



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências
2014

**ANA SOFIA PORTAL DE
ALMEIDA SOARES**

**RECUPERAÇÃO AMBIENTAL DA ÁREA MINEIRA DE
TERRAMONTE: MONITORIZAÇÃO DE CONTROLO**



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências
2014

**ANA SOFIA PORTAL DE
ALMEIDA SOARES**

**RECUPERAÇÃO AMBIENTAL DA ÁREA MINEIRA DE
TERRAMONTE: MONITORIZAÇÃO DE CONTROLO**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e da Doutora Carla Maria Lopes Candeias, Investigadora da Unidade de Investigação Geobiociências, Geoengenharias e Geotecnologias (GEOBIOTEC).

o júri

presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina
professor auxiliar da Universidade Aveiro

Prof. Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
professor catedrático Universidade de Aveiro (orientador)

Doutora Paula Helena Maia Costa M. Freire Ávila
investigadora auxiliar do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (arguente)

agradecimentos

Finalmente, eis que chega o tão aguardado momento...a entrega da tese.

Este trabalho, que é o culminar de 6 anos de muito estudo e dedicação, não seria possível sem o apoio de diversas pessoas.

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores, Prof. Doutor Eduardo Silva e Dra. Carla Candeias, por todo o apoio prestado, pela partilha de conhecimentos e pela disponibilidade e simpatia que sempre demonstraram para comigo.

Aos meus pais, quero agradecer do fundo do meu coração, por me terem possibilitado continuar com o meu percurso académico e por me apoiarem sempre em tudo.

Ao Nato por me mandar sempre trabalhar (escrever a tese) por me aturar e por me ajudar, o meu muito obrigada amor.

Os meus agradecimentos ao colega e amigo Jhonny Abreu por se ter disponibilizado para me ajudar na recolha das amostras.

Quero também agradecer a todos os professores, em especial aos professores do departamento de Geociências pela partilha de conhecimentos ao longo destes anos.

A todos os funcionários do departamento de Geociências que direta ou indiretamente contribuíram para o culminar deste trabalho, o meu muito obrigada.

Também não podia deixar de agradecer aos amigos de São João pela típica pergunta: então essa tese como vai? que de uma certa forma me chamou à razão que tinha que acabar de escrever a tese.

Aos amigos e colegas de Aveiro, em especial à Carla Matinhas e Sílvia Henriques, que me acompanharam ao longo destes anos e me apoiaram e ouviram nesta fase final, muito obrigada.

palavras-chave

Geoquímica ambiental, recuperação ambiental, monitorização, avaliação de risco, mina de Terramonte

resumo

A mina de Terramonte explorada até 1973 foi deixada ao abandono até 2005, altura em que foram realizadas obras de reabilitação. Durante os mais de 30 anos em que a mina ficou ao abandono, os materiais finos resultantes da exploração mineira de Pb-Zn-Ag foram sendo dispersos pelo vento e pela água, contaminando os locais onde se depositavam. A acrescentar a isto ocorreu o colapso do muro que sustentava a escombreira, fazendo com que os materiais deslizassem ao longo da ribeira da Castanheira, depositando-se nas suas margens.

Após a reabilitação, foram realizados alguns estudos para inferir se as obras efetuadas tinham sido suficientes para travar a problemática ambiental de Terramonte.

Os dados obtidos neste estudo indicam que os meios amostrais analisados (águas superficiais e os sedimentos de corrente) apresentam concentrações elevadas em metais.

Comparativamente a estudos anteriores realizados neste local verifica-se houve uma melhoria nos valores observados mas que ainda são excessivamente elevados. Este estudo permitiu concluir que as obras de reabilitação não foram suficientes para corrigir os problemas ambientais causados pela exploração mineira em Terramonte uma vez que se observa a presença de volumes significativos de materiais finos contaminados ao longo da ribeira.

keywords

Environmental geochemistry (sediments and superficial waters), rehabilitation, monitoring, risk assessment, Terramonte mine

abstract

The Terramonte mine operated until 1973 was left abandoned until 2005, when rehabilitation works were carried out. During more than 30 years, fines resulting from mining Pb-Zn-Ag were being dispersed by wind and water, contaminating the places where they laid. Added to this was the collapse of the wall that supported the heap, causing the material to slide along the riverside of Castanheira, depositing on its banks.

A few studies have been conducted, after rehabilitation, to infer if the works carried out were enough to stop the environmental problems of Terramonte.

The data obtained in this study indicate that surface water and stream sediments still contaminated. It was verified that the samples have high concentrations of metals, some of which toxic.

The comparison between the results of previous studies and the results of this study allowed to conclude that a significant decrease of concentrations occurred in the Ribeira da Castanheira. However the rehabilitation works were not satisfactory to solve all the environmental problems caused by mining activities in Terramonte because it is possible to observe significant amount of contaminated fine materials along the stream.

Índice

Índice de figuras	iii
Índice de Tabelas	vii
Lista de abreviaturas	ix
Lista de minerais	xi
Lista de elementos	xiii
1 Introdução	1
1.1 Toxicidade de elementos	2
1.2 A mina de Terramonte e objetivo do trabalho	3
2 Enquadramento da área em estudo	5
2.1 Enquadramento geográfico	5
2.1.1 Localização	5
2.1.2 Geomorfologia	5
2.1.3 Rede hidrográfica	6
2.1.4 Clima	7
2.2 Enquadramento geológico e geotectónico	8
2.3 Mineralização	10
2.4 Atividade mineira em Terramonte	16
2.4.1 Abordagem histórica	16
2.4.2 Exploração mineira	17
2.5 Impacte ambiental	24
2.5.1 O abandono da área mineira	24
2.5.2 Reabilitação da área mineira de Terramonte	27
3 Metodologias – amostragem e técnicas de análise	31
3.1 Amostragem	31
3.2 Preparação das amostras	33
3.2.1 Sedimentos de Corrente	33
3.2.2 Águas de superfície	36
3.3 Métodos e técnicas de análise	37
3.3.1 Sedimentos de Corrente	37
3.3.1.1 Determinação do pH do sedimento	37
3.3.1.2 Determinação do teor de matéria orgânica	38
3.3.1.3 Análise química por ICP-MS	39
3.3.1.4 Análise por FRX	40
3.3.1.5 Análise por DRX	40
3.3.1.6 Análise por Microsonda Eletrónica	40

3.3.2	Águas de superfície	41
3.4	Análise de dados	41
3.4.1	Análise de classificação hierárquica (cluster analysis)	41
3.4.2	Índice de Geoacumulação	42
3.4.3	Índice de poluição (IP)	43
3.4.4	Qualidade do sedimento	43
4	Resultados e discussão	45
4.1	Dispersão dos elementos nos sedimentos de corrente	45
4.1.1	Concentrações na ribeira da Castanheira	45
4.1.2	Classificação Hierárquica Ascendente	47
4.1.3	Dispersão dos elementos na ribeira da Castanheira	48
4.1.4	Avaliação do grau de contaminação dos sedimentos de corrente	56
	Índice de Geoacumulação	56
	Índice PLI (Pollution Load Index)	58
	Definição do grau de toxicidade dos sedimentos	59
4.2	Caracterização geoquímica das amostras do Perfil	60
4.2.1	Estudo mineralógico das amostras de sedimentos e dos perfis	62
4.3	Dispersão dos elementos nas águas de superfície	67
4.3.1	Classificação Hierárquica Ascendente	67
4.3.2	Dispersão dos elementos nas águas superficiais da ribeira da Castanheira	69
4.3.3	Definição da fácies hidrogeoquímica das águas superficiais	76
5	Considerações finais e trabalhos futuros	80
6	Bibliografia	82
7	Anexos	86

Índice de figuras

- Figura 2.1** – (a) Mapa de Portugal com a localização da mina de Terramonte e as zonas geotectónicas (adaptado de Julivert et al., 1974); (b) Pormenor da localização da área de estudo com a ribeira da Castanheira assinalada a azul (adaptado das Cartas Topográficas 134 e 135, Serviço Cartográfico do Exército, escala 1:25 000). 5
- Figura 2.2** – Imagem 3D da área de estudo. A azul encontra-se assinalada a ribeira da Castanheira (adaptado de <https://earth.google.com/>, consultado em 20 de outubro de 2014). 6
- Figura 2.3** – Valores de precipitação anual na estação meteorológica de Sobrado de Paiva, Castelo de Paiva (adaptado de SNIRH, 2014). 7
- Figura 2.4** – Direções preferenciais dos ventos na mina de Terramonte (fonte: INETI, 2004) 8
- Figura 2.5** – Esquema geológico da zona do filão de Terramonte (adaptado de Koehler y Marsella, 1966). 9
- Figura 2.6** – Perfil estrutural ao nível do filão de Terramonte (adaptado de Couto, 1993). 10
- Figura 2.7** – Sucessão paragenética e evolução geoquímica das mineralizações de Terramonte (Pb-Zn-Ag) (adaptado de Couto, 1993) 11
- Figura 2.8** – Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras da mina de Terramonte montadas em superfície polida: (a) Arsenopirite englobada pela galena e blenda; (b, c) aspeto mostrando a presença de arsenopirite enriquecida em Sb; (d) Arsenopirite como inclusões na blenda. 12
- Figura 2.9** – Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras da mina de Terramonte montadas em superfície polida: (a) Pirite: a fase escura representa a pirite e as fases mais claras (no interior dos círculos) correspondem a pirite rica em Sb; (b) Pirite pontuada com galena e blenda num filão de Qz. 13
- Figura 2.10** – Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras da mina da Terramonte montadas em superfície polida mostrando a presença de sulfuretos inclusos na dolomite tais como pirite e blenda (no interior dos círculos); (b) sulfuretos (blenda e galena) inclusos numa matriz de quartzo. 13
- Figura 2.11** – Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras da mina de Terramonte montadas em superfície polida mostrando a ocorrência de galena em pirite e de sulfossal não identificado (interior do círculo azul); (b) sulfuretos e sulfossais (no interior do círculo encontra-se freieslebenite); (c) Galena com blenda e pirargite; (d) Ocorrência de freibergite com maior ou menor enriquecimento em Ag, Cu e Fe na galena (2.11) 14
- Figura 2.12** – Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras da mina de Terramonte montadas em superfície polida: (b) Imagem obtida com maior contraste que permite diferenciar a galena (branco) da freibergite (branco acinzentado). 15
- Figura 2.13** – Mina de Terramonte. Postal produzido pela empresa MITEL – Minas de Terramonte, datado de 12 de fevereiro de 1966. 16
- Figura 2.14** – Skip com a parte superior adaptada para a circulação do pessoal (fonte: Koehler y Marsella, 1966). 17
- Figura 2.15** – Representação esquemática do método de desmonte: (a) Método de desmonte Shrinkage Stopping; (b) Esvaziamento das galerias após o desmonte do minério (fonte: Koehler e Marsella, 1966). 18
- Figura 2.16** – Localização das instalações de superfície: 1 - Tanque; 2 - Armazém de reagentes; 3 - Espessadores; 4 - Flutuação; 5 - Tolva de 400t; 6 - Oficinas; 7 - Escritórios; 8 - Laboratório; 9 - Poço

Mestre; 10 - Trituração; 11 - Casa dos compressores; 12 - Postos de transformação; 13 - Paiol; 14 - Barragem de estéreis. A azul encontra-se assinalada a ribeira da Castanheira. (adaptado de Koehler e Marsella, 1966).	19
Figura 2.17 – Sistema de filtração dos concentrados (fonte: Koehler y Marsella, 1966).	21
Figura 2.18 – Diagrama de tratamento: 1 - Tolva; 2 - Grade; 3 - Britador Blake; 4 - Transportador; 5 - Crivo; 6 - Britador Symons; 7 - Moinho de bolas; 8 - Ciclone; 9 - Bomba; 10 - Células desengrossadoras de chumbo; 11 - Células de relavagem do chumbo; 12 - Condicionador de reagentes; 13 - Células desengrossadoras de zinco; 14 - Células de relavagem do zinco; 15 - Espessador; 16 - Bomba de diafragma; 17 - Filtro; 18 - Ventilador de flutuação; 19 - Bomba de vácuo (fonte: Koehler y Marsella, 1966).	21
Figura 2.19 – Escombreyras da mina de Terramonte. Escombreyra E2 e E3 do tipo a “montante” e escombreyra E1 do tipo a “jusante”.	22
Figura 2.20 – Barragem de estéreis do tipo a “montante” (fonte: Koehler e Marsella, 1966).	22
Figura 2.21 – Degraus da barragem construída a “montante” (fonte: Bendayan, 1969).	23
Figura 2.22 – Barragem de estéreis do tipo a “jusante” (fonte: Nascimento, 1975).	23
Figura 2.23 – Diferenças entre a barragem do tipo a “montante” (A) e a barragem do tipo a “jusante” (B). 1 - Chaminé de esgoto em serviço; 2 - Água limpa decantada; 3 - Lamas sedimentadas; 4 - Areias grossas – Muro de suporte; 5 - Talude artificial (início da barragem); 6 - Condução de manilhas para esgoto; 7 - Chaminés fora de serviço; 8 - Pedra seca funcionando como dreno artificial; 9 - Talude artificial (final da barragem); 10 - Cavalete de suporte do ciclone.	23
Figura 2.24 – Vista do talude da frente da escombreyra com sulcos e deslizamento de materiais (fonte: Nascimento, 1975a).	25
Figura 2.25 – Área de deposição dos finos, onde é visível água acumulada, por falta de escoamento dos cachimbos (fonte: Nascimento, 1975a).	25
Figura 2.26 – Abatimento ocorrido sensivelmente a meio da escombreyra (fonte: Nascimento, 1975b).	26
Figura 2.27 – Abatimento da escombreyra (fonte: Nascimento, 1975c).	26
Figura 2.28 – Resíduos da escombreyra (a vermelho) ao longo da ribeira da Castanheira e da margem esquerda do rio Douro (adaptado de www.googleearth.com , 2014).	27
Figura 2.29 – Aspeto da área mineira de Terramonte antes da realização das obras de intervenção (a) Arraste de materiais finos da escombreyra ao longo da linha de água; (b) Ruínas das antigas instalações da lavaria. Fotos de 2005 (fonte: http://www.edm.pt/html/proj_terrmonete.htm)	28
Figura 2.30 – Aspetos finais da recuperação ambiental na antiga área mineira de Terramonte. Foto posterior a 2008 (fonte: http://www.edm.pt/html/proj_terrmonete.htm).	28
Figura 2.31 – (a) Vista do sistema de drenagem; (b) Execução das valetas perimetrais. Fotos de 2008 (fonte http://www.edm.pt/html/proj_terrmonete.htm).	29
Figura 3.1 – Mapa com os locais de amostragem (adaptado de www.googleearth.com , 2014).	31
Figura 3.2 – Amostragem do perfil localizado na margem esquerda do rio Douro.	32
Figura 3.3 – Recolha de uma amostra de sedimentos de corrente.	32
Figura 3.4 – Recolha de uma amostra de água de superfície.	33
Figura 3.5 – Amostras dos sedimentos a secarem na estufa.	34
Figura 3.6 – Estufas utilizadas para a secagem das amostras de sedimentos.	34

Figura 3.7 – Peneiramento das amostras de sedimentos de corrente: (a) utilizando um peneiro com uma malha de 2 mm; (b) Hotte utilizada durante a peneiração dos sedimentos.	34
Figura 3.8 – Limpeza e secagem dos peneiros de malha 2 mm utilizados na peneiração.	35
Figura 3.9 – Porta-amostras e saco contendo a fração inferior a 2 mm.	35
Figura 3.10 – Moinho de ágata e colocação da fração inferior a 2 mm no moinho de ágata.	35
Figura 3.11 – Esquema dos procedimentos utilizados no tratamento das amostras de sedimentos.	36
Figura 3.12 – (a) Medição da condutividade das amostras de água com o microprocessador HANNA modelo HI9835; (b) Medição da temperatura e pH com o medidor de pH WIW modelo 320.	36
Figura 3.13 – Pesagem da amostra, medição do CaCl_2 , e adição do CaCl_2 à amostra para posterior medição do pH.	37
Figura 3.14 – Agitação da amostra com o CaCl_2 e medição do pH.	38
Figura 3.15 – Secagem das amostras de sedimentos na estufa a 105 °C durante 24 horas.	38
Figura 3.16 – (a) Exsicador para arrefecimento das amostras; (b) Balança de massa utilizada para pesar as amostras.	39
Figura 3.17 – Mufla utilizada na calcinação da matéria orgânica a 430 °C durante 20 horas.	39
Figura 4.1 – Dendograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente (Modo R - variáveis) ao conjunto de dados (Cluster 1 assinalado a azul, cluster 2 a rosa e cluster 3 a verde).	47
Figura 4.2 – Dendograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente (Modo Q - indivíduos) ao conjunto de dados (Cluster 1 assinalado a azul, cluster 2 a rosa).	48
Figura 4.3 – Perfil longitudinal da ribeira da Castanheira no troço em estudo mostrando a localização das amostras e o valor do declive médio.	48
Figura 4.4 – Variação do pH e dos teores de Ag, As, Au, Bi e Fe nos sedimentos de corrente ao longo da ribeira da Castanheira.	50
Figura 4.5 – Variação dos teores de Hg e S nos sedimentos de corrente ao longo da ribeira da Castanheira.	51
Figura 4.6 – Variação dos teores de Sb e Tl nos sedimentos de corrente ao longo da ribeira da Castanheira.	52
Figura 4.7 – Variação dos teores de Ba e Ca nos sedimentos de corrente ao longo da ribeira da Castanheira.	53
Figura 4.8 – Variação dos teores de Cd, Cu, La, Mo, Pb e Zn nos sedimentos de corrente ao longo da ribeira da Castanheira.	54
Figura 4.9 – Aspeto da acumulação de materiais finos ao longo da ribeira da Castanheira.	55
Figura 4.10 – Variação das concentrações de Ag, Au, Ba, Bi, Fe, Hg, La e Pb ao longo do perfil.	61
Figura 4.11 – Variação das concentrações de As, Mo e Sb ao longo do perfil.	61
Figura 4.12 – Variação das concentrações de Ca, Cd, Cu, Na, S, Sr, Tl e Zn ao longo do perfil.	62
Figura 4.13 – Difractogramas de Raios-X obtidos para as amostras de sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira e as amostras do perfil (as amostras foram agrupadas por semelhança de associações de minerais).	63
Figura 4.14 – Imagem de microscopia eletrónica de varrimento relativa à amostra S4 e respectivo espectro de energia dispersiva.	64

- Figura 4.15** – Imagem de microscopia eletrónica de varrimento relativa à amostra S12 e respetivo espectro de energia dispersiva. 65
- Figura 4.16** – Imagem de microscopia eletrónica de varrimento relativa à amostra P1.3 e respetivo espectro de energia dispersiva 66
- Figura 4.17** – Imagem de microscopia eletrónica de varrimento relativa à amostra P1.5 e respetivo espectro de energia dispersiva. 66
- Figura 4.18 – Dendograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente (Modo R - variáveis) ao conjunto de dados (Cluster 1 assinalado a azul, cluster 2 a rosa e cluster 3 a verde). 68
- Figura 4.19** – Dendograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente (Modo Q - indivíduos) ao conjunto de dados (Cluster 1 assinalado a azul, cluster 2 a rosa). 68
- Figura 4.20** – Variação dos valores de pH e de condutividade e dos teores de As e Fe nas amostras de água de superfície ao longo da ribeira da Castanheira (encontra-se assinalada na figura a entrada do efluente e a zona que foi intervencionada). 69
- Figura 4.21** – Pormenor da entrada do afluente localizado nas proximidades da amostra S4 mostrando a ocorrência de Drenagem Ácida de Mina e a precipitação de óxidos/hidróxidos de Fe. 70
- Figura 4.22** – Variação dos teores de Na, S, Sb e Tl nas amostras de água de superfície ao longo da ribeira da Castanheira (encontra-se assinalada na figura a entrada do efluente e a zona que foi intervencionada). 71
- Figura 4.23** – Variação dos teores de Ba, Ca, Cd e Cu nas amostras de água de superfície ao longo da ribeira da Castanheira (encontra-se assinalada na figura a entrada do efluente e a zona que foi intervencionada). 73
- Figura 4.24** – Variação dos teores de La, Mo, Pb, Sr e Zn nas amostras de água de superfície ao longo da ribeira da Castanheira (encontra-se assinalada na figura a entrada do efluente e a zona que foi intervencionada). 74
- Figura 4.25** – Projeção das amostras de água da ribeira da Castanheira no diagrama de Piper. 76
- Figura 4.26** – Representação dos dados químicos das amostras de água da ribeira da Castanheira no diagrama de Stiff. 77
- Figura 4.27** – a) Representação dos dados químicos das amostras das águas de superfície da ribeira da Castanheira no diagrama de Ficklin; Representação dos valores de pH em função (b) condutividade, (c) As, (d) Al, (e) Fe, (f) Mn. 78

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Velocidade média dos ventos na zona da mina de Terramonte em função da altitude (adaptado de Costa, 2004; Costa & Estanqueiro, 2006a, b).	8
Tabela 2.2 – Caracterização das associações litológicas presentes no CXG (adaptado de Couto, 1993)	9
Tabela 2.3 – Paragénese da mineralização de Terramonte (Pb-Zn-Ag) (adaptado de Gaspar, 1967).	11
Tabela 2.4 – Reagentes utilizados na flutuação do minério (adaptado de Bendayan, 1969).	20
Tabela 2.5 – Reagentes utilizados na sulfuração prévia do minério (adaptado de Bendayan, 1969).	20
Tabela 3.1 – Referências dos diferentes tipos de amostras colhidas.	32
Tabela 3.2 – Classes do Índice de Geoacumulação no que diz respeito à qualidade do sedimento (adaptado de Müller, 1979).	42
Tabela 3.3 – Valor guia para os elementos Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Zn (TEC, MEC e PEC) e níveis associados para a avaliação da qualidade do sedimento (adaptado de Consensus - Based Sediment Quality Guidelines; Recommendations for Use & Application, developed by the (CSST, 2003).	43
Tabela 4.1 – Variação das concentrações dos elementos analisados nas amostras de sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira.	45
Tabela 4.2 – Valores de Índice de Geoacumulação de Müller calculados tendo em consideração os valores de concentração de Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Zn obtidos nos sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira.	57
Tabela 4.3 – Valores de PLI (Pollution Load Index) calculados tendo em consideração os valores de concentração de Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Zn obtidos nos sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira.	58
Tabela 4.4 – Valores de PEC-Q calculados tendo em consideração os valores de concentração de Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Zn obtidos nos sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira e os valores propostos para avaliação da qualidade dos sedimentos (CSST, 2003).	59
Tabela 4.5 – Variação das concentrações dos elementos analisados nas amostras de sedimentos do perfil realizado na margem esquerda do rio Douro.	60
Tabela 4.6 – Variação das concentrações dos elementos, pH e condutividade analisados nas amostras de águas de superfície.	67

Lista de abreviaturas

- AIT** – Incidência Média de Toxicidade
- CSST** – Contaminated Sediment Standing Team
- CXG** – Complexo Xisto-Grauváquico
- DAM** – Drenagem Ácida de Mina
- EDM** – Empresa de Desenvolvimento Mineiro
- ICP-MS** – Inductively coupled plasma mass spectrometry
- IGM** – Instituto Geológico e Mineiro
- IP** – Índice de poluição
- MEC** – Midpoint effect concentration
- PEC** – Probable effects concentration
- SNIRH** – sistema nacional de informação de recursos hídricos
- TEC** – Threshold effect concentration
- ZCI** – Zona Centro Ibérica

Lista de minerais

Anquerites $[\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2]$
Arsenopirite $[\text{FeAsS}]$
Blenda $[\text{ZnS}]$
Boulangerite $[\text{Pb}_5\text{Sb}_{14}\text{S}_{11}]$
Bournonite $[\text{PbCuSbS}_3]$
Calcopirite $[\text{CuFeS}_2]$
Cloreto de sódio $[\text{NaCl}]$
Diaforite $[\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_8]$
Dióxido de carbono $[\text{CO}_2]$
Dolomites $[(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2]$
Freieslebenite $[(\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Fe})_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}]$
Galena $[\text{PbS}]$
Jamesonite $[\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}]$
Marcassite $[\text{FeS}_2]$
Pirargirite $[\text{Ag}_3\text{SbS}_3]$
Pirite $[\text{FeS}_2]$
Pirrotite $[\text{Fe}_{1-x}\text{S}]$
Quartzo $[\text{SiO}_2]$
Rútilo $[\text{TiO}_2]$
Semseiite $[\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}]$

Lista de elementos

Antimónio [Sb]

Arsénio [As]

Bismuto [Bi]

Cádmio [Cd]

Chumbo [Pb]

Cobalto [Co]

Cobre [Cu]

Estanho [Sn]

Ferro [Fe]

Manganês [Mn]

Mercúrio [Hg]

Níquel [Ni]

Ouro [Au]

Prata [Ag]

Zinco [Zn]

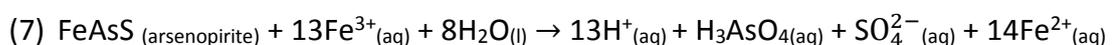
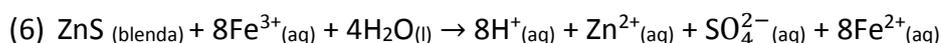
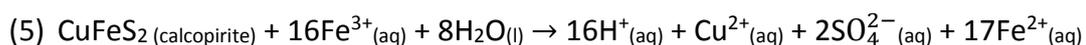
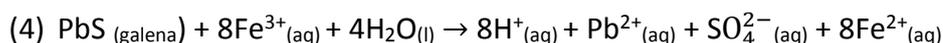
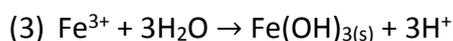
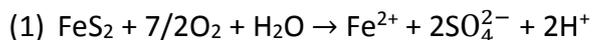
1 Introdução

Atualmente, verifica-se uma crescente preocupação com o ambiente e com os fatores que o afetam. A exploração mineira, apesar de importante para a economia mundial, acarreta diversos problemas ambientais, como a contaminação das águas superficiais, dos sedimentos e dos solos.

