

**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).

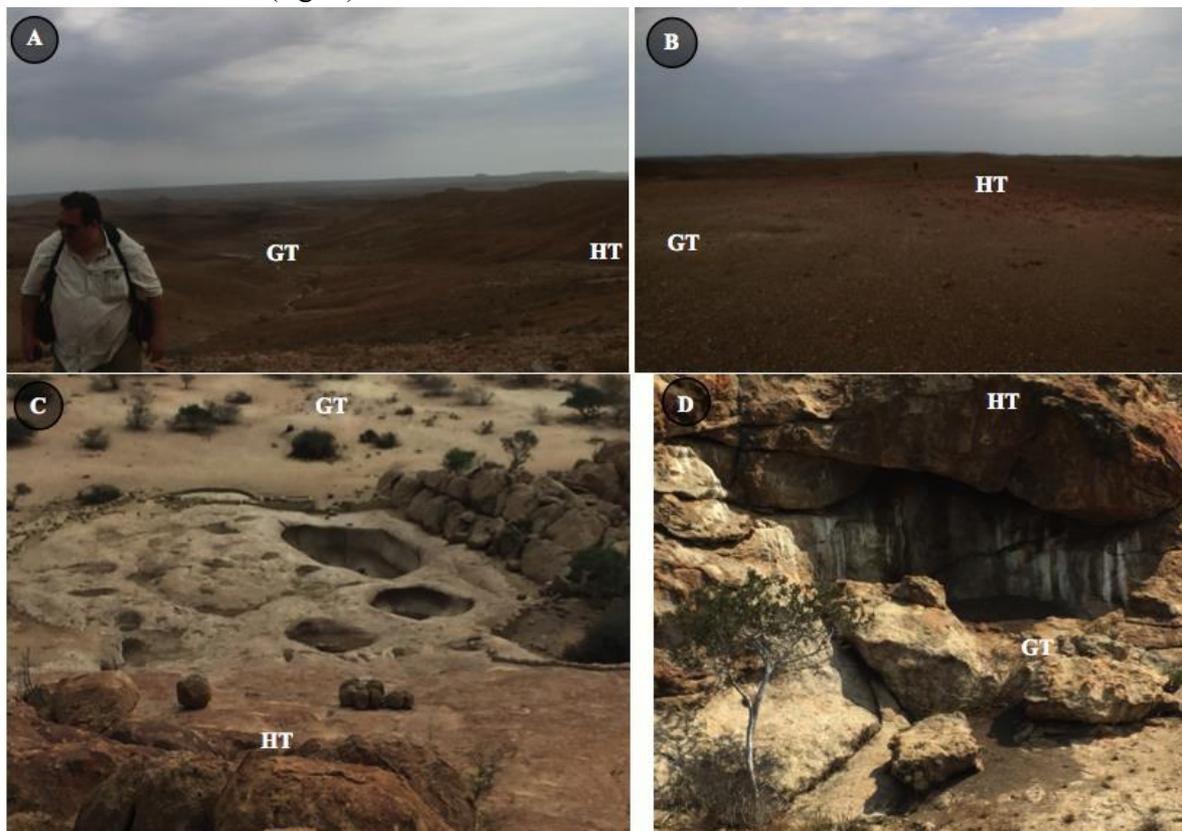


Figura 1 – Hematite a cotas superiores às da goethite em terrenos do deserto do Namibe no SW de Angola: A – colorações ocre diferenciadas em talvegues e interflúvios; B – transição cromática entre parte alta e baixa de uma elevação pouco pronunciada; C – diferenciação cromática muito marcada com zona 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 oxi-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 mineraloquímica 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 Revué	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 ácida 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 paragênese 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.

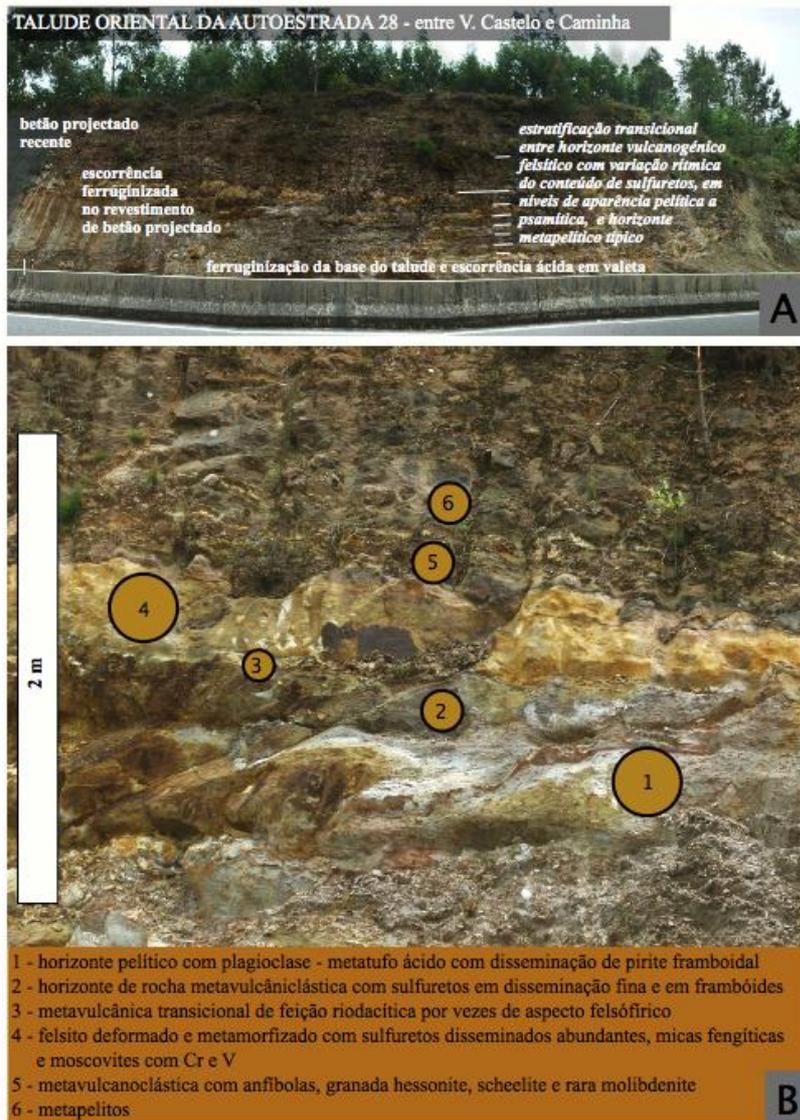


Figura 3 - Aspecto da estratigrafia de uma sequência vulcanogénica que se observa num talude da A28 e correspondente derrame ferruginoso sobre betão projectado: A - Discriminação litológica dos horizontes responsáveis pelas escorrências e drenagem litológica ácida; B – lioestratigrafia dos horizontes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

Os minerais de neoformação, nomeadamente sulfatos de ferro e alumínio, têm eles próprios, um potencial poluente significativo. A sua persistência é efêmera 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 ácida 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 Valdearcas 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 Valdearcas, 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 emanação 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 hidrográvico eficientes na retenção de partículas clásticas densas (figs. 5 e 6).

