



Departamento de
Minas
da Faculdade de Engenharia
da Universidade do Porto

Contributo para o estudo da
contaminação em manganês
da água captada nos areais
da barragem de Crestuma

Porto, 18 de Janeiro de 1991

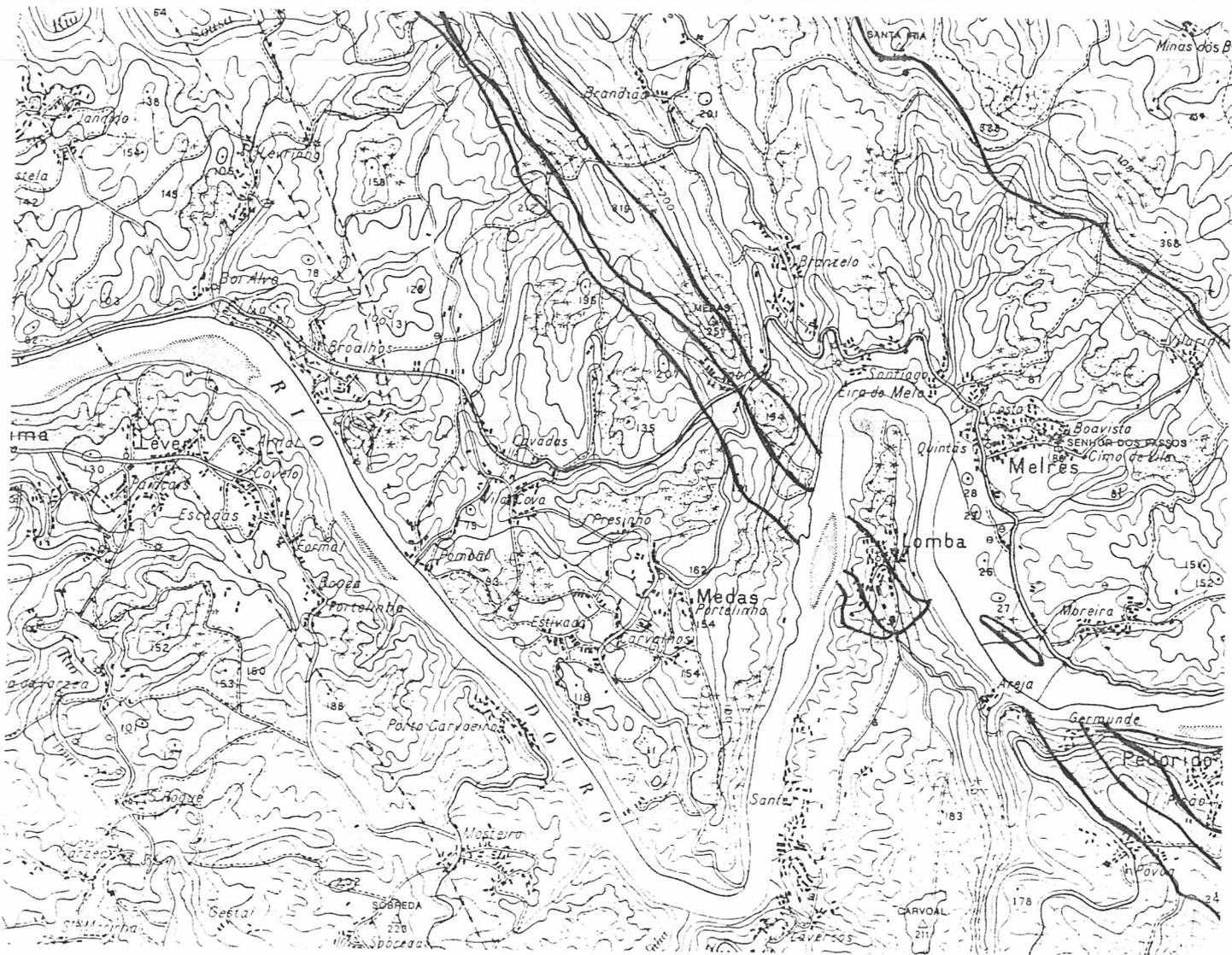


CONTRIBUTO PARA O ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO EM MANGANÊS DA ÁGUA CAPTADA NOS AREAIS DA BARRAGEM DE CRESTUMA