As minas exploradas pelo Homem para obtenção de recursos são muitas vezes abandonadas após a sua exploração. O abandono e consequente degradação das áreas mineiras são fatores que contribuíram para a intensificação dos problemas ambientais associados à exploração. A principal fonte de contaminação das minas abandonadas é a acumulação de estéreis e rejeitados e, a circulação de efluentes líquidos portadores de metais pesados e reagentes (Oliveira et al., 2002). Os estéreis, resultantes da exploração, são facilmente oxidados provocando a libertação de elementos potencialmente tóxicos que geram ambientes ácidos. A drenagem associada a estes ambientes, associada a pHs baixos e a altas concentrações de elementos potencialmente tóxicos (Abreu et al., 2010), é um dos problemas ambientais associados à exploração mineira e ao seu abandono.

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) gera-se quando os materiais transportados, ricos em sulfuretos são expostos ao oxigénio e ao ar (Akcil & Koldas, 2006). A contaminação associada à DAM depende do tipo e da quantidade de sulfuretos oxidados, bem como do tipo de ganga presente na rocha. Os principais fatores para a ocorrência da DAM são (Akcil e Koldas, 2006): (a) presença de sulfuretos; (b) água ou ambiente húmido; (c) presença de oxigénio.

A pirite é o mineral mais abundante em depósitos de sulfuretos polimetálicos, sendo responsável, em grande parte, pela formação de drenagem ácida (Abreu et al., 2010). A oxidação dos sulfuretos e a sua subsequente acidez dá-se através de diversas reações (Abreu et al., 2010):



As escombreyras que apresentam uma elevada permeabilidade permitem mais facilmente a entrada de oxigénio o que contribui para elevadas taxas de reação (Abreu et al., 2010).

Contudo, nos últimos anos, a crescente preocupação com o ambiente levou a que fossem implementadas medidas de reabilitação ambiental de áreas mineiras degradadas em Portugal.

1.1 Toxicidade de elementos

A toxicidade dos metais afeta ecossistemas naturais e cadeias alimentares, atingindo organismos humanos, animais e plantas (Khalil et al., 2008).

Os metais são imprescindíveis para diversas indústrias e para produtos utilizados no nosso quotidiano. Com o aumento das atividades antropogénicas, como a atividade mineira, os metais que normalmente existem na natureza têm aumentado consideravelmente. Embora alguns metais sejam essenciais para o ser humano outros, em determinadas quantidades tornam-se tóxicos.

A toxicidade dos elementos metálicos nos ecossistemas depende de vários fatores, como a forma (orgânico/inorgânico, solúvel/particulado), dose e tempo de exposição ao metal; da presença de outros metais ou elementos, nomeadamente matéria orgânica; de fatores ambientais; das condições dos organismos (idade, tamanho, estágio de vida, etc.) e respostas comportamentais; das vias de entrada dos contaminantes; e do tipo de processos metabólicos a que estão sujeitos (Hodgson et al., 2004). Contudo, os fatores que mais influenciam a toxicidade dos elementos nos organismos vivos são a concentração e o tempo de exposição ao elemento. A Tabela 1.1 apresenta uma listagem dos elementos tóxicos e as doenças associadas.

Tabela 1.1 – Doenças provocadas pela exposição a elementos tóxicos (adaptado de www.atsdr.cdc.gov).

Elemento	Doenças
Antimónio	Cardiovasculares e Respiratórias
Arsénio	Dermatológicas, Gastrointestinais, Hepáticas, Neurológicas (sistema nervoso), Respiratórias, Cancerígenas
Cádmio	Cardiovasculares, Desenvolvimento do feto (órgãos), Gastrointestinais, Neurológicas, Renais, Respiratórias, Reprodutivas, Cancerígenas
Cobalto	Cardiovasculares, Desenvolvimento do feto (órgãos), Hematológicas, Respiratórias, Cancerígeno (possivelmente)
Cobre	Gastrointestinais, Hematológicas e Hepáticas
Estanho	Gastrointestinais, Hematológicas, Imunológicas, Neurológicas, Respiratórias
Manganês	Cardiovasculares, Hepáticas, Neurológicas, Respiratórias
Mercúrio	Desenvolvimento do feto (órgãos), Gastrointestinais, Neurológicas, Oculares, Renais
Níquel	Cardiovasculares, Dermatológicas, Imunológicas, Respiratórias, Cancerígeno (possivelmente)
Prata	Renais, Reprodutivas
Zinco	Gastrointestinais, Hematológicas, Respiratórias

1.2 A mina de Terramonte e objetivo do trabalho

A mina de Terramonte, explorada para a obtenção de chumbo, zinco e prata e encerrada em 1973 foi uma das minas abandonadas sujeita a obras de reabilitação entre 2005 e 2008. Posteriormente a este processo de reabilitação foram realizados alguns estudos de forma a avaliar a evolução do grau de contaminação e monitorizar a área intervencionada.

Em 2009, Rodrigues realizou um estudo sobre a dispersão e contaminação, por Pb, Zn e As associadas à escombreira da mina de Terramonte (Rodrigues, 2009). Neste estudo, foram realizadas amostragens e análises químicas aos sedimentos e águas da ribeira da Castanheira. Os resultados deste estudo mostraram a existência de elevadas concentrações de elementos metálicos, nas amostras de sedimentos e águas, indicando que estes meios se encontram contaminados. Rodrigues (2009) concluiu também que os elementos metálicos não provêm da escombreira, confinada em 2008, mas sim dos resíduos mineiros acumulados na ribeira da Castanheira e que não foram removidos durante a intervenção. Os fenómenos de dispersão e contaminação por As, Pb e Zn, continuam a ocorrer, o que demonstra que a intervenção ambiental foi insuficiente (Rodrigues, 2009).

Em 2010, Araújo realizou um estudo geoquímico das águas e sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira (Araújo, 2010). Neste estudo foi efetuada uma caracterização geoquímica de amostras de sedimentos de corrente, águas superficiais e também dos materiais da escombreira. Também este estudo confirmou os resultados anteriores já que as análises mostravam que os elementos Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Sb, Th e Zn apresentavam valores anómalos. Dentro desses elementos o estudo destaca o Pb por apresentar as maiores concentrações e os elementos Zn, As e Cd pela sua toxicidade. Araújo (2010) conclui também, através da comparação com os dados obtidos por Rodrigues (2009), que houve um ligeiro decréscimo dos teores apresentados por estes elementos, com a exceção do Sb.

Também em 2013, Carvalho et al. (2013) concluíram que na ribeira da Castanheira as concentrações em metais diminuíam para jusante e que esta diminuição estava associada à precipitação de óxidos/hidróxidos de ferro e a fenómenos de adsorção e/ou co-precipitação a partir das águas superficiais.

Com este estudo pretende-se verificar se, passados alguns anos após as obras de reabilitação efetuadas na mina de Terramonte, a zona envolvente ainda se encontra contaminada. Para isso foi efetuada uma campanha de amostragem de águas de superfície e sedimentos de corrente na ribeira da Castanheira. Os dados obtidos foram tratados estatisticamente e comparados com resultados obtidos em estudos anteriores, realizados na mesma zona.

2 Enquadramento da área em estudo

2.1 Enquadramento geográfico

2.1.1 Localização

A mina inativa de Terramonte localiza-se na freguesia da Raiva, concelho de Castelo de Paiva, distrito de Aveiro, Portugal (coordenadas 41°01'58.8"N 8°19'25.0"W), a cerca de 50 km a sudoeste do Porto e a aproximadamente 8,0 km de Castelo de Paiva. A zona de estudo encontra-se na transição das Cartas Topográficas 134 (Foz do Sousa) e 135 (Castelo de Paiva), do Serviço Cartográfico do Exército (escala 1:25 000; Figura 2.1 (b) Anexo I).

A área de estudo selecionada abrange a antiga exploração mineira e a escombreira, com especial incidência na ribeira da Castanheira, afluente do rio Douro (Figura 2.1b).

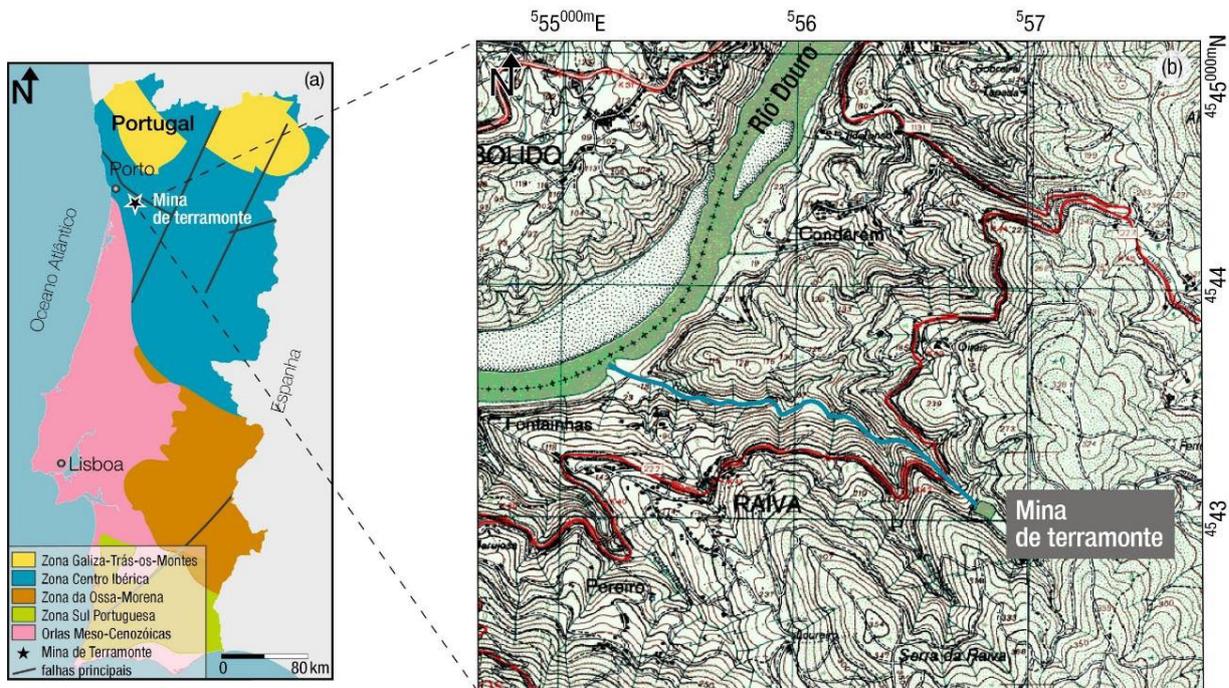


Figura 2.1 – (a) Mapa de Portugal com a localização da mina de Terramonte e as zonas geotectónicas (adaptado de Julivert et al., 1974); (b) Pormenor da localização da área de estudo com a ribeira da Castanheira assinalada a azul (adaptado das Cartas Topográficas 134 e 135, Serviço Cartográfico do Exército, escala 1:25 000).

2.1.2 Geomorfologia

A área onde se realizou o presente estudo, e que se insere na folha 13-B da Carta Geológica de Portugal (escala de 1:50 000), apresenta declives acentuados (Figura 2.2).



Figura 2.2 – Imagem 3D da área de estudo. A azul encontra-se assinalada a ribeira da Castanheira (adaptado de <https://earth.google.com/>, consultado em 20 de outubro de 2014).

Os relevos que predominam na região dizem respeito a cristas quartzíticas do Ordovícico com direção NW-SE (Medeiros, 1964). Estas cristas formam dois flancos, originados por erosão diferencial do anticlinal de Valongo (Couto, 1993). O ramo ocidental é constituído pelas serras das Flores e de S. Domingos, enquanto no ramo oriental se encontram as serras de Santa Iria, das Banjas e da Boneca.

Todavia, as maiores altitudes encontram-se na região granítica do canto NE da folha 13-B. Nesta região encontra-se a serra de Montemuro onde a altitude ultrapassa os mil metros (Medeiros, 1964). A área mineira de Terramonte encontra-se a aproximadamente 258 m de altitude.

2.1.3 Rede hidrográfica

Na região existe uma rede relativamente densa de linhas de água, maioritariamente pequenas ribeiras, como a ribeira da Castanheira, que desaguam no rio Douro.

A bacia hidrográfica do Douro possui uma área total de 97 603 km², sendo que apenas 18 643 km² (20% do total) são em território português (APA, 2012). Esta é uma das bacias de maiores dimensões dos rios que atravessam o território português (Tockner et al., 2009).

O vale do rio Douro é meandriforme em toda a sua extensão já que apresenta largos meandros de pequena curvatura que conferem ao percurso um elevado índice de sinuosidade (APA, 2012). O rio Douro tem um comprimento total de 927 km, dos quais 195 km situam-se em Portugal.

Possui um caudal médio anual de $903 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, sendo a ribeira da Castanheira um dos seus afluentes.

A ribeira da Castanheira, local de amostragem, nasce numa vertente da serra da Raiva, e encontra-se num vale fortemente encaixado (Figura 2.2).

2.1.4 Clima

O clima desta região é caracterizado como marítimo temperado. De acordo com Santos (2008), a região é caracterizada por um período seco entre os meses de junho e setembro e um período húmido entre os meses de outubro a maio. A época das chuvas ocorre entre outubro e maio e os valores médios de precipitação anual variam entre 1 148 mm e os 1 771 mm. Os valores médios de temperatura variam entre os $5 \text{ }^\circ\text{C}$ no inverno e os $30 \text{ }^\circ\text{C}$ no verão, sendo a temperatura média anual de $14,6 \text{ }^\circ\text{C}$ (SNIRH, 2014).

Na Figura 2.3 encontram-se representados os valores de precipitação anual para o período compreendido entre 1938 e 1994, na estação meteorológica de Sobrado de Paiva (SNIRH, 2014), tendo em consideração o dia 1 de outubro como referência para o início do ano hidrológico. Em relação ao ano hidrológico de 2013-2014, não existem dados disponibilizados pelo SNIRH.

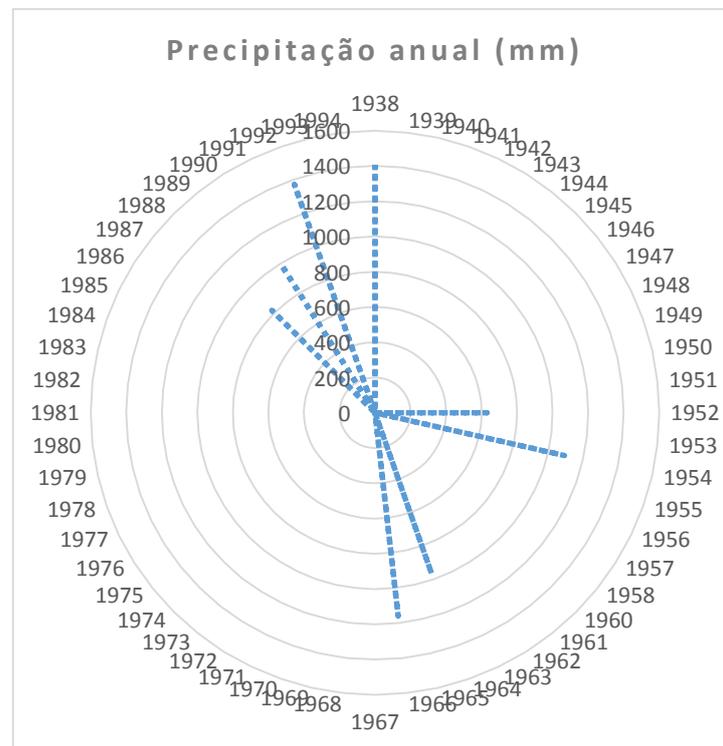


Figura 2.3 – Valores de precipitação anual na estação meteorológica de Sobrado de Paiva, Castelo de Paiva (adaptado de SNIRH, 2014).

Em relação aos ventos, na Tabela 2.1 encontram-se representados os valores da velocidade média dos ventos, na zona de Terramonte, em função da altitude.

8 | Enquadramento da área em estudo

Tabela 2.1 – Velocidade média dos ventos na zona da mina de Terramonte em função da altitude (adaptado de Costa, 2004; Costa e Estanqueiro, 2006a, b).

Altitude (m)	Velocidade média (m/s)
10	3,64
40	4,93
80	5,57

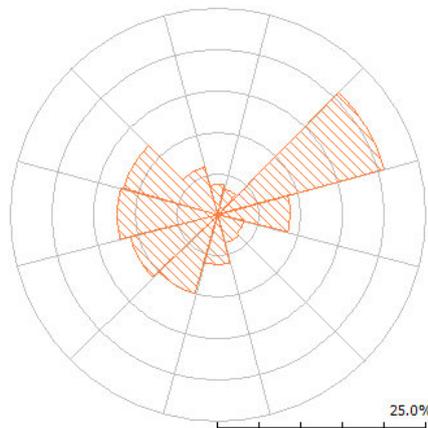


Figura 2.4 – Direções preferenciais dos ventos na mina de Terramonte (fonte: INETI, 2004).

2.2 Enquadramento geológico e geotectónico

As rochas aflorantes em Terramonte fazem parte do Maciço Hespérico, ou seja, do setor da cadeia varisca que ocupa, em muita larga medida, a zona central e ocidental da Península Ibérica. Com base nas suas características estratigráficas, tectónicas, magmáticas e metamórficas, o Maciço Hespérico tem sido dividido em vários segmentos, conforme descrito por Lotze (1945), Julivert et al. (1974) e Farias et al. (1987). Segundo esta divisão, Terramonte localiza-se na Zona Centro Ibérica (ZCI) (Figura 2.1).

A ZCI corresponde ao setor central do Maciço Hespérico e, nas regiões próximas da costa, aflora entre a área do Porto e as proximidades de Vigo. A característica estratigráfica distintiva da ZCI é a natureza transgressiva dos quartzitos do Ordovícico inferior, os quais assentam discordantemente sobre as formações mais antigas. Em termos de abundância, é de referir que áreas extensas da ZCI são ocupadas por uma série terrígena, conhecida como Complexo Xisto-Grauváquico (CXG) (Carrington da Costa, 1950; Teixeira, 1955) de idade ante-Ordovícica, o qual testemunha metamorfismo regional em condições muito variáveis, desde grau muito baixo até condições de anatexia crustal. Outra característica importante da ZCI é a grande abundância de granitoides sin e tardi-cinemáticos, sendo comuns os granitos peraluminosos ricos em K. As suas idades parecem centrar-se entre 325 e 300 Ma, embora haja testemunho de que os processos de fusão crustal tenham começado há 355 Ma (Martínez Catalán et al., 2005). Em contrapartida, e contrastando com o plutonismo representado noutras zonas do Maciço Hespérico, são relativamente escassas, na ZCI, as intrusões máficas.

As rochas predominantes em Terramonte, de idade Pré-Câmbrica e/ou Câmbria, fazem parte do CXG. O CXG encontra-se no núcleo de uma importante dobra, o Anticlinal de Valongo, formada durante a primeira fase de deformação (D1) da orogenia Varisca (Julivert et al., 1972), com direção NW-SE. Os sedimentos do CXG, de origem turbidítica, formam uma sequência tipo *flysh*, tendo Couto (1993) identificado duas associações litológicas, uma inferior e outra superior (Tabela 2.2). O mesmo autor designou o conjunto destas associações, com a Unidade de Terramonte.