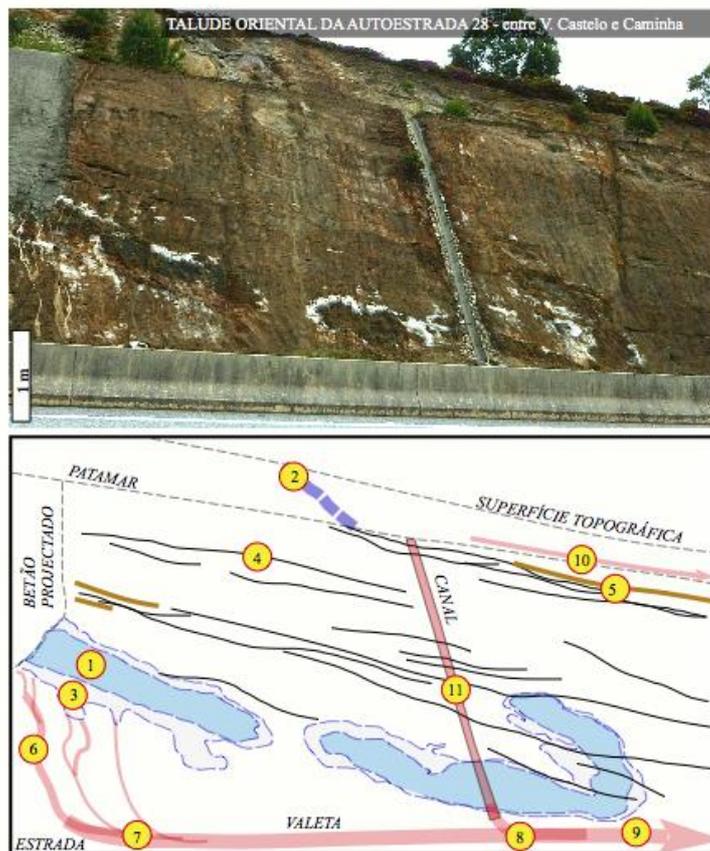
Num estágio necrótico seguinte as mesmas colónias tendem para a crustificação ferralítica enclausurando as partículas densas em plasmas cologénicos, schwertmaníticos e goethíticos, pelo incremento da oxidação e precipitação do Fe.

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.



- | | |
|---|---|
| 1 - metavulcanitos com sulfuretos zona de lixiviação | 7 - confluência de escorrências em valeta |
| 2 - metatufoos ácidos com sulfuretos | 8 - confluência de canal com valeta |
| 3 - metapelitos com zona de cimentação e efluorescência | 9 - escorrência em valeta |
| 4 - descontinuidades de cisalhamento tangencial | 10 - escorrência em valeta de patamar |
| 5 - proto-pegmatito venular decomposto | 11 - canal de talude |
| 6 - escorrência com efluorescências salinas | |

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%).

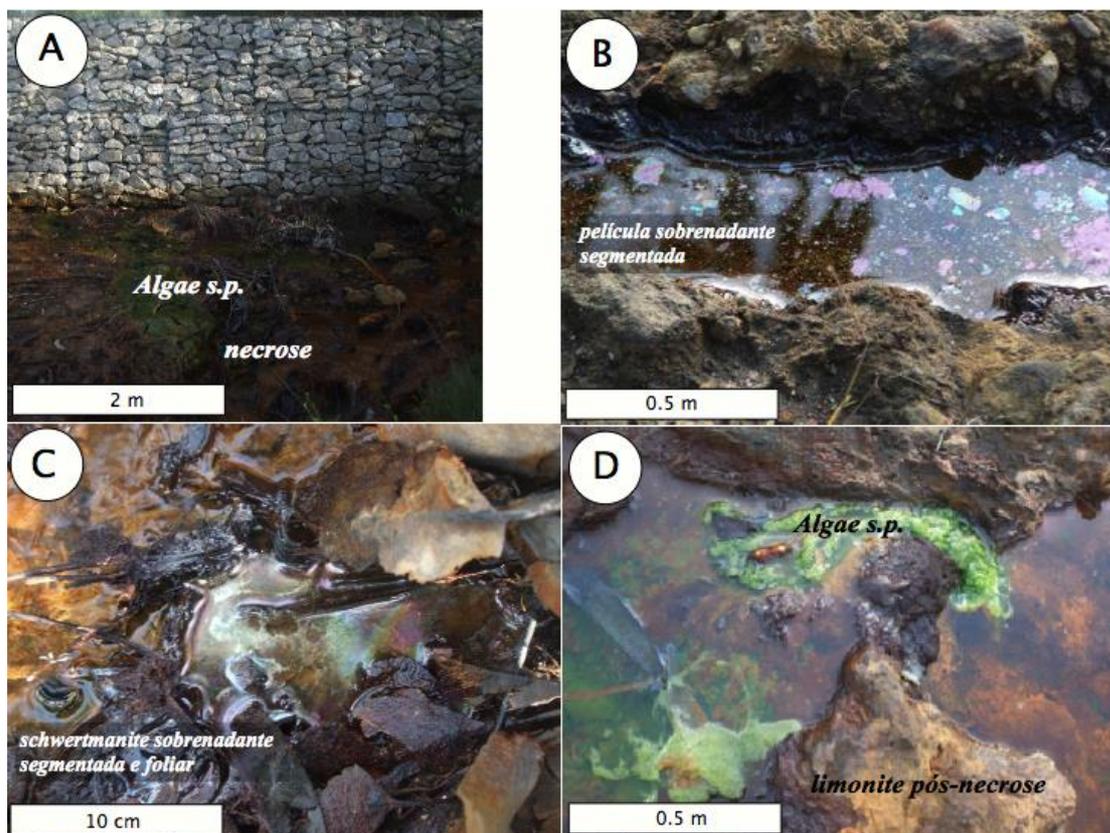


Figura 5 – Evolução do efluente ácido sulfatado nas escombreyras principais da mina de Valdearcas. A – colonização de algas em diferentes estados de evolução geoquímica; B – películas de schwertmanite de baixa cristalinidade sobrenadantes em relação ao efluente; C – placas e filmes fracturados e evoluídos 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 escombreyras 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).

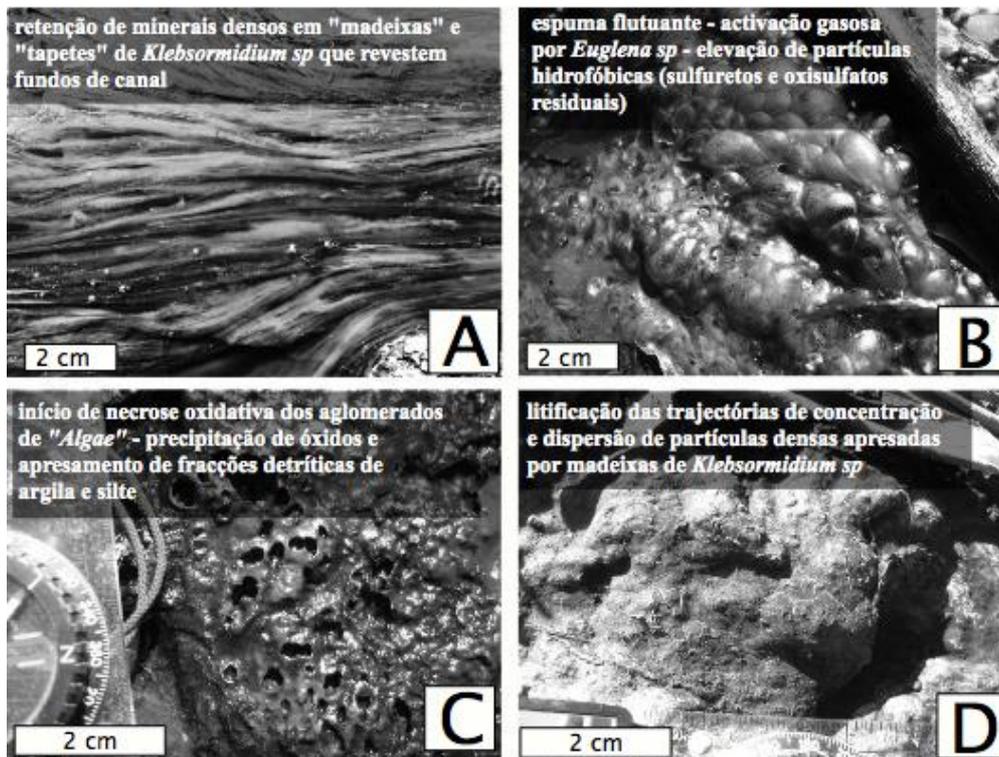


Figura 6 Texturas correspondentes à evolução necrótica de populações de algas até à litificação com capacidade de retenção de partículas densas - estádios de evolução típicos: A - escorrência; B - flutuação; C - necrose; D - litificação.