No início de 1990 o Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto foi contactado pelo Instituto de Hidráulica e Recursos Hídricos (IHRH) no sentido de prestar colaboração nos estudos já em curso que têm como objectivo caracterizar a(s) causa(s) da contaminação em manganês da água captada nos areais a montante da barragem de Crestuma. As entidades exploradoras das referidas captações, SMAS Porto e SMG Gaia, pretendiam fazer frente a um fenómeno ocorrido nos últimos meses de 1989 e que correspondia ao aparecimento de uma coloração na água captada. Foi-nos indicado que a referida coloração se relacionava com um aumento anormal do teor em manganês.

A tradição do ensino de disciplinas da área das Ciências da Terra, nomeadamente a Geologia e a Metalogénese, bem como as sucessivas reuniões de trabalho com membros do IHRH, serão as bases da nossa colaboração, limitando-nos por agora a apresentar alguns dados relativos à estabilidade do metal em questão bem como a definir algumas hipóteses quanto à possível dinâmica relacionada com a contaminação.

O rio Douro, no seu percurso, atravessa diversas formações geológicas, nomeadamente, e nas imediações da barragem de Crestuma, o Complexo Xisto-Grauváquico, estruturas Ordovícicas, Silúricas e Devónicas e uma unidade Carbónica, sendo todas elas formadas por rochas sedimentares metamorfozadas com idades compreendidas entre os 580 e os 280 milhões de anos (Fig. 1). Estas formações apresentam frequentemente grande quantidade de impregnações de diversos óxidos metálicos, entre eles os de manganês.



- Complexo Xisto-Grauváquico
- Estruturas Ordovícicas, Silúricas e Devónicas
- Unidade Carbónica

Fig.1 - Base geológica simplificada (1/50000) na zona da barragem¹.

¹ Serviços Geológicos de Portugal - Carta Geológica 13B.



Salientamos também a existência de um terraço do rio próximo das antigas captações de Zebreiros com elevado teor em Mn no cimento aglutinador dos clastos que o compõem. Este depósito foi mesmo estudado com vista a definir a viabilidade da sua exploração como fonte de Mn. Um outro dado fornecido pelo IHRH, baseados em várias análises químicas realizadas pelas entidades responsáveis pelas captações do areal de Lever, aquando da ocorrência dos picos de concentração de Mn na água captada em finais de 1989, destacava, no mesmo momento, um teor normal do metal na água do próprio rio. Perante este enquadramento, somos levados a supor que o manganês se encontra acumulado nos materiais que compõem o areal onde se localizam os poços dos SMAS Porto e o dos SMG Gaia.

Numa tentativa de avaliar a existência do Mn no areal, foram recolhidas algumas amostra superficiais e analisados alguns grãos de quartzo no microscópio electrónico do Centro Engenharia dos Materiais da U.P. Algum Mn, embora pouco, foi encontrado precipitado sobre alguns dos referidos grãos, o que nos leva a supor que a grande quantidade de manganês deverá estar precipitado em grãos das camadas mais profundas do areal. Seria concludente uma análise em materiais recolhidos a maior profundidade.

O manganês, a encontrar-se precipitado sobre os grãos que compõem a aluvião manter-se-á sob a forma Mn^{4+} precipitado, a menos que as condições do meio provoquem a sua dissolução e posterior mobilização na forma Mn^{2+} .

Alguns dados sobre o comportamento do manganês na natureza.

Na natureza a capacidade do ambiente induzir processos de oxidação ou redução é um factor importante, pois é ela quem



determina as reacções que aí tomam lugar. As condições de oxidação encontram-se normalmente nas águas subterrâneas, acima do nível freático. Condições redutoras existem em geral abaixo do nível freático, ou então acima deste mas em zonas ricas em matéria orgânica.

