



VI CONGRESSO INTERNACIONAL DE
**MEIO AMBIENTE
SUBTERRÂNEO**

18 e 19 de novembro de 2019

Belo Horizonte • MG

Áreas Contaminadas e Recursos Hídricos na Mineração Hidrogeoquímica - Fundamentos

Albuquerque, R.C.

Water Services and Technologies

Belo Horizonte, 19 de Novembro de 2019





O que controla as concentrações dos parâmetros inorgânicos na água subterrânea?

- Fontes:
 - Antrópicas
 - Naturais (geológicas)
- Mobilização



Fontes geológicas

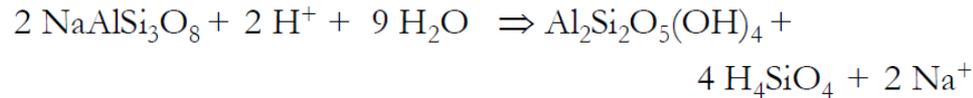
Table 59 Beryllium, Strontium, Barium, Zinc, Cadmium, and Mercury in Major Rock Types (ppm)
 (values commonly found, based on various sources)

Rock Type	Be	Sr	Ba	Zn	Cd	Hg
Magmatic Rocks						
Ultramafic rocks						
Dunites, peridotites, pyroxenites	0.X	2–20	0.5–25.0	40–60	0.03–0.05	0.0X
Mafic rocks						
Basalts, gabbros	0.3–1.0	140–460	250–400	80–120	0.13–0.22	0.0X
Intermediate rocks						
Diorites, syenites	1.0–1.8	300–600	600–1000	40–100	0.13	0.0X
Acid rocks						
Granites, gneisses	2–5	60–300	400–850	40–60	0.09–0.20	0.08
Acid rocks (volcanic)						
Rhyolites, trachytes, dacites	5.0–6.5	90–400	600–1200	40–100	0.05–0.20	0.0X
Sedimentary Rocks						
Argillaceous sediments	2–6	300–450	500–800	80–120	0.30	0.20–0.40
Shales	2–5	300	500–800	80–120	0.22–0.30	0.18–0.40
Sandstones	0.2–1.0	20–140	100–320	15–30	0.05	0.04–0.10
Limestones, dolomites	0.2–2.0	450–600	50–200	10–25	0.035	0.04–0.05

Kabata-Pendias, 2001. Trace elements in soils and Plants. CRC Press LLC

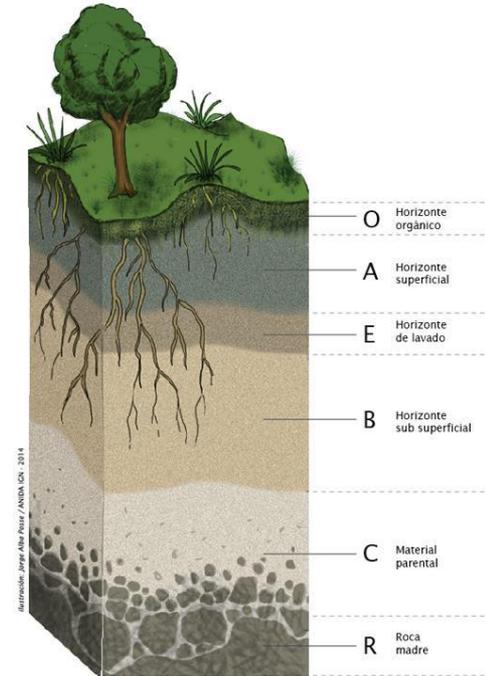
Intemperismo

- Elemento pode:
 - Ser dissolvido na água, ou:
 - Se concentrar no mineral secundário formado (no exemplo abaixo, na argila)
- Concentração do elemento no perfil intemperizado depende de uma série de fatores naturais
- Não há clara relação montante/jusante



(Albite)

(kaolinite)





Composição dos rejeitos de mineração

1. Minerais sulfetos primários
 - Exemplos: Pirita, pirrotita, arsenopirita, calcopirita, etc.
2. Minerais primários não-sulfetados
 - Carbonatos e silicatos
3. Compostos
 - Exemplo: Cianeto
4. Minerais secundários resultantes do intemperismo e precipitação
 - Exemplos: hidróxidos de ferro, minerais sulfatos, carbonatos secundários, etc.