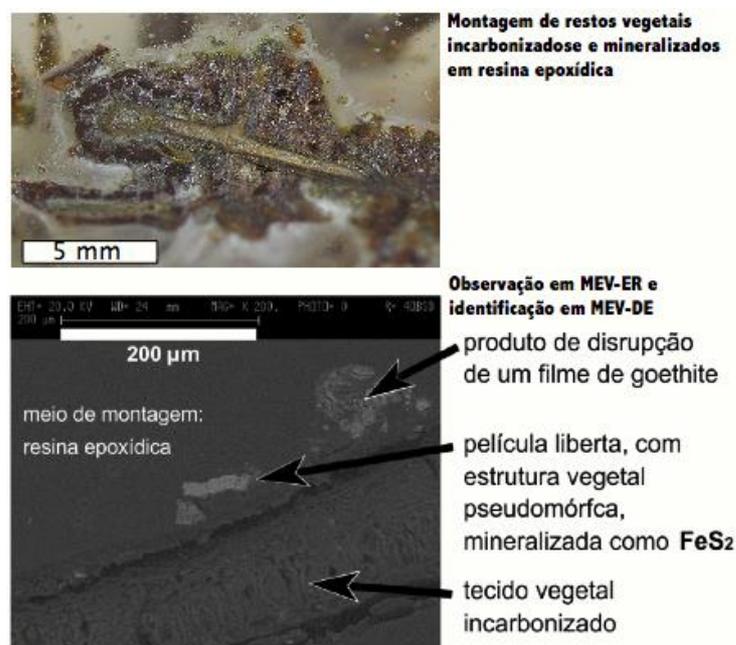


Figura 7 Produtos de evolução necrótica de tecidos vegetais: goethite de ruptura de placas, tecido orgânico em decomposição/incarbonização e piritização de restos vegetal (microambiente redutor desencadeado pela diminuição de O₂ consumido na evolução da matéria orgânica). Observações em MEV-ER e MEV-DE.

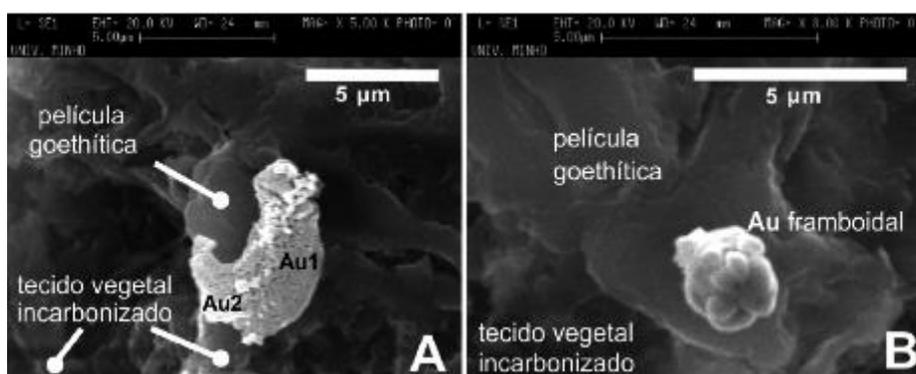


Figura 8 Partículas poligénicas e frambóides de Au sobre oxi-hidróxidos de Fe e tecidos vegetais mais ou menos litificados pós necrose – ouro de neoformação supergênica em efluente. Observações em MEV-ES e MEV-DE. Au1 – ouro pepitóide inicial ancorado em tecido pós-necrótico; Au2 – sobrecrescimento de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

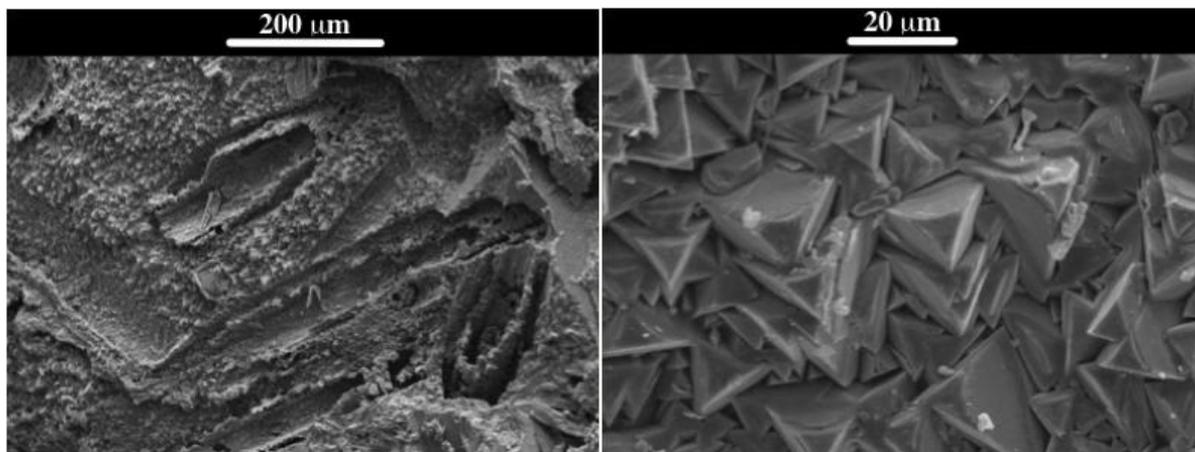


Figura 11 Arsenatos estáveis da escombreira da mina do Cavalinho na Zona de Cisalhamento de Argas Cerquido em imagem MEV-ES - agregados tubuliformes de carminite e scorodite e cristais automórficos de carminite

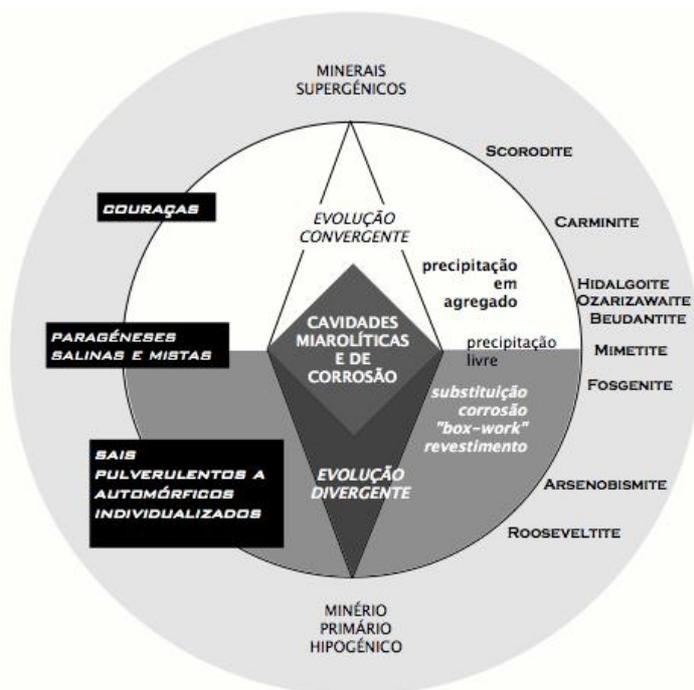


Figura 12 Marcadores mineralógicos da evolução supergénica e estádios metaestáveis a partir de paragéneses com arsenopirite predominante como as que ocorrem na escombreira da mina do Cavalinho (associação metalífera - As, Fe, Cu, Pb, Bi) - Zona de Cisalhamento de Argas – Cerquido.