Muitos dos elementos geoquimicamente importantes apresentam-se em diferentes estados de oxidação na crosta. Entre os mais comuns encontra-se o manganês, com valência +2, +3 e +4. Ora a estabilidade de um elemento em um dado estado de oxidação depende da quantidade de energia posta em jogo na remoção ou introdução de electrões que o levou a esse estado. Uma medida quantitativa dessa energia é dada por aquilo a que chamamos potencial de oxidação-redução ou potencial redox (Eh).

Em solução com baixo potencial de oxidação e baixo pH, o manganês é estável sob a forma de ião divalente. O manganês é facilmente oxidado nas condições de superfície, formando um óxido muito insolúvel de valência superior.

A Fig.2 mostra um diagrama Eh/pH para o manganês na sua forma simplificada. Ele mostra que o MnO_2 é o composto de manganês estável a altos potenciais de oxidação, independentemente do pH; que outros óxidos podem formar-se a potenciais de oxidação mais baixos em soluções alcalinas; que o $MnCO_3$ é estável em largas faixas de Eh e pH se o teor de carbonato dissolvido for alto; e que MnS não se formará a não ser que o enxofre reduzido seja muito mais concentrado e o carbonato menos concentrado.

O comportamento sedimentar do manganês reconstruído a partir da Fig. 2 mostra que o metal é dissolvido dos seus compostos em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares sob a forma de Mn^{2+} e persiste nesta forma enquanto a solução for ligeiramente ácida e não tão oxidante. A precipitação pode ocorrer sempre que o pH aumenta, desde que o carbonato ou o silicato presente estejam



numa concentração suficientemente alta; podem também formar-se sulfuretos ou hidróxidos se o Eh for muito baixo. Se a solução se tornar mais oxidante, por uma prolongada exposição ao ar, o que oxidaria qualquer material orgânico, o manganês precipita sob a forma de um dos óxido.

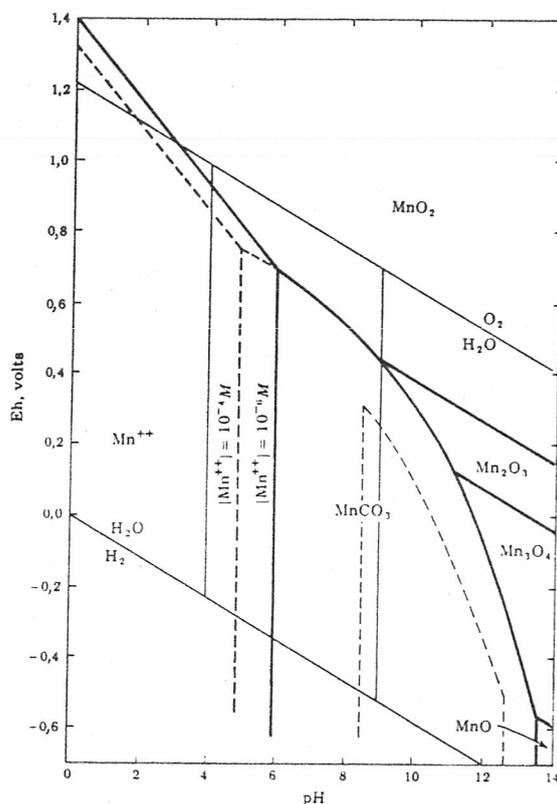


Fig.2 - Diagrama Eh/pH indicando áreas de estabilidade de minerais comuns de manganês ².

A facilidade do dióxido de manganês (Pirolusite) em precipitar quando há exposição de soluções de manganês ao ar é demonstrado

² Krauskopf - Introdução à geoquímica.



pelas películas negras, apresentando frequentemente formas detríticas complicadas, depositadas na superfície e nas fendas de todos os tipos de rochas expostas à atmosfera. Após precipitação dos óxidos de manganês se eles são de novo submetidos a ambientes redutores, de baixo Eh e pH ácido, o manganês volta a dissolver-se entrando de novo em solução na forma de Mn^{2+} .

O que pode estar a acontecer nas captações de Lever.

