio Sabor.

Um aumento no grau de poluição durante a época de chuva foi também encontrado na região da antiga mina de U de Vale de Abrutiga (Cabral Pinto et al., 2004). Gómez et al. (2011) reportaram um caso contrário, com aumento do grau de poluição nos sedimentos durante a época quente e seca, mas localizado num clima semiárido. Neste tipo de clima, as raras fortes chuvas promovem a dispersão de poluentes numa área muito extensa, baixando o grau de poluição. Nas três situações a dispersão de poluentes pelos sedimentos está condicionada pelo clima, mas com resultados contrários em climas temperados e em climas áridos.

4.2. Solos de Benguela e Kuito

4.2.1. Variações nos valores de pH e CE

Os solos amostrados na região de Benguela possuem baixos teores de argila, sendo o teor mais elevado de argila, na fração terra-fina, de 18,9 %. O solo natural é classificado como limo e o solo urbano como limo arenoso. Os solos amostrados no Kuito possuem teores de argila que não ultrapassam 4% da fração terra-fina, sendo classificados com areia limosa, tanto o solo natural como o urbano.

O valor médio de pH nos solos naturais de Benguela é de 8,1, enquanto nos solos urbanos a média dos valores é de 8,7 (Fig. 5a). Os resultados mostram que os solos de Benguela são subalcalinos a alcalinos, mas os solos urbanos possuem valores mais elevados. O facto de os solos da região de Benguela serem subalcalinos a alcalinos é devido à litologia e ao clima da região. As rochas são carbonatadas e a sua meteorização origina solos alcalinos e por outro lado o clima semidesértico, quente, com altas taxas de evaporação leva à concentração de sais nos solos, o que lhes confere um carácter alcalino.

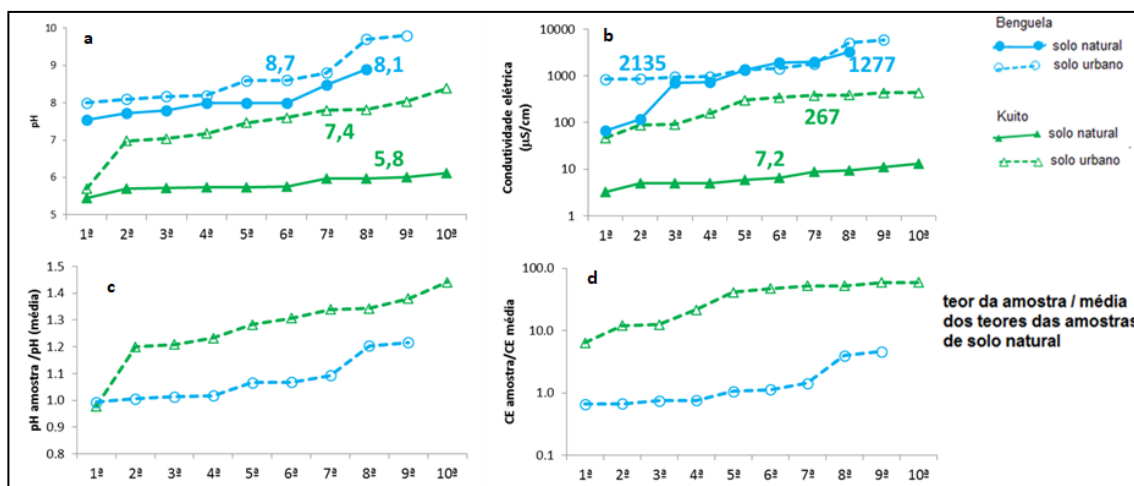


Figura 5. Variação dos valores de pH (a), condutividade elétrica (CE) (b) da razão pH amostra/pH média das amostras de solo natural (c) e da razão CE amostra/CE média das amostras de solo natural (d) de Benguela e Kuito; os números são os valores médios.

Na região do Kuito, os valores de pH dos solos urbanos possuem média de 7,4, enquanto os solos naturais são mais ácidos, com valor médio de 5,8 (Fig. 5a). Estes valores de pH classificam os solos como ácidos a neutros. O facto dos solos naturais serem ácidos deve-se a serem derivados de areias ricas em quartzo e em óxidos de ferro, à alta taxa de

precipitação, à lixiviação intensa e à alta altitude. Os valores de CE nos solos naturais de Benguela têm média de 1277 mS/cm, enquanto o valor médio de CE nos solos urbanos foi de 2135 mS/cm (Fig. 5b). Os solos da região do Kuito possuem valores de CE muito mais baixos, sendo o valor médio de 7,2 mS/cm no solo natural e de 267 mS/cm nos solos urbanos (Fig. 5b).