A dedução desta sequência paragenética supergénica 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, hidroxiloapatite, 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 pegmatito do Lourinhal – Serra de Arga
Sulfatolítica	sulfatos (melanterite, rozenite e halotrichite)	alta	concreções nodulares pátinas, eflorescências 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 grossoiros 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 supergénica.

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 deteção 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 Bertiaandos 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.

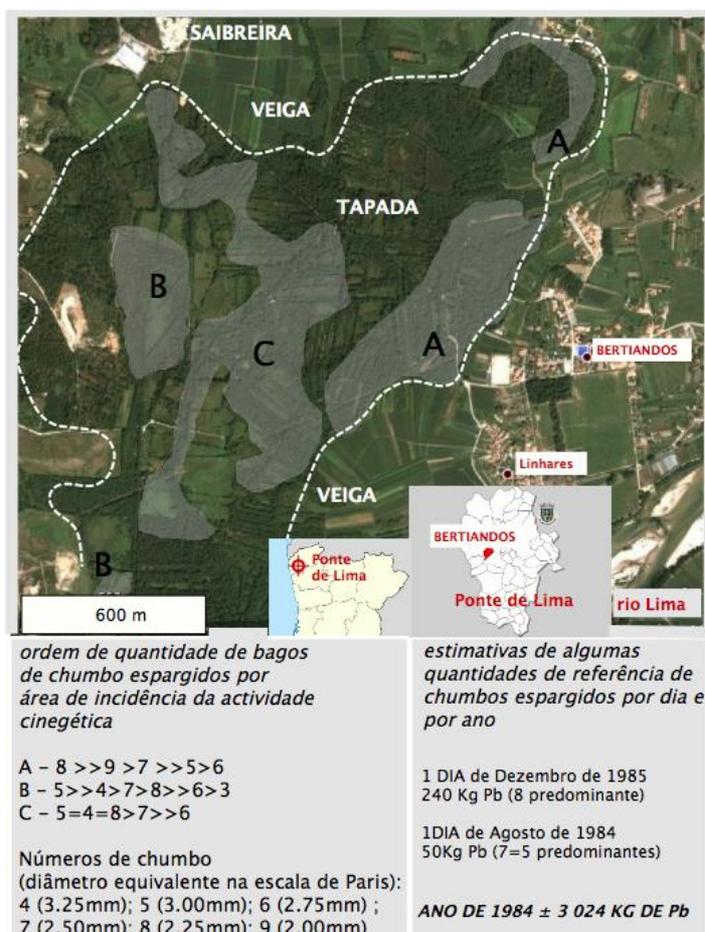


Figura 14 Perímetro das Lagoas de Bertiaundos e S. Pedro de Arcos com indicadores da aspersão de granalhas de chumbo de origem cinegética.

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 - U ₃ O ₈ =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-carbonatíticos 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 metamícticos 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 metamícticos. A relação Th/U é mais alta no pegmatitos NYF que nos pegmatitos híbridos.

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

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

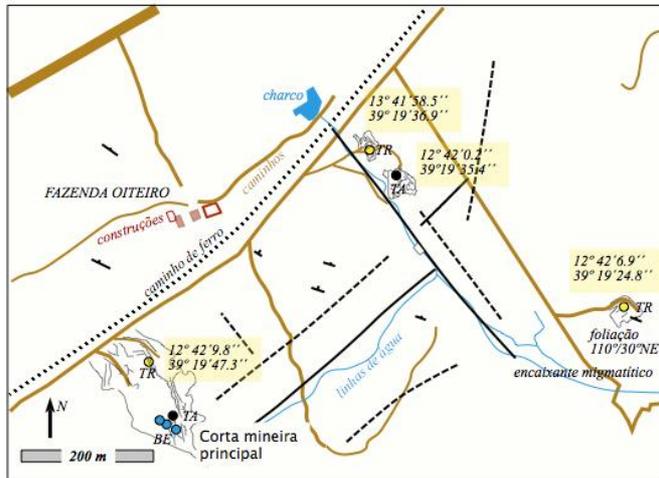


Figura 17 Frente de desmonte da mina de Oiteiro, na Bahia, em pegmatito de tipo NYF com minerais metamórficos na zona intermédia.

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.

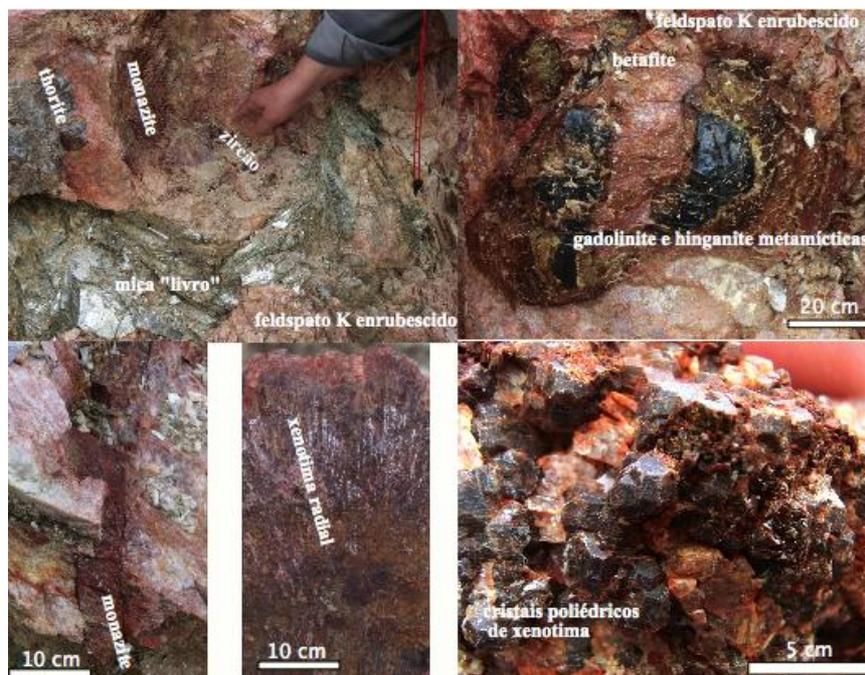


Figura 18 Paragéneses NYF do Oiteiro, Bahia, Brasil – Imagens macroscópicas da diversidade de minerais metamórficos.



Mina de Srª 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

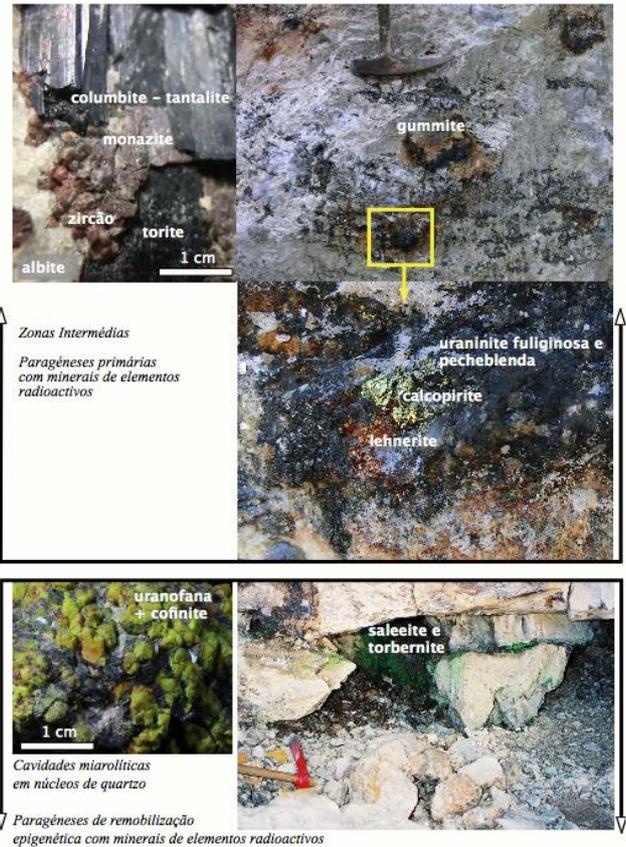


Figura 19 Corta Sul do grupo pegmatítico de Senhora de Assunção em Viseu, num pegmatito híbrido NYF/LCT com minerais primários de U em zona intermédia e com minerais secundários de U no núcleo de quartzo e em cavidades miarolíticas.



