



P
ARA CONHECER
A TERRA
MEMÓRIAS E NOTÍCIAS
DE GEOCIÊNCIAS
NO ESPAÇO LUSÓFONO

Lopes, F. C., Andrade, A. I.,
Henriques, M. H., Quinta-Ferreira, M.,
Barata, M. T. & Pena dos Reis, R.
Coordenação

ESTABILIDADE DA SCORODITE PERANTE EFLUENTES MINEIROS EXEMPLOS DO NORTE DE PORTUGAL

SCORODITE STABILITY IN MINE DRAINAGE NORTHERN PORTUGAL EXAMPLES

R. M. Cepeda Alves¹, C. A. Leal Gomes² & T. M. Valente³

Resumo – Apresenta-se uma síntese de resultados procedentes de um programa alargado de reconhecimento de neoformações mineralógicas em rejeitos mineiros. Neste caso deu-se especial atenção às paragénese secundárias em que a scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é fase essencial, ocorrendo sob a forma de cristais isolados, agregados ou ainda em crustificações com diferentes estados de consolidação e níveis de compactidade. Foram selecionados espaços mineiros do N de Portugal, com depósitos hidrotermais de quartzo com sulfuretos metálicos: Castelhão, Argas-Cerquido, Tibães, Adoria e Penedono. Foram analisadas águas de efluente mineiro afetadas pela interação com escombrelas e escavações, e comparadas com águas do fundo regional de cada um dos espaços mineiros. Nos casos estudados, dependendo da interação água – mineral e na sequência da oxidação da arsenopirite, as águas de embebibimento e escorrência seguem uma tendência definida até às condições de sobre-saturação e precipitação da scorodite, para um incremento de Eh e decréscimo de pH, a $\text{Eh} > 150$ mV e $[\text{As}] > 90$ ppb.

Palavras-chave – Scorodite; Oxidação da arsenopirite; Sequestro metálico

Abstract – This work synthesizes some results of an extended program of recognition of minerals newly formed in mine wastes and diggings. In this case, it deals with the secondary paragenesis holding scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as an essential species, occurring as isolated crystals, aggregates or crusts, with different degrees of consolidation and compaction. The selected mining sites, in North-

¹ Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos (CIG-R) – Escola de Ciências – Departamento de Ciências da Terra – Universidade do Minho, Portugal; raquelmcepedaalves@gmail.com

² Escola de Ciências – Departamento de Ciências da Terra – Universidade do Minho, Portugal; caal.gomes@gmail.com

³ CIG-R – Escola de Ciências – Departamento de Ciências da Terra – Universidade do Minho, Portugal; teresav@dct.uminho.pt

ern Portugal, corresponded to sulphide+quartz hydrothermal veins and mineralizations: Castelão, Argas-Cerquido, Tibães, Adoria and Penedono. Mining effluents affected by the waste dumps, and the background water in each site were analysed. In the studied effluents, depending on the conditions of water-mineral interaction and arsenopyrite oxidation, the composition of affected solutions follow a definite path, till de oversaturation and scorodite precipitation: increasing Eh / decreasing pH at Eh>150mV and As concentration higher than 90 ppb.

Keywords – Scorodite; Arsenopyrite oxidation; Metal sequester

1 – Introdução

Os espaços mineiros selecionados para este estudo correspondem a jazigos hidrotermais filonianas ou venulares relacionadas com zonas de cisalhamento, em que as paragêneses primárias incluem quartzo e sulfuretos e em que a arsenopyrite, sempre presente, pode ser um dos sulfuretos mais abundantes. As rochas encaixantes são de tipo metassedimentar a metavulcânico ou então são granitóides.

As tecnologias de extração e o tratamento dos “*tout venants*”, que se diferenciaram no tempo, distinguem os vários sítios mineiros, em especial, pelas características da cominuição e consequente superfície específica, que estão expressas nos estéreis rejeitados e acumulados em escombrelas: Mina do Fulão, situada na zona de cisalhamento de Argas-Cerquido; Mina de Castelão; Mina de Tibães; Mina do Monte de Entre-Portelas – Couto Mineiro de Adoria; Mina de Sto. António – Penedono, localizadas na Fig. 1.

Com a exceção de Penedono, as restantes minas têm pequena dimensão. Lavra e tratamento de minérios rudimentares geraram estéreis grosseiros.