O solo natural de Benguela apresenta maiores valores de CE do que o solo natural do Kuito, o que se deve à proximidade do mar e às altas taxas de evaporação atmosférica, que levam à precipitação de sais. O solo natural do Kuito é o que apresenta menores valores de CE o que se pode dever a ter os valores de pH mais baixos, que promovem uma lixiviação de sais mais intensa e possuir baixos conteúdos de argila. Além disso, os solos na região do Kuito são ou arenossolos, muito permeáveis, que não facilitam a precipitação superficial de sais, ou ferrossolos, que possuem grande quantidade de óxidos de ferro e estes possuem alta capacidade adsorptiva não libertando facilmente os sais solúveis.

Os valores de condutividade elétrica mais elevados, nas amostras colhidas na zona urbana, podem ser explicados pela contribuição de sais derivados dos efluentes domésticos e das pequenas indústrias, tanto líquidos como sólidos, que são descarregados nos solos. As águas de lavagem de roupas, loiças e veículos automóveis adicionam grande quantidade de sais aos solos, pois as águas são depositadas livremente nos solos urbanos. Ambas as cidades possuem uma indústria pequena e semelhante, mas em expansão devido ao crescimento da população urbana, onde se inclui a transformação de alimentos, serralharias, oficinas de automóveis, etc., que não possuem recolhas de efluentes.

Foram calculadas as razões $pH_{amostra}/pH_{médio}$ para as amostras de solos urbanos nas duas regiões (Fig. 5c). Os valores da razão $pH_{amostra}/pH_{médio}$ para as amostras de Kuito variaram entre 0,98 e 1,44, sendo a maioria superior a 1,2, enquanto os valores da mesma razão nos solos colhidos na área urbana de Benguela variam de 0,99 a 1,07 (fig. 5c). O facto do valor desta razão ser muito próximo de 1 nas amostras colhidas na área urbana de Benguela deve-se ao facto do valor de pH do solo natural ser muito alto e provocar uma tamponização dos valores de pH, quando são impactados por atividade antrópica. Há assim uma diferença significativa nos valores da razão $pH_{amostra}/pH_{médio}$ quando se comparam os solos urbanos da cidade de Benguela com os solos urbanos do Kuito. Os valores desta razão são significativamente maiores nos solos ácidos, indicando a hipótese de que os solos com valores de pH mais baixos parecem ser mais extensivamente impactados pela urbanização.

Foram também calculadas as razões $CE_{amostra}/CE_{médio}$ para as amostras de solos urbanos nas duas regiões (Fig. 5d). Nos solos urbanos do Kuito os valores variaram entre 6,4 e 59,52, enquanto nos solos urbanos de Benguela variaram entre 0,66 e 4,64 (Fig. 5d). Portanto, as modificações nos valores de CE introduzidas nos solos pela urbanização parecem ser mais acentuadas quando os valores de CE e de pH dos solos naturais são mais baixos, pois não há diferenças significativas no grau e tipo de contaminação urbana entre as duas cidades.

4.2.2. Variações nos teores de elementos maiores e traço

Na figura 6 são mostrados os teores médios de alguns elementos químicos determinados nos solos urbanos e naturais das duas regiões de Angola. Os solos de Kuito possuem teores mais baixos de Mg, Ca, Na, K, P e Mn do que os solos de Benguela, pois são

solos muito lixiviados, têm uma textura mais grosseira e valores de pH mais baixos. Para os elementos traço não há distinção nítida nos teores de elementos nos solos das duas regiões.