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 concooidal, 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 “annealing” 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.

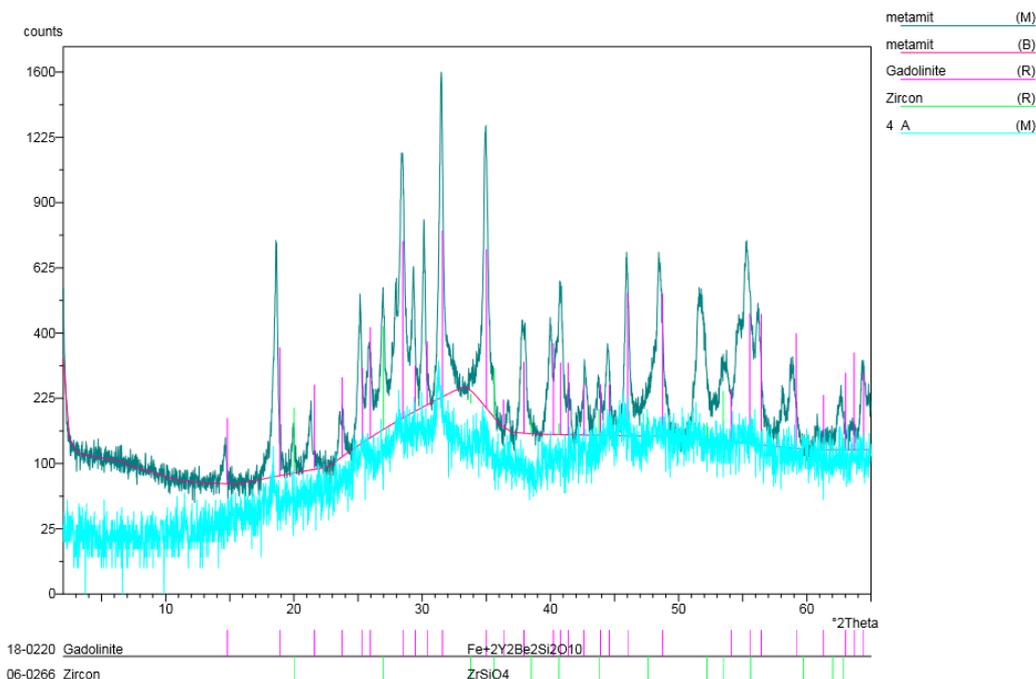


Figura 21 Difractometria de RX da gadolinite metamítica e aquecida do pegmatito do Oiteiro, município de Castro Alves, Bahia, Brasil.

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 – $\text{Fe Y}_2 \text{Be}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10} - P 2_1/a$, 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).

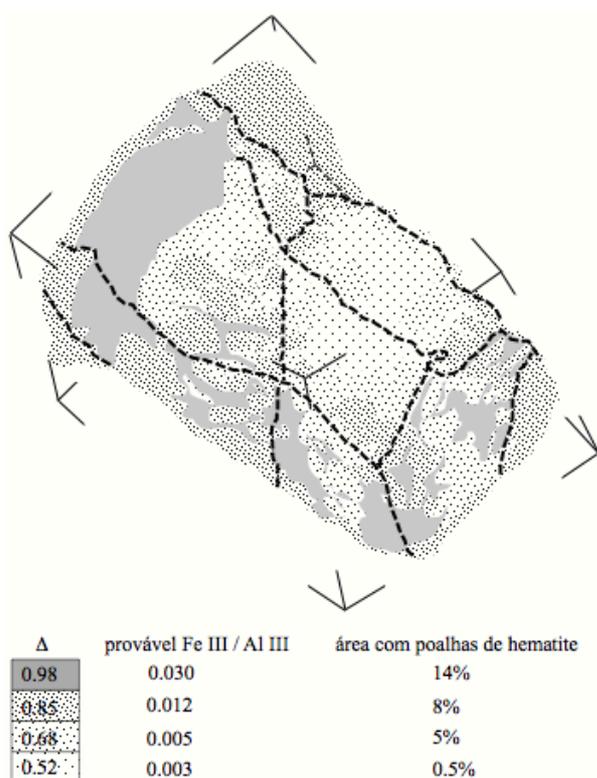


Figura 22 Reconstituição 3D em Helicon Focus de um cristal de feldspato potássico afectado por enrubescimento. Ocorrência de fenocristal em granito da Pedreira de Casas de Monforte, Chaves, Trás-os-Montes. Dimensão menor 1.5 cm. Nota: A relação Fe/Al é considerada como provável pois todo o Fe foi determinado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

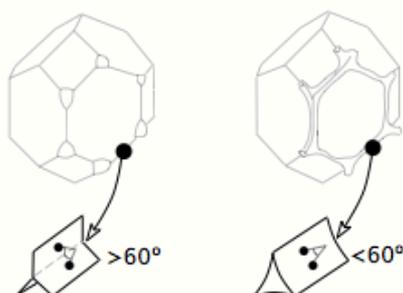


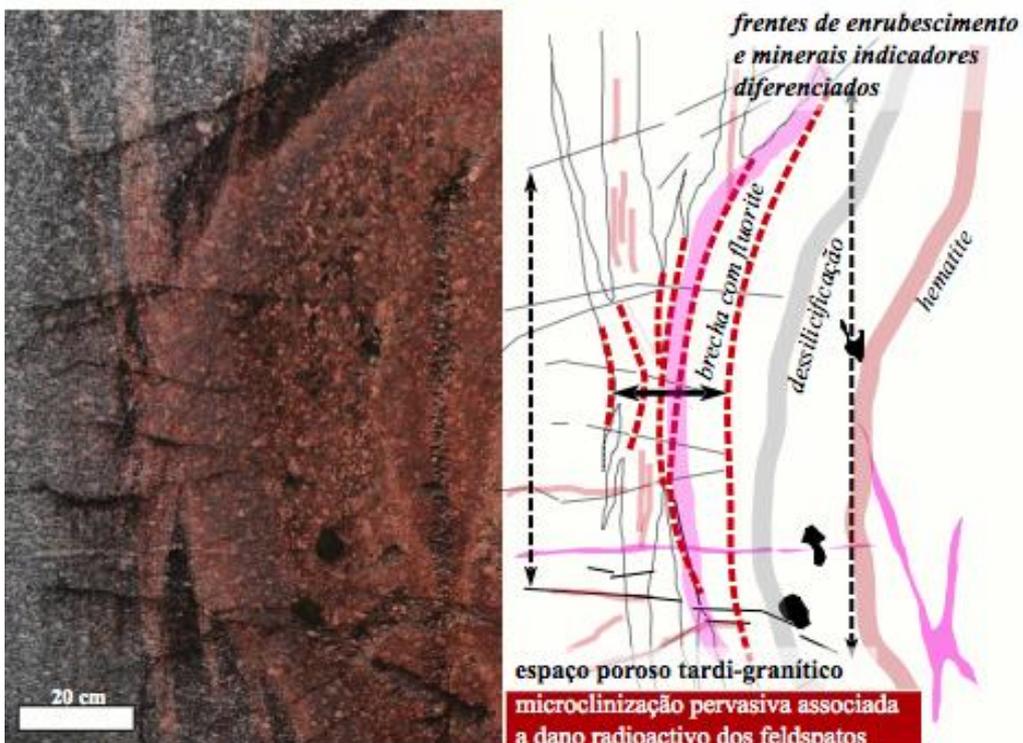
Figura 23 Expansão dos volumes de impregnação de fluidos com previsível efeito sobre a alteração dos megacristais de feldspato potássico. Nota: a diminuição dos ângulos ao centro em junções triplas favorece a amplificação de volumes intersticiais e a persistência de fluidos metassomatizantes.

