

Geoquímica de sedimentos de linha de água da antiga mina da Tinoca.

Análise estatística e espacial dos resultados recorrendo a um SIG  
*Geochemistry of the stream sediments from the ancient exploration of  
Mina da Tinoca. Statistical and spatial results using a GIS*

Nogueira, P.<sup>1,3</sup>, Morais, C.<sup>2,4</sup>, Rosado, L.<sup>2,4</sup>, Lopes, M.E.<sup>2,4</sup>, Mirão, J.<sup>1,5</sup> & Candeias, A.<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Geociências da Universidade de Évora

<sup>2</sup>Departamento de Química da Universidade de Évora

<sup>3</sup>Centro de Geologia da Universidade do Porto

<sup>4</sup>Centro de Química da Universidade de Évora

<sup>5</sup>Centro de Geofísica da Universidade de Évora

[pmn@uevora.pt](mailto:pmn@uevora.pt), [jmirao@uevora.pt](mailto:jmirao@uevora.pt), [candeias@uevora.pt](mailto:candeias@uevora.pt)

#### SUMÁRIO

Foi efectuado um estudo geoquímico de 4 elementos (Cu, Zn, Fe e Pb), por extracção sequencial de sedimentos de linha de água, na antiga mina de Cu da Tinoca (Alto Alentejo). A análise estatística e espacial permitiu inferir as afinidades entre os diversos elementos. Desta forma o Cu é relacionável com o Pb, o Fe e o Zn por esta ordem de importância. A distância à fonte (escombreira), o valor do ponto de carga zero (PCZ) e a dinâmica do meio são os factores que condicionam o comportamento dos elementos estudados.

Palavras-chave: Geoquímica, Mina da Tinoca, Geo-estatística, Cobre, SIG

#### SUMMARY

A geochemical study based on sequential extraction of four elements (Cu, Zn, Fe, and Pb) was conducted in the stream sediments of the ancient Cu mine of Tinoca (Alto Alentejo – Portugal). The statistical and spatial analysis allowed the inference of the affinities between the chemical elements. The relations can be expressed as stronger between the Cu, the Pb, the Fe and the Zn respectively. The distance to the source (mine waste deposit), the point of zero charge and the dynamic of the system are the factors that control the behaviour of the studied elements.

Key-words: *Geochemistry, Tinoca Mine, Geo-statistic, Cooper, GIS*

#### Introdução

As antigas minas que foram abandonadas sem se efectuar trabalhos de recuperação ambiental são infelizmente a norma em Portugal [2,4,6]. Muitas destas representam um perigo potencial para a região onde se inserem. Com este estudo pretende-se caracterizar os processos de lixiviação de alguns elementos (no caso Cu, Fe, Pb e Zn) e desta forma contribuir para encontrar soluções ambientais sustentáveis. Efectuou-se assim a recolha e o estudo de sedimentos de linha de água (n=25) por extracção selectiva, foi também determinado o ponto de carga zero para amostras de solos (n=29).

Recorreu-se à análise estatística e a um SIG para interpretar os resultados.

#### Enquadramento geológico

Localizada na folha 33-C (Campo Maior) da carta geológica de Portugal à escala 1:50000, a antiga exploração da Mina da Tinoca situa-se na unidade de Gnaisses migmatíticos com biotite e silimanite. A exploração terá incidido principalmente num chapéu de ferro explorado pelos seus teores em Cu. A exploração fez-se quer a céu aberto quer em galerias. A principal forma de ocorrência da mineralização é sob a forma de calcopirite em pequenas massas ou disseminada. A foliação

regional apresenta uma direcção dominante NO-SE, sendo a estrutura mineralizada sub-paralela a esta direcção.

Com o fim da exploração a escombreira ficou como principal testemunho do material explorado e dos trabalhos realizados. Recentemente a escombreira foi parcialmente reabilitada, sendo selada com materiais da região e efectuada um povoamento vegetal. A reabilitação tratou apenas de uma parte da escombreira, a montante da barragem de retenção de lamas existente.