Em Penedono verificou-se um esquema de tratamento de minérios, tecnologicamente mais moderno e elaborado, o qual originou estéreis de calibre muito mais fino, quando comparado com aquele que está acumulado nas escombrelas dos restantes locais.

Em todos estes espaços mineiros a scorodite é ubíqua e é também o produto mais persistente da alteração supergênica da arsenopyrite. A sua abundância é variável, estando conjugada com o conteúdo modal de arsenopyrite que ocorre nos diversos minérios primários.

A descrição das paragêneses portadoras de scorodite e das suas ancestrais primárias encontra-se na tabela 1. Na tabela 2 discriminam-se os modos de ocorrência da scorodite.

2 – Metodologia

A colheita de amostras incidu sobre escombrelas e outros trabalhos com resíduos de calibre variável, maioritariamente grosseiros a muito grosseiros, com evidências claras da oxidação da arsenopyrite e de outros sulfuretos.

Recolheram-se efluentes que interagiram com estes resíduos e ainda outras águas, de escorrência e embebibimento afetadas, ou não, pelos trabalhos mineiros e, eventualmente, coexistentes com paragêneses portadoras de scorodite.

O programa de caracterização mineralógica de escombrelas seguiu a metodologia de trabalho estabelecida em VALENTE & LEAL GOMES (1998) e foi desenvolvido em ALVES *et al.* (2010).

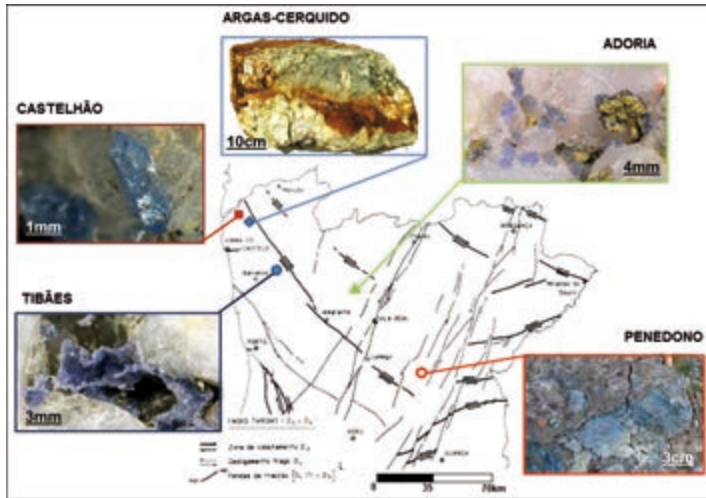


Fig. 1 – Localização dos espaços mineiros estudados – microfotografias selecionadas para alguns tipos característicos dos modos de ocorrência da scorodite (ilustram alguns dos aspetos considerados na tabela 2).

Tabela 1 – Paragéneses típicas dos diferentes ambientes mineiros onde ocorre scorodite.

Espaço mineiro	Paragénese primária	Paragénese secundária
Castelhão	pirite>marcassite>arsenopirite>> volframite>blenda	scorodite > goethite >> farmacossiderite > enxofre nativo
Argas- -Cerquido	arsenopirite>pirite> blenda> galena>calcopirite> volframite>>scheelite>> tungstato de Pb	goethite ≈ scorodite>> beudantite–segnitite > mimetite > carminite > rooseveltite> arsenobismite > covellite > enxofre >fosgenite
Tibães	arsenopirite>pirite>marcassite> blenda>volframite>calcopirite>> apatite>pirrotite	goethite ≈ scorodite > farmacossiderite > enxofre > covellite > strengite >> yanomamite
Adoria	arsenopirite > pirite > galena > blenda >> volframite > cassiterite >> calcopirite	goethite ≈ scorodite > beudantite > mimetite > carminite > torbernite > anglesite > brochantite
Penedono	arsenopirite > pirite > galena > blenda	fases metaestáveis> scorodite > goethite

2.1 – Programa de amostragem

A amostragem contemplou: locais onde a área ocupada por resíduos era vasta, locais com diferentes configurações e calibres dos materiais acumulados e portadores de arsenopirite, diferentes relações entre a localização dos acumulados estéreis e a posição de infraestruturas de tratamento – por exemplo, diferentes níveis de proximidade, relativamente às escavações (trincheiras, poços ou galerias) – e, ainda, escorrências peculiares e pontos de acumulação de água.