- 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.

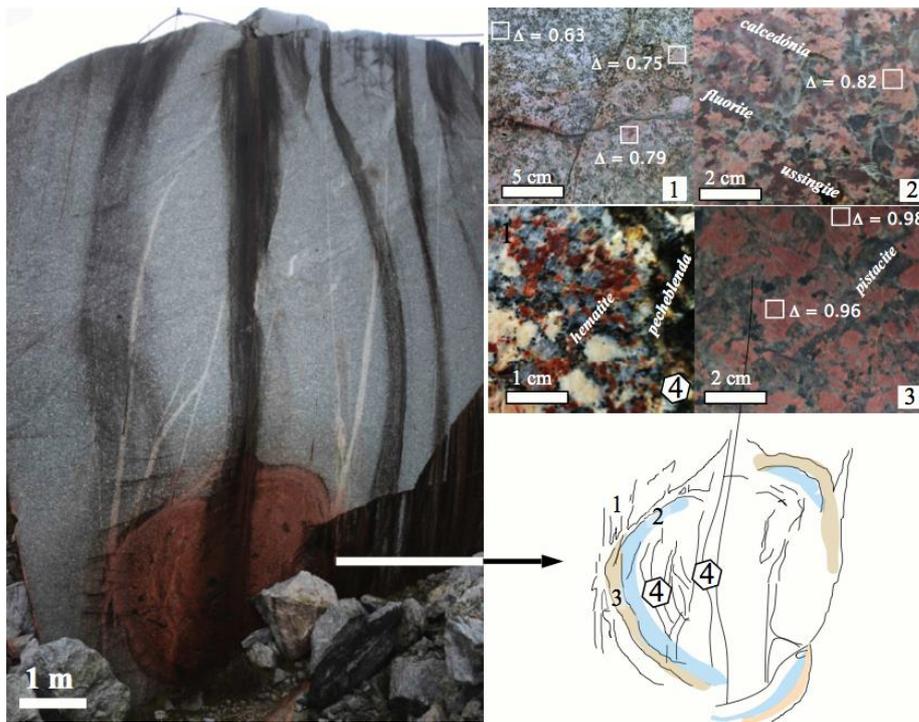


Figura 25
Localização estruturada de alguns minerais indicadores de anomalia radiométrica. Ocorrência da Pedreira de Casas de Monforte, Chaves, Trás-os-Montes. Nota: os algarismos 1 a 4 indicam os locais onde se colheram as amostras cuja trilinealidade Δ foi determinada.



MEV - ER

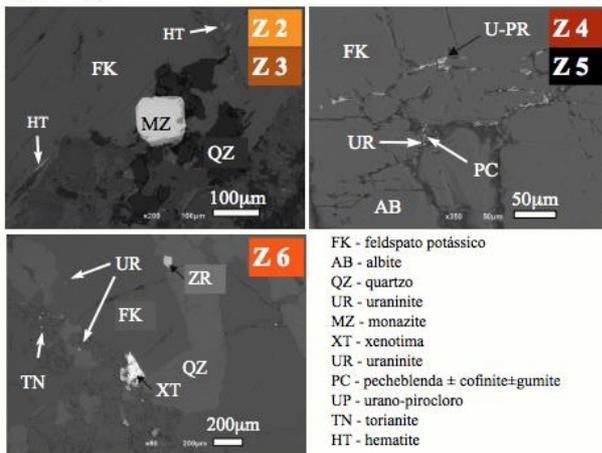


Figura 26 Mineralogia da matriz envolvente dos megacrístais de feldspato, nas zonas de enrubescimento diferenciado relacionadas com variações da saturação de cor rubra e com o risco e magnitude de exposição à radioactividade natural. Ocorrência da Pedreira de Casas de Monforte, Chaves, Trás-os-Montes.

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.

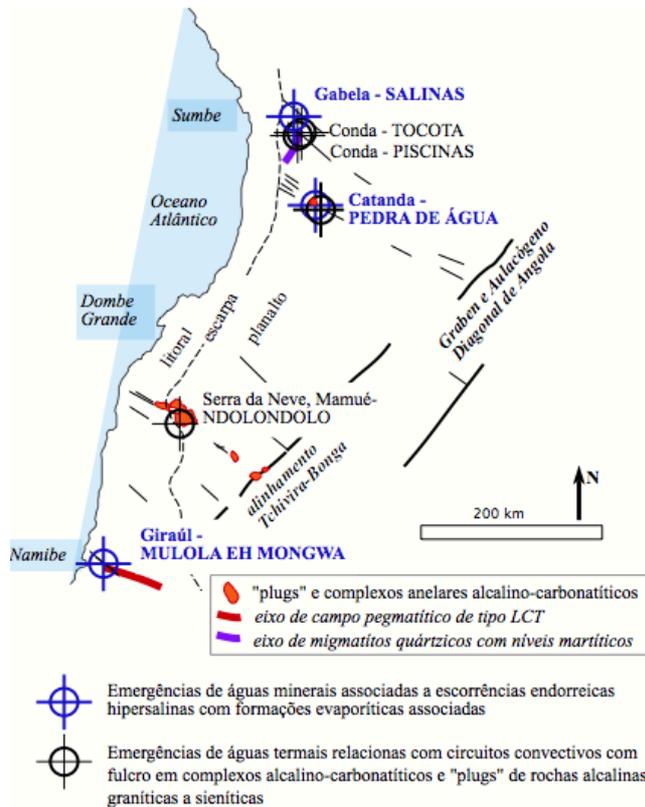


Figura 27 Localização de charcos salinos e emergências de águas hipersalinas, eventualmente, termais a que dizem respeito estas observações na porção ocidental e sul de Angola.

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.

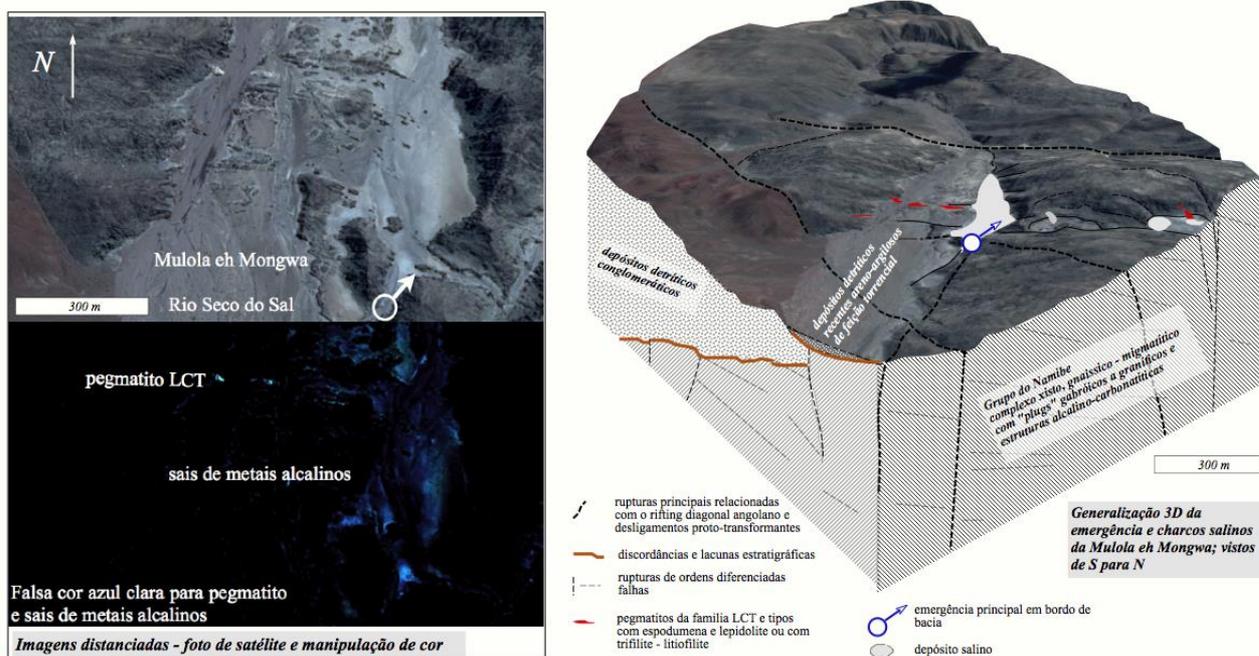


Figura 29 Morfologia e estrutura da Mulola eh Mongwa – relação cartográfica entre afloramentos de pegmatitos, depósitos de escorrência endorreica de vertente e emergência hipersalina principal.