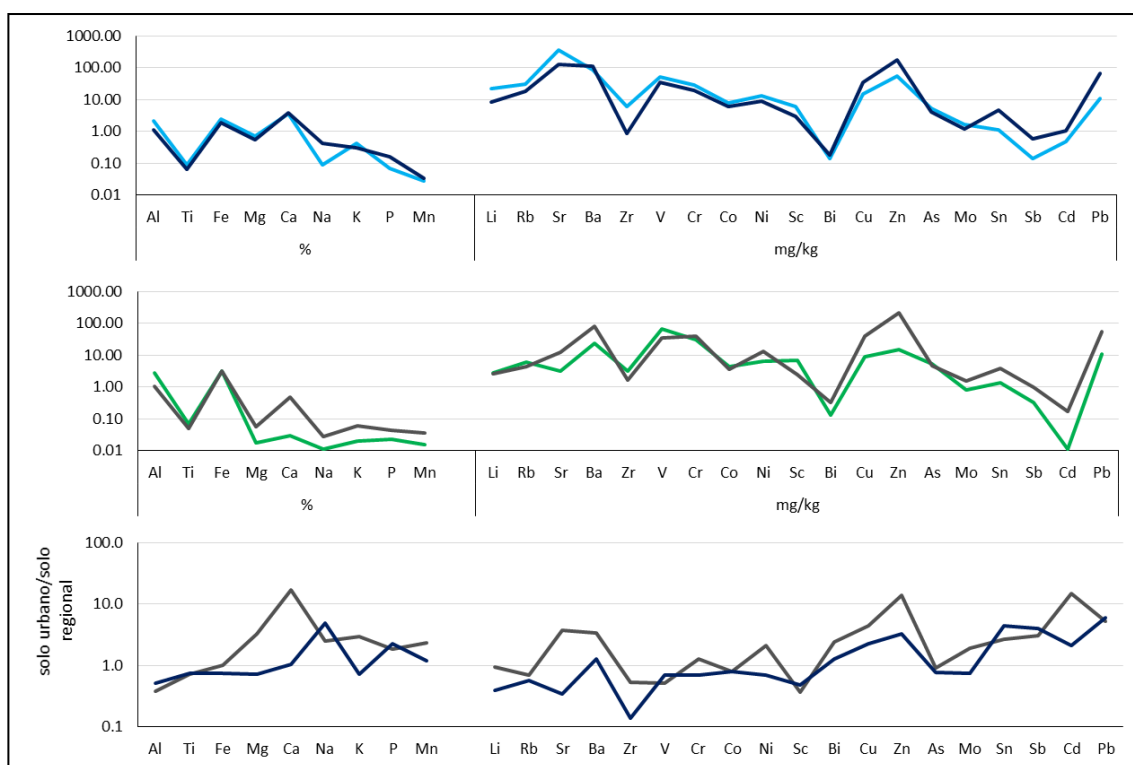


Figura 6. Variação dos teores médios e da razão média solo urbano/média solo natural nas amostras de solo natural (cores claras) e solo urbano (cores escuras) nas regiões de Benguela (azul) e Kuito (verde).

Os solos urbanos na região de Benguela possuem maiores teores médios de Na, P, Cu, Zn, Sn, Sb, Cd, Pb e menores teores médios de Al, K, Li, Rb, Sr e Zr, do que os solos naturais (Fig. 6). No Kuito o solo urbano é mais rico em Mg, Ca, Na, K, P, Mn, Ba, Cu, Zn, Sn, Sb, Cd, Pb e é mais pobre em Al e Zr do que o solo natural. Portanto, a urbanização em ambas as cidades leva a um enriquecimento em Na, P, Cu, Zn, Sn, Sb, Cd e Pb nos solos. Os aumentos nos teores de Na e P são explicados pela introdução de lixos orgânicos e detergentes e os outros elementos (Cu, Zn, Sn, Sb, Cd e Pb) podem ser explicados pela atividade industrial, nomeadamente as serralharias, oficinas de automóveis e pelo tráfico automóvel.

As diferenças entre os teores de elementos em ambos os tipos de solos ficam mais explícitas calculando a razão entre os valores médios no solo urbano e os valores médios no solo natural (Fig. 6). Valores desta razão superiores a 2 foram encontrados nos solos urbanos de Benguela para o Na (4,9), P, Cu, Zn, Sn, Sb, Cd e Pb (6,0). Para os solos urbanos do Kuito foram encontrados valores superiores desta razão superiores a 2 para Mg, Ca (17,2), Na, K, Mn, Sr, Ba, Ni, Bi, Cu, Zn (13,8), Sn, Sb, Cd (15,0) e Hg (5,3)

Os valores desta razão são, para a maioria dos elementos analisados, maiores na região do Kuito (Fig. 6), indicando que o grau de contaminação dos solos urbanos é maior nesta cidade. Os solos naturais do Kuito são mais grosseiros do que os de Benguela, derivam

de laterites e de depósitos sedimentares ricos em quartzo, são muito lixiviados, possuem teores muito baixos de argila e são solos ácidos. Nestas condições, as adições antrópicas são mais significativas; além disso as atividades antrópicas aumentam o pH, o que faz com que os contaminantes urbanos sejam retidos nos solos, ficando estes contaminados em relação ao solo natural.

5. Conclusões

A composição dos sedimentos de linhas de água reflete o impacto das atividades mineiras, pois os maiores teores dos elementos potencialmente tóxicos ocorrem nos sedimentos colhidos mais perto dos *tailings*.