Tabela 2.2 – Caracterização das associações litológicas presentes no CXG (adaptado de Couto, 1993)

	Associação litológica superior	Associação litológica inferior
Cor	Esverdeada Na base, cinza avermelhada	Negra
Constituição	Alternância de vaques e pelitos	Xistos carbonosos
Minerais	Quartzo, moscovite plagioclase maclada, alguma clorite, turmalina e opacos	Moscovite, quartzo, clorite e opacos.
Deformação	Pouco deformada	Bastante deformada

Koehler e Marsella (1966) identificaram dois tipos de litologias, atribuindo-lhes o nome de Xistos de Terramonte e Xistos de Gondarém. Os Xistos de Terramonte possuem uma cor negra-esverdeada, são siliciosos, bastante duros e fortemente metamorfizados. Estes encontram-se no núcleo do Anticlinal de Valongo e são a rocha encaixante da parte explorável do filão. Os Xistos de Gondarém são menos duros que os anteriores, possuem uma cor avermelhada, e encontram-se nos dois lados do anticlinal (Figura 2.5).



Figura 2.5 – Esquema geológico da zona do filão de Terramonte (adaptado de Koehler e Marsella, 1966).

O filão, explorado na mina de Terramonte, e a que se dá o nome de filão Terramonte, apresenta uma direção N60°E, uma inclinação de 82°NW e uma espessura de 5 a 10 m (Couto, 1993;

Carvalho *et al.*, 2013). Este filão corta o CXG, no núcleo do Anticlinal de Valongo, na zona de contacto entre a associação litológica superior e a associação litológica inferior (Couto, 1993).

Na Figura 2.6 é visível o desaparecimento da associação litológica inferior, a sudeste do filão. Este desaparecimento pode estar relacionado com uma falha normal, que é responsável pela subida do bloco SW em relação ao bloco NE. A clivagem principal, S_0 , apresenta uma estrutura em leque e a clivagem S_p está relacionada com a deformação ante-Estefaniana (Couto, 1993).

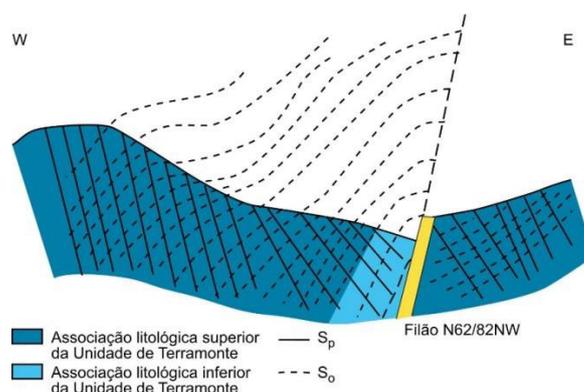


Figura 2.6 – Perfil estrutural ao nível do filão de Terramonte (adaptado de Couto, 1993).

A zona onde se insere o filão encontra-se limitada a noroeste pela falha de Vivero e o sinclinal de Sil-Tucha (Martinez Catálan, 1985), a oeste pelo cisalhamento Porto-Tomar e a sul pela zona de cisalhamento Badajoz-Córdoba.

O filão de Terramonte ocorre numa fratura de tração associada à deformação ante-Esfefaniana tendo sido reativada como fratura de corte na deformação pós-Estefaniana (Couto 1993). De origem hidrotermal e plutónico, estima-se que o filão ter-se-á formado a temperaturas que variaram entre 250° a 300°C (Gaspar, 1967).

2.3 Mineralização

O filão mineralizado de Terramonte foi estudado por vários autores: Gaspar (1967), Couto (1993) e Carvalho (2010). O filão de Terramonte encontra-se preenchido por quartzo mineralizado e quartzo brechóide. A possança do filão vai desde os 5 e os 15 m. Apresenta mineralizações de Pb-Zn-Ag associadas a uma ganga de quartzo que forma, por vezes, uma brecha com os xistos encaixantes. É junto ao muro do filão que se encontra uma zona mineralizada em galena e blenda, finamente cristalizada, da qual se extraíam o chumbo (Pb), o zinco (Zn) e a prata (Ag) (Couto, 1993). A possança útil mineralizada era cerca de 1 a 2 m (Koehler e Marsella, 1966).

Segundo (Thadeu, 1951) as mineralizações de Terramonte são pós-hercínicas. A formação dos depósitos de Pb-Zn-Ag, de origem hidrotermal, estará relacionada com o regime extencional ocorrido no maciço Varisco europeu, durante a orogenia Alpina (Subías *et al.* 2010). De acordo com Couto (1993), o depósito da mineralização poderá ter-se formado devido à mistura entre

um fluido pobre em cloreto de sódio (NaCl) e rico em dióxido de carbono (CO₂), com um fluido aquoso. Esta mistura terá provocado um arrefecimento e uma diluição, tendo evoluído, no final da paragénese, para um fluido mineralizado em Pb-Zn-Ag, rico em NaCl e desprovido de CO₂.

O estudo levado a cabo por Gaspar (1967) permitiu identificar quatro estádios de mineralização, separados por três fases de deformação (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Paragénese da mineralização de Terramonte (Pb-Zn-Ag) (adaptado de Gaspar, 1967).

	1º Estádio	2º Estádio	3º Estádio	4º Estádio
Quartzo	✓	✓	✓	✓
Arsenopirite		✓		✓
Pirrotite		✓		✓
Pirite		✓		
Calcopirite		✓	?	
Blenda		✓		
Freibergite		✓		
Pirargirite		✓	✓	
Galena		✓	✓	
Sulfossais de Pb-Sb		✓	✓	
Bourbonite		✓	?	✓
Marcassite				✓
Carbonatos				✓

Posteriormente, Couto (1993) distinguiu cinco estádios de evolução da mineralização, separados por três episódios de fracturação (Figura 2.7).

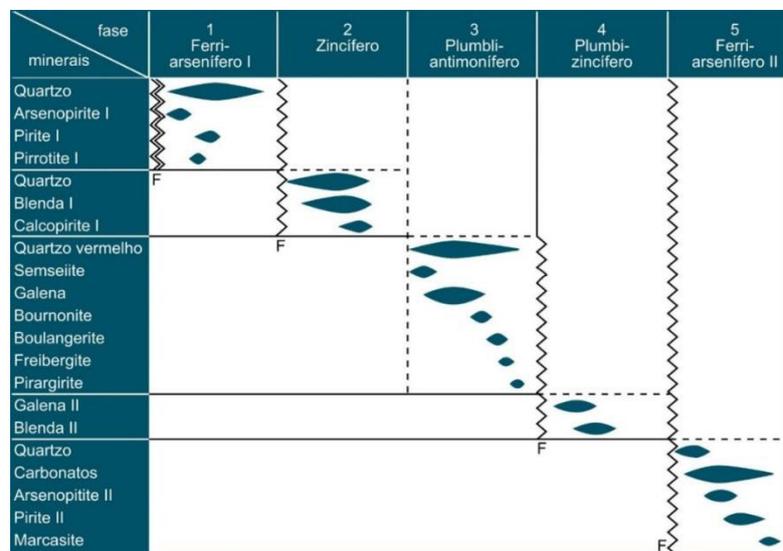


Figura 2.7 – Sucessão paragenética e evolução geoquímica das mineralizações de Terramonte (Pb-Zn-Ag) (adaptado de Couto, 1993)

Na mineralização de Terramonte existem quatro minerais que apresentam duas gerações, a arsenopirite [FeAsS], a pirite [FeS₂], a blenda [ZnS] e a galena [PbS]. A presença destes fenómenos

de recorrência é uma das evidências de que a mineralização de Terramonte é de origem epitermal (Couto, 1993).

Segundo Couto (1993) a primeira geração de **arsenopirite** encontra-se presente no quartzo [SiO₂] sobre a forma de pequenos cristais automórficos ou englobada, pela galena ou pela blenda (Figura 2.8)

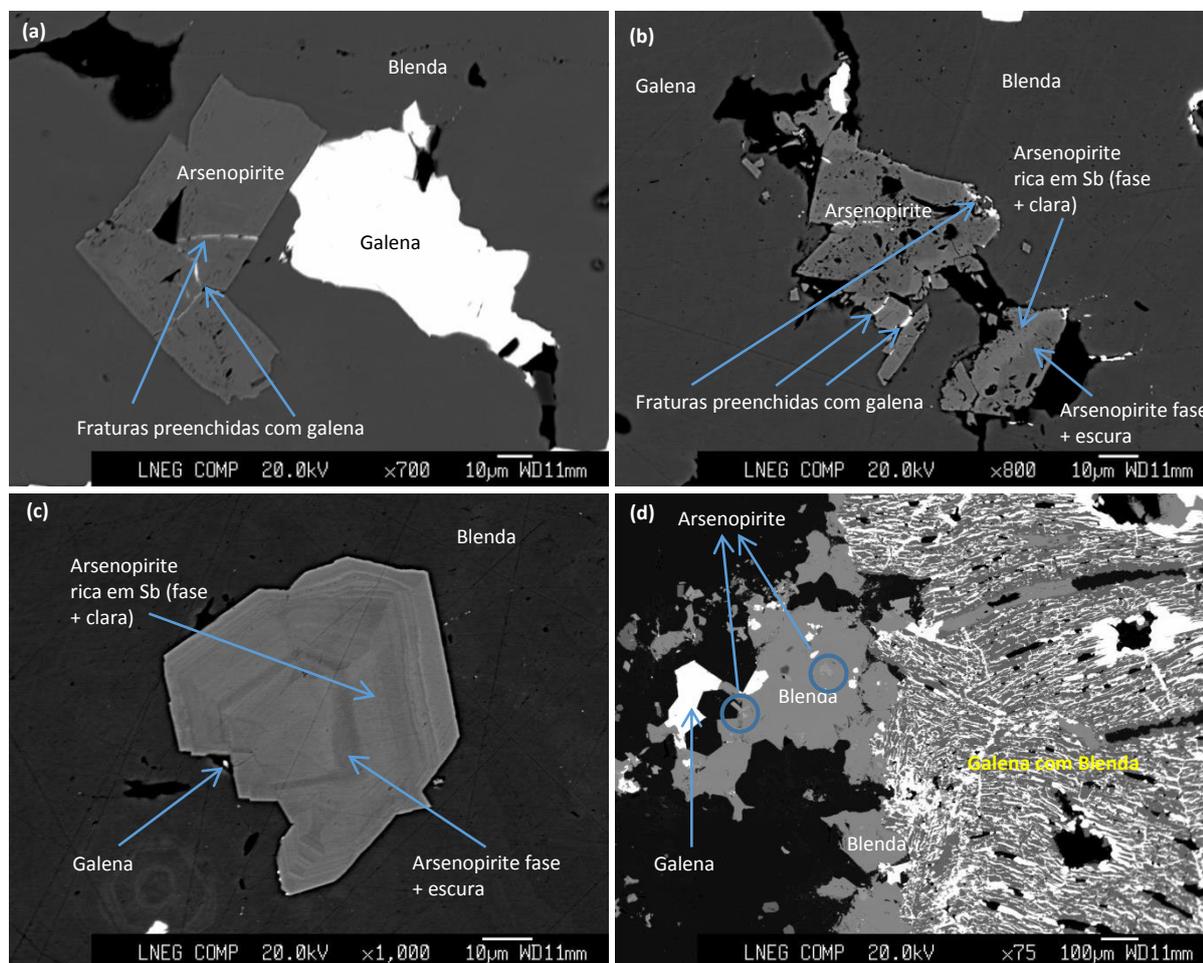


Figura 2.8 – Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras da mina de Terramonte montadas em superfície polida: (a) Arsenopirite englobada pela galena e blenda; (b, c) aspeto mostrando a presença de arsenopirite enriquecida em Sb; (d) Arsenopirite como inclusões na blenda.

A segunda geração ter-se-á formado na mesma altura que os carbonatos, durante o estágio ferri-arsenífero II. Segundo Couto (1993) na evolução da arsenopirite I para a arsenopirite II ocorre um aumento do teor em antimónio [Sb] e um decréscimo do teor de arsénio [As]. Nas arsenopirites não foram encontrados cobre [Cu] ou níquel [Ni] (Couto, 1993). A arsenopirite apresenta maclas em forma de estrela (Gaspar, 1967).

A **pirite**, tal como a arsenopirite ocorre sob a forma de duas gerações. A pirite I ocorre com a marcassite (Gaspar 1967) e apresenta-se sob a forma euédrica a sub-euédrica com inclusões de rútilo [TiO₂]. A pirite II ocorre com os carbonatos, preenchendo fraturas presentes na galena e na

blenda (Gaspar, 1967). Esta pode também aparecer sob a forma de pequenos cristais na dolomite $[(Ca,Mg)(CO_3)_2]$ e anquerite $[Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2]$ (Carvalho, 2010).

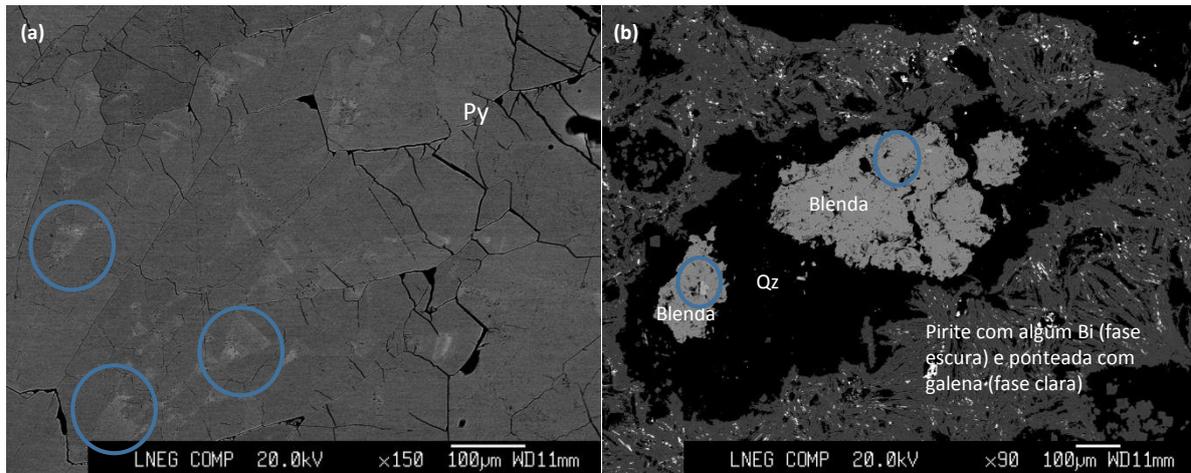


Figura 2.9 – Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras da mina de Terramonte montadas em superfície polida: (a) Pirite: a fase escura representa a pirite e as fases mais claras (no interior dos círculos) correspondem a pirite rica em Sb; (b) Pirite ponteadada com galena e blenda num filão de Qz.

A **blenda I** apresenta inclusões de pirite, pode ser substituída pela arsenopirite II e substituída a arsenopirite I (Couto 1993). A blenda II apresenta-se sobre a forma anédrica e sub-euédrica podendo conter inclusões de antimónio nativo (Carvalho, 2010). As blendas apresentam-se finamente cristalizadas com tendência isodiamétrica, acentuada por um crescimento zonado. Apresentam inclusões de calcopirite $[CuFeS_2]$ sob a forma de exsoluções e arsenopirite sob a forma de pequenos cristais tabulares idiomorfos (Gaspar, 1967).

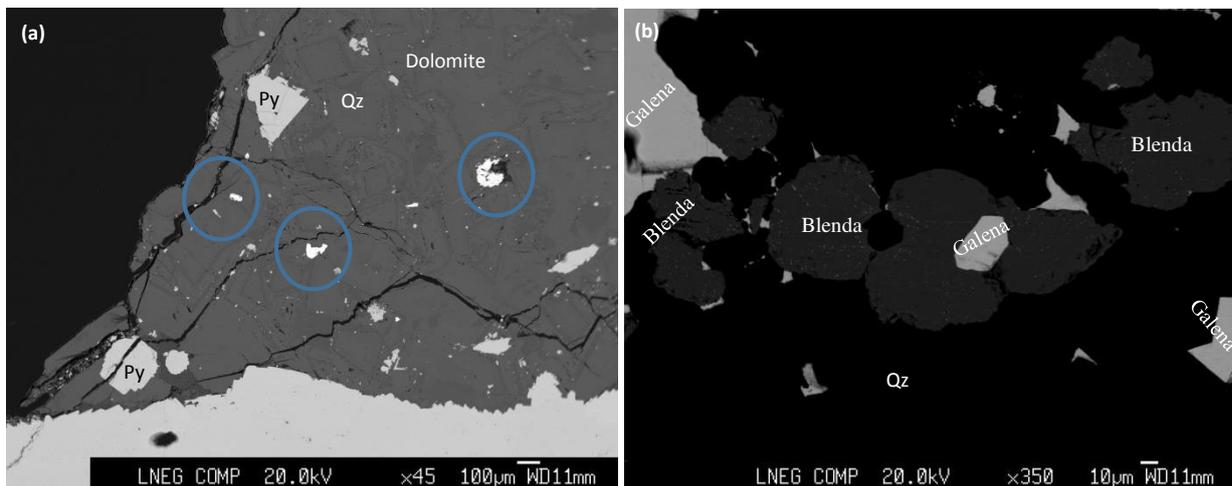


Figura 2.10 – Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras da mina da Terramonte montadas em superfície polida mostrando a presença de sulfuretos inclusos na dolomite tais como pirite e blenda (no interior dos círculos); (b) sulfuretos (blenda e galena) inclusos numa matriz de quartzo.

A blenda é frequentemente substituída pela galena e boulangerite (Gaspar, 1967). Nas blendas parece haver uma correlação positiva entre o ferro $[Fe]$ e o cádmio $[Cd]$ (Couto 1993). No filão foi possível observar uma diminuição do teor em ferro, da parte central (mais mineralizada), para

o muro. O cobre foi detetado, o estanho [Sn] e o mercúrio [Hg] aparecem em quantidades muito pequenas (elementos traço) e o manganês [Mn] não foi detetado (Couto, 1993).

A **galena** é xenomórfica, apresenta anisotropismo e grão fino (Gaspar, 1967). É um dos últimos minerais a formar-se, sendo por isso raramente substituída (Gaspar, 1967).

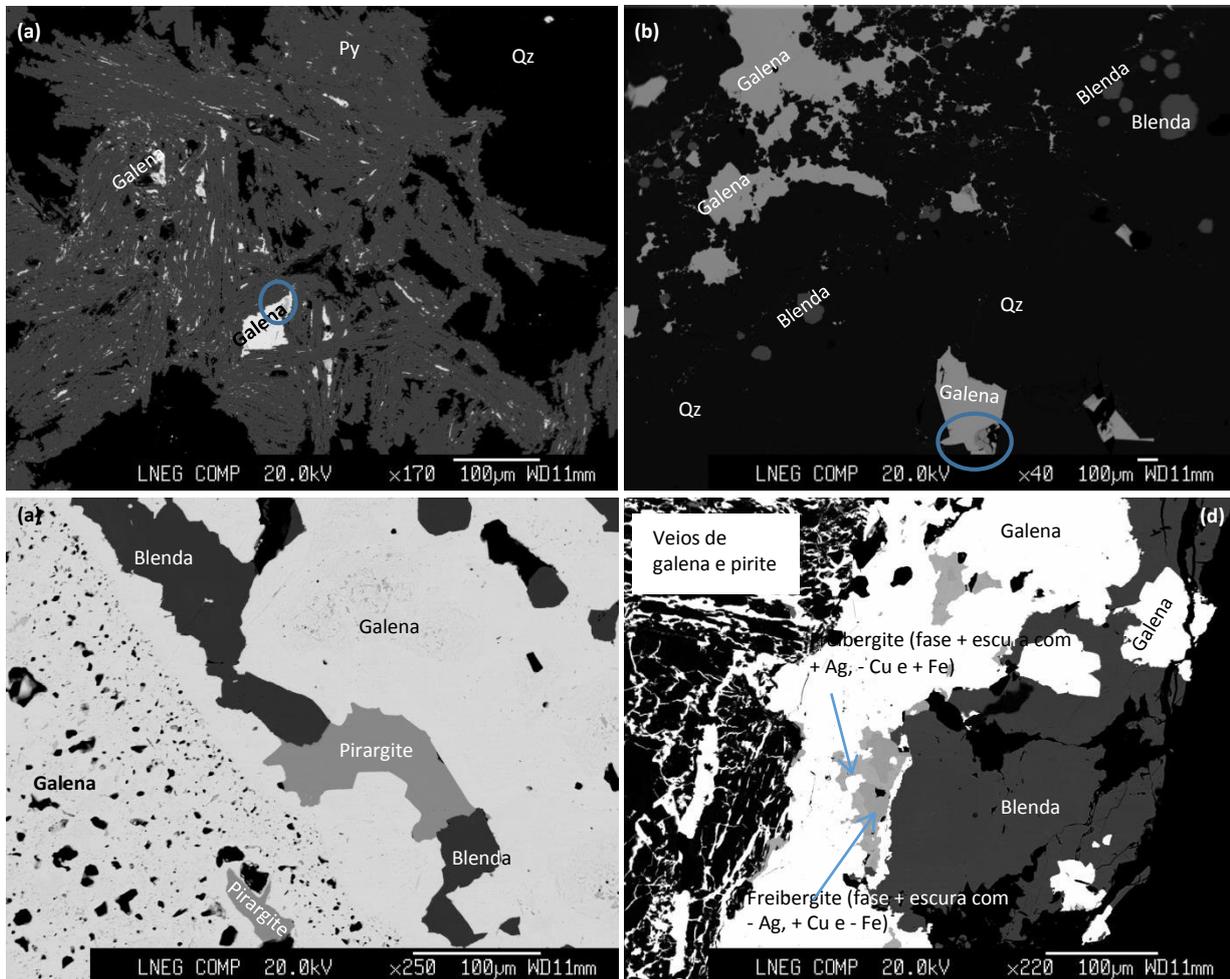


Figura 2.11 – Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras da mina de Terramonte montadas em superfície polida mostrando a ocorrência de galena em pirite e de sulfossal não identificado (interior do círculo azul); (b) sulfuretos e sulfossais (no interior do círculo encontra-se freieslebenite); (c) Galena com blenda e pirargite; (d) Ocorrência de freibergite com maior ou menor enriquecimento em Ag, Cu e Fe na galena.

Por vezes forma exsoluções e intercrescimentos (Gaspar, 1967). Os minerais que ocorrem em maior quantidade na galena são a blenda sob a forma de inclusões isomórficas e o quartzo sob a forma de inclusões idiomórficas (Gaspar, 1967). Tal como os minerais anteriores, a galena também apresenta duas gerações. A galena I apresenta alguma prata e valores elevados de antimónio (Figura 2.11). Substitui a blenda, semseiite $[Pb_9Sb_8S_{21}]$ e a marcassite e contém inclusões de quartzo, calcopirite, blenda, freieslebenite $[(Ag,Cu,Fe)_{12}(Sb,As)_4S_{13}]$, diaforite $[Ag_3Pb_2Sb_2S_8]$, semseiite, arsenopirite, marcassite $[FeS_2]$, jamesonite $[Pb_4FeSb_6S_{14}]$, boulangerite $[Pb_5Sb_{14}S_{11}]$, bournonite $[PbCuSbS_3]$, pirargirite $[Ag_3SbS_3]$, e antimónio nativo (Couto, 1993;

Carvalho, 2010). Já a galena II sofre um empobrecimento em prata, como consequência da sua evolução. Apresenta inclusões de pirargirite, semseiite, bournonite e diaforite (Couto, 1993).