(Jamieson, 2011)



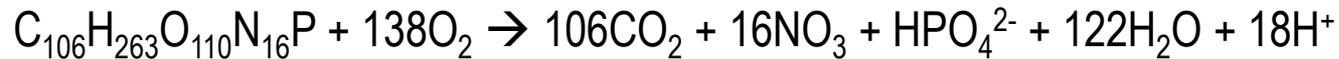
Minerais sulfetos

- São relevantes em mineração de depósitos de minerais sulfetados
- Pirita (FeS_2) e pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) são os sulfetos usualmente mais abundantes nos rejeitos, portanto as fontes mais comuns de acidez.
- Outros minerais, como esfalerita ($(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$), calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS) e arsenopirita (FeAsS):
 - Estes podem ser menos relevantes na geração de acidez;
 - Entretanto são fontes importantes de metais, como Cu, Zn, Pb, As, etc.



Processos de oxidação e redução (Redox)

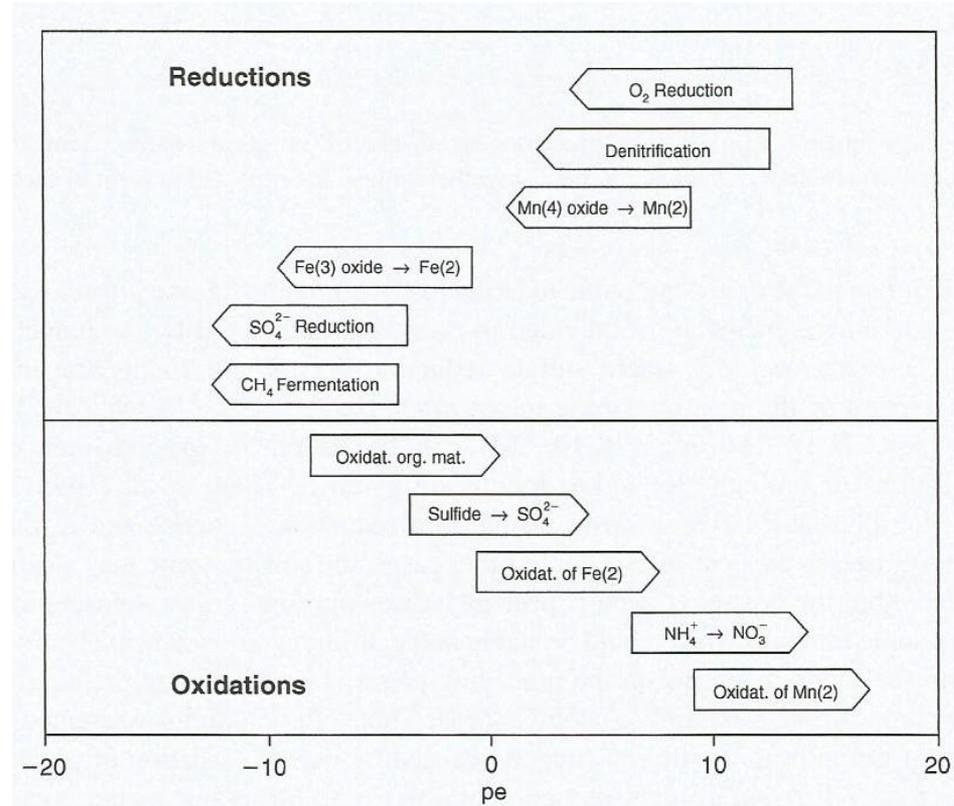
- Água em contato com a atmosfera está em equilíbrio com gás oxigênio (O₂) e, portanto, em condições oxidadas.
- Decomposição da matéria orgânica consome oxigênio e demais espécies oxidadas, resultando em condições reduzidas. Reação do tipo:



- Após o consumo completo de oxigênio, caso ainda haja mais matéria orgânica decompondo no ambiente, se inicia o consumo de outra espécie oxidada (NO₃), se esta for consumida por completo, inicia de consumo de uma terceira espécie (óxido de manganês), e assim por diante...
- Este é um processo natural, mas que pode ser intensificado pela contaminação de compostos orgânicos



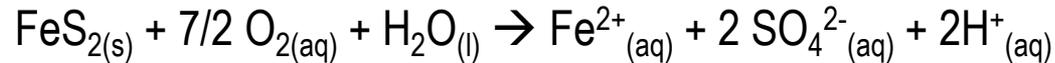
Série de reações redox



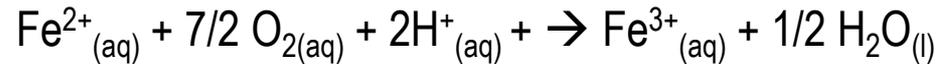


Oxidação de sulfetos

- Sulfetos são instáveis em condições oxidadas. Oxidação leva à dissolução do mineral, e liberação de Fe^{2+} , SO_4^{2-} e acidez (H^+) – Lembrando que ($\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$)