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.

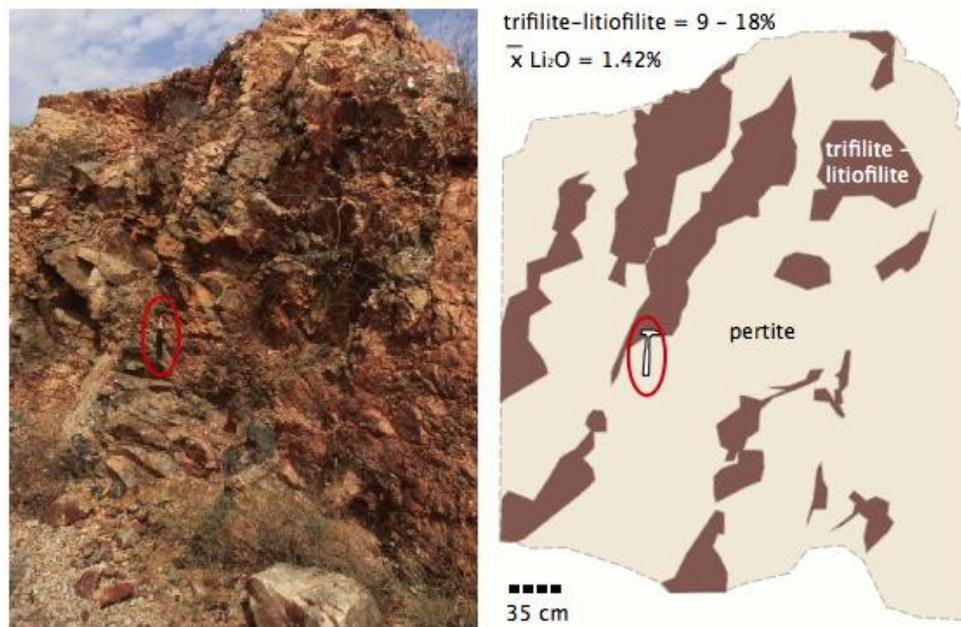
As chuvas interagem do ponto de vista químico com terrenos que em muitos destes ambientes são dominados por materiais vulcânicos natrocarbonatíticos, e por isso transportam sais dissolvidos para os charcos. Adicionalmente, podem existir nascentes termais na periferia destes lagos que acrescentam significativas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



Tendência prevalecente (meio árido)		
TRIFILITE - LITIOFILITE Li (Mn,Fe) PO_4	<i>lixiviação do Li</i> <i>oxidação do Fe</i>	sicklerite $\text{Li}_{(1-x)} (\text{Fe}^{3+}_x \text{Mn}^{2+}_{1-x}) \text{PO}_4$
		<i>oxidação total de Fe e Mn</i>
		heterosite - purpurite $(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}) \text{PO}_4$

Tendência ocasional (localizada)		
heterosite - purpurite $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}) \text{PO}_4$	vivianite $\text{Fe}^{2+}_{3x} \text{Fe}^{3+}_x (\text{PO}_4)_x (\text{OH})_{x+8x} \text{H}_2\text{O}$	hureaulite $(\text{Mn, Fe})^{2+}_5 (\text{PO}_3 \text{OH})_2 (\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

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

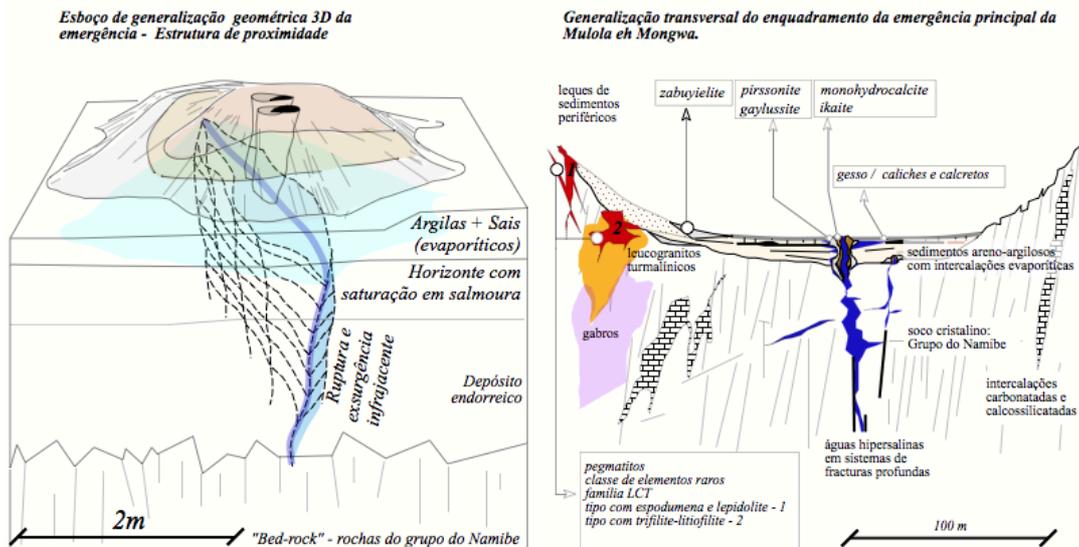


Figura 31 Distribuição de minerais indicadores de salinidade extrema e stress salino - estrutura da fracção junto de uma emergência.



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.

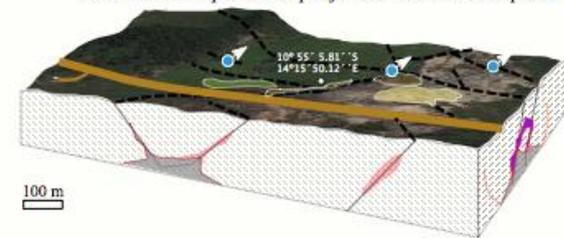


Figura 33 Imagens distanciadas em foto de satélite das escorrências de Salinas – falsas cores realçam o contraste entre a área vegetada situada a W, com proliferação de sais de potássio que são favoráveis à cobertura vegetal e a área mais descoberta e inóspita com prevalência de sais de sódio a E.

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 exsurgentes 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 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:

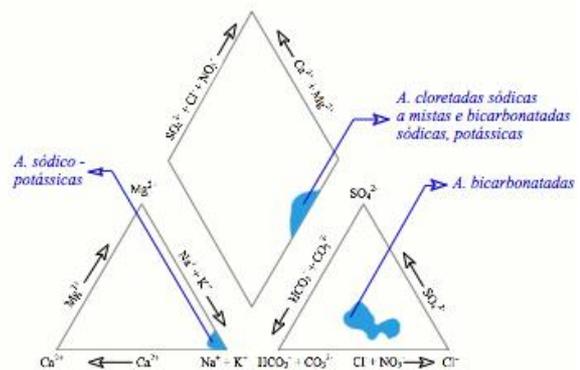


Figura 34 Generalização 3D do posicionamento de emergências sua feição hidroquímica e escorrências observadas em Salinas (Gabela); bloco diagrama visto de SW para NE.