A **Pirrotite** $[Fe_{1-x}S]$ é rara, aparecendo sob a forma de microinclusões na ganga. A maior parte da pirrotite encontra-se alterada em marcassite, mas foi possível observar pirrotite residual. (Couto, 1993).

A **calcopirite** aparece incluída na galena ou sob a forma de exsoluções na blenda (Gaspar, 1967). Apresenta-se sob a forma de microcristais (Couto, 1993) podendo conter inclusões de pirite, marcassite (Gaspar, 1967) e quartzo (Carvalho, 2010).

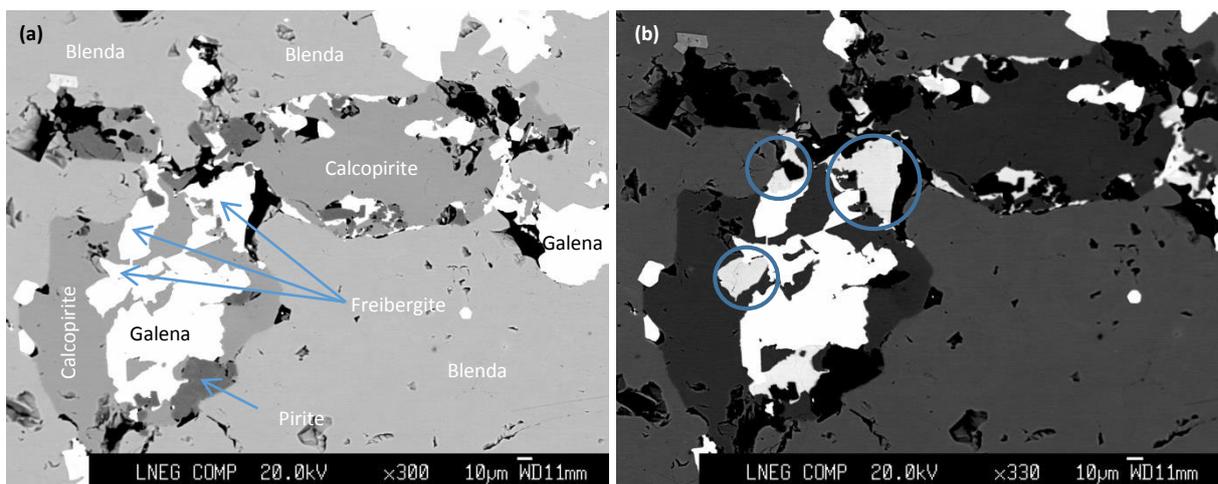


Figura 2.12 – Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras da mina de Terramonte montadas em superfície polida: (b) Imagem obtida com maior contraste que permite diferenciar a galena (branco) da freibergite (branco acinzentado).

A **semseiite** é rara e sub-microscópica (Couto, 1993). Pode ocorrer associada à boulangerite (num quartzo avermelhado), ou à galena sob a forma de cristais fibrorradiados (Couto, 1993). Por vezes substitui a galena, sendo assim mais precoce que esta (Couto, 1993). Este mineral é um dos testemunhos que comprova que a mineralização de Terramonte é epitermal (Möelo, 1983 in Couto, 1993).

A **boulangerite** é muito rara, aparecendo incluída no quartzo de cor avermelhada como cristais de forma capilar. Pode aparecer como mineral substituto da blenda (Gaspar, 1967).

A **bournonite** substitui a galena de primeira geração (Couto, 1993). A freibergite preenche espaços vazios na galena, envolvendo-a, sendo posterior a esta (Couto, 1993). A pirargirite ocorre associada à galena, sob a forma de inclusões (Couto, 1993) ou preenchendo fraturas (Carvalho, 2010).

A **marcassite** é rara e ocorre em pseudomorfoses de cristais lamelares de pirrotite (Couto, 1993).

Na ganga o **quartzo** apresenta-se em diversas gerações correspondendo a cada uma delas uma forma de deposição, desde a de cristais idiomórficos às de estruturas coloidais (Gaspar, 1967).

Os **carbonatos** (ganga) correspondem, geralmente, à fase final da mineralização, penetrando ao longo de fraturas dos minerais mais antigos, principalmente da galena e da blenda.

2.4 Atividade mineira em Terramonte

2.4.1 Abordagem histórica

Segundo Koehler e Marsella (1966) os primeiros trabalhos no filão de Terramonte iniciaram-se algures no século XIX, entre 1860 e 1890. Nesse período a exploração em profundidade chegou aos 50 m, até que a exploração foi abandonada, ficando os túneis inundados e em mau estado (Anexo II). Entre 1955 e 1960, a Direção Geral de Minas (DGM), por intermédio do Fomento Mineiro, reavaliou as potencialidades do filão, através do reconhecimento e identificação da parte mineralizada do filão (Anexo III). Após a avaliação da DGM, algumas empresas realizaram estudos complementares entre 1960 e 1964, tendo uma desistido da exploração devido às dificuldades que os estudos revelaram na flutuação do minério, resultantes do grau de finura da sua mineralização (Anexo III). No entanto, outras empresas associaram-se e realizaram trabalhos suplementares de reconhecimento, anexando estudos sobre o valor económico do jazigo (Anexo III). Em 1964, e uma vez que os resultados dos estudos complementares se revelaram positivos, as empresas, que viriam mais tarde a constituir a MITEL - Minas de Terramonte Lda. (Figura 2.13) decidiram explorar a mina de Terramonte (Anexo III).



Figura 2.13 – Mina de Terramonte. Postal produzido pela empresa MITEL – Minas de Terramonte, datado de 12 de fevereiro de 1966.

Em finais de outubro de 1964, a concessão da mina de Terramonte foi então entregue à empresa MITEL - Minas de Terramonte Lda., uma sociedade por quotas que pertencia a um grupo mineiro

com elevados recursos técnicos e financeiros (Koehler e Marsella, 1966). Esta disponibilidade de recursos permitiu que a mina fosse preparada e equipada num curto prazo de tempo (13 meses), tornando-a numa das mais modernas e bem equipadas minas portuguesas (Koehler e Marsella, 1966). Ao nível europeu Terramonte foi uma das mais importantes minas de extração de Pb-Zn-Ag, entre 1966 e 1972 (Ferrão, 2005).

A 25 de abril de 1973, numa carta enviada ao Secretário de Estado da Indústria, a MITEL declara “não ser possível continuar a exploração da mina de Terramonte, exploração que se tem tornado nitidamente antieconómica em virtude do enfraquecimento progressivo da mineralização em profundidade” (Anexo IV). Esta dificuldade, já havia sido explicada à Circunscrição Mineira do Norte, em carta datada de 3 de março de 1973.

Sem informação de que existiriam mais reservas económicas em profundidade e, com apenas 41 000 toneladas de reservas de minério, a MITEL declara que apenas continuará com a exploração até outubro/novembro de 1973, o que se veio a confirmar com o abandono da exploração na mina de Terramonte nos últimos meses de 1973 (Anexo IV).

2.4.2 Exploração mineira

Após a concessão da mina de Terramonte ter sido atribuída à MITEL, esta fez investimentos para que a mina fosse equipada rapidamente e com tecnologia de ponta.

O poço de extração foi equipado com uma instalação moderna, sendo a extração realizada por *skip* e contra peso (Figura 2.14) (Anexo III).

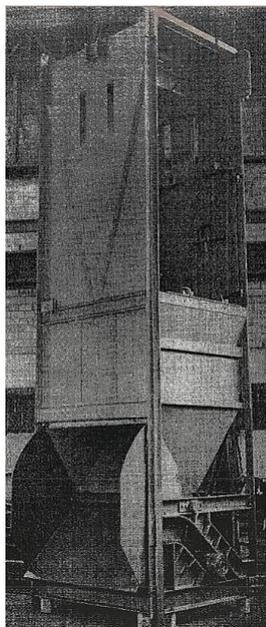


Figura 2.14 – Skip com a parte superior adaptada para a circulação do pessoal (fonte: Koehler e Marsella, 1966).

A oficina de tratamento era constituída por uma instalação de britagem e uma lavaria de flutuação (Anexo III). O método de desmonte utilizado era o *shrinkage stopping* (Figura 2.15) (Koehler e Marsella, 1966).

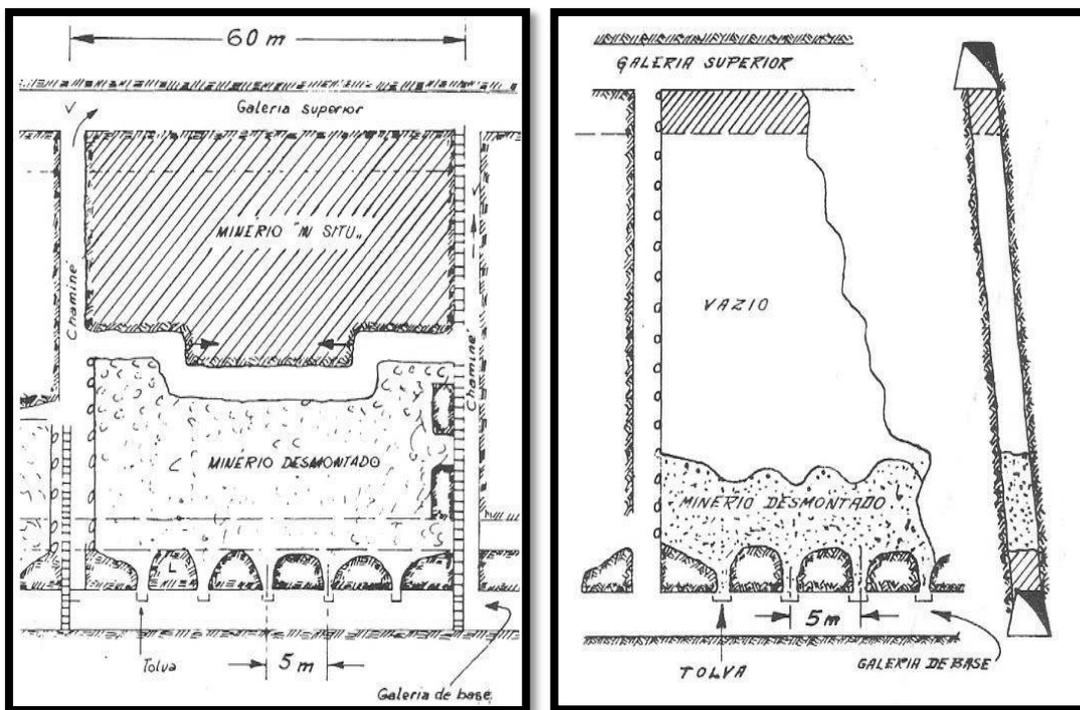


Figura 2.15 – Representação esquemática do método de desmonte: (a) Método de desmonte Shrinkage Stopping; (b) Esvaziamento das galerias após o desmonte do minério (fonte: Koehler e Marsella, 1966).

A capacidade de extração da instalação era de 350 toneladas por dia, sendo os trabalhos em profundidade desenvolvidos em dois turnos de seis horas cada. A lavaria de flutuação tinha a capacidade de tratar 10 toneladas por hora, o que permitia o tratamento de 75000 t de *tout-venant* por ano, obtendo assim uma produção média anual de:

- 3200 toneladas de concentrados de galena com 70% de chumbo e 3 300 gramas de prata por tonelada,
- 3200 toneladas de concentrados de blenda com 50% de zinco e 800 gramas de prata por tonelada.

Para o funcionamento das instalações da mina era fornecida energia elétrica de 15000 volts sendo depois transformada em 220/380 volts por dois postos de transformação, ar comprimido fornecido por uma central construída nas imediações do poço e 800 m³ de água por dia. Destes 800 m³ de água, 500 m³ provinham do reaproveitamento parcial das águas da lavaria e os restantes 300 m³ eram bombeados do rio Douro ou da ribeira da Castanheira, dependendo do seu caudal (Anexo III) (Koehler e Marsella 1966).

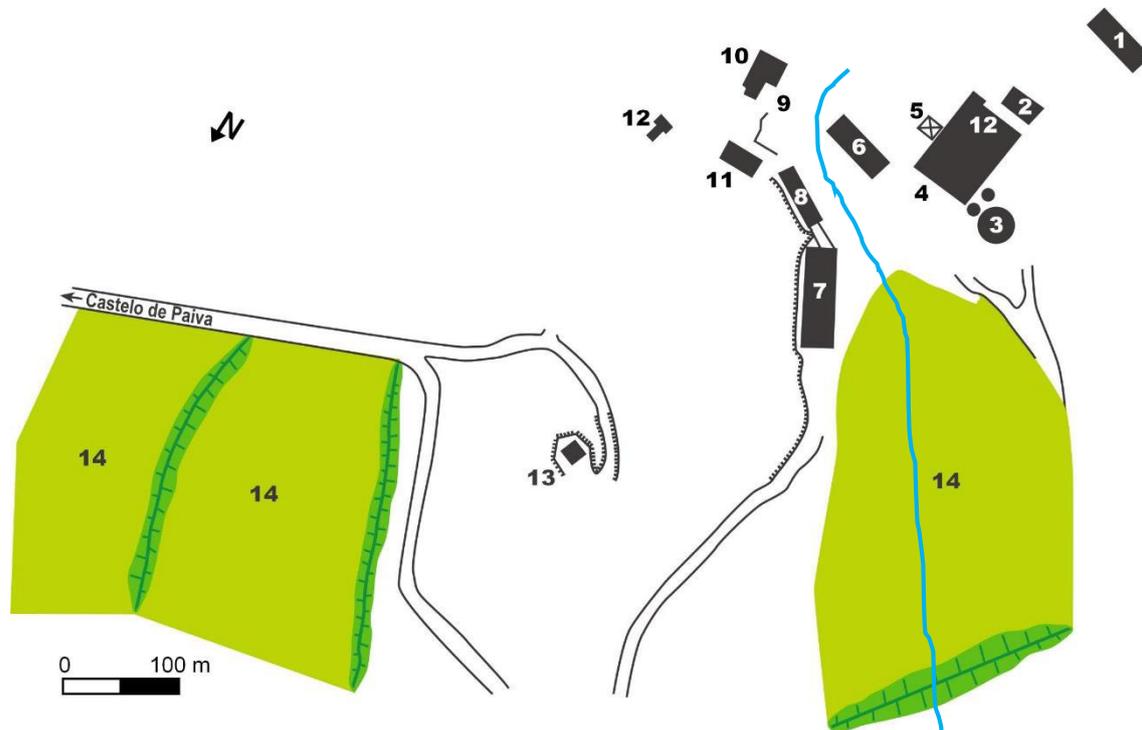


Figura 2.16 – Localização das instalações de superfície: 1 - Tanque; 2 - Armazém de reagentes; 3 -Espessadores; 4 - Flutuação; 5 - Tolva de 400t; 6 - Oficinas; 7 - Escritórios; 8 - Laboratório; 9 - Poço Mestre; 10 - Trituração; 11 - Casa dos compressores; 12 - Postos de transformação; 13 - Paiol; 14 - Barragem de estéreis. A azul encontra-se assinalada a ribeira da Castanheira. (adaptado de Koehler e Marsella, 1966).

A oficina de preparação mecânica de minérios era constituída por duas secções: a secção de trituração do minério e a secção de flutuação que se destinava à moagem e concentração do minério (Koehler e Marsella 1966).

A secção de trituração era constantemente alimentada com o minério bruto sendo depois triturado através de um processo de fragmentação clássica envolvendo britagem primária (britador de maxilas) e secundária (britador giratório), em circuito fechado com um crivo (Bendayan, 1969). Os materiais que possuíam dimensões superiores a 70 mm eram imediatamente separados e encaminhados para o britador de maxilas (Koehler y Marsella 1966). Posteriormente, os materiais com granulometria superior a 16 mm eram separados e encaminhados para o britador giratório (Koehler e Marsella 1966). Por fim, os materiais com dimensões inferiores a 16 mm eram acumulados junto da secção de flutuação (Koehler e Marsella, 1966).

Na mina de Terramonte foram utilizadas duas secções de flutuação diferentes devido à alteração, a partir de uma determinada altura, da constituição do minério extraído.

Tendo em conta que, o processo de flutuação clássico se baseia na afinidade dos coletores químicos para os sulfuretos, aplica-se somente aos minérios sulfurados como a galena, a blenda entre outros (Araújo, 2010). Até ao final de 1966, a secção de flutuação compreendia um

primeiro circuito para a flutuação da galena (e depressão da blenda e da pirite) e um segundo circuito, com ativação prévia da blenda (e depressão da pirite), num condicionador (Bendayan 1969). Nos dois circuitos eram utilizados diversos reagentes que se encontram indicados na tabela seguinte (Tabela 2.4). Os concentrados primários dos dois circuitos eram novamente moídos, em circuitos separados, até atingirem dimensões inferiores a 40 μm . Por fim os concentrados eram lavados para se obter os concentrados finais (Bendayan, 1969).

Tabela 2.4 – Reagentes utilizados na flutuação do minério (adaptado de Bendayan, 1969).

Reagentes	Circuito da galena (g/t)	Circuito da blenda (g/t)
Etilxantato ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CS-S Na}$)	38	-
Sulfato de Zinco (ZnSO_4)	216	-
Cianeto de Sódio (NaCN)	171	-
Óleo de Pinho	30	-
Sulfato de Cobre (CuSO_4)	-	770
Amilxantato ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-O-CS-S K}$)	-	26
Cal (Ca(OH)_2)	-	4 800

A partir de 1967 o minério extraído deixou de ser constituído exclusivamente por sulfuretos e passou a conter uma grande percentagem de óxidos bem com um teor de zinco sensivelmente mais baixo (Bendayan, 1969). Para a recuperação deste minério passou a ser utilizado um método que consistia na sulfuração prévia do minério com os reagentes indicados na tabela seguinte (Tabela 2.5). Como consequência desta sulfuração química, o processo de flutuação tornou-se muito mais complexo e menos eficiente do que com sulfuretos naturais. Para além disso, o grau extremamente fino da mineralização entre o chumbo e a galena e entre a pirite e a ganga provocaram grandes dificuldades na recuperação do chumbo com um teor razoável no concentrado (Bendayan, 1969). De forma a aumentar o rendimento das extrações foram efetuados algumas alterações aos equipamentos permitindo assim recuperar cerca de 75% do chumbo (Bendayan, 1969).

Tabela 2.5 – Reagentes utilizados na sulfuração prévia do minério (adaptado de Bendayan, 1969).

Reagentes (g/t)	
Sulfureto de sódio (Na_2S)	1 500
Silicato de sódio (Na_2SiO_3)	1 000
Amilxantano ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ OCS SK}$)	40

Os estéreis, antes de serem depositados nas barragens, passavam por um espessador de modo a recuperar a água excedente. Os concentrados finais de galena e blenda eram também encaminhados para espessadores, onde passavam por um filtro com cinco discos (Figura 2.17): dois destinados aos concentrados de chumbo e três destinados aos concentrados de zinco (Koehler e Marsella 1966).

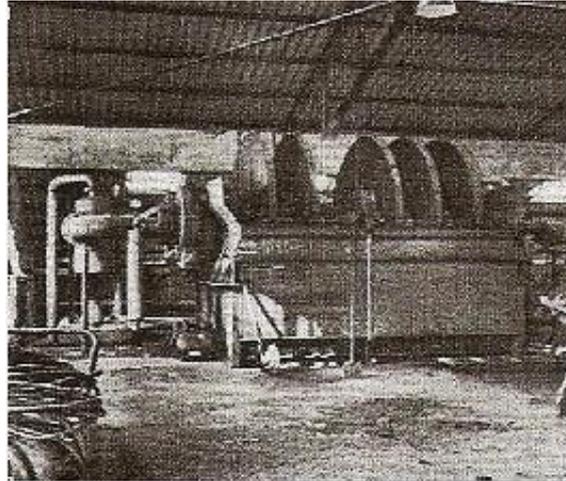


Figura 2.17 – Sistema de filtração dos concentrados (fonte: Koehler e Marsella, 1966).

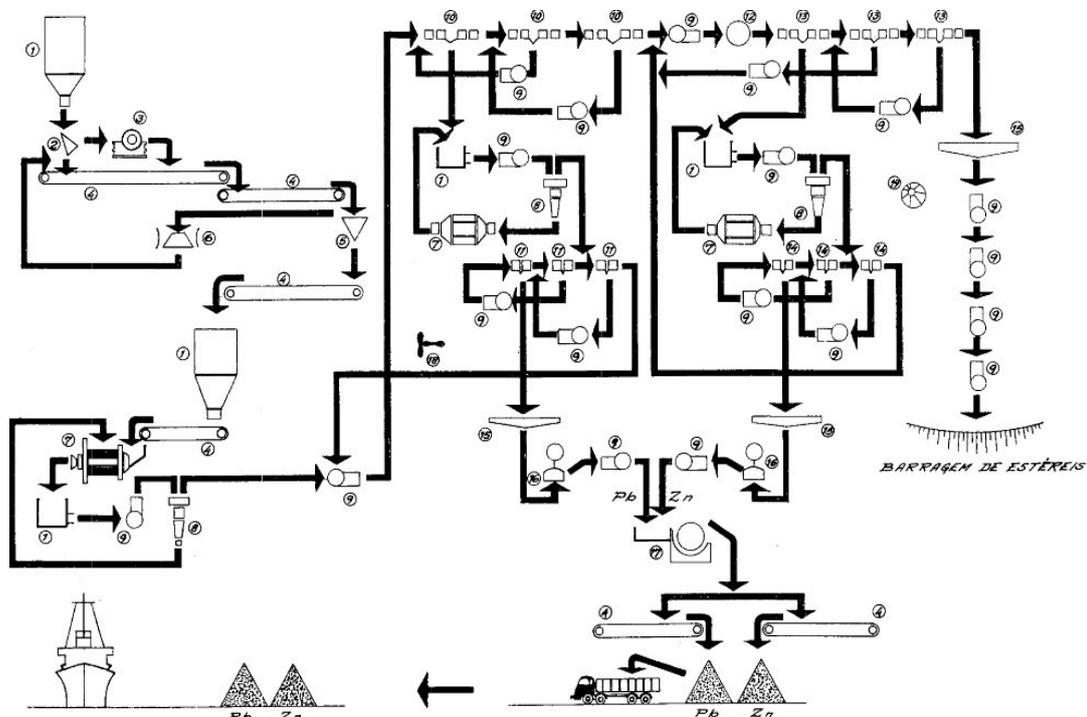


Figura 2.18 – Diagrama de tratamento: 1 - Tolva; 2 - Grade; 3 - Britador Blake; 4 - Transportador; 5 - Crivo; 6 - Britador Symons; 7 - Moinho de bolas; 8 - Ciclone; 9 - Bomba; 10 - Células desengrossadoras de chumbo; 11 - Células de relavagem do chumbo; 12 - Condicionador de reagentes; 13 - Células desengrossadoras de zinco; 14 - Células de relavagem do zinco; 15 - Espessador; 16 - Bomba de diafragma; 17 - Filtro; 18 - Ventilador de flutuação; 19 - Bomba de vácuo (fonte: Koehler e Marsella, 1966).