### Métodos e Técnicas

A amostragem foi feita ao longo da ribeira que passa nas escombreiras (zonas 1, 3 e 5), na barragem de retenção (zona 2) existente a jusante da escombreira reabilitada, numa pequena linha de água tributária desta (zona 4) e na ribeira de Cagano-ninho (zona 6) que é subsidiária da ribeira de Abrilongo, próximo da barragem com o mesmo nome (Fig. 1).

As amostras de sedimentos foram submetidas a um esquema de extracção sequencial (Fig. 2), com vista a estabelecer associações de elementos com diferentes fases específicas e caracterização do seu comportamento químico designadamente mobilidade, solubilidade, biodisponibilidade e toxicidade. Este procedimento compreendeu seis etapas distintas, tendo sido baseado em diferentes procedimentos de extracção sequencial já existentes [3, 7-9].

Para o SIG foram criadas "layers" com as características fisiográficas do terreno (Modelo Digital de Terreno – MDT), construções humanas (estradas, instalações agrícolas e mineiras, barragens, etc.) e um mapa de amostragem com ligação à base de dados das análises efectuadas.

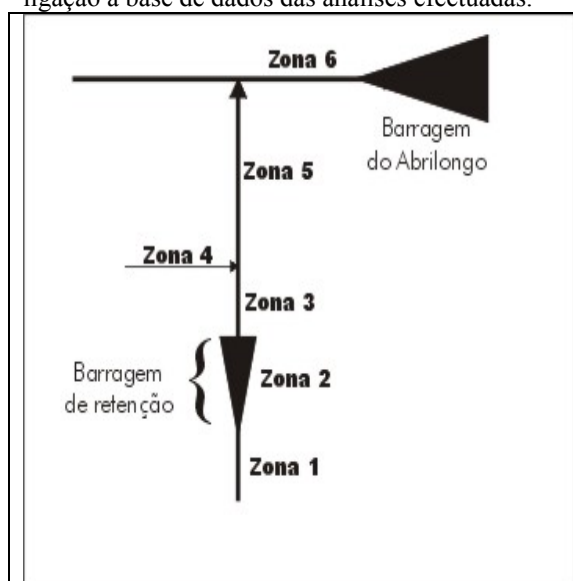
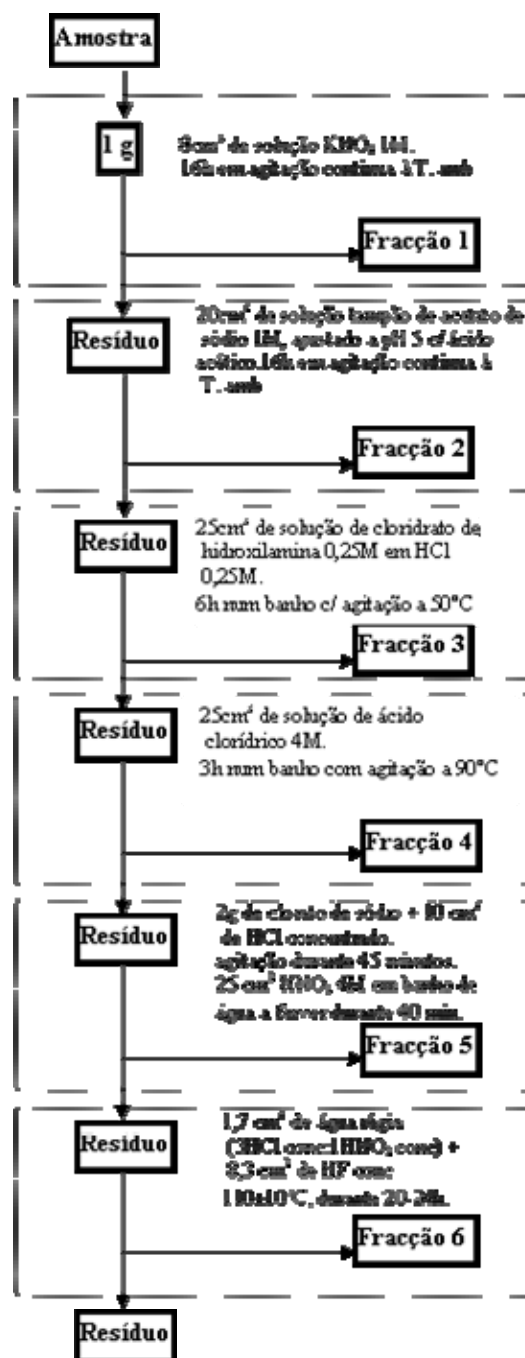


Fig.1: Esquema da amostragem efectuada.