- Fe(II) pode ser oxidado para Fe(III)



- Fe(III) pode sofrer hidrólise, gerando mais acidez:



$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$



Oxidação de sulfetos

- Somando-se as reações do slide anterior, chega-se à seguinte reação geral:



- Com isso, os principais produtos da oxidação de sulfetos são: sulfato dissolvido, ferro precipitado (precipitado laranja), acidez, +/- metais

- Fe (III) gerado pela oxidação de Fe(II) pode também oxidar pirita em pH ácido:



- Oxidação de sulfetos por Fe (III) mais rápida que a oxidação por O_2 (Nordstrom and Alpers, 1999)

Ácidos e bases naturais - Ocorrência

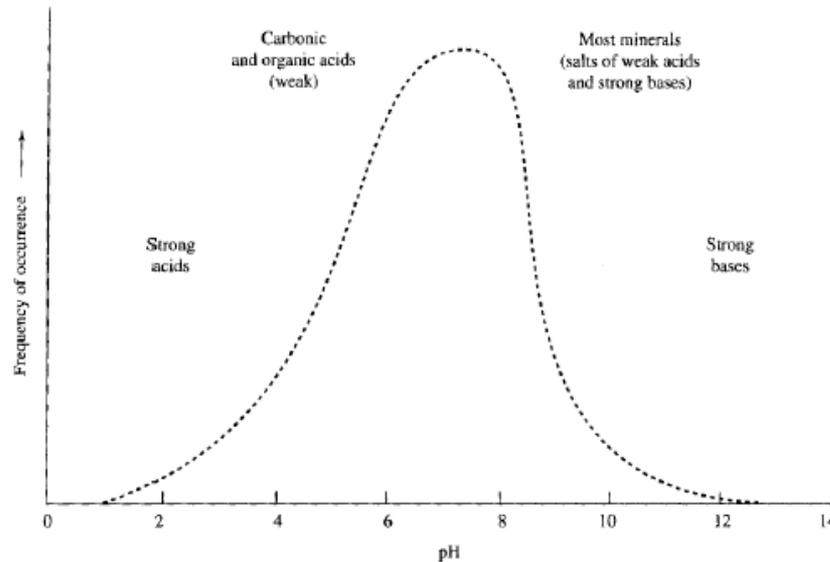


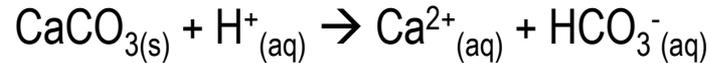
Figure 5.4 Schematic plot showing the frequency of occurrence of pH values and the major controls on natural-water pH's.

(Langmuir, 1997)

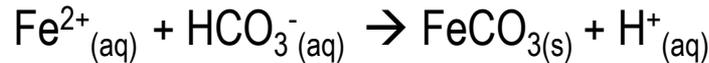


Neutralização de acidez

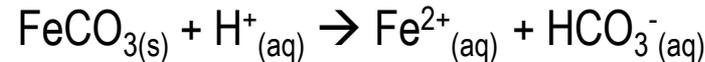
- Acidez gerada pela oxidação de sulfetos pode ser neutralizada pela dissolução de outros minerais presentes no meio:
- Dissolução de carbonatos:



- A adição de HCO_3^- e Fe^{2+} (da oxidação de ferro) à solução pode precipitar siderita:



- Depois de toda a calcita ser consumida, siderita vai dissolver:



- Se toda a siderita for consumida, $\text{Al}(\text{OH})_3$ é dissolvida...
... depois aluminossilicatos