Mesmo após efetuada a filtração, os concentrados ainda apresentavam um grau de humidade bastante elevado (12-14 %), devido ao grau extremamente fino da mineralização e devido ao elevado grau de moagem. Para que pudessem ser transportados, os concentrados tinham que ser secos para reduzir o teor de humidade. Para esse efeito construíram, no final de 1967, uma instalação de secagem, com um queimador a *diesel*, onde os concentrados eram colocados durante um período de 2 a 3 horas. Com esta secagem o teor de humidade diminuía na ordem dos 5-7% (Bendayan, 1969).

Como consequência da exploração mineira, era gerada uma grande quantidade de estéreis. Por essa razão, foram construídas três barragens para a deposição dos estéreis (Figura 2.19): duas foram construídas a montante, e a outra, de maiores dimensões, foi estabelecida a “jusante” sobre a ribeira da Castanheira (Koehler e Marsella, 1966).



Figura 2.19 – Escombreiras da mina de Terramonte. Escombreira E2 e E3 do tipo a “montante” e escombreira E1 do tipo a “jusante”.

Nas barragens E2 e E3 (Figura 2.20) os estéreis eram conduzidos através de tubos que depositavam os grossos no bordo da barragem e os finos no centro, para decantarem. A drenagem era feita por um sistema de chaminés e condutas. À medida que a quantidade de grossos se elevava os tubos eram deslocados para o centro formando assim os respetivos degraus (Figura 2.21) (Bendayan, 1969).

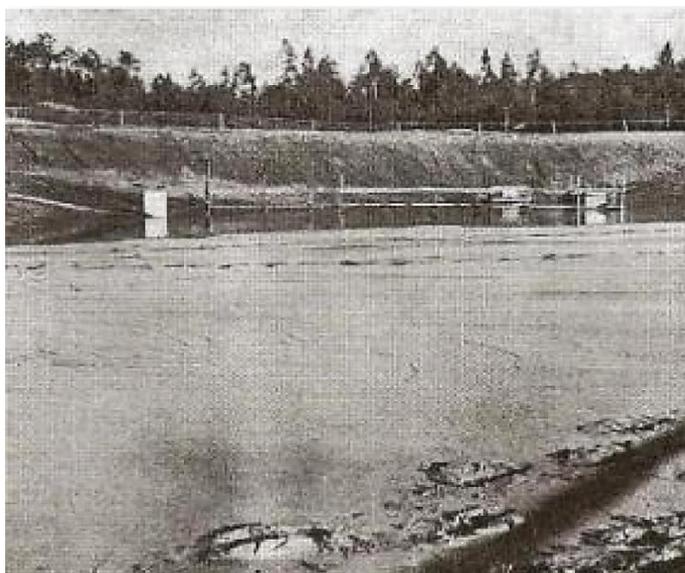


Figura 2.20 – Barragem de estéreis do tipo a “montante” (fonte: Koehler e Marsella, 1966).

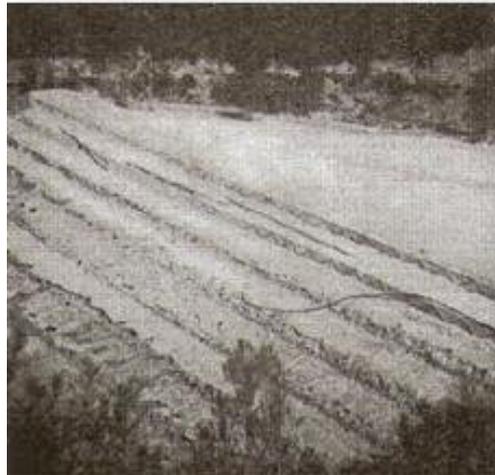


Figura 2.21 – Degraus da barragem construída a “montante” (fonte: Bendayan, 1969).

Na barragem E1 (Figura 2.22), construída em novembro de 1976, os estéreis eram separados num ciclone em que as partículas mais grossas formavam o “talude dos grossos” ou muro de suporte (Figura 2.23 (4)) (Bendayan, 1969).



Figura 2.22 – Barragem de estéreis do tipo a “jusante” (fonte: Nascimento, 1975a).

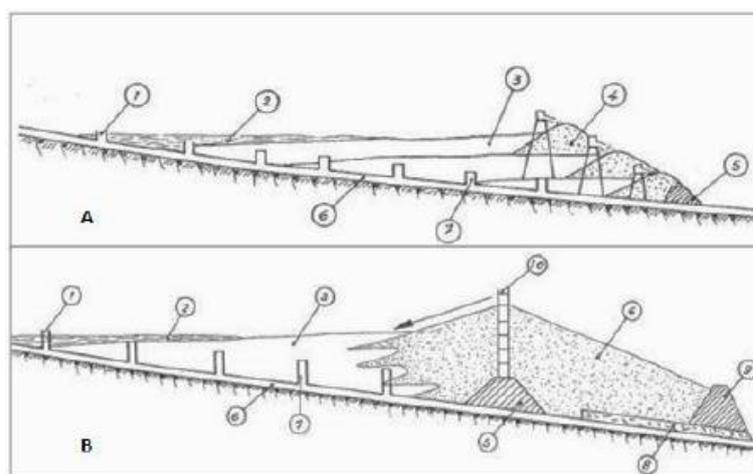


Figura 2.23 – Diferenças entre a barragem do tipo a “montante” (A) e a barragem do tipo a “jusante (B). 1 - Chaminé de esgoto em serviço; 2 - Água limpa decantada; 3 - Lamas sedimentadas; 4 - Areias grossas – Muro de suporte; 5 - Talude artificial (início da barragem); 6 - Condução de manilhas para esgoto; 7 - Chaminés fora de serviço; 8 - Pedra seca funcionando como dreno artificial; 9 - Talude artificial (final da barragem); 10 - Cavalete de suporte do ciclone (Bendayan, 1969).

Com o crescimento do muro o ciclone era elevado e o muro de suporte estendia-se para o exterior da barragem (Bendayan, 1969). As posições, inicial e final, do muro de suporte da barragem, foram estabelecidas através de dois taludes artificiais com 2 m, construídos para o efeito (Bendayan, 1969) (Figura 2.23 (5) e (9)). Foram colocados drenos ligados ao exterior através de chaminés e valetas nas partes laterais das valas para desviar as águas pluviais, para que não atingissem a barragem (Bendayan, 1969). Para os finos e as águas utilizavam o mesmo sistema das barragens a “montante” (Bendayan, 1969). A grande vantagem deste novo método prendia-se com o facto do muro de suporte se estender sempre para o exterior e nunca assentar sobre as lamas já depositadas (Bendayan, 1969).

2.5 Impacte ambiental

Em julho de 1973, com o encerramento da mina, a escombreira da mina de Terramonte estabelecida sobre a ribeira da Castanheira deixou de receber estéreis. Como resultado foi gerado um passivo de estéreis bastante finos com uma volumetria assinalável (Anexo VI).

Desde o início de 1973, e nos anos seguintes, foram realizadas várias inspeções à mina, de forma a monitorizar e verificar quais os trabalhos de segurança e manutenção que seriam necessários, para que o passivo gerado pela atividade mineira não se tornasse num perigo ambiental para a região. No entanto nenhum tratamento preventivo ocorreu e a mina de Terramonte causou um grande impacte ambiental na região, após a exploração ter terminado.

2.5.1 O abandono da área mineira

Conforme descrito anteriormente, a MITEL informou as autoridades nacionais sobre a intenção de encerrar a mina ainda no ano de 1973, uma vez que os custos associados à sua manutenção eram insustentáveis. No seguimento deste pedido de encerramento, e visto ser inevitável que este se concretizasse, a Circunscrição Mineira do Norte enviou o Engenheiro de Minas Fernando Nascimento da Fonseca à mina de Terramonte para verificar quais os trabalhos de segurança a realizar na altura em que a mina fosse abandonada (Anexo V). Após esta visita, que se realizou a 13 de abril de 1973, a conclusão da mesma foi comunicada, por carta, a 16 de abril de 1973, ao Engenheiro Chefe da Circunscrição Mineira do Norte (Anexo V). Nesta carta, o Eng.º Fernando Nascimento afirmou que os trabalhos a impor, quando a mina fosse abandonada, seriam insignificantes (Anexo V). As razões que levaram o Eng.º Fernando Nascimento a chegar a esta conclusão foram (Anexo V):

- Não viu que houvesse perigo de desabamento, por isso não seria necessário vedar a zona;
- A escombreira parecia estar num bom caminho para ficar perfeitamente consolidada;

- Não havia o risco do material da escombreira ser arrastado em “quantidades significativas” pelas chuvas, porque a escombreira possuía um bom sistema de drenagem e as águas das encostas e da ribeira da Castanheira estavam desviadas por canais bem construídos;
- O único trabalho proposto foi a vedação do Poço Mestre com uma parede deixando aberturas na base desta para a passagem da água.

Em março de 1975 foi realizada mais uma inspeção à mina pelo Fernando Nascimento da Fonseca. Nesta inspeção verificou que alguns cachimbos se encontravam destruídos ou obstruídos e que os canais de desvio de águas nem sempre se encontram em bom estado (Anexo VI). Estes problemas provocaram acumulação de águas na escombreira. As conclusões a que se chegou após a inspeção foram as seguintes:

- os primeiros metros da escombreira estariam consolidados, apesar de vários pormenores indicarem o contrário (Figura 2.24);
- seria importante realizar uma peritagem, juntamente com o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), à escombreira para averiguar a real consolidação da mesma;
- os cachimbos e as obras de desvio de águas deviam de ser mantidas em bom estado (Anexo VI).



Figura 2.24 – Vista do talude da frente da escombreira com sulcos e deslizamento de materiais (fonte: Nascimento, 1975a).



Figura 2.25 – Área de deposição dos finos, onde é visível água acumulada, por falta de escoamento dos cachimbos (fonte: Nascimento, 1975a).

A 9 de maio de 1975 a mina voltou a ser inspecionada pelo Eng.º Fernando Nascimento, tendo o resultado sido comunicado ao Engenheiro Chefe da Circunscrição Mineira do Norte, numa carta datada de 12 de maio de 1975 (Anexo VII). Os problemas identificados eram os mesmos pelo que se concluiu que *“dado os cachimbos se encontrarem mal conservados, as obras de desvio das águas estarem descuradas, e o crescente grau de impermeabilização da escombreira, julgo não ser de excluir a hipótese das águas das chuvas alcançarem níveis perigosos na antiga área de decantação”* (Anexo VII). Nesta visita também verificou que tinha ocorrido um abatimento na escombreira (Figura 2.26).



Figura 2.26 – Abatimento ocorrido sensivelmente a meio da escombreira (fonte: Nascimento, 1975b).

A 4 de setembro de 1975, a mina é mais uma vez inspecionada. Os problemas detetados foram os mesmos, para além de se ter verificado que as águas provenientes da escombreira deixavam depósitos ferruginosos, o que evidenciava que muito provavelmente estariam a atravessar o material da escombreira e, que tinha ocorrido o abatimento da escombreira (Anexo VIII) (Figura 2.27).



Figura 2.27 – Abatimento da escombreira (fonte: Nascimento, 1975c).

Após a inspeção realizada em setembro de 1975, não existem registos de que tenha sido efetuada mais alguma, ficando a mina completamente ao abandono sem qualquer tipo de manutenção. No entanto, sabe-se que no final da década de 80 início da década de 90 ocorreu o colapso do segundo muro de suporte da escombreira situada sobre a ribeira da Castanheira. O material foi derramado ao longo da ribeira tendo atingido o rio Douro. Ainda hoje são observadas massas da escombreira depositadas nas margens da ribeira e na margem esquerda do rio Douro (Figura 2.28) (Araújo 2010).



Figura 2.28 – Resíduos da escombreira (a vermelho) ao longo da ribeira da Castanheira e da margem esquerda do rio Douro (adaptado de www.googleearth.com, 2014).

2.5.2 Reabilitação da área mineira de Terramonte

Para ajudar a combater o problema das minas abandonadas em Portugal, o Instituto Geológico e Mineiro (IGM - atual LNEG) lançou um projeto denominado Projeto de Avaliação de Riscos Ambientais para Reabilitação de Minas Abandonadas com o objetivo final de reabilitar as áreas mineiras abandonadas. Numa primeira fase Oliveira et al. (2002) efetuou um levantamento das principais áreas mineiras degradadas de Portugal e classificou-as quanto ao grau de perigosidade. Nesse estudo Terramonte é indicada como uma área mineira de perigosidade elevada. Para esta classificação foram tidos em conta aspetos como a geologia, a metalogénese dos jazigos minerais, os processos de extração e tratamento, a forma, dimensões e estado atual dos resíduos resultantes da atividade mineira, o quimismo dos meios amostrais, a utilização da água e do solo pela população e a segurança, as infraestruturas e o património (industrial) arqueológico.

A Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM) foi designada como concessionária em regime exclusivo, na elaboração e condução de projetos de recuperação ambiental de zonas degradadas por antigas explorações mineiras abandonadas.

Entre 2005 e 2008, a antiga área mineira de Terramonte foi então sujeita a obras de reabilitação ambiental pela EDM. Este projeto foi financiado por fundos europeus, através do Programa Operacional da Região Norte. O investimento para a realização destas obras foi de 1438102 €. Durante esta reabilitação foram realizados diversos trabalhos para que a antiga área mineira deixasse de constituir um perigo para o ambiente. Na Figura 2.29 é possível visualizar o aspeto da área em estudo antes da realização das obras de intervenção.



Figura 2.29 – Aspeto da área mineira de Terramonte antes da realização das obras de intervenção (a) Arraste de materiais finos da escombreira ao longo da linha de água; (b) Ruínas das antigas instalações da lavaria. Fotos de 2005 (fonte: http://www.edm.pt/html/proj_terrmonete.htm)

O processo de reabilitação consistiu na selagem, impermeabilização, confinamento e reperfilamento/modelação da escombreira E2, bem como no saneamento dos resíduos da escombreira existente ao longo da ribeira da Castanheira (E1) (Figura 2.30).



Figura 2.30 – Aspetos finais da recuperação ambiental na antiga área mineira de Terramonte. Foto posterior a 2008 (fonte: http://www.edm.pt/html/proj_terrmonete.htm).

Foi também realizado o tratamento e a drenagem das águas superficiais, tendo sido construído um sistema de drenagem superficial e subsuperficial e valas perimetrais (Figura 2.31).



Figura 2.31 – (a) Vista do sistema de drenagem; (b) Execução das valetas perimetrais. Fotos de 2008 (fonte http://www.edm.pt/html/proj_terrामonte.htm).

A recuperação paisagística foi efetuada através da revegetação e cobertura com terra vegetal.

Após a conclusão destas obras de intervenção em 2008, e passados seis anos, ainda é visível a presença dos materiais da escombreira, que se libertaram aquando da rotura do muro de sustentação, ao longo da ribeira da Castanheira e na margem do rio Douro.

3 Metodologias – amostragem e técnicas de análise

Neste capítulo será realizada uma breve descrição dos métodos e técnicas utilizadas ao longo deste estudo, para analisar os diferentes tipos de amostras recolhidas. Para o presente estudo foram colhidas amostras de sedimentos de corrente e de águas de superfície. Procedeu-se também à recolha de amostras ao longo de um perfil (resultante da deposição do material transportado aquando da rotura da barragem).

3.1 Amostragem

A recolha das amostras necessárias para a realização do presente estudo foi efetuada numa única campanha, realizada no dia 15 de março de 2014. Durante esta campanha foram selecionados 17 pontos de amostragem ao longo da ribeira da Castanheira, deste a mina de Terramonte até à margem esquerda do rio Douro, onde a ribeira desagua. Os locais da colheita das amostras foram pré-definidos tendo em consideração estudos anteriores na mesma área.

Foram colhidas 17 amostras de sedimentos de corrente, 13 amostras de águas superficiais e sete amostras segundo um perfil vertical realizado na margem esquerda do rio Douro (Figura 3.1).

A colheita das amostras revelou-se uma tarefa complicada devido às características acidentadas do terreno, contudo, apenas não foi possível recolher uma amostra num dos locais previamente estabelecidos.

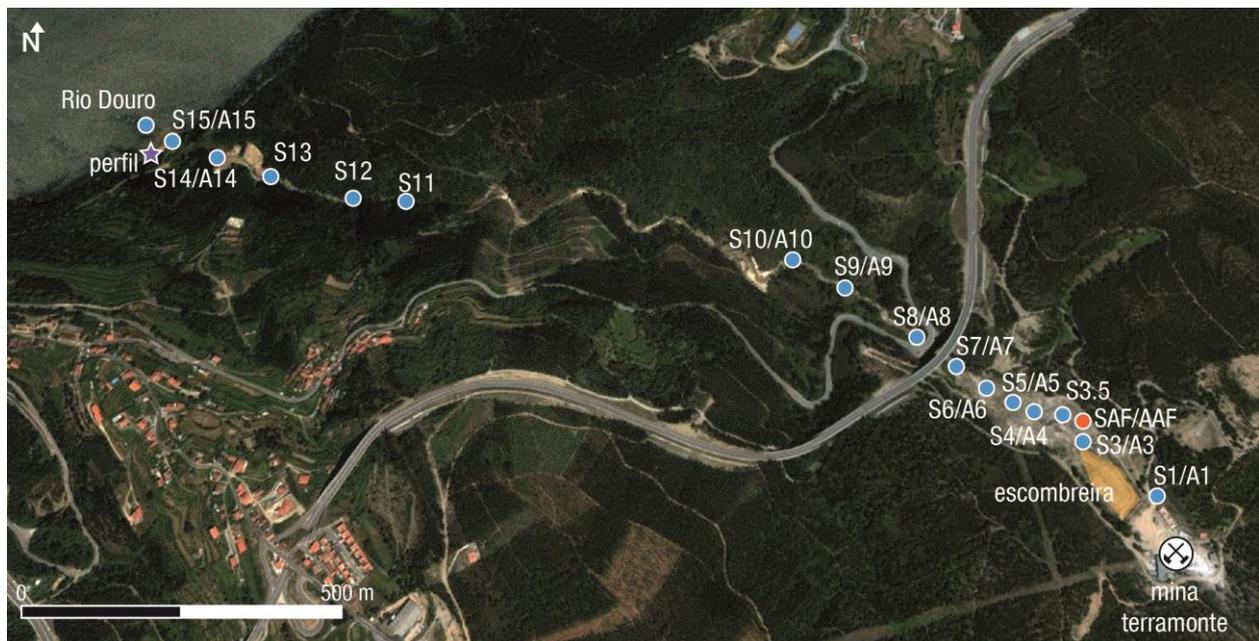


Figura 3.1 – Mapa com os locais de amostragem (adaptado de www.googleearth.com, 2014).



Figura 3.2 – Amostragem do perfil localizado na margem esquerda do Rio Douro.

Tabela 3.1 – Referências dos diferentes tipos de amostras colhidas.

Tipo de amostra	Referência das amostras
Águas de superfície	A1, A14, A15
	A3 à A10
	AAF
	Rio Douro
Sedimentos de corrente	S3 à S15
	S1, S3.5 e S5
	SAF
Perfil margem esquerda Rio Douro	P1.1 à P1.7

Para a colheita dos sedimentos foi utilizada uma pá, limpa entre cada recolha, sacos de polietileno, devidamente identificados, e cordel para fechar os sacos (Figura 3.5).



Figura 3.3 – Recolha de uma amostra de sedimentos de corrente.

Para a colheita e armazenamento das águas superficiais de corrente foram utilizadas garrafas limpas de polietileno, devidamente identificadas com a referência de cada amostra (Figura 3.4). As garrafas foram enchidas até à superfície para haver o mínimo possível de contaminação.



Figura 3.4 – Recolha de uma amostra de água de superfície.

Aquando da colheita das amostras de água foram medidos “*in situ*” alguns parâmetros tais como a condutividade, o pH e a temperatura. Para a medição da condutividade utilizou-se o condutivímetro da marca *HANNA instruments* modelo HI 9033 e para a medição do pH e temperatura utilizou-se o instrumento da marca *WTW* modelo pH 320. Os parâmetros de condutividade, pH e temperatura de todas as amostras foram novamente medidos no laboratório.

3.2 Preparação das amostras

Nesta fase, todas as amostras recolhidas foram preparadas para, posteriormente, serem analisadas. A preparação das amostras foi realizada nos laboratórios do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

3.2.1 Sedimentos de Corrente

As amostras de sedimentos começaram por ser retiradas dos respetivos sacos, colocadas em tabuleiros, previamente limpos e devidamente identificados e, posteriormente, levadas à estufa a uma temperatura constante de, aproximadamente, 40 °C (Figura 3.5). As amostras apenas foram retiradas da estufa quando já estavam completamente secas, o que demorou, aproximadamente, uma semana.



Figura 3.5 – Amostras dos sedimentos a secarem na estufa.



Figura 3.6 – Estufas utilizadas para a secagem das amostras de sedimentos.

Após a secagem, as amostras foram peneiradas utilizando um peneiro com uma malha de 2 mm (Figura 3.7a). Como o material a peneirar apresentava uma granulometria bastante fina, o peneiramento foi realizado no interior de uma hotte (Figura 3.7b).



Figura 3.7 – Peneiramento das amostras de sedimentos de corrente: (a) utilizando um peneiro com uma malha de 2 mm; (b) Hotte utilizada durante a peneiração dos sedimentos.

Entre cada peneiramento os peneiros foram lavados com água, depois com álcool e por fim utilizou-se a pistola de pressão de ar para secá-los completamente (Figura 3.8). A fração obtida de cada amostra, após peneiração, foi colocada em dois porta-amostras e em sacos, devidamente identificados (Figura 3.9).



Figura 3.8 – Limpeza e secagem dos peneiros de malha 2 mm utilizados na peneiração.

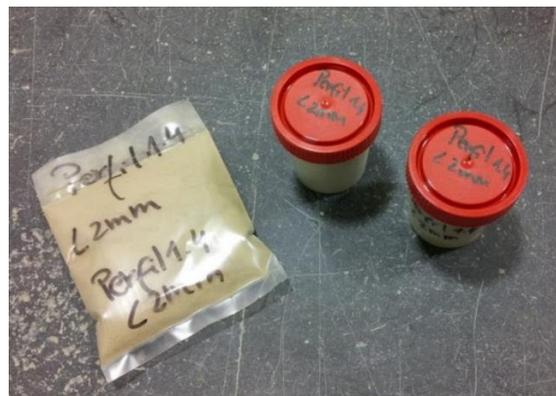


Figura 3.9 – Porta-amostras e saco contendo a fração inferior a 2 mm.