As colheitas de água e a medição dos parâmetros expeditos – pH, potencial redox (Eh) e condutividade elétrica (EC) no campo e em laboratório – tiveram lugar entre os meses de fevereiro e maio de 2009. Em cada uma das áreas mineiras foram considerados locais de colheita situados na proximidade ou no interior das escavações (excetuando-se Castelhão).

Tabela 2 – Caracterização das ocorrências scorodíticas nos espaços mineiros em apreço. Simbologia: [D] disperso; [L] localizado; abundância relativa- (+) pouco abundante, (++) medianamente abundante, (+++) muito abundante; cristalinidade- [+e] elevada, [+] baixa, [-] aparentemente geliforme; [sc] scorodite; [pi] pirite; [goe] goethite; [arst] arsenatos indiferenciados; [ynm] yanomamite; [farm] farmacossiderite; [sulf] sulfuretos indiferenciados; [qz] quartzo.

Espaço mineiro	Localização estudada	Distribuição (Abundância)	Associação scorodítica	Descrição da ocorrência	Cristalinidade
Castelhão	Escombreira de grosseiros	D (+)	sc	Cristais isolados sobre qz (Fig. 1)	++
	Escombreira de encosta	L(++)	sc + pi	Agregados cristalinos frágeis a pulverulentos sobre sulf	-
	Escombreira	D(++)	sc + goe	Crustas revestindo cavidades em qz+sulf	+
Argas-Cerquido	Afloramento	D(+++)	sc + goe	Crustas consolidadas em bandas (Fig. 1)	-
	Trincheira	L(+)	sc + arst	Cristais individuais ou agregados botrioidais + arst, em cavidades	++
Tibães	Galeria e Trincheira	L(+)	sc (ynm)	Crescimento epitaxial de sc sobre ynm	++
	Escombreira	L(+)	sc + goe + farm	Cristais individuais ou agregados com farm sobre goe	++
Adoria	Escombreira de grosseiros	L(+)	sc	Agregados em 'roseta' sobre qz (Fig. 1)	++
	Escombreira de encosta	D(++)	sc	Crustas frágeis a pulverulentas sobre qz	-
	Escombreira de grosseiros	L(+)	sc + arst	Agregados cristalinos em esferas com arst em fendas de alteração de sulf	++
Penedono	Galeria com marcas de precipitação no teto e paredes	D(++)	sc	Crustas pulverulentas	-
	Escombreira à boca da mina -	L(+++)	sc + arst	Blocos com sc massiva	+
	Lavaria (tolva)	L(++)	sc + goe	Pós e pátinas (Fig. 1)	-

2.2 – Tratamento e preparação das amostras

Algumas amostras de mão, constituídas por materiais muito friáveis e hidratados, foram sujeitas a secagem e submetidas a sucessivas impregnações com uma resina epoxídica, com o objetivo de obter superfícies com um grau de polimento adequado à análise em microscópio ótico e microsonda eletrônica. Para isso, o corte e o polimento foram realizados sem água, por forma a atenuar os efeitos da solubilização nas superfícies. Este trabalho encontra-se desenvolvido em ALVES *et al.* (2010).

No laboratório, as águas foram filtradas com membrana de celulose esterilizada, com malha 0.45 μm . De cada amostra, uma porção foi acidificada com HNO_3 65% *suprapur* Merck e posteriormente processada.

2.3 – Protocolos analíticos

A identificação e caracterização mineralógica das neoformações mineralógicas supergênicas geradas por oxidação foram efetuadas combinando a difração de raios X – equipamento *PHILIPS* com ampola de cobre e cristal monocromador de grafite, $2\theta = 2^\circ$ a 70° – e a análise química pontual com microsonda eletrônica (MSE) – equipamento *Hyperprobe Jeol JXA-8500F* operando com 15Kv e 20nA (ver descrição em ALVES *et al.*, 2010).

No caso das águas, a medição de parâmetros em campo foi efetuada com medidor multi-paramétrico – equipamento *Orion, model 5 Star*, para leitura de EC, pH, Eh e temperatura. Foram usadas as seguintes sondas: eletrodo de pH/ATC *Triode*, referência 91-07 e célula de condutividade, referência 013010.