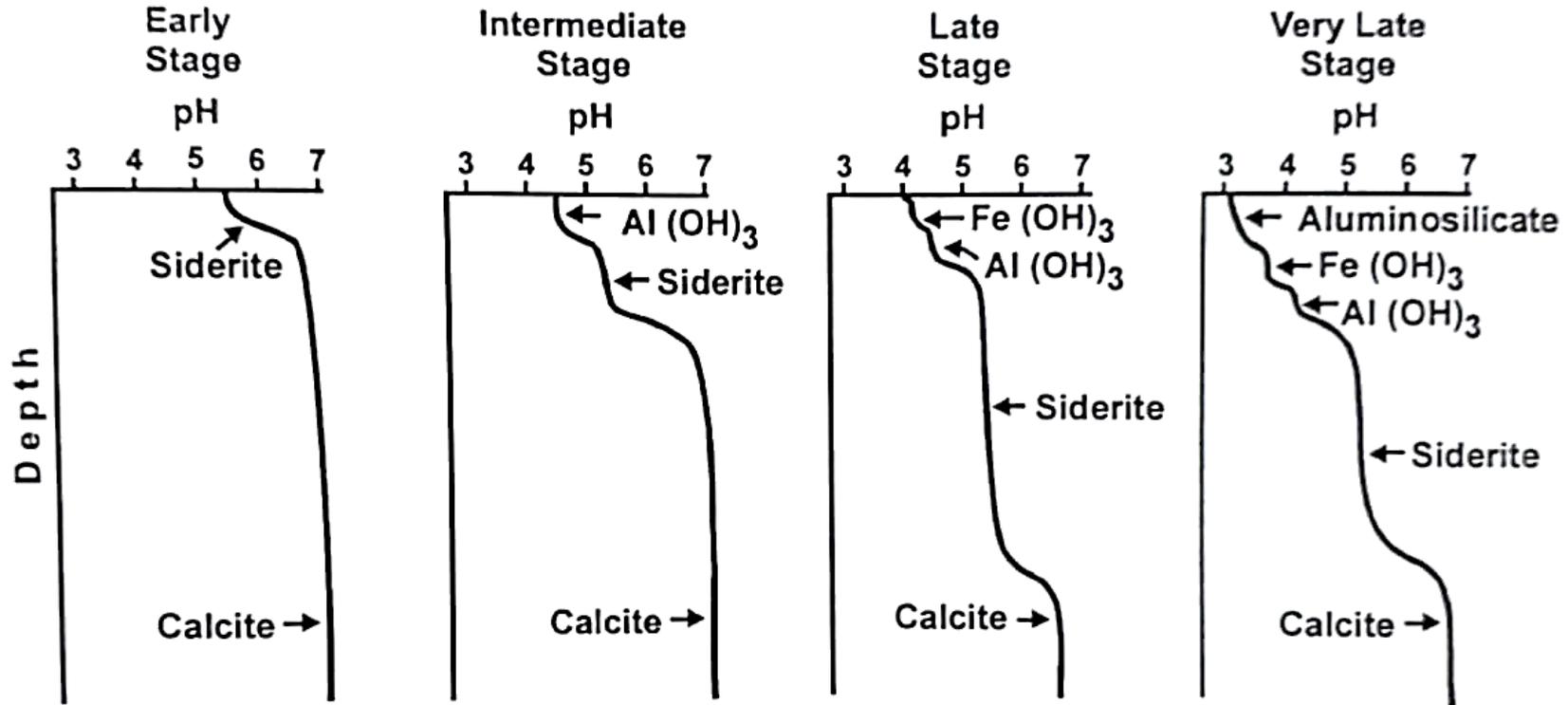


Neutralização de acidez

Phase	pH range
Calcite	6.5 – 7.5
Siderite	4.8 – 6.3
Al(OH) ₃	4.0 – 4.3
Fe(OH) ₃	2.5 – 3.5

Blowes & Ptacek (1994)

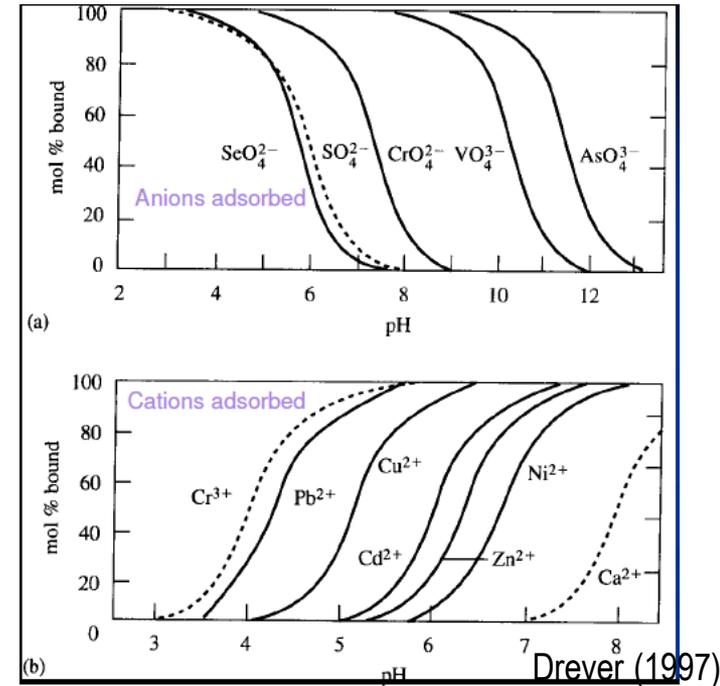
Neutralização de acidez



Blowes, Ptacek and Jurjovec (2003)