A análise estatística efectuou-se de acordo com os procedimentos descritos em [1].



- Fracção 1:** Cátions pouco solúveis
- Fracção 2:** Carbonatos
- Fracção 3:** Óxidos de Fe amorfo
- Fracção 4:** Óxidos de Fe cristalinos
- Fracção 5:** Sulfuretos
- Fracção 6:** Silicatos

Fig.2: Esquema representativo do procedimento de extracção sequencial utilizado para a especiação de metais.

Por facilidade de nomenclatura designou-se cada uma das fracções extraídas consoante o principal conjunto de espécies extraídas. Deve-se no entanto ressaltar o facto de que no processo de extracção são diversas as fases que se extraem, mas, e ao

mesmo tempo, novas fases se podem formar. Assim a designação de cada fracção deve ser tomada como meramente indicativa e não como definitiva. Estudos complementares por difracção de raios-X foram efectuados por forma a identificar com mais detalhe algumas das fases formadas e extraídas durante o processo.

## Resultados e discussão

### Estatística descritiva

A tabela 1 apresenta um resumo dos principais parâmetros obtidos a partir das análises estatísticas dos elementos químicos estudados.

Não existindo um valor de referência consensual para os teores neste tipo de materiais, procurou-se obter um factor de concentração ( $\chi$ ) a partir da base de dados geoquímicos GERM (ver url1) recorrendo à média simples dos teores dos elementos em estudo em 6 grandes rios mundiais (Amazonas, Amour, Danúbio, Ganges, Garrone e Mackenzie). Esta média foi comparada com os valores obtidos para as amostras em estudo de forma a se obter um factor de concentração (ver Tabela 1). Para a fracção mais significativa foi efectuada uma análise do peso relativo de cada fracção, extraída no valor da concentração total da amostra. A zona de maior concentração de cada elemento foi determinada a partir do número de valores anómalos (outliers) em cada uma das zonas previamente definidas (c.f. Fig.1).

Tabela 1. Resumo dos parâmetros estatísticos para as amostras estudadas.

	Elementos			
	Cu	Zn	Fe	Pb
$\Delta$ Média (ppm)	32-371	10-1164	105-39727	2-72
Fracção1	15%	3%	0%	1%
Fracção2	8%	1%	1%	6%
Fracção3	44%	3%	42%	17%
Fracção4	25%	6%	45%	56%
Fracção5	4%	2%	3%	15%
Fracção6	4%	85%	9%	5%
Assimetria	+	+	+	+
$n_{\text{outliers}}$	Zona 4	Zona 4 Zona 5 Zona 6	Zona 1 Zona 2	Zona 4
$\chi$	9×	5×	2×	-

**Notas:**  $\Delta$ Média (ppm) – Variação da média (valores em ppm); Fracção – Percentagem média na fracção n;  $n_{\text{outliers}}$  – zona de amostragem onde ocorre maior número de valores que são “outliers”;  $\chi$  - concentração relativamente ao valor padrão.

Os resultados obtidos (Tabela 1) revelam que o Cu é o elemento que apresenta concentrações relativas maiores (9×); o Pb, que apresenta um comportamento em tudo semelhante ao do Cu, não se encontra, porém, em concentrações relativas anómalas. O Fe apresenta-se pouco concentrado, e os teores anómalos encontram-se sobretudo na zona 1 e 2. O Zn é um elemento que se encontra em

concentrações relativas elevadas, apresentando um comportamento distinto de todos os outros, concentrando-se nas zonas 4, 5 e 6 e em que na extracção sequencial apenas é extraído na última fracção.

No que diz respeito ao comportamento químico dos elementos, o Cu é o elemento que apresenta uma maior solubilidade, seguido do Fe, Pb e Zn, respectivamente (Tabela 1). Esta solubilidade, tratando-se de um meio relativamente ácido, pode ser directamente relacionável com a mobilidade dos elementos.