Realizaram-se análises laboratoriais para medição do sulfato por turbidimetria, segundo o *Standard Methods for Water Analysis*, com a referência 4500E. A alíquota acidificada foi usada para quantificação de metais por espectrometria ótica de emissão com plasma indutivo acoplado (ICP/OES), no laboratório Actlabs (Canada).

3 – Resultados

A tabela 3 reflete algumas propriedades dos efluentes (E- colhido em escombreira; G- colhido em galeria) e das águas de fundo regional (R- colhidas a montante dos domínios de influência de acumulados mineiros).

Na tabela 4 estão patentes composições médias para análises pontuais obtidas em secções de cristais de scorodite (nos casos de Castelhão, Fulão e Tibães) e análise de um núcleo de yanomamite (Tibães-ynm), extraída de uma cavidade de corrosão de arsenopirite (ver ALVES *et al.*, 2010).

Apresentam-se, ainda, as composições pontuais de um agregado cristalino de scorodite de Adoria e de uma crosta pulverulenta de scorodite de Penedono (ambos ilustrados na Fig. 1). O cálculo de átomos por fórmula teve como base a estequiometria, $A(\text{BO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [A = (Fe, Al, In); B = (P, As)].

Tabela 3 – Características das águas: (E) escombeira; (G) galeria; (R) fundo regional, dos espaços mineiros em apreço.

		T (°C)	pH	Eh (mV)	SO ₄ (mg/L)	Fe (ppb)	As (ppb)	In (ppt)
Castelhão	E	9,8	4,18	370,8	25	62,4	129,01	0,2
	R	10	4,8	358,1	3	70,9	6,80	0,3
Argas-Cerquido	E	8,9	4,33	259	4,4	25,1	35,28	0,4
	G	11,2	4,3	449,4	28	71,2	89,95	0,2
	R	9,3	4,11	270,7	1,7	23,9	0,42	0,6
Tibães	E	22,2	5,21	178	3,1	375,7	3,73	1,2
	G	20,6	5,05	203	3,8	293,7	5,54	1,7
	R	18	6,85	150	0,8	16,6	40,25	0,2
Adoria	E	12,2	5,85	264,8	1,2	5,3	0,92	0,1
	G	11,6	6,16	291,1	0,7	2,6	7,19	0,1
	R	11,5	5,3	355,4	0,1	8,1	0,43	< 0,1
Penedono	E	7	2,86	498,8	79	1390,0	1647,64	3,3
	G	6,6	4,01	444,4	18	86,4	114,61	0,5
	R	7,3	6,59	302,5	2,2	32,8	12,20	< 0,1

Tabela 4 – Variação composicional das scorodites colhidas nos diferentes espaços mineiros. Base de cálculo para as fórmulas estruturais: A (BO₄). 2H₂O [A = (Fe, Al, In); B = (P, As)].

	Fe	As	In	P	Al	Fe/As
Castelhão	0,97	1,01	0,00	0,00	0,01	0,96
Fulão	0,98	0,98	0,00	0,01	0,02	1,00
Tibães	0,98	0,97	0,01	0,02	0,02	1,01
Tibães (ynm)	0,35	0,81	0,64	0,18	0,02	0,43
Adoria	0,97	0,98	0,00	0,03	0,01	0,99
Penedono	0,98	1,01	0,00	0,00	0,01	0,97

4 – Discussão e conclusões

Na Fig. 2 A destaca-se, a sombreado, o domínio de sobressaturação correspondente à scorodite, e o domínio de estabilidade da própria scorodite, nos diagramas de ZHU & MERKEL (2001). A composição das amostras de água estudadas projeta-se nas proximidades com valores de Eh um pouco mais baixos.