Adsorção de metais em função do pH da solução

- Como os metais em solução possuem carga positiva ou negativa, o pH influencia na adsorção destes;
- Metais que ocorrem em solução como cátions (Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, etc.) tendem a sofrer adsorção em pH básico, e serem mobilizados (ocorrem em maiores concentrações na água) em pH ácido;
- A relação inversa com metais e demais solutos que ocorrem em solução como ânions (As, V, Se, etc.)
- Por isso é comum encontrar arsênio em elevadas concentrações em drenagens neutralizadas, enquanto os outros metais estão em baixas concentrações na água



Mobilização de metais em drenagem ácida de mina

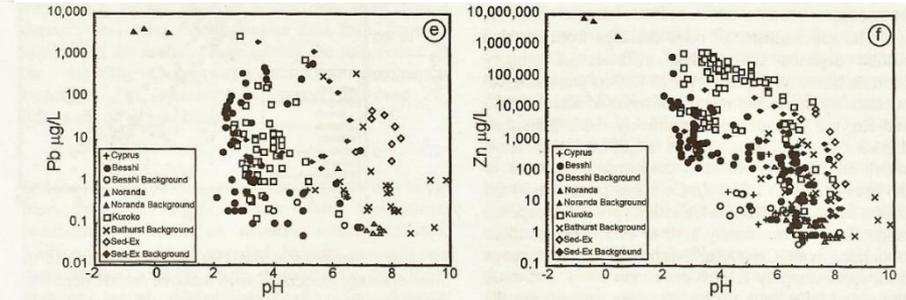
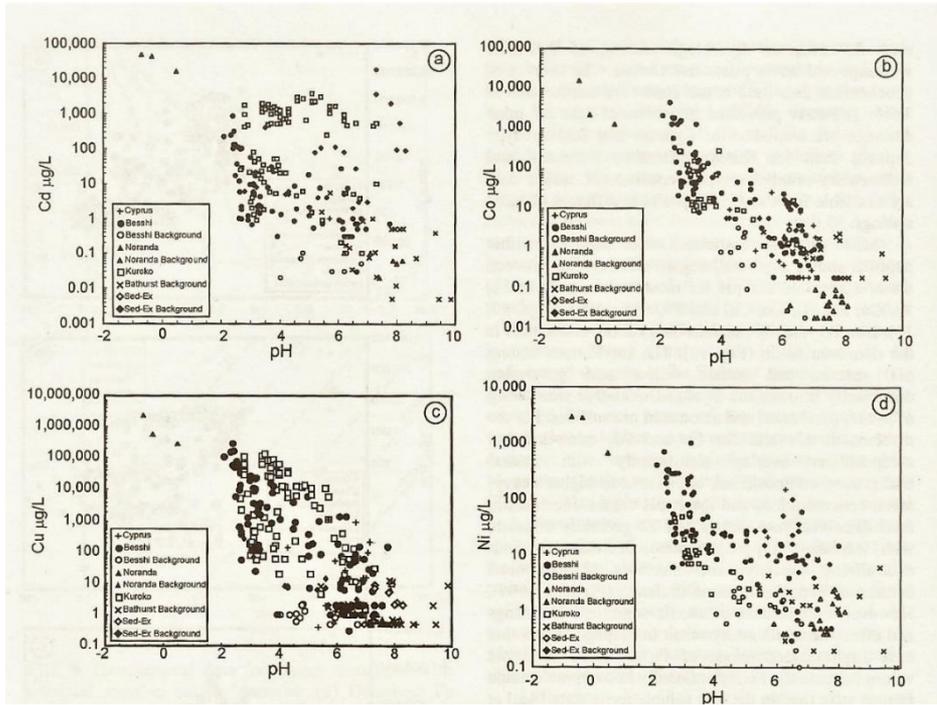
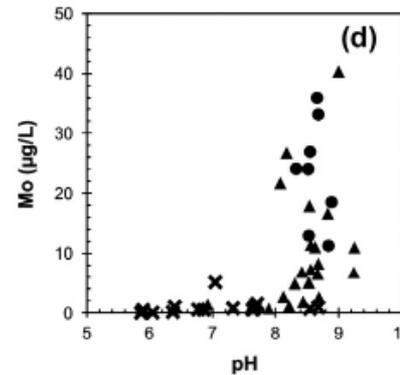
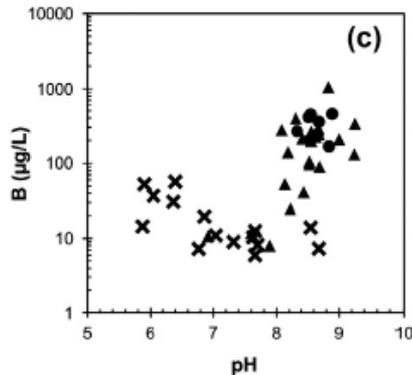
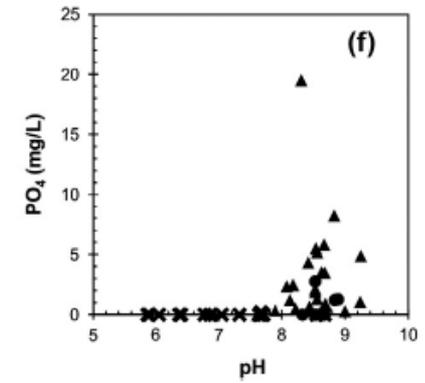
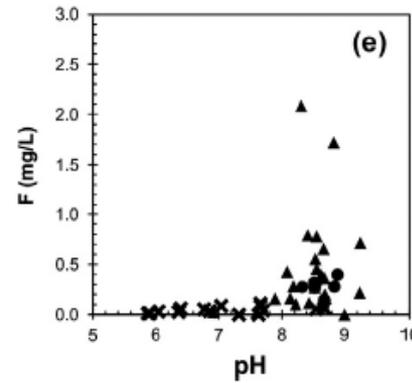
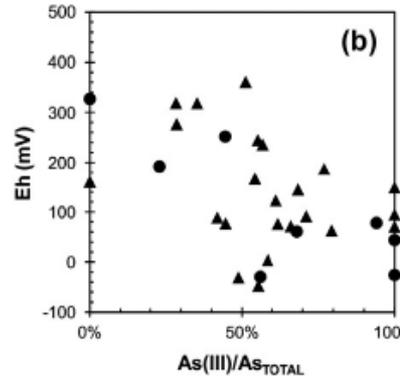
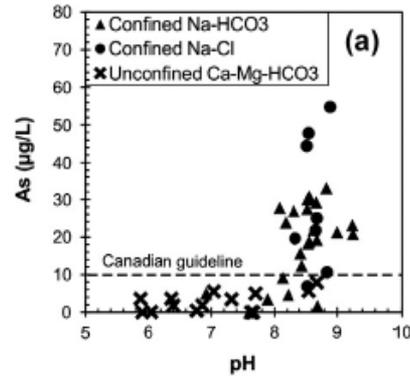