A composição dos sedimentos de linhas de água dá indicações sobre a qualidade ecológica das linhas de água. Há variação sazonal na composição dos sedimentos da ribeira de Viveiros, sendo mais contaminados no inverno devido à lixiviação e erosão dos *tailings*. Os elementos que mostram maior contaminação nos sedimentos impactados pela atividade mineira, na antiga mina de Sn-W da Ribeira, em relação aos sedimentos naturais são os Cu, As, Sn, W e Bi.

Os solos urbanos de Benguela e Kuito possuem valores de pH e de CE maiores do que os solos naturais. O impacto da urbanização faz-se notar com mais intensidade em solos ácidos, lixiviados, areno-limosos, com baixos teores de argila de Kuito.

Os elementos contaminantes dos solos urbanos em ambas as cidades, que possuem clima, geomorfologia e geologia distintas são Na, Cu, Zn, Sn, Sb, Cd e Pb. Estes elementos são adicionados aos solos pelas atividades antrópicas. O tipo de solo e a modificação do seu pH controla a fixação destes elementos nos solos urbanos

Agradecimentos

Agradeço à Prof. Dr.^a Ana Margarida Neiva pelo convite que me fez para apresentar uma comunicação no colóquio Contaminação Ambiental, da qual resultou este trabalho. Agradeço às minhas colegas, Dr.^a (s) Elsa Gomes, Marina Cabral Pinto e Paula Carvalho a partilha na orientação das teses de mestrado e aos meus antigos alunos, os mestres Sérgio Lopes, Adriano António e Lucas Mandavala. Esse trabalho teve financiamento do CEMMPRE e apoio logístico do DCT e do ISPT, que se agradecem.

BIBLIOGRAFIA

Akin, B.S. e Kirmizigül O., 2017. Heavy metal contamination in surface sediments of köKçekaya Dam Lake, Eskişehir, Turkey. *Environ Earth Sci*, 76:402.

Akopyan, C., Petrosyan, V., Grigoryan, R., Melkomian, D.M., 2018. Assessment of residential soil contamination with arsenic and lead in mining and smelting towns of northern Armenia. *J. Geochemical Exploration*, 184, part A, 97-109.

Andrews, S. e Sutherland R.A., 2004. Cu, Pb and Zn contamination in Nuuanu water-shed, Oahu, Hawaii. *Sci. Total Environ.* 324, 173–182.

Araújo, A.G., Guimarães, F., Perevalov, O.V., Voinovsky, A.S., Tselikovosky, A.F., Agueev, Y.L., Polskoi, F.R., Khodirev, V.L., Kondrátiiev, A.I., 1992a. Carta Geológica de Angola à Escala de 1:1 000 000. Serviço Geológica de Angola, folha nº. 1.

Araújo, A.G., Guimarães, F., Perevalov, O.V., Voinovsky, A.S., Tselikovosky, A.F., Agueev, Y.L., Polskoi, F.R., Khodirev, V.L., Kondrátiev, A.I., 1992b. Geologia de Angola – Notícia Explicativa da Carta Geológica de Angola à escala de 1:1000 000. Serviço Geológico de Angola., 136 p.

Atibu, E.K., Devarajan, N., Theveron, F., Mwanamoki, P. M., Tshibanda, J.B., Mpiana, P. T., Prabakar, K., Mudebi, J. I., Wildi, W., Poté, J., 2013. Concentration of metals in surface water and sediment of Luilu and Musonoie Rivers, Kolwezi-Katanga, Democratic Republic of Congo. *Applied Geochemistry* 39, 26–32.

Cabral Pinto, M.M.S., Silva, M.M.V.G., Neiva, A.M.R., 2004. Pollution of Water and Stream Sediments Associated with the Vale de Abrutiga Uranium Mine, Central Portugal. *Mine Water and the Environment*, 23: 66– 75.

Carvalho. H., 1980. Geologia de Angola, Folha 3, à escala 1/1000000. Laboratório Nacional de Investigação Científica e Tropical.

Carvalho, P.C.S., Neiva, A.M.R., Silva, M.M.V.G., 2012. Assessment to the potential mobility and toxicity of metals and metalloids in soils contaminated by old Sb–Au and As–Au mines (NW Portugal). *Environ. Earth Sci.*, 65:1215–1230.

Carvalho, P.C.S., Neiva, A.M.R., Silva, M.M.V.G., Ferreira da Silva, E.A., 2014. Geochemical comparison of waters and stream sediments close to abandoned Sb-Au and As-Au mining areas, northern Portugal. *Chemie der Erde*, 74, 267-283.