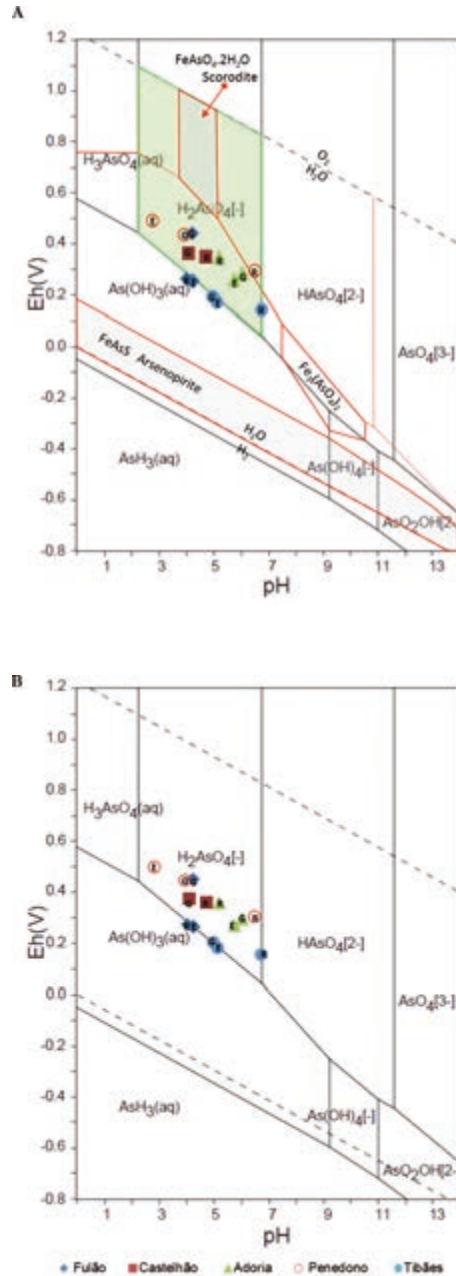


Fig. 2 – Composição da água e efluentes. **A** – Diagrama Eh-pH para o sistema As-Fe – S – H₂O (ZHU & MERKEL, 2001 – Informação da base de dados Wateq4f, software PHREEQC2). **B** – Diagrama Eh-pH para o sistema As (TAKENO, 2005 – base de dados “thermo.dat”, segundo Lawrence Livermore National Lab (LLNL), software GWB). Símbolos de classificação dos locais de coleta como na tabela 3.

Tendo em conta as observações efetuadas no campo – atendendo à localização preferencial, dimensão dos cristais e cristalinidade (em DRX) da scorodite, considerando as condições de despejo das partículas e clastos rejeitados com arsenopirite e tendo, ainda, em atenção as características dos efluentes (Fig. 3) – a interação água-scorodite verifica-se a maior Eh e menor pH que a interação com a arsenopirite. Combinando as ilações extraídas das figuras 2 e 3, esta tendência é compatível com a precipitação da scorodite para um incremento de Eh, quando a concentração de arsénio no soluto for $[As] > 89,95 \approx 90$ ppb. Isto no caso de águas que antes da interação têm as características próprias do fundo regional (na envolvente mineira) definido em Tibães.

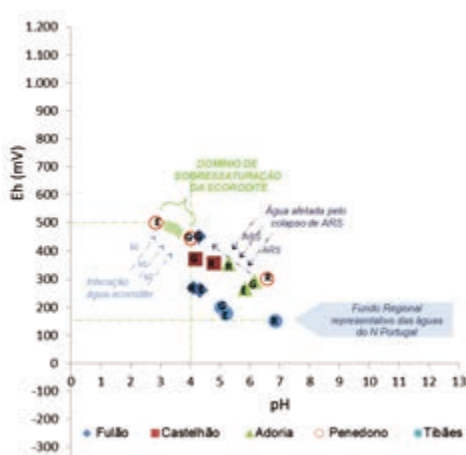


Fig.3 – Localização sobre diagrama Eh/pH dos domínios de interação das águas analisadas com os minerais arsenopirite e scorodite. Símbolos de classificação dos locais de colheita como os da tabela 3.

Na Fig. 4, os valores projetados relacionam As, In, Fe e SO_4 face à variação conjugada dos indicadores de acidez e oxidação/redução.

Os efluentes de Penedono apresentam, generalizadamente, as concentrações de iões em solução mais elevadas. Este facto reflete, certamente, o granulado muito mais fino dos estéreis ali acumulados, os quais, dadas as superfícies específicas muito maiores, devem ser mais reativos na interação com a água e, assim, podem com mais facilidade libertar constituintes.