Para a análise química uma parte da fração inferior a 2 mm (cerca de 150 gramas) foi moída em moinho de ágata de forma a obter uma granulometria aproximada de $<177 \mu\text{m}$ (Figura 3.10).



Figura 3.10 – Moinho de ágata e colocação da fração inferior a 2 mm no moinho de ágata.

Entre cada moagem o moinho de ágata foi devidamente limpo e seco, através do mesmo processo que na peneiração. Após a moagem, foram pesadas três gramas de cada amostra moída, em sacos devidamente identificados, para serem enviadas para análise em laboratório

credenciado. A Figura 3.11 resume os procedimentos utilizados para o tratamento físico das amostras.

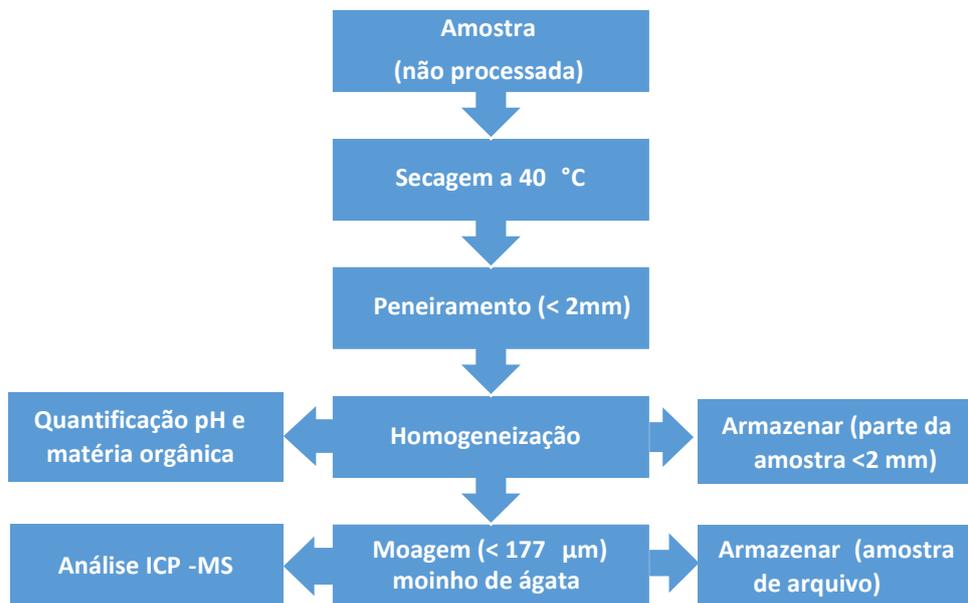


Figura 3.11 – Esquema dos procedimentos utilizados no tratamento das amostras de sedimentos.

3.2.2 Águas de superfície

Foram medidos, no laboratório, a temperatura, condutividade e pH. Para medir a condutividade utilizou-se o microprocessador de condutividade HANNA modelo HI 9835, para a temperatura e pH o medidor de pH WIW modelo 320 (Figura 3.12). Efetuou-se também por medição potenciometria a determinação da concentração de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ através da uma titulação com H_2SO_4 (0,16 N)



Figura 3.12 – (a) Medição da condutividade das amostras de água com o microprocessador HANNA modelo HI9835; (b) Medição da temperatura e pH com o medidor de pH WIW modelo 320.

Posteriormente, os 500 ml de água de cada amostra foram filtrados com um filtro de celulose 0,45 μm Millipore. Após a filtração, dois recipientes de 45 ml cada, foram preenchidos com água filtrada de cada amostra. Em seguida, a um dos recipientes foi adicionado 0,5 ml de ácido nítrico (HNO_3) para prevenir a precipitação do hidróxido de ferro e a alteração das águas devido à atividade bacteriana. As amostras acidificadas foram seladas e enviadas para um laboratório credenciado (ACME Laboratory ISSO 9002, Canada, <http://acmelab.com/>) para serem analisadas por ICP-MS.

3.3 Métodos e técnicas de análise

3.3.1 Sedimentos de Corrente

3.3.1.1 Determinação do pH do sedimento

O pH influencia bastante a biodisponibilidade dos metais (Turner, 1994; McBride et al., 1997; Radojevic e Bashkin, 2006) e indica qual a acidez e alcalinidade dos sedimentos. Uma grande parte das reações químicas depende do pH, sendo que o conhecimento deste permite prever o tempo e velocidade da reação (Reeuwijk, 2002). O procedimento usado foi adaptado do procedimento ISO 10390:1994 Soil. Pesou-se 5 g de cada amostra de sedimentos e adicionou-se 25 ml de uma solução de 0,01 mol/L de cloreto de cálcio (CaCl_2) com água (Figura 3.13). O pH foi medido 2 e 24 horas depois, utilizando um medidor de pH calibrado (Figura 3.14).



Figura 3.13 – Pesagem da amostra, medição do CaCl_2 , e adição do CaCl_2 à amostra para posterior medição do pH.

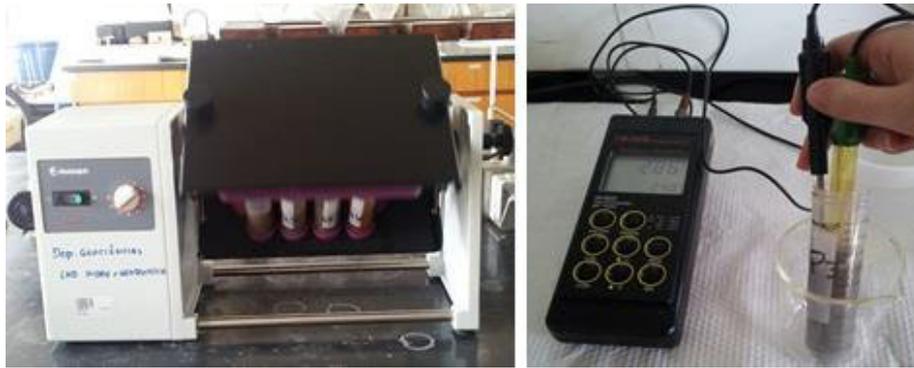


Figura 3.14 – Agitação da amostra com o CaCl_2 e medição do pH.

3.3.1.2 Determinação do teor de matéria orgânica

O teor em matéria orgânica desempenha um papel importante na determinação do destino dos componentes orgânicos e inorgânicos presentes nos sedimentos (Schnitzer e Khan, 1972; Stevenson, 1982; Yin et al., 1997; You et al., 1999). Este pode ser determinado, simplesmente, através da perda de peso, dos sedimentos, após a queima. Os resultados são, normalmente, precisos em 1-2% para os solos que possuem mais de 10% de matéria orgânica (Reeuwijk, 2002). O processo utilizado foi adotado e modificado a partir de Reeuwijk (2002). Pesou-se, aproximadamente, 5 g de cada amostra (< 2 mm), colocou-se num cadinho, devidamente identificado, e levou-se à estufa, a 105 °C durante 20 horas, para secar totalmente (Figura 3.15).



Figura 3.15 – Secagem das amostras de sedimentos na estufa a 105 °C durante 24 horas.

Depois de arrefecerem num exsicador de vidro as amostras foram pesadas numa balança de massa (resolução 0,001 g) (Figura 3.16).

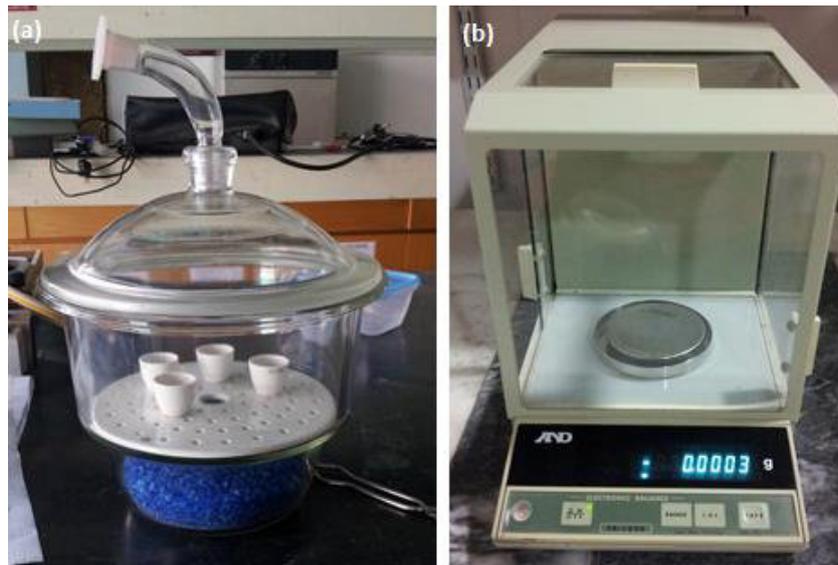


Figura 3.16 – (a) Exsicador para arrefecimento das amostras; (b) Balança de massa utilizada para pesar as amostras.

A diferença entre os pesos dá-nos o teor de humidade. Posteriormente, os cadinhos foram colocados numa mufla a 430 °C durante 20 horas (Figura 3.17). Após arrefecerem, novamente, num exsicador de vidro, os pesos das amostras foram determinados na mesma balança anteriormente usada. A diferença entre os pesos após secagem e após a queima dá-nos a quantidade da matéria orgânica presente em cada amostra de sedimentos (%).



Figura 3.17 – Mufla utilizada na calcinação da matéria orgânica a 430 °C durante 20 horas.

3.3.1.3 Análise química por ICP-MS

Conforme referido anteriormente as amostras foram enviadas para análise por ICP-MS para um laboratório credenciado (ACME lab. ISO 9002, Canada, <http://acmelab.com/>). As amostras de sedimentos (0,5 g de cada amostra) foram submetidas a uma decomposição ácida (HCl-HNO₃-H₂O) a uma temperatura de 95 °C. As soluções obtidas foram submetidas a uma análise multielementar (36 elementos) – Ag, Al, As, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Sr, Te, Th, Ti, Tl, V, W, Zn (Limites de deteção: Au < 0,5 µg kg⁻¹

¹; Hg < 0,01 mg kg⁻¹; Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Th, Tl, W < 0,1 mg kg⁻¹; Te < 0,2 mg kg⁻¹; As, Se < 0,5 mg kg⁻¹; Ba, Cr, Ga, La, Mn, Sr, Zn < 1 mg kg⁻¹; V < 2 mg kg⁻¹; B < 20 mg kg⁻¹; Na, P, Ti < 0,001%; Al, Ca, Fe, K, Mg < 0,01%; S < 0,05%).

O rigor e a precisão analítica foram determinados utilizando materiais de referência (STD DS10 e STD OREAS45EA) e amostras duplicadas em cada conjunto analisado. Os resultados estavam dentro do intervalo de confiança de 95% dos valores recomendados fornecidos pelo material certificado. O desvio padrão relativo foi de 5 a 10%.

3.3.1.4 Análise por FRX

Quatro das amostras analisadas (S1, S3, S3.5 e S4) apresentaram para alguns dos elementos valores de concentração acima dos limites máximos detetados por ICP-MS, pelo que se recorreu à análise por Fluorescência de Raios X. Para esta análise foi necessário pesar, num copo de plástico, 10 a 10,5 g de cada amostra. Depois adicionou-se 5 a 6 gotas de Moviol 2%, misturou-se bem e colocou-se num molde. Por sua vez, o molde foi colocado na prensa hidráulica *Graseby Specac* 21.011, durante mais ou menos 30 segundos a uma pressão de 15 toneladas. Decorrido esse tempo, o molde foi virado ao contrário e colocado de novo na prensa para desenformar a pastilha prensada. A pastilha ficou a secar durante 24 horas. A análise foi realizada num aparelho de Fluorescência de Rx PANalytical Axio equipado com uma ampola de ródio e o Programa Protrace.

3.3.1.5 Análise por DRX

Na determinação da componente mineralógica das amostras de sedimentos recorreu-se à técnica de Difração de Raios X (DRX). Trata-se de uma técnica não destrutiva e rápida, aplicável apenas em minerais cristalinos. O estudo foi efetuado em cerca de 1 g de amostra seca e desagregada. A amostra é exposta ao feixe de raios-X de um difractor X'Pert PW3040/60, constituído por um gerador MPPC, um goniómetro PW 3050, com CuK α ($\alpha=1.54056$ Å) e um microprocessador Philips PW1130/90 com registo em impressora, no laboratório de análise mineralógicas do departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. As condições instrumentais utilizadas foram 40 kV de voltagem, uma corrente de 30 mA, ranhura 0.5mm. Os registos difratométricos foram efetuados entre 2° e 60° (2 θ) com intervalos de 0.02°, sendo contados 2 segundos entre intervalos.

3.3.1.6 Análise por Microsonda Eletrónica

As imagens dos minerais pertencentes à paragénese mineira foram obtidas no LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia com um detetor de retrodifundidos, através de uma Microsonda Eletrónica da marca JEOL modelo JXA-8500F, que permite distinguir as fases

minerais presentes na amostra. A identificação dos minerais foi efetuada com espectrómetro de dispersão de energia (EDS) com uma energia de feixe de 20 KV.

As imagens relativas às amostras de sedimentos de corrente que foram selecionadas para análise foram obtidas no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro utilizando Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM) Hitachi S4100 com as seguintes características: Canhão com emissão por efeito de campo (FEG); Potencial de aceleração de 500V a 30kV; Resolução de 1,5 nm; Modos de imagem: eletrões secundários e eletrões retrodispersados. A determinação semiquantitativa da composição foi efetuada pelo espectrofotómetro de dispersão de energia de raios x (EDS) acoplado ao SEM.

3.3.2 Águas de superfície

As amostras das águas de superfície foram analisadas por ICP-MS sem pré-concentração. Nestas amostras foram analisados 70 elementos: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr – (limites de deteção: Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, In, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Sr, Tb, Tl, Tm, Y, Yb < 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$; Co, Hf, Sm, Ta, U, W, Zr < 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$; Ag, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Ga, Ge, Mn, Ru, Sb, Sn, Te, Th < 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$; Cu, Hg, Li, Mo, Pb < 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$; Ni, Pd, V < 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$; As, Cr, Se, Zn < 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$; Al, Sc < 1 $\mu\text{g L}^{-1}$; B, Br < 5 $\mu\text{g L}^{-1}$; Fe, P, Ti < 10 $\mu\text{g L}^{-1}$; Si < 40 $\mu\text{g L}^{-1}$; Ca, K, Mg, Na < 0,05 mg L^{-1} ; Cl, S < 1 mg L^{-1}).

Os aniões principais (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) foram analisados utilizando o método da cromatografia iónica descrito por Patinha (1996). A análise foi realizada no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, utilizando um cromatógrafo Dionex 2000 SPI.

Para o controlo da qualidade das análises foram enviadas amostras em duplicado escolhidas de forma aleatória (Ramsey et al., 1987). Dependendo dos níveis de concentração, verificou-se que os erros são inferiores a 6% para os elementos vestigiais, e entre 2% a 7% para os elementos maiores.

3.4 Análise de dados

3.4.1 Análise de classificação hierárquica (cluster analysis)

A análise de Classificação Hierárquica Ascendente é um processo de partição de uma população heterogénea em vários subgrupos mais homogéneos. No agrupamento, não há classes pré-definidas, os elementos são agrupados de acordo com a semelhança, o que a diferencia da tarefa de classificação. Os grupos, nos métodos hierárquicos, são geralmente representados por um

diagrama bidimensional chamado de dendograma ou diagrama de árvore. Neste diagrama, cada ramo representa um elemento, enquanto a raiz representa o agrupamento de todos os elementos (Doni, 2004).

A maioria dos métodos de análise de classificação hierárquica (análise de clusters) requer uma medida de similaridade entre os elementos a serem agrupados, normalmente expressa como uma função distância ou métrica. As medidas de similaridade são utilizadas na análise de clusters de forma a determinar a distância entre elementos. Essa distância é normalmente representada na forma de matriz, ou seja, numa matriz de similaridade (Doni, 2004).

No método de aglomeração, cada elemento inicia-se representando um grupo e, a cada passo, um grupo ou elemento é ligado a outro de acordo com sua similaridade, até o último passo, onde é formado um grupo único com todos os elementos. Existe uma variedade de métodos de aglomeração, que são caracterizados de acordo com o critério utilizado para definir as distâncias entre grupos. A maioria dos métodos parecem ser formulações alternativas de três grandes conceitos de agrupamento aglomerativo (Anderberg, 1973 in Doni, 2004): (a) métodos de ligação (single linkage, complete linkage, average linkage, median linkage); (b) métodos de centróide; (c) métodos de soma de erros quadráticos ou variância (método de Ward).

3.4.2 Índice de Geoacumulação

O Índice de Geoacumulação proposto por (Müller, 1979) para a quantificação da acumulação de metais nos sedimentos é expresso como:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1.5 B_n$$

onde: C_n é a concentração medida; B_n é o valor de referência do elemento n ; 1,5 é o fator de correção da matriz de referência.

O fator de correção é utilizado em possíveis variações que possam ocorrer nos dados de referência, devido aos efeitos litogénicos. O Índice de Geoacumulação consiste em sete classes que vão desde os sedimentos não poluídos aos altamente poluídos (Müller, 1979). A classe seis indica um valor 64 vezes maior que os valores de referência.

Tabela 3.2 – Classes do Índice de Geoacumulação no que diz respeito à qualidade do sedimento (adaptado de Müller, 1979).

Classes I_{geo}	Qualidade do sedimento
0	Não poluído
1	Não poluído a moderadamente poluído
2	Moderadamente poluído
3	Moderadamente poluído a muito poluído
4	Muito poluído
5	Muito poluído a altamente poluído
6	Altamente poluído

3.4.3 Índice de poluição (IP)

A contaminação multielementar foi quantificada com base no cálculo do índice de Poluição (IP) utilizando a metodologia proposta por (Tomlinson et al., 1980), através da derivação da enésima raiz de n fatorial ($F_1 \times F_2 \times F_3 \times \dots \times F_n$) – onde n é o número de metais). O fatorial (F), é definido como a razão entre cada elemento traço presente na amostra de solo e o seu valor de referência (Galán et al., 2008). Tendo em conta distribuição lognormal dos elementos presentes nos materiais geológicos (Galán et al., 2008), assume-se a mediana (valor do percentil 50 dos dados de referência) como a base geoquímica do solo para cada elemento, refletindo os processos naturais que não foram afetados pelas atividades antropogénicas. O $IP > 1$ indica a existência de poluição (Tomlinson et al., 1980). Segundo (Zhang et al., 2011) o IP está dividido nas seguintes categorias:

- $IP = 0$ – concentração de referência
- $0 < IP \leq 1$ – não poluído a moderadamente poluído
- $1 < IP \leq 2$ – moderadamente poluído
- $2 < IP \leq 3$ – moderadamente poluído a muito poluído
- $3 < IP \leq 4$ – muito poluído
- $4 < IP \leq 5$ – altamente poluído
- $IP > 5$ – extremamente poluído

3.4.4 Qualidade do sedimento

Neste estudo a análise da qualidade dos sedimentos de linha de água foi efetuada tendo como linhas orientadoras os valores propostos no “*Consensus – Based Sediment Quality Guidelines*” desenvolvido pelo CSST (Contaminated Sediment Standing Team) em 2003. Segundo estes autores, os valores atribuídos ao nível 1, nível 2, nível 3 e nível 4, fornecem uma base precisa para averiguar a presença de elementos químicos em concentrações consideradas tóxicas (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Valor guia para os elementos Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Zn (TEC, MEC e PEC) e níveis associados para a avaliação da qualidade do sedimento (adaptado de Consensus - Based Sediment Quality Guidelines; Recommendations for Use & Application, developed by the (CSST, 2003).

Metal	Valor guia (mg kg ⁻¹)							Referência bibliográfica
	Nível 1 ≤ TEC	TEC	Nível 2 > TEC	MEC	Nível 3 > MEC	PEC	Nível 4 > PEC	
Ag	←	1,6	↔	1.9	↔	2.2	→	BC (1999) ¹
As	←	9.8	↔	21.4	↔	33	→	CBSQG (2000) ²
Cd	←	0.99	↔	3.0	↔	5.0	→	CBSQG (2000) ²
Cu	←	32	↔	91	↔	150	→	CBSQG (2000) ²
Fe	←	20000	↔	30000	↔	40000	→	Ontário (1993) ³
Hg	←	0.18	↔	0.64	↔	1.1	→	CBSQG (2000) ²
Ni	←	23	↔	36	↔	49	→	CBSQG (2000) ²
Pb	←	36	↔	83	↔	130	→	CBSQG (2000) ²
Sb	←	2	↔	13,5	↔	25	→	NOAA (1991) ⁴
Zn	←	120	↔	290	↔	460	→	CBSQG (2000) ²

¹ MacDonald, D.D. and M. MacFarlane. 1999. Criteria for managing contaminated sediment in British Columbia. British Columbia Ministry of Environment, Lands, and Parks. Victoria, British Columbia.; ²MacDonald, D.D., C.G. Ingersoll, and T.A. Berger. 2000a. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 39:20-31; ³Persaud D.R., R. Jaagumagi, and A. Hayton. 1993. Guidelines for the protection and management of aquatic sediments in Ontario. Standards Development Branch. Ontario Ministry of Environment and Energy. Toronto, Canada.; ⁴Long E.R. and L.G. Morgan. 1991. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52. National Oceanic and Atmospheric Administration. Seattle, Washington

Estes autores definem um teor abaixo do qual não são observáveis efeitos de toxicidade no meio (TEC) e um teor correspondente a um provável efeito de toxicidade (PEC). Os teores do TEC e do PEC representados na Tabela 3.3 foram determinados recorrendo à pesquisa bibliográfica da especialidade. A variação dos valores entre o valor TEC e o valor PEC corresponde à ausência ou à presença de toxicidade do elemento químico no sedimento, respetivamente.

Para se averiguar o grau de toxicidade resultante da presença de uma mistura de vários elementos químicos nos sedimentos, estimou-se o valor de $(PEC - Q)_{\text{médio}}$ de acordo com a seguinte equação:

$$(PEC - Q)_{\text{médio}} = \frac{\sum (PEC - Q)_{\text{elemento químico}}}{n^{\circ} \text{ elementos químicos}}$$

Esta equação foi estimada a partir do cálculo da razão entre a concentração de cada elemento na amostra pelo valor PEC. Os valores resultantes para cada elemento químico, designados por PEC-Q, são somados e divididos pelo número total de elementos químicos, de modo a obter-se o valor de $(PEC-Q)_{\text{médio}}$. Este valor permite determinar o grau de toxicidade do meio onde foi colhida a amostra, tendo em consideração os valores de $(PEC - Q)_{\text{médio}}$ obtidos e considerando a fórmula proposta por CSST (2003) $Y=101.48 (1- 0.36^x)$ com $x=(PEC - Q)_{\text{médio}}$.

4 Resultados e discussão

4.1 Dispersão dos elementos nos sedimentos de corrente

4.1.1 Concentrações na ribeira da Castanheira

Na Tabela 4.1 apresentam-se os valores mínimos e máximos relativos às concentrações dos elementos analisados por ICP-MS nos sedimentos recolhidos na ribeira da Castanheira.