FIG. 11. Geochemical data for minor constituents in mine drainage associated with massive sulfide deposits. (a) Cd versus pH. (b) Co versus pH. (c) Cu versus pH. (d) Ni versus pH. (e) Pb versus pH. (f) Zn versus pH.

(Seal & Hammarstrom, 2003)



Mobilização de ânions em função do pH

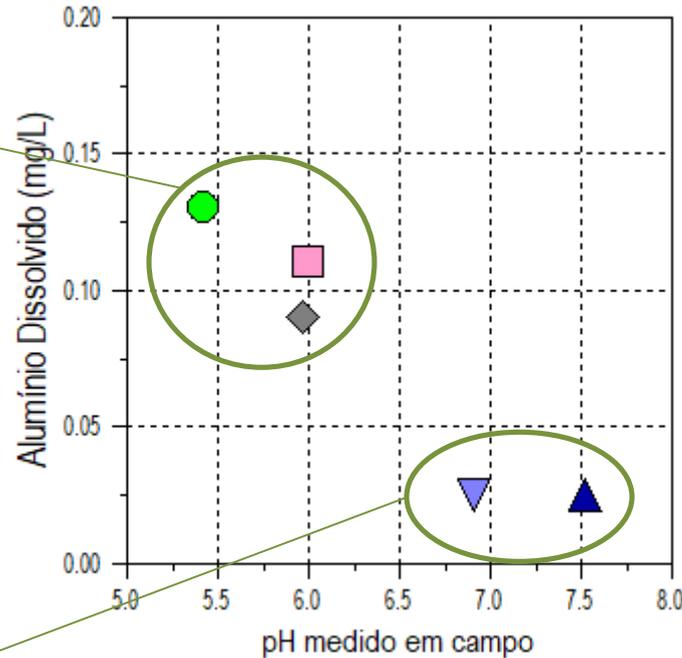


(Albuquerque & Kirste, 2012)