O ponto de carga zero (PCZ) determinado apresenta para todas as amostras um valor baixo (ácido) com excepção da amostra SD1 situada na ribeira de Caga-no-ninho a montante da confluência com a Ribeira da mina. Este valor demonstra a influência da escombreira no PCZ dos sedimentos até à Barragem do Abrilongo, onde neste local se volta a assumir valores mais elevados (alcalinos), normais neste tipo de material.

### Análise bivariada

Foi efectuada a matriz de correlação dos diferentes elementos e das respectivas fracções extraídas. A matriz de correlação obtida permitiu confirmar as relações observadas através da estatística descritiva. Assim, o Cu na fracção óxidos amorfos apresenta uma correlação muito elevada com o valor do Cu total, apresenta também uma boa correlação com o Cu dos óxidos cristalinos (c.f. Tabela 1). O Fe apresenta boas correlações entre a fracção dos óxidos amorfos e o Fe total, apresentando correlações igualmente boas entre as fracções dos óxidos amorfos e dos carbonatos. No Pb são os óxidos cristalinos que apresentam forte correlação com os valores de Pb total, sendo igualmente relevantes as correlações entre os óxidos amorfos e os óxidos cristalinos. Por fim no que diz respeito ao Zn, tal como expectável, este apresenta uma forte correlação entre os valores de Zn na fracção silicatos e o Zn total. É igualmente relevante a boa correlação entre o Zn na fracção dos óxidos amorfos e o Cu na mesma fracção e o Cu total; note-se porém que a extracção do Zn se faz essencialmente na fracção dos silicatos, sendo os valores de extracção nas outras fracções bastante baixos (Tabela 1).

### Análise multivariada

A análise multivariada foi efectuada recorrendo à elaboração de dendogramas. Estes permitiram corroborar os resultados obtidos anteriormente. A partir do dendograma realizado para a totalidade das fracções mais os valores totais dos elementos, foi possível definir que os 4 grupos primários são correlacionáveis com os 4 elementos químicos em estudo, sendo cada um deles influenciado pelo valor da concentração total do respectivo elemento químico característico. Num segundo patamar de relacionamento o grupo do Cu liga-se em primeiro lugar com o do Pb e estes dois com o do Fe. O Zn,

como já seria de esperar, apresenta o comportamento mais distinto dos elementos estudados.

#### Análise espacial

O SIG construído procurou revelar o comportamento espacial dos elementos. Foram efectuados mapas temáticos de distribuição espacial dos elementos individualmente e elaborados mapas comparativos da relação entre esses mesmos elementos.

Os resultados obtidos permitem-nos referir que a zona da escombreira já recuperada (coincidente parcialmente com a zona 1 do mapa de amostragem) apresenta ainda teores de Fe relativamente elevados; teores esses que se mantêm elevados até à primeira barragem de retenção (zona 2)

A comparação relativa entre o Cu, o Pb e o Zn (fig. 3) demonstra a prevalência do Cu na zona de escombreira (zonas 1, 2 e 4) e do Zn nas outras zonas. Surge um último valor bastante elevado em Cu, junto ao início da barragem de Abrilongo (amostra SD3 – Fig. 3) indicativo de um processo de precipitação dos metais solubilizados devido ao aumento de pH das águas na albufeira

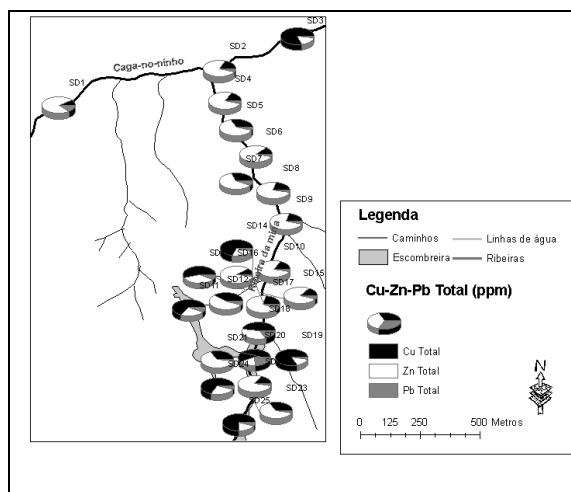


Fig. 3. Distribuição espacial do Cu-Pb-Zn na área estudada.