Tabela 4.1 – Variação das concentrações dos elementos analisados nas amostras de sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira.

	Unidades	Resultados (2014)	Araújo (2010)	Afluente (2014)	Valores de Referência*
pH (2h depois)		[2,1 – 5,9]	-	2,4	-
pH (24h depois)		[2,1 – 6,0]	-	2,4	-
Ag	mg kg ⁻¹	[6,9 – 25]	[0,2 – 25]	8,9	0,1
As	mg kg ⁻¹	[59 – 387]	[7,8 – 797]	339	22
Au	µg kg ⁻¹	[1,6 – 51]	[2,8 – 0,25]	8,2	<2
Ba	mg kg ⁻¹	[9 – 36]	[9 – 34]	6	80
Bi	mg kg ⁻¹	[0,5 – 2,4]	[0,1 – 3,3]	1,1	2
Ca	%	[0,01 – 0,07]	[0,04 – 0,19]	0,05	1,12
Cd	mg kg ⁻¹	[0,8 – 8,6]	[0,3 – 16]	1,1	0,2
Cu	mg kg ⁻¹	[49 – 142]	[7,2 – 155]	36	30
Fe	%	[1,5 – 8,6]	[0,5 – 3,5]	9,7	2,53
Hg	mg kg ⁻¹	[0,005 – 0,08]	[0,01 – 0,08]	0,03	-
La	mg kg ⁻¹	[8 – 44]	[5 – 19]	7	26
Mo	mg kg ⁻¹	[0,4 – 2,6]	[0,3 – 0,9]	0,5	<1
Na	%	[0,003 – 0,005]	[0,001 – 0,003]	0,006	0,02
Pb	mg kg ⁻¹	[509 – 3 764]	[52 – 3 715]	968	28
S	%	[0,03 – 0,59]	[0,06 – 0,52]	0,62	-
Sb	mg kg ⁻¹	[21 – 127]	[1,1 – 134]	58	2
Sr	mg kg ⁻¹	[2 – 5]	[2 – 5]	3	22
Tl	mg kg ⁻¹	[0,1 – 0,3]	[0,2 – 0,4]	0,1	<5
Zn	mg kg ⁻¹	[234 – 25 391]	[426 – 2 251]	561	92

[*Ferreira, 2000]

Comparando os valores obtidos com os valores de Araújo (2010) e com os valores de referência, pode-se concluir que:

- A variável **Ag** apresenta concentrações acima dos valores de referência (0,1 mg kg⁻¹), com um mínimo de 6,9 mg kg⁻¹ (amostra S1), o que representa um aumento significativo desde 2010, com 0,2 mg kg⁻¹. O teor máximo mantém-se 25 mg kg⁻¹;
- A concentração mínima de **As** é 2 vezes superior ao valor de referência (22 mg kg⁻¹). Em relação a 2010, o teor mínimo aumentou 8 vezes enquanto o teor máximo desceu para metade;

- Para a variável **Au** verifica-se que o teor mínimo ($2 \mu\text{g kg}^{-1}$) se encontra no limite do valor de referência ($<2 \mu\text{g kg}^{-1}$) e que o teor máximo (amostra S6) duplicou em relação a 2010;
- Os teores de **Ba** mantiveram-se praticamente constantes desde 2010. O teor máximo aumentou apenas 2 mg kg^{-1} , passando para 36 mg kg^{-1} e o teor mínimo manteve-se nos 9 mg kg^{-1} . Ao contrário do que se verifica com os elementos anteriores os teores de Ba encontram-se abaixo do valor de referência (80 mg kg^{-1});
- Desde 2010 o teor máximo de **Bi** desceu de $3,3 \text{ mg kg}^{-1}$ para $2,4 \text{ mg kg}^{-1}$ e o teor mínimo subiu de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ para $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$. O teor máximo mantém-se ligeiramente superior ao valor de referência (2 mg kg^{-1}) e o teor mínimo abaixo deste;
- As concentrações de **Ca** sofreram uma pequena descida desde de 2010. O teor mínimo desceu de $0,04 \%$ para $0,01 \%$ e o teor máximo de $0,19 \%$ para $0,07 \%$. Os teores de cálcio mantêm-se dentro do valor de referência ($1,12 \%$);
- Os teores de **Cd** estiveram sempre acima do valor de referência ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$), contudo, o teor máximo ($15,6 \text{ mg kg}^{-1}$) desceu 10 mg kg^{-1} desde 2010;
- Em 2010, a variável **Cu** apresentava um teor mínimo ($7,2 \text{ mg kg}^{-1}$) dentro do valor de referência (30 mg kg^{-1}) e um teor máximo ($155,3 \text{ mg kg}^{-1}$) bastante acima desse valor. Desde essa altura até 2014 o teor máximo sofreu uma ligeira descida (para 142 mg kg^{-1}), mantendo-se, contudo, acima do valor de referência. Em relação ao teor mínimo houve um aumento considerável (49 mg kg^{-1}) estando neste momento acima do valor de referência;
- No caso da variável **Fe** verifica-se um aumento quer no teor mínimo ($0,54 \%$) como no máximo ($3,45 \%$). Apesar deste aumento o teor mínimo (2 mg kg^{-1}) ainda se encontra dentro do valor de referência ($2,53 \%$), o que não acontece com o teor máximo (9%);
- Em relação a 2010, o teor máximo de **Hg** manteve-se igual ($0,08 \text{ mg kg}^{-1}$) e o teor mínimo diminuiu para metade, passando de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ para $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$;
- A variável **La** em 2010 encontrava-se dentro do valor de referência (26 mg kg^{-1}) no entanto desde essa data os seus valores têm vindo a aumentar. O teor máximo que se encontrava nos 19 mg kg^{-1} aumentou para os 44 mg kg^{-1} ultrapassado assim o valor de referência. O teor mínimo aumentou de 5 mg kg^{-1} para 8 mg kg^{-1} mantendo-se assim dentro do valor de referência;
- A variável **Mo** apresenta o mesmo padrão que o lantânio. Em 2010, os teores máximo ($0,9 \text{ mg kg}^{-1}$) e mínimo ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) encontravam-se dentro do valor de referência ($<1 \text{ mg kg}^{-1}$), contudo em 2014 o teor máximo aumentou para $2,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ultrapassando o valor de referência. O teor mínimo também aumentou passando para o valor de $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ mantendo-se, contudo, dentro do valor de referência;
- Comparando os dados de 2010 com os de 2014 verifica-se que as concentrações de Na e Tl não tiveram variações significativas;
- Os teores de **Pb** apresentam valores extremamente elevados em relação ao valor de referência (28 mg kg^{-1}). Desde 2010 o teor mínimo aumentou bastante, passando de $51,8 \text{ mg kg}^{-1}$ para 509 mg kg^{-1} e o teor máximo aumentou um pouco passando de $3714,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para 3764 mg kg^{-1} ;
- Comparando com 2010, os teores máximos e mínimo de **S** diminuíram. O teor máximo passou de 25 mg kg^{-1} para $0,59 \text{ mg kg}^{-1}$ e o teor mínimo passou de $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ para $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$;

- Para a variável **Sb** verifica-se que os teores, mínimo (21 mg kg^{-1}) e máximo (127 mg kg^{-1}) se encontram acima do valor de referência (2 mg kg^{-1}). O teor mínimo aumentou face ao valor de 2010 ($1,1 \text{ mg kg}^{-1}$) e o teor máximo diminuiu face ao valor de 2010 ($134,4 \text{ mg kg}^{-1}$);
- Desde 2010 o **Sr** manteve o teor mínimo nos 2 mg kg^{-1} e o teor máximo passou dos 5 mg kg^{-1} . Estes teores estão dentro do valor de referência (22 mg kg^{-1});
- A variável **Zn** foi a que registou o maior aumento do teor máximo desde de 2010. O teor máximo passou de $2\,251 \text{ mg kg}^{-1}$ para o estrondoso valor de $25\,391 \text{ mg kg}^{-1}$. Por outro lado, o teor mínimo diminuiu para metade passando de 426 mg kg^{-1} para 234 mg kg^{-1} . Todos estes valores se encontram muito acima do valor de referência (92 mg kg^{-1}).

4.1.2 Classificação Hierárquica Ascendente

Tendo em conta o número de amostras e o número de elementos químicos analisados, optou-se por realizar uma análise de Clusters para identificar as diferentes estruturas de dados existentes no conjunto de dados. A análise foi realizada utilizando o método de 1-Pearson r como o método de agrupamento ou aglomeração e o método da distância completa (ou do vizinho mais distante) como método de distância de conexão (considera-se a distância entre os vizinhos mais distantes como a distância entre agrupamentos) A análise foi realizada para as variáveis (Modo R - Figura 4.1) e para as amostras (Modo Q - Figura 4.2)

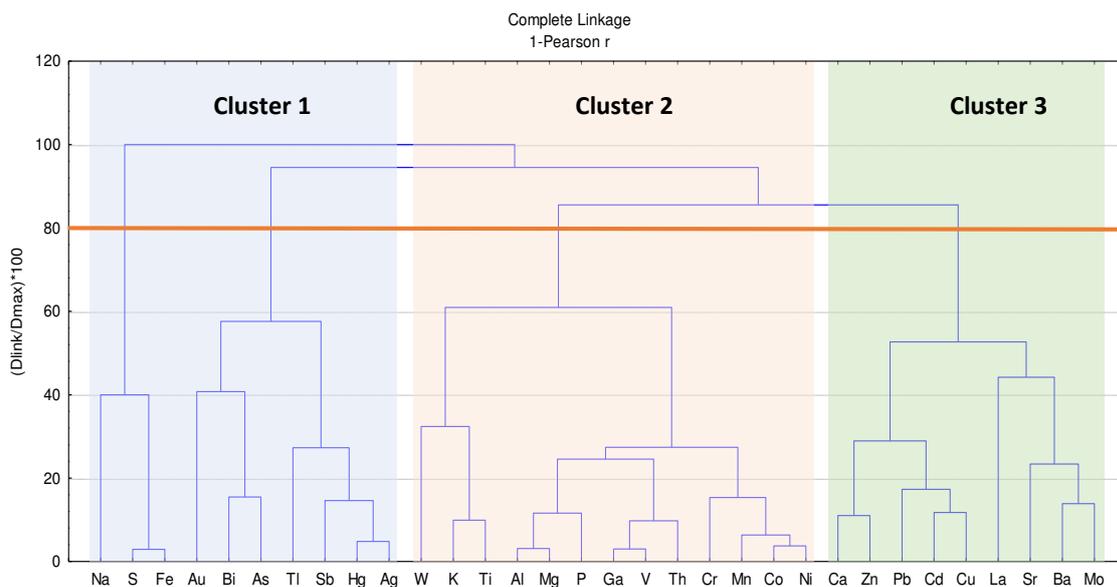


Figura 4.1 – Dendrograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente (Modo R - variáveis) ao conjunto de dados (Cluster 1 assinalado a azul, cluster 2 a rosa e cluster 3 a verde).

A análise dos resultados em Modo R permitiu identificar, em função do corte estabelecido, três grandes grupos de elementos. O primeiro (Cluster 1) é constituído pelos elementos Na, S, Fe, Au, Bi, As, Ti, Sb, Hg, Ag, o segundo (Cluster 2) pelos elementos W, K, Ti, Al, Mg, P, Ga, V, Th, Cr, Mn, Co, Ni e o terceiro (Cluster 3) pelos elementos Ca, Zn, Pb, Cd, Cu, La, Sr, Ba, Mo. O Cluster 1 e 3 (Figura 4.1) correspondem ao contributo antropogénico, enquanto o Cluster 2 corresponde à componente geogénica.

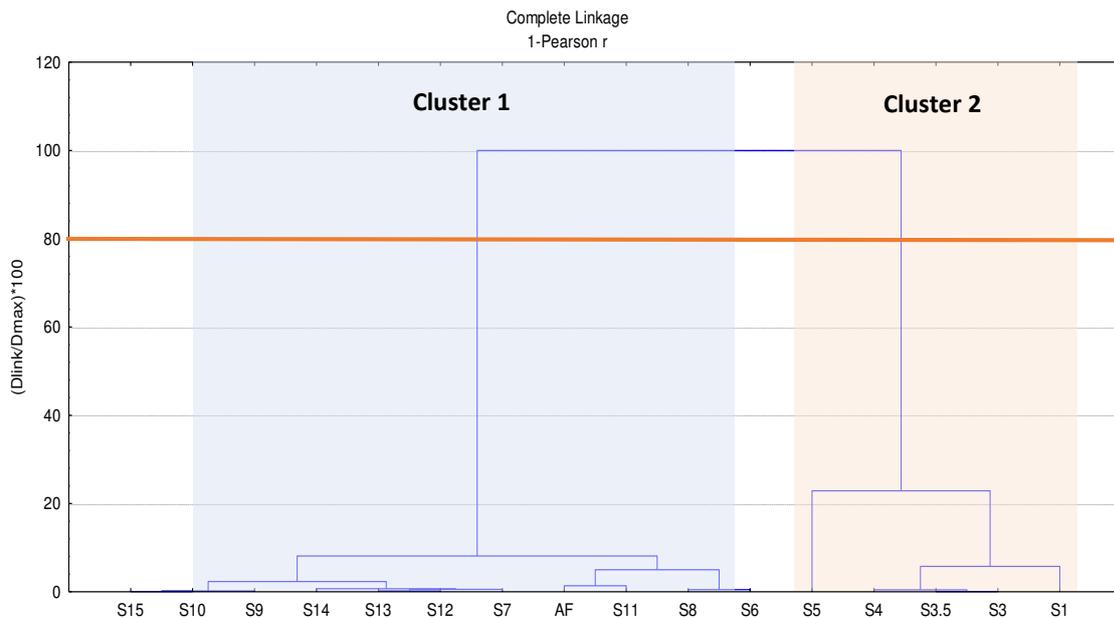


Figura 4.2 – Dendrograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente (Modo Q - indivíduos) ao conjunto de dados (Cluster 1 assinalado a azul, cluster 2 a rosa).

Na Figura 4.2 é possível identificar dois agrupamentos de amostras (indivíduos):

- Cluster 1 - constituído pelas amostras S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15 e AF. Estas amostras localizam-se na ribeira da Castanheira e fora da zona de influência das instalações e escombreira da antiga mina;
- Cluster 2 - constituído pelas amostras S1, S3, S3.5, S4 e S5 que se localizam nas proximidades das antigas instalações e da escombreira da antiga mina. Estas amostras foram recolhidas na zona intervencionada em 2008.

4.1.3 Dispersão dos elementos na ribeira da Castanheira

A Figura 4.3 apresenta o perfil longitudinal da ribeira da Castanheira no troço a jusante da mina de Terramonte de forma a facilitar a interpretação dos resultados.



Figura 4.3 – Perfil longitudinal da ribeira da Castanheira no troço em estudo mostrando a localização das amostras e o valor do declive médio.

Uma análise detalhada do troço em estudo, realizada por Araújo em 2010, permitiu concluir que as únicas “plataformas” que têm algum significado em termos de deposição de materiais finos localizam-se entre os 0 e os 100 m e entre os 100 e os 250 m. Este troço da ribeira encontra-se

canalizado, uma vez que até aos 300 m, aproximadamente, se situam as antigas instalações da mina e a hidrossementeira, resultado da “requalificação” da envolvente mineira local, terminada em 2008. O restante percurso dá-se com um declive aparentemente constante, com exceção do troço entre os 800 e os 1300 m em se verifica uma ligeira redução do declive, salvo outras exceções mais incipientes (Araújo 2010). A mesma autora refere também a presença de materiais de escombreira que ainda prevalecem no local, apesar do processo de reabilitação realizado em 2008. Essas massas têm espessuras que podem variar de poucos centímetros e com uma extensão igualmente pequena até a espessuras de vários metros de altura e que podem atingir uma extensão de algumas centenas de metros.

Em seguida apresenta-se e discute-se a variação das concentrações dos elementos identificados como antropogénicos (Cluster 1) em função da distância à fonte. Os gráficos da variação dos teores com a distância foram realizados com auxílio do Programa Grapher®.

A Figura 4.4 apresenta a variação de teores dos elementos Ag, As, Au, Bi e Fe ao longo da ribeira da Castanheira. Apresenta-se também o comportamento da variável pH de forma a facilitar a interpretação dos resultados. Analisando a figura conclui-se que todas as amostras apresentam um pH ácido. Da amostra S1 para a S3 e da amostra S4 para S5 o pH desce bastante, passando de 6 para próximo de 3. A partir da amostra S7, local onde já não nos encontramos nas instalações mineiras, os valores de pH mantêm-se entre 3 e 4 devido à influência do afluente proveniente da escombreira E2.

Na Figura 4.4b verifica-se que os teores de Ag são superiores nas amostras S3, S3.5, S4, S12 e S13. Destas cinco amostras, as três primeiras encontram-se na zona da escombreira da antiga mina e as duas últimas numa zona da ribeira da Castanheira onde se encontram acumulados grandes quantidades de detritos provenientes da antiga escombreira (Figura 2.28). A relação destas cinco amostras com os materiais resultantes da exploração mineira pode explicar os teores elevados de Ag. A amostra S4 apresenta o teor mais elevado (25 mg kg^{-1}) e a S1, localizada no início das instalações da antiga mina, apresenta o teor mais baixo ($6,9 \text{ mg kg}^{-1}$).

A amostra S1, que se localiza a montante da zona afetada, apresenta como seria de esperar os teores mais baixos. À medida que nos deslocamos da zona da antiga mina em direção ao rio Douro verifica-se um aumento nas concentrações. Esse aumento é mais evidente nas amostras S3.5 e S4 devido à contribuição nesse local de um afluente. A jusante da amostra S4 os teores de Ag sofrem uma acentuada redução só voltando a sofrer um aumento considerável na amostra S12. A partir da S12 ocorre uma dispersão dos valores até à última amostra (S15).

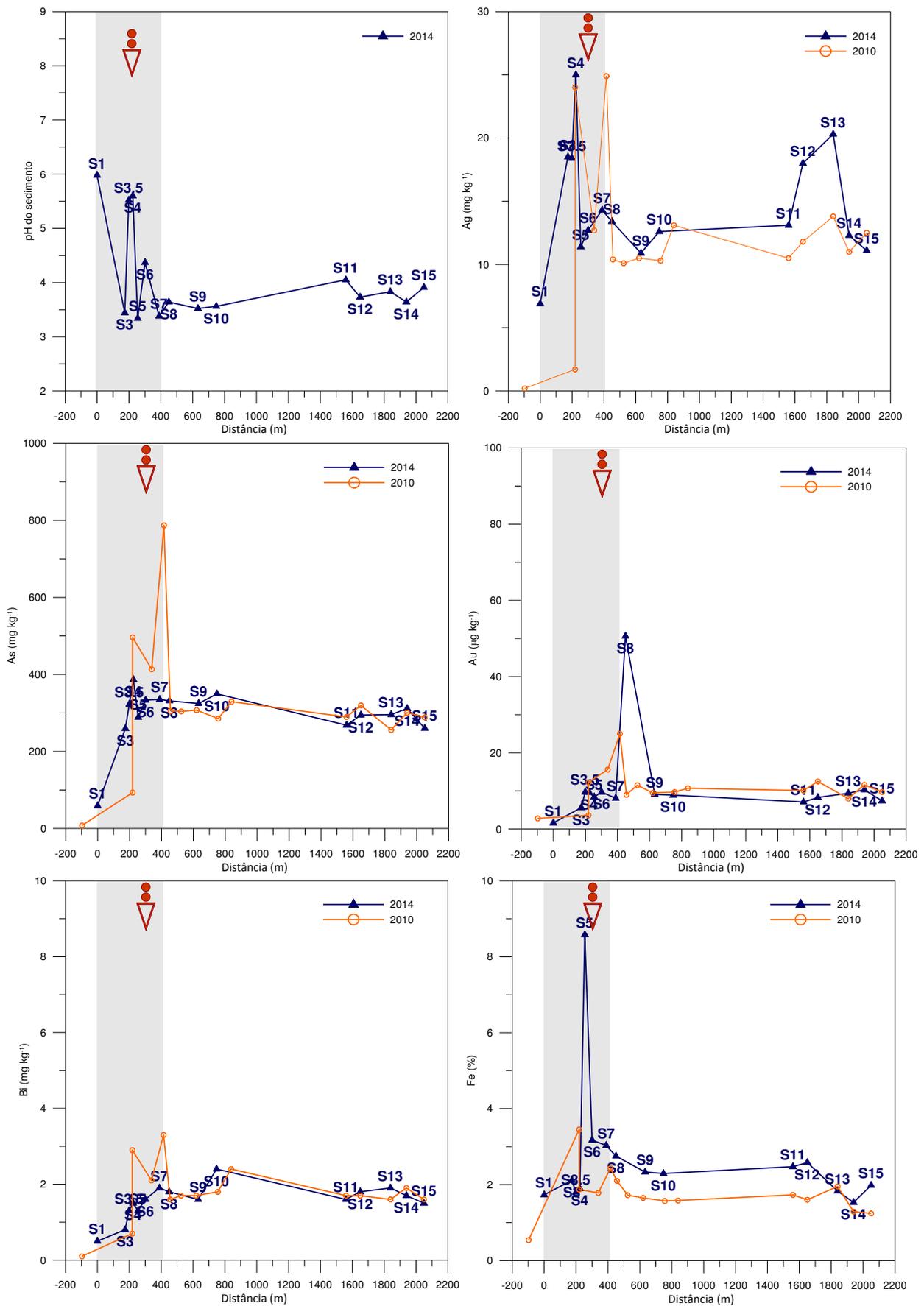


Figura 4.4 – Variação do pH e dos teores de Ag, As, Au, Bi e Fe nos sedimentos de corrente ao longo da ribeira da Castanheira.

Na Figura 4.4c, apresenta-se a variação das concentrações de As ao longo da ribeira da Castanheira. Da análise da figura é visível a ocorrência de teores elevados de As nas amostras S1 a S4. O teor mais elevado de As (aproximadamente 400 mg kg^{-1}) foi registado na amostra S4, à semelhança do que acontece na Ag. Estes valores podem, mais uma vez, estar associados à antiga escombreira da mina. A partir da amostra S4 ocorre uma diminuição dos teores registando-se algumas oscilações nos valores nas amostras perto do rio Douro onde se observa a existência de depósitos de materiais finos.

Na Figura 4.4d, observa-se a ocorrência de um pico de Au registado na amostra S8 ($51 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$). Nas restantes amostras os teores mantêm-se constantes (abaixo dos $20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$), sendo que é na amostra S1 que se regista o teor mais baixo em ouro ($1,6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$).

Os teores de Bi, representados na Figura 4.4e, variam entre $0,5$ a $2,4 \text{ mg kg}^{-1}$. A amostra S10 é a que apresenta o teor mais elevado de Bi. Esta amostra encontra-se perto de um local da ribeira onde existe uma acumulação de resíduos da escombreira. A partir da amostra S12 os teores de Bi diminuem ligeiramente.