Um rio, em geral, apresenta um curso irregular, com meandros mais ou menos sinuosos, dependendo a sua frequência e amplitude, das rochas que compõem o vale e das velocidades e assimetrias da corrente do próprio rio.

Ora, as captações de Lever estão localizadas num meandro do rio Douro e na zona conhecida por *point bar deposits*, correspondendo esta à parte interna da curva, onde houve grande acumulação de sedimentos antes da construção da barragem.

As zonas de maior intensidade de corrente estavam localizadas na margem direita que seria a que se encontrava em fase de erosão. É pois de prever que o areal de Lever, agora submerso, será constituído por material detrítico de granulometria fina, em particular de lodos que se acumularam em períodos de baixa intensidade da capacidade de transporte do rio. Sondagens realizadas por diversas entidades nestes areais, nomeadamente sob a orientação do Prof. Coteló Neiva, mostram manchas estratificadas de lodos finos fundamentalmente constituídos por matéria orgânica. Um outro facto relacionado com os meandros dos rios é o mais suave declive do perfil transversal do leito que se verifica na margem interna das curvas. Este fraco declive dará mais estabilidade gravítica aos materiais aí depositados.



Depois de construída a barragem de Crestuma, a capacidade global de transporte do rio na zona da albufeira diminuiu. Somente material fino pode ser transportado em suspensão. Devido à proximidade da barragem a velocidade de deslocação da água é reduzida, permitindo a deposição destes materiais finos sobre a aluvião preservada.

Uma primeira questão que é legítimo colocar quanto à entrada em mobilidade do Mn e conseqüente incorporação na água captada está relacionada com a deposição deste sedimento fino no fundo da albufeira. Até que ponto, o aumento em espessura e em área da camada de lodo acumulada (caracterizada por análises químicas em amostras recentes, como sendo composta por grande quantidade de matéria orgânica) vai servir de interface entre um meio mais oxidante e um outro que adquire, por meio dessa mesma interface, um ambiente redutor que permita a passagem de Mn^{4+} (precipitado) a Mn^{2+} ?

Os fenómenos ocorridos em 1989 apontam para que esta seja uma das causas da contaminação, em virtude da existência de uma correlação nítida entre a diminuição da produtividade das captações e o aumento anormal do teor em manganês na água captada. Como medida de controlo seria de toda conveniência que o lançamento de materiais finos, susceptíveis de serem transportados e depositados na albufeira, seja reduzido ao mínimo. Ao mesmo tempo, deveriam ser tomadas medidas no sentido da existência de meios que permitam uma sucção periódica para o exterior desses materiais mais finos depositados na área de influência das captações, tendo como resultado final uma maior produtividade destas.

A implantação e entrada em funcionamento dos drenos de captação a diferentes profundidades em redor dos poços colectores, veio naturalmente proporcionar uma percolação da água



da albufeira pelo interior da aluvião. A deslocação da água através do sedimento poderá arrastar elementos finos de diâmetro inferior aos dos interstícios entre grãos, provenientes ou da superfície ou mesmo das intrecalações lodosas do interior da aluvião, em direção das proximidades dos drenos. Uma maior concentração destes lodos por longos períodos de tempo nestes locais poderá ser uma outra causa para o aparecimento de uma interface oxidação/redução, proporcionando a contaminação das águas captadas segundo o esquema descrito. Como meio de diminuir este efeito, a ser possível, uma injeção de ar comprimido através dos drenos iria provocar uma oxigenação do ambiente que circunda os poços colectores, impedindo a dissolução do Mn e/ou a sua eventual precipitação ainda em pleno sedimento não permitindo a sua entrada na captação.

Porto, 18 de Janeiro de 1991

Aurora Magalhães Futuro da Silva *

Alexandre Júlio Machado Leite *

Com a colaboração do
Prof. José Augusto Coelho da Rocha e Silva **

* Engenheiro de Minas, Assistente Dep. Minas - FEUP

** Engenheiro de Minas, Prof. Auxiliar Dep. Minas - FEUP