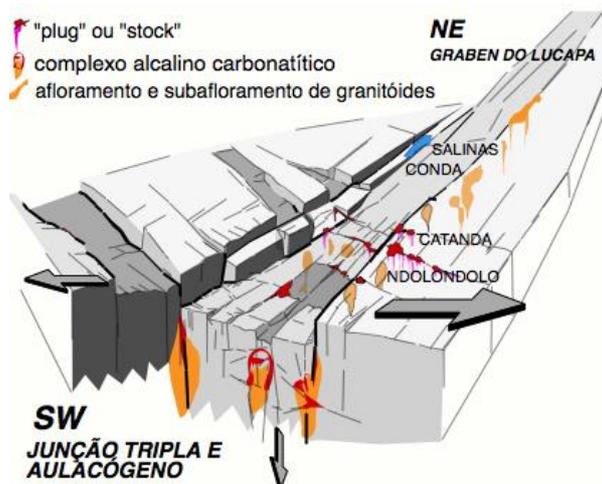
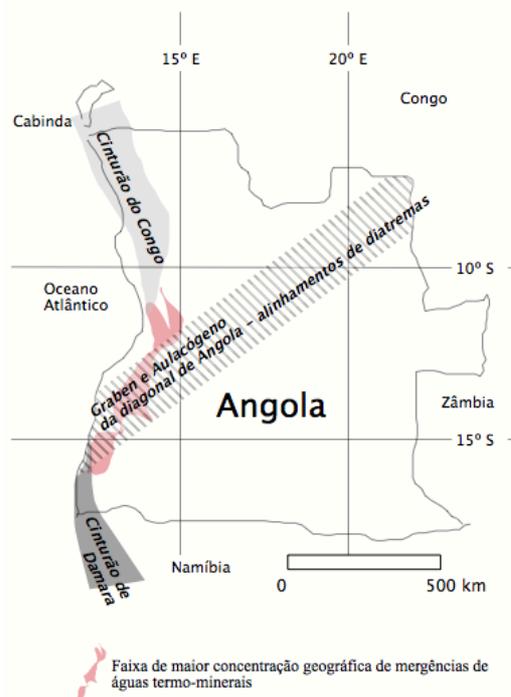
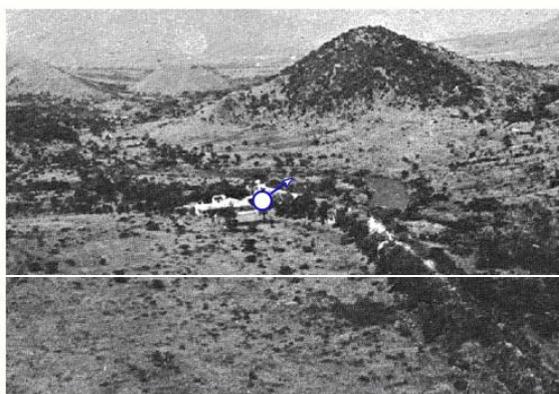
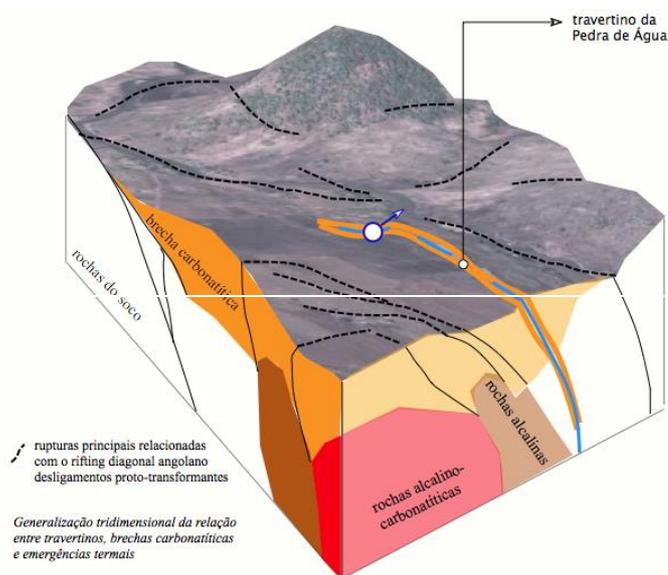


Figura 35 Modelo de adelgaçamento crustal e "rifting" incipiente - ambiente distensivo - Generalização hipotética sobre a disposição tridimensional dos fulcros de anomalias térmicas potencialmente geradores de circuitos convetivos hidrotermais - chaminés, "plugs" e "stocks", correspondentes a aparelhos 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



Generalização tridimensional da relação entre travertinos, brechas carbonatíticas e emergências termais

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.

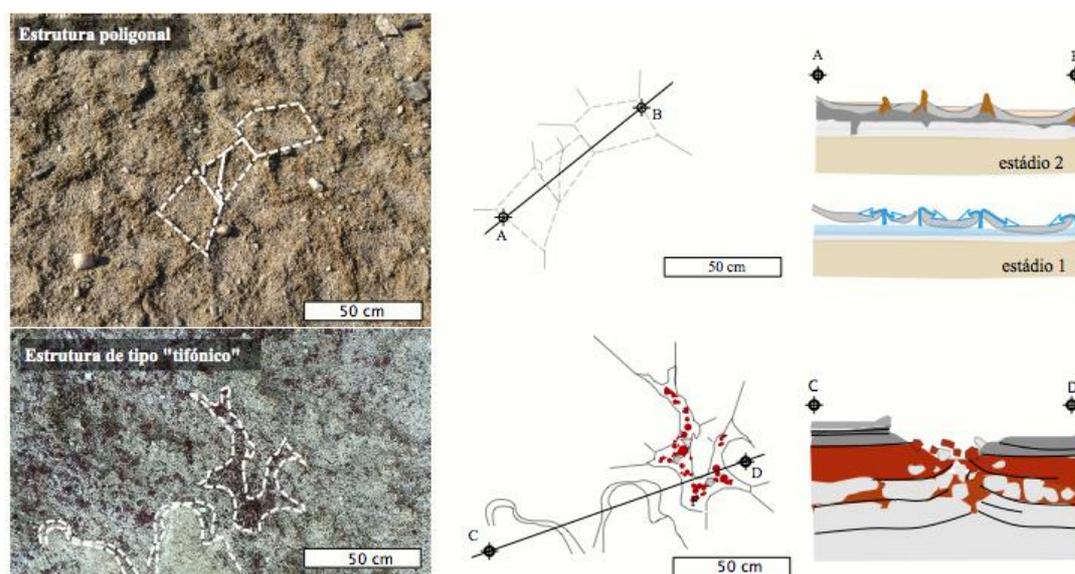


Figura 37 Estruturas salinas poligonais com deliquescência e septarização e de intrusão salina geradoras de nódulos salinos fixos e libertos observadas na Mulola e Mongwa após um episódio de chuva.

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 superficiais 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 – $\text{CH}_3 \text{Hg}^+$.

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 mineroquímica (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 ácido 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 ácida 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.

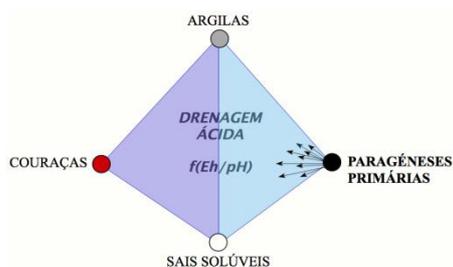


Figura 38 Sistema tetrédrico em que se inscreve o equilíbrio de fases decorrente da drenagem ácida e evolução de águas sulfatadas.

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 ácidos.

"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. *Paragénese 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 6 100-118.
- 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.