Excluindo Penedono, em Tibães surgem os mais altos conteúdos de In. Neste sítio mineiro a reatividade dos estéreis (clastos de grandes dimensões) deverá ser bastante menor. Como resultado também deverá existir uma disponibilidade menor de constituintes para as soluções afetadas pela interação química supergénica. Ora, segundo a Fig. 4, os valores de Tibães, especialmente In e Fe nos efluentes, são bastante mais altos do que seria de esperar, considerando a quantidade de arsenopirite observada e disponível para a interação com a água. Tais valores são, contudo, compatíveis com a precipitação de scorodite com alto In e yanomamite (tabela 4 e ALVES *et al.*, 2010) e, portanto, na paragénese primária de Tibães deveriam existir conteúdos altos de In em outras fases sulfuretadas e não necessariamente na arsenopirite. Atendendo à maior dimensão dos cristais da scorodite,

maior diversidade mineralógica das suas paragéneses e também pelo facto de a yanomamite poder ser uma fase nuclear em cristais compósitos com bordo de arsenopirite, é de equacionar uma precipitação precoce da fase com In, possivelmente, ainda no depósito primário, em condições supergénicas ou até hidrotermais de baixa temperatura.

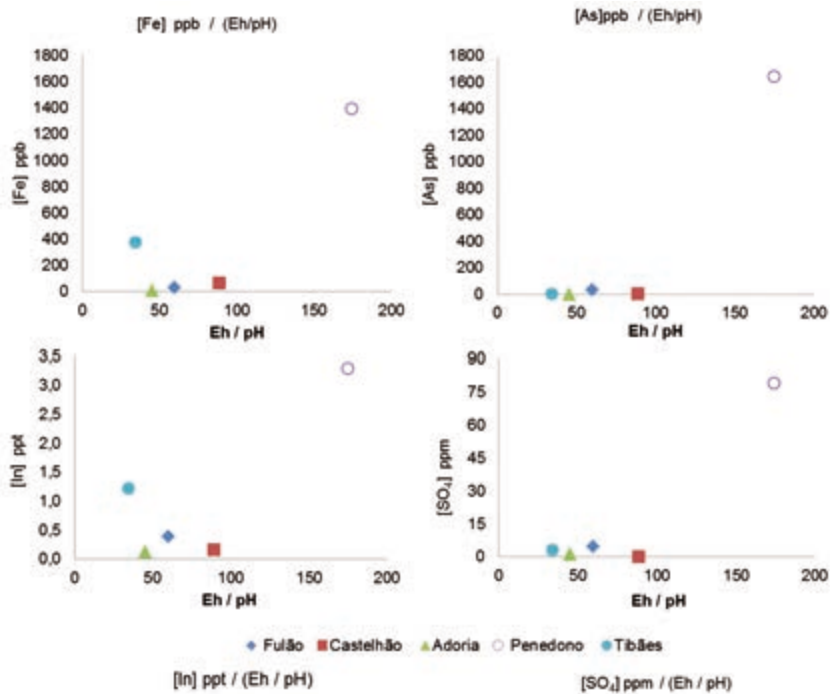


Fig. 4 – Variação de algumas concentrações de constituintes móveis perante a variação do descritor Eh/pH dos efluentes.

Agradecimentos – À Eng.^a Fernanda Guimarães e Prof. Machado Leite pela utilização da microsonda do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) ao abrigo do protocolo REEQ/18/CTE/2005 – âmbito do Programa Nacional de Reequipamento Científico. Este trabalho recebeu apoio da FCT através da bolsa de doutoramento SFRH/BD/42485/2007.

Referências Bibliográficas

ALVES, R., LEAL GOMES, C. & VALENTE, T. (2010) – A associação yanomamite-scorodite e a mineralização supergénica de In em detritos mineiros de zonas de cisalhamento com W-Au-As Zn – Norte de Portugal. *e-Terra, Geosciences on-line Journal, Geotic*, 16. <http://metododirecto.pt/CNG2010/index.php/vol/article/viewFile/421/155>. (consultado em 2011.12.20).

- TAKENO, N. (2005) – Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. *Geological Survey of Japan Open File Report* No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Research Center for Deep Geological Environments, 280 p.
- VALENTE, T. & LEAL GOMES, C. (1998) – Tipologia e Evolução dos Materiais de Neoformação Supergénica Detectados na Escobreira da Mina de Valdarcas (Vila Nova de Cerveira – N. Portugal) – implicações ambientais. *Caderno Lab. Xeológico de Laxe*, 23, p. 43-57.
- ZHU, Y. & MERKEL, B. J. (2001) – The dissolution and solubility of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ evaluation and simulation with PHREEQC2. *Wiss. Mitt. Inst. für Geologie*, TU Bergakademie Freiberg, Germany, 18, p. 1-12.