Exemplo: Alumínio em córregos

Afluente 1

Microbacia em quartzito



Afluente 2

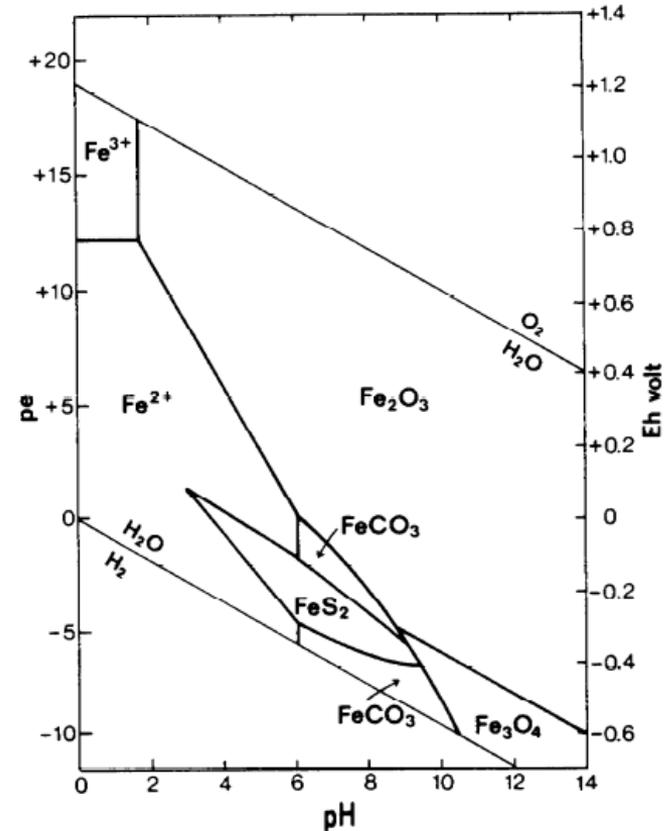
Microbacia em rocha carbonática

(Water Services, 2018)



Ferro na presença de sulfato – Eh x pH

- Condições oxidadas: Ferro como Fe^{III} , precipitado como óxido
- Condições moderadamente redutoras: Conversão para Fe^{II} , espécie móvel, concentrações elevadas na água
- Condições redutoras: Precipitação do ferro como sulfeto (FeS_2 – pirita)
- Minerais sulfetos (pirita) está em equilíbrio em ambientes redutores. Rapidamente dissolvido em contato com agente oxidante (O_2 , NO_3 , Fe_2O_3)





Reações químicas em modelos de transporte

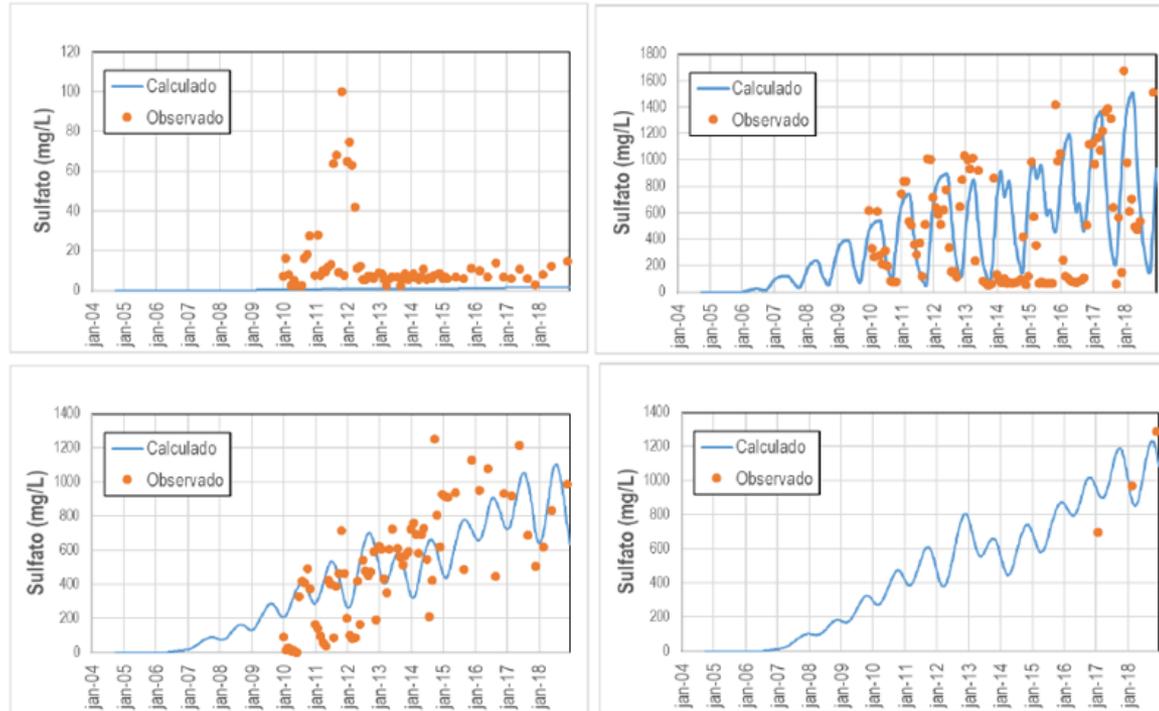
MT3D, MT3DMS, RT3D, Feflow-Transport:

- Elemento conservador;
- Adsorção em pH constante;
- Reações simples por relação molar (exemplo, uma única reação redox);
- Decaimento;

PHAST, PHT3D, piChem:

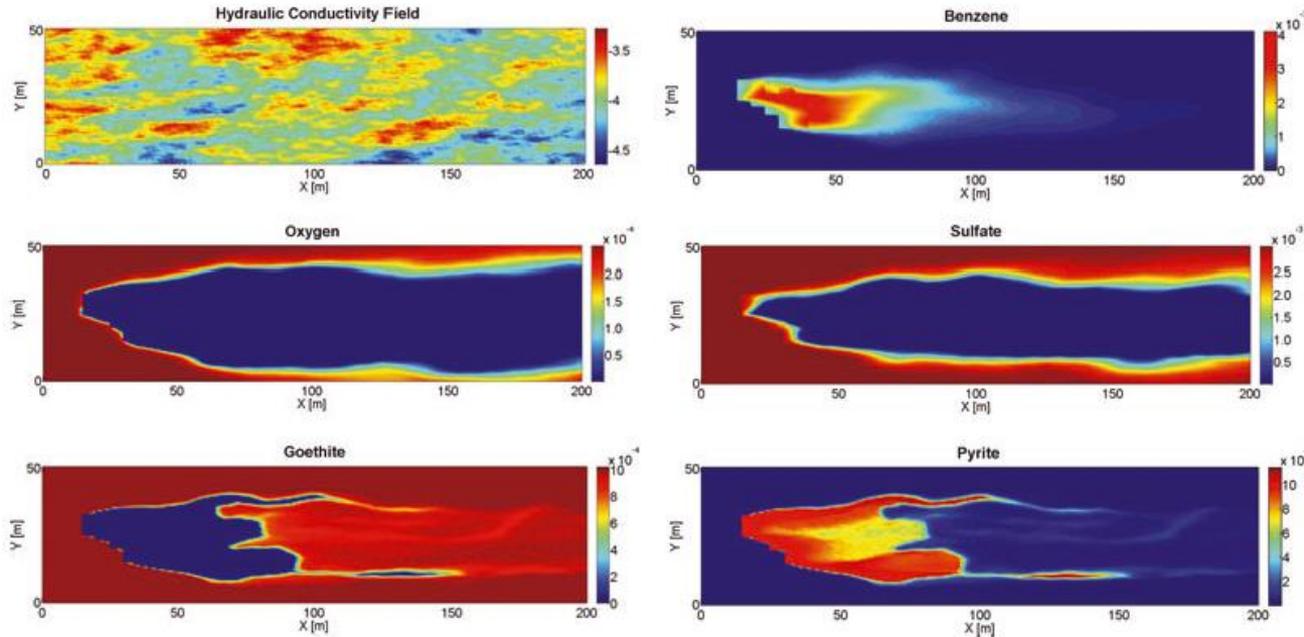
- Modelo de transporte + modelo hidrogeoquímico termodinâmico (PHREEQC);
- Simula concentrações de minerais;
- Série de reações concomitantes;
- pH/redox variável;
- Precipitação/dissolução de minerais;
- Reação com gases;
- Especiação;
- Adsorção;
- Troca iônica;
- Etc.

Exemplo - Transporte de sulfato conservador (pH neutro e constante)





Exemplo: Contaminação + Redox + Interação água/rocha



(Appelo & Rolle, 2010)



Conclusões – Principais desafios

- Capacitação em hidrogeoquímica;
- Integração de dados de mineralogia, litogeoquímica, geologia estrutural com o plano de lavra e os dados hidrogeoquímicos/qualidade de água;
- Determinação de estratégia de gerenciamento de dados e controle de qualidade dos resultados