#### **Conclusões**

O recurso a estudos estatísticos, acompanhados pelo desenvolvimento de um SIG permitiu definir de uma forma clara as associações e comportamentos dos diferentes elementos. O comportamento destes elementos coincide, pelo menos em grande parte com o encontrado em outras minas do mesmo tipo no Alentejo [4 e 5].

Os elementos em estudo na região da Mina da Tinoca apresentam-se controlados sobretudo por três factores: 1- disponibilidade: definida pelo tipo e proximidade da fonte dos elementos, ou seja, a escombreira, filões e o chapéu de ferro; 2- o pH do meio: regulado principalmente pela alteração dos sulfuretos e conseqüente génese de ácido sulfúrico e; 3- pela dinâmica do meio: no caso em estudo

sobretudo pela existência da barragem de retenção e da barragem do Abrilongo. São estes três factores que materializados pelos elementos indicados explicam os resultados obtidos.

A extracção sequencial combinada com estudos estatísticos permite desta forma caracterizar a solubilidade e mobilidade dos elementos. Em trabalhos futuros será analisada a biodisponibilidade e a toxicidade destes mesmos elementos recorrendo ao estudo de plantas que ocorrem na região estudada.

Os estudos realizados permitem ainda demonstrar que muito embora o trabalho de recuperação ambiental das minas abandonadas esteja já iniciado, muito ainda está por fazer, quer na caracterização dos problemas [2, 6], quer no estudo de soluções que permitam o remediamento ambiental.

#### **Agradecimentos**

Este trabalho foi financiado pelo projecto GERMINARE - POCI/AMB/60257/2004 “Geoquímica e Remediação de Minas Abandonadas e Regiões Envolventes” co-financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia e pelo FEDER através do Programa POCI 2010.

#### **Referências Bibliográficas**

- [1] Inácio, D., Nogueira, P. & Noronha, F., (2004). Sugestão de procedimento base para o tratamento estatístico de dados referentes à prospecção geoquímica. Rev. Fac. Ciências, 1, Ed Esp. Maputo, pp. 270-279.
- [2] Ferreira da Silva, E., Fonseca, E., Matos, J., Patinha, C., Reis, P. & Oliveira, M., (2005). The effect of unconfined mine tailings on the geochemistry of soils, sediments and surface waters of the Lousal área (Iberian pyrite belt, Southern Portugal). Land degradation & development, 16(2),pp. 213-228.
- [3] Leinz, R., Sutley, S., Desborough, G. & Briggs, P. (2000). An Investigation of the Partitioning of Metals in Mine Wastes Using Sequential Extractions. In: proceeding of the fifth International conference on acid rock drainage, Denver, Colorado, May 21-24.
- [4] Rosado, L., Candeias, A. & Nogueira, P. (2004). Caracterização biogeoquímica da antiga mina de cobre da Herdade da Mostardeira (Alto Alentejo). Proceedings da 8ª Conferência Nacional de Ambiente, Lisboa.
- [5] Rosado, L. (2005). Caracterização biogeoquímica das envolventes das minas abandonadas de Santa Eulália e da Mostardeira. Relatório de estágio, Évora, 132pp.
- [6] Santos Oliveira, J. (1997). Algumas reflexões com enfoque na problemática dos riscos ambientais associados à actividade mineira. Est. Not e Trab. IGM, T. 39.
- [7] Tack, F. & Verloo, M., (1996). Estimated solid phase distribution of metals released in the acid extractable and reducible steps of a sequential extraction. Int. Jour. of Environmental Analytical Chemistry, 64, 171-177.
- [8] Worrall, F. & Pearson, D., (2001). Water – Rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. Geoch. et Cosmochimica Acta, 65 (18), 3027-3040.
- [9] Yong, R., Bentley, S., Harris, C. & Yaacob, W., (1999). Selective Sequential Extraction analysis (SSE) on Estuarine Alluvium Soils. Geoenvironmental Engineering, 118-126.

[url 1]

<http://earthref.org/index.html>