CCKP, 2017. Climate change knowledge portal. In: http://sdwebx.worldbank.org/climateportal/index.cfm?page=country_historical_climate&ThisRegion=Africa&ThisCCCode=AGO. Acedido em dezembro de 2017.

CENSO, 2014. Resultados Preliminares do Recenseamento Geral da População e da Habitação de Angola 2014. INE, Angola. In: <http://censo.ine.gov.ao/xportal/xmain?xpid=censo2014&xpgid=relat6rioscenso2014&actualmenu=8377701>. Acedido em dezembro de 2017.

EDM, 2006. Recuperação da Área Mineira Abandonada de Mina da Ribeira: Avaliação de Incidências Ambientais. Relatório interno.

Guiraud. M., Buta-Neto. A., Quesne. D., 2010. Segmentation and differential post-rift uplift at the Angola margin as recorded by the transform-rifted Benguela and oblique-to-orthogonal-rifted Kwanza basins. *Marine and Petroleum Geology* 27, 1040–1068.

Gomes, M.E.P., Antunes, I.M.H.R., Silva, P.B., Neiva, A.M.R., Pacheco, F.A.L., 2010. Geochemistry of waters associated with the old mine workings at Fonte Santa (NE of Portugal). *Journal of Geochemical Exploration*, 105, 153-165.

Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J.L., Meza-Figueroa, D., O-Villanueva, M., Ramírez-Hernández, J., Almendariz-Tapia, J., Pérez-Segura, E., 2011. Impact of mining activities on sediments in a semi-arid environment: San Pedro River, Sonora, Mexico. *Applied Geochemistry* 26, 2101–2112.

Islam, M.S., Ahme, M.K., Al-Mamun, M.H., Masunaga, S., 2015. Potential ecological risk of hazardous elements in different land-use urban soils of Bangladesh. *Sci. Total Environ.* 512–513, 94–102.

Jones, A., Breuning-Madsen, H., Brossard, M., Dampha, A., Deckers, J., Dewitte, O., Gallali, T., Hallett, S., Jones, R., Kilasara, M., Le Roux, P., Micheli, E., Montanarella, L., Spaargaren, O., Thiombiano, L., Van Ranst, E., Yemefack, M., , R., (eds.), 2013, Soil Atlas of Africa. European Commission, Publications Office of the European Union, Luxembourg. 176 pp.

Larsen, B. e Jensen, A., 1989. Evaluation of the sensitivity of sediment monitoring stationary in pollution monitoring. *Mar. Pollut. Bull.*, 20: 556–560.

Lopes, S.P., 2008. Contaminação ambiental da antiga exploração mineira da mina da Ribeira na região do Nordeste transmontano. Tese de Mestrado não publicada. Universidade de Coimbra, 110 pp.

- Lopes, S.P., Silva, M.M.V.G., Carvalho, E.M.C.G., Carvalho, P.C.S., Neiva A.M.R., 2016. Seasonal contamination of surface waters close to an abandoned Sn-W mine, northeast Portugal. *Environ. Earth Sci.*, 75:1438.
- Luo, X., Yu, S., Zhu, Y, Li, X., 2012. Trace metal contamination in urban soils of China. *Science of the Total Environment*, 421–422, 17–30.
- Neiva, A.M.R., Carvalho, P.C.S., Antunes, I.M.H.R., Silva, M.M.V.G., Santos, A.C., Pinto, M.M.S.C., Cunha, P.P., 2014. Contaminated water, stream sediments and soils close to the abandoned Pinhal do Souto uranium mine, central Portugal. *J. Geochem. Explor.* 136:102–117.
- Neiva, A.M.R., Antunes, I.M.H.R., Carvalho, P.C.S, Santos, A.C.T., 2016. [Uranium and arsenic contamination in the former Mondego Sul uranium mine area, Central Portugal](#). *J. Geochem. Explor.*, 162, 1-15.
- Pereira, E., 2006. Carta Geológica de Portugal—Notícia Explicativa da Folha 2, à escala 1:200000. Lisboa, INETI.
- Reimann, C., Garrett, R.G., 2005. Geochemical background – concept and reality. *Sci.Total Environ.* 350, 12-27.
- Singh, K.P., Mohan, D., Singh, V.K., Malik, A., 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges. *J Hydrol.* 312:14–27.
- Silva, M.M.V.G., Lopes, S.P. Gomes, E.M.C., 2014. Geochemistry and behavior of REE in stream sediments close to an old Sn-W mine, Ribeira, Northeast Portugal. *Chemie der Erde* 74, 545–555.
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 611–637.