Da análise da Figura 4.4f verifica-se que os teores mais elevados de Fe ocorrem na amostra S5 ($8,58 \%$). Estes valores são justificados pela contribuição por um afluente que apresenta Drenagem Ácida de Mina. A partir da amostra S5, o teor em Fe baixa abruptamente, dispersando-se até à última amostra (S15).

A Figura 4.5 apresenta a variação de teores dos elementos Hg e S ao longo da ribeira da Castanheira.

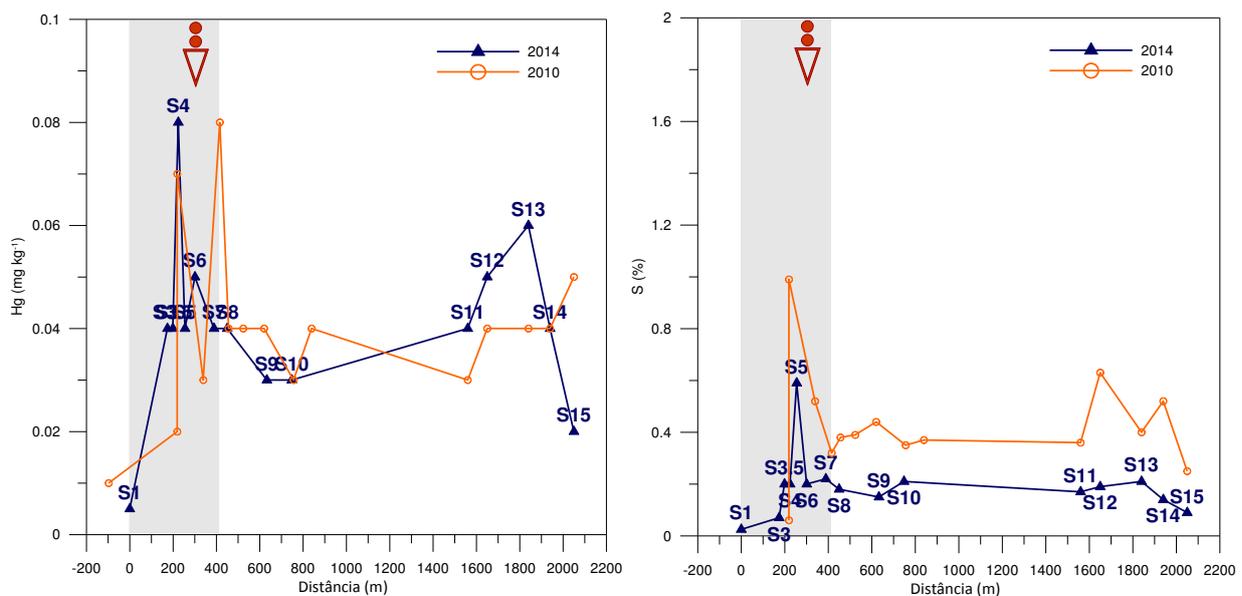


Figura 4.5 – Variação dos teores de Hg e S nos sedimentos de corrente ao longo da ribeira da Castanheira.

Os teores de Hg apresentados no gráfico da Figura 4.5a variam consideravelmente. Na amostra S4 encontra-se, mais uma vez, o teor mais elevado de Hg e na S12 encontra-se o segundo pico

mais elevado. Tal como referido anteriormente, nos locais onde as mostras S4 e S12 foram recolhidas, encontram-se depositados materiais de granulometria bastante fina provenientes da antiga escombreira.

Na Figura 4.5b está representada a variação dos teores de S indicando que é na amostra S5 que se regista a maior concentração em S (0,59 %). A amostra S1 apresenta o teor mais baixo de enxofre (0,03 %) representando assim o respetivo valor de fundo geoquímico. Ao longo do troço da ribeira da Castanheira observa-se uma redução dos teores de S registando-se nas últimas 4 amostras (S12, S13, S14 e S15) um ligeiro aumento dos mesmos. O comportamento desta variável é idêntico ao observado para a variável Fe.

A Figura 4.6 apresenta a variação de teores dos elementos Sb e Tl ao longo da ribeira da Castanheira.

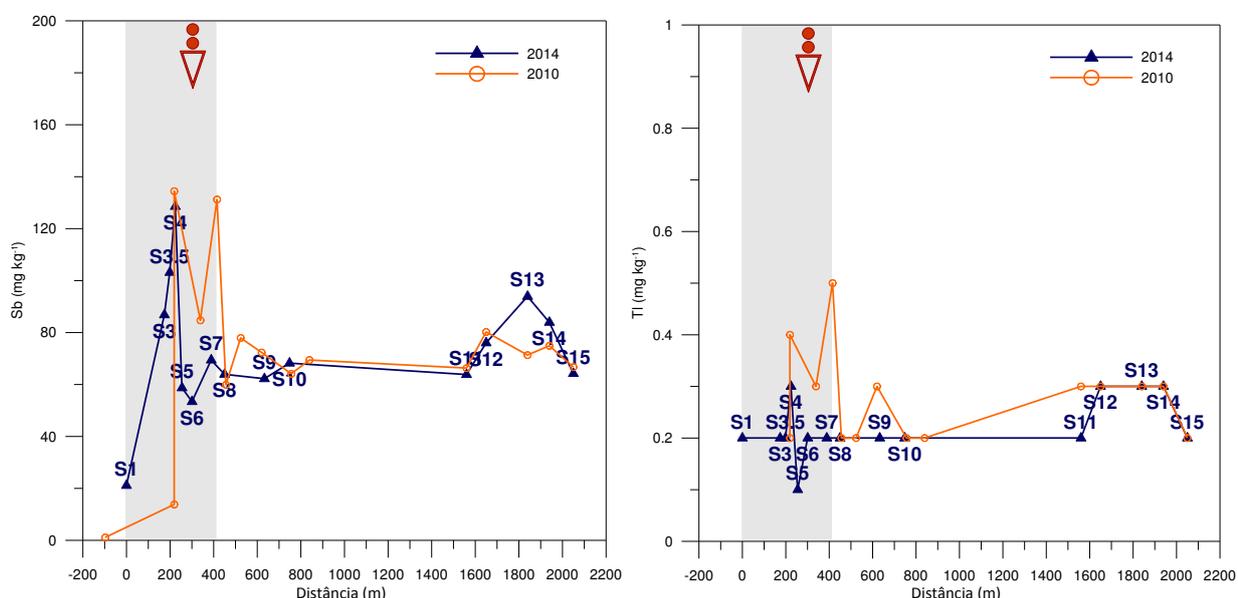


Figura 4.6 – Variação dos teores de Sb e Tl nos sedimentos de corrente ao longo da ribeira da Castanheira.

Da análise da Figura 4.6a constata-se, mais uma vez, que é na amostra S4 que se encontra o teor mais elevado de Sb ($128,5 \text{ mg kg}^{-1}$). O valor mais baixo encontra-se na amostra S1, a partir da qual se observa um aumento até à amostra S4. Após a amostra S4 os teores descem abruptamente para menos de metade do teor mais elevado. Desde a S5 até à S11 os teores sofrem pequenas variações. Na amostra S12 regista-se novamente o aumento do teor em Sb mas este aumento não é tão significativo como o observado na amostra S4.

Os teores de Tl têm maior expressão nas amostras S12 a S14. Nas primeiras amostras recolhidas na zona da antiga mina os valores mantêm-se constantes. Da amostra S3.5 para a S4 os teores aumentam devido à contribuição do afluente. A partir da amostra S5 os teores mantêm-se constantes até à amostra S11. Na amostra S12 ocorre novamente um aumento nos teores em Tl

que se mantem constante até à amostra S14. Na última amostra (S15) o teor em Sb baixa para o valor inicial (Figura 4.6b).

As conclusões finais que se podem retirar após a análise realizada aos elementos pertencentes ao Cluster 1 são as seguintes:

- Para a maioria dos elementos em análise constata-se que as primeiras duas amostras (S1 e S3) e as amostras finais são as que apresentam os teores mais baixos;
- A amostra S4 apresenta os valores mais elevados para a maioria dos elementos. Este comportamento deve-se à contribuição de um afluente (entre a amostra S3.5 e a S4) que se apresenta claramente influenciado por Drenagem Ácida de Mina.
- Alguns dos teores mais elevados encontram-se nas zonas da antiga escombreira ou em locais da ribeira onde existe uma grande acumulação de resíduos provenientes da escombreira.
- Comparando os resultados obtidos em 2010 com os do presente estudo verifica-se que para a maioria dos elementos em análise os valores sofreram uma ligeira redução demonstrando que o processo de reabilitação é efetivo. No entanto para os elementos Au, Fe, Hg e Sb (na zona intervencionada) e Ag, Hg, Sb e Tl (a jusante, perto do rio Douro) constata-se que houve um aumento dos teores, Este aumento está associado à presença de um material de granulometria bastante fina que foi remobilizado devido a um ano extremamente chuvoso. Também na zona intervencionada se observa a deposição de material fino nos diferentes muros de proteção.

Após a análise da variação dos teores dos elementos associados ao Cluster 1 será analisado o comportamento dos elementos associados ao Cluster 3.

A Figura 4.7 e Figura 4.8 apresentam a variação de teores dos elementos Ba, Ca, Cd, Cu, La, Mo, Pb e Zn ao longo da ribeira da Castanheira.

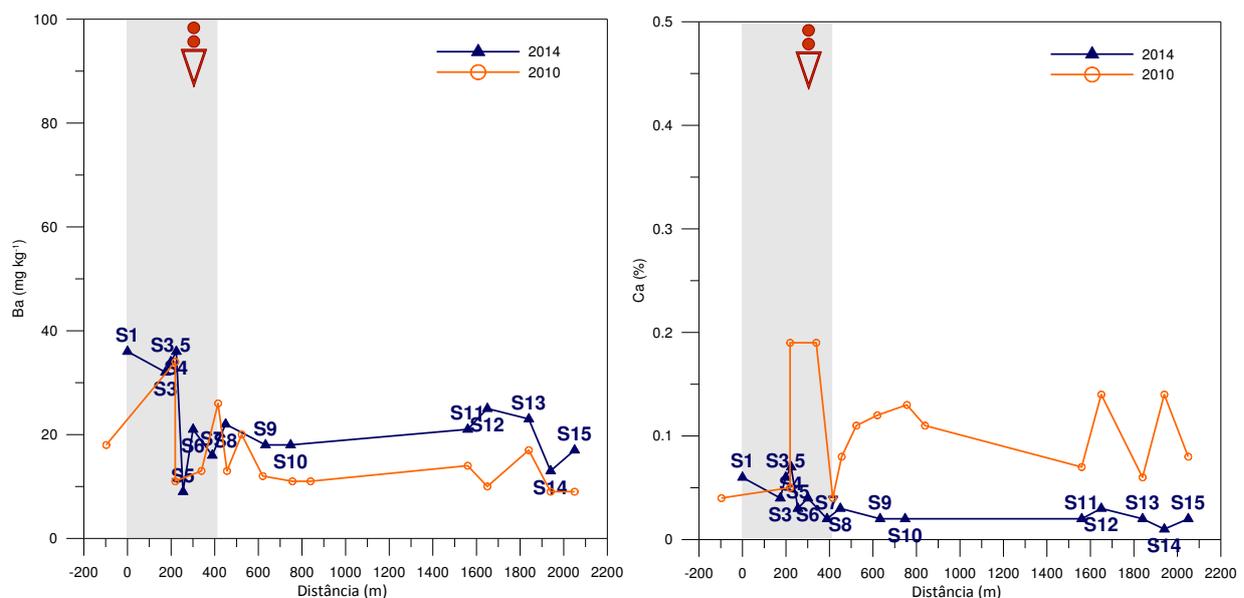


Figura 4.7 – Variação dos teores de Ba e Ca nos sedimentos de corrente ao longo da ribeira da Castanheira.

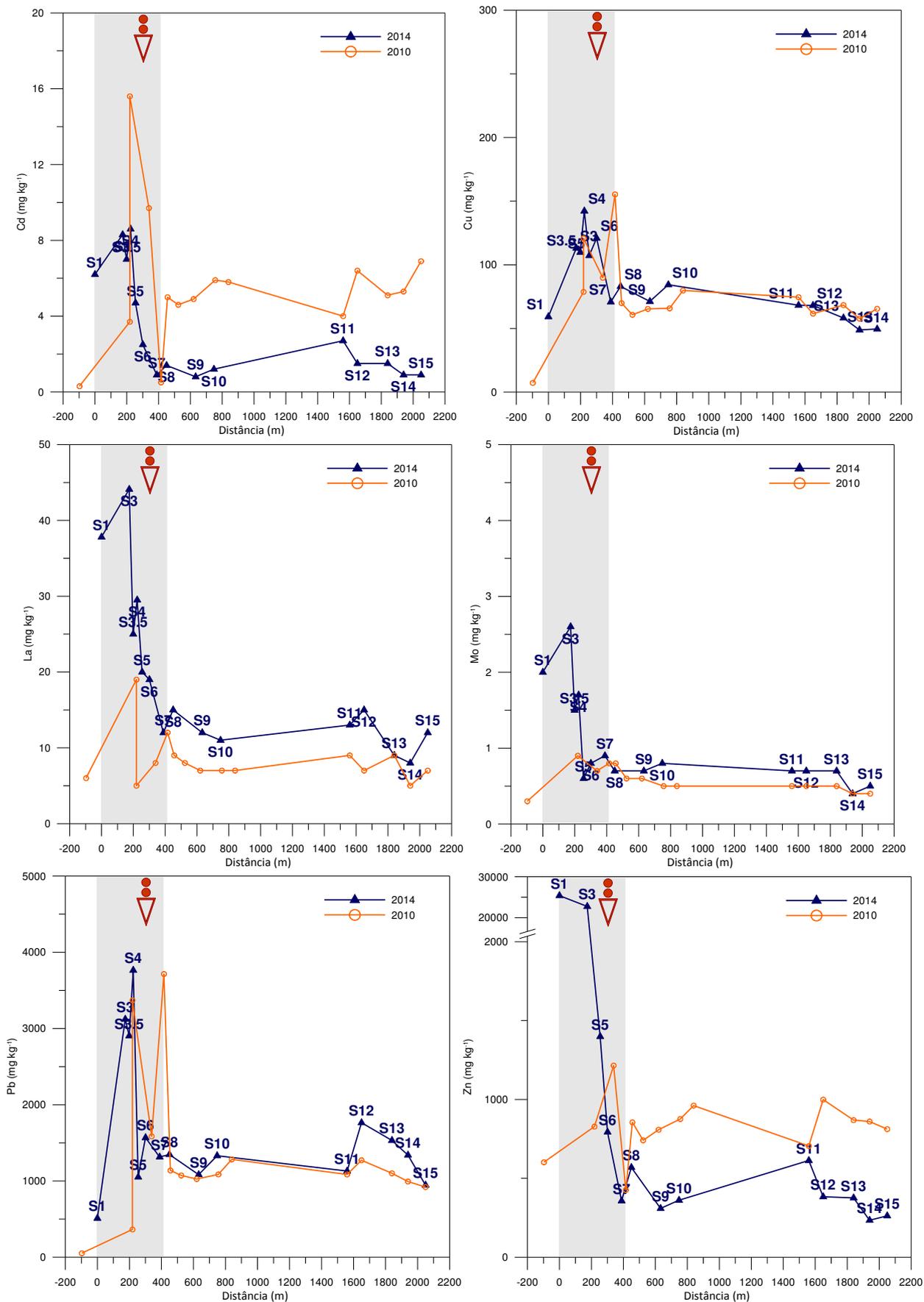


Figura 4.8 – Variação dos teores de Cd, Cu, La, Mo, Pb e Zn nos sedimentos de corrente ao longo da ribeira da Castanheira.

Relativamente ao elemento Ba verifica-se que os teores mais elevados são observados nas amostras S1 e S4 (Figura 4.7a). Da amostra S4 para a S5 os valores decrescem abruptamente passando de 36 mg kg^{-1} para 9 mg kg^{-1} . A partir da amostra S6 e até à amostra S13 ocorre um aumento dos teores em Ba. Da S13 para a S14 os teores diminuem um pouco voltando novamente a aumentar na amostra S15. A diminuição dos teores de Ca é evidente no ano 2014 (Figura 4.7b).

O Cd ocorre em concentrações mais elevadas nas amostras localizadas perto da antiga escombreira (S3 e S4 - Figura 4.8a). Entre as amostra S3.5 e S4 ocorre um aumento nas concentrações de Cd devido à influência do afluente. Após a amostra S4 os teores decrescem ao longo da ribeira da Castanheira, registando-se no entanto um pico na amostra S11 que pode refletir a influência de material acumulado ao longo da ribeira (Figura 4.9).



Figura 4.9 – Aspeto da acumulação de materiais finos ao longo da ribeira da Castanheira.

Relativamente ao Cu verifica-se que os teores mais elevados ocorrem entre a amostra S1 e S4 (Figura 4.8b). Os teores de Cu são mais elevados em direção à antiga escombreira e com maior incidência no local onde ocorre a contribuição do afluente. A figura mostra também que a partir da amostra S4 os teores vão decrescendo ao longo da ribeira da Castanheira.

Na Figura 4.8c, onde está representado o comportamento da variável La, verifica-se que a tendência deste elemento é para diminuir ao longo da ribeira da Castanheira, devido possivelmente a um efeito de diluição (mistura com outros materiais). O teor mais elevado é de 44 mg kg^{-1} (amostra S3).

Os teores de Mo (Figura 4.8d) apresentam a mesma tendência que os teores de La. Tal como acontece com a variável La, é na amostra S3 que o teor de Mo atinge o seu máximo. Em ambos os elementos se verifica a influência do afluente.

Relativamente ao Pb (Figura 4.8e) é possível constatar que o teor mais elevado ($3\,764 \text{ mg kg}^{-1}$) ocorre na amostra S4 e um teor mais baixo ($508,8 \text{ mg kg}^{-1}$) na amostra S1. Entre as amostras S1 e S3 ocorre uma subida significativa nos teores em Pb seguida de um decréscimo entre a amostra

S4 para a S5. Mais uma vez verifica-se a influência provocada pelo afluente na amostra S4. A partir da S5 os teores de chumbo nas restantes amostras sofrem pequenas as oscilações. De registar que os valores observados são elevados definindo claramente uma situação de contaminação elevada.

Também para a variável Zn (Figura 4.8f) é assinalável a diferença dos teores de zinco entre as diferentes amostras analisadas registando-se valores extremamente elevados (25391 mg kg⁻¹ - amostra S1; 10856 mg kg⁻¹ - amostra S3.5; 12256 mg kg⁻¹ - amostra S4). A partir da amostra S4 os teores de zinco decrescem significativamente atingindo o valor de 1399 mg kg⁻¹ na amostra S5. A partir da amostra S5 os teores de zinco apresentam pequeníssimas variações. Em todas as amostras os teores de Zn são extremamente elevados definindo, à semelhança do elemento Pb, uma zona com um grau de contaminação elevada.

As conclusões finais que se podem retirar após a análise realizada aos elementos pertencentes ao Cluster 3 são as seguintes:

- Os teores mais elevados encontram-se na S1, S3 e S4 sendo notória a importância do Cd, La, Mo, Pb e Zn;
- Os teores mais baixos não ocorrem nas amostras iniciais, como acontecia com os elementos do Cluster 1, mas sim nas amostras finais;
- Os valores obtidos na amostra S4 demonstram claramente a forte influência do afluente.

4.1.4 Avaliação do grau de contaminação dos sedimentos de corrente

Índice de Geoacumulação

Com o objetivo de perceber o comportamento e o grau de contaminação da ribeira de Castanheira efetuaram-se os cálculos do Índice de Geoacumulação de Müller (Igeo) para os elementos Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Zn. Os elementos selecionados são considerados potencialmente perigosos para a saúde humana. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2 Utilizou-se como valor de fundo geoquímico local o valor proposto por Araújo em 2010 (valor definido através da colheita de uma amostra fora da influência direta das águas de escorrência e sedimentos contaminados pela mina). Os valores considerados para os elementos em análise foram: Ag - 0,2 mg kg⁻¹; As - 7,8 mg kg⁻¹; Bi - 0,1 mg kg⁻¹; Cd - 0,3 mg kg⁻¹; Cu - 7,2 mg kg⁻¹; Fe - 0,54% mg kg⁻¹; Hg - 0,01 mg kg⁻¹; Pb - 51,8 mg kg⁻¹; Sb - 1,1 mg kg⁻¹; Zn - 602 mg kg⁻¹ (Araújo, 2010).

Analisando os resultados obtidos conclui-se que:

- Os valores do **Igeo_{Ag}** e **Igeo_{Sb}** indicam que, em praticamente todas as amostras (Ag: 93,3% posicionam-se na Classe 6 e 6,7% na Classe 5; Sb: 93,3% posicionam-se na Classe 6 e 6,7% na Classe 4), os sedimentos se encontram de muito poluídos a altamente poluídos em relação a estes elementos. O valor da mediana para as variáveis Ag e Sb é de 5,4;

Tabela 4.2 – Valores de Índice de Geoacumulação de Müller calculados tendo em consideração os valores de concentração de Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Zn obtidos nos sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira.

Amostra	Distância (m)	Índice de Geoacumulação de Müller									
		Ag	As	Bi	Cd	Cu	Fe	Hg	Pb	Sb	Zn
S1	0	4,5	2,3	1,7	3,8	2,5	1,1	-1,6	2,7	3,7	4,8
S3	174	5,9	4,5	2,4	4,2	3,4	1,4	1,4	5,3	5,7	4,7
S3.5	199	5,9	4,8	3,1	4,0	3,3	1,2	1,4	5,2	6,0	3,6
S4	224	6,4	5,0	3,3	4,3	3,7	1,2	2,4	5,6	6,3	3,8
S5	255	5,2	4,6	3,1	3,4	3,3	3,4	1,4	3,8	5,2	0,6
S6	301	5,4	4,8	3,4	2,5	3,5	2,0	1,7	4,3	5,0	-0,2
S7	389	5,6	4,8	3,7	1,0	2,7	1,9	1,4	4,1	5,4	-1,3
S8	450	5,5	4,8	3,6	1,6	2,9	1,8	1,4	4,1	5,3	-0,7
S9	633	5,2	4,8	3,4	0,8	2,7	1,5	1,0	3,8	5,2	-1,5
S10	748	5,4	4,9	4,0	1,4	3,0	1,5	1,0	4,1	5,4	-1,3
S11	1560	5,4	4,5	3,4	2,6	2,7	1,6	1,4	3,9	5,3	-0,6
S12	1650	5,9	4,7	3,6	1,7	2,7	1,7	1,7	4,5	5,5	-1,2
S13	1840	6,1	4,7	3,7	1,7	2,4	1,2	2,0	4,3	5,8	-1,3
S14	1940	5,4	4,7	3,5	1,0	2,2	0,9	1,4	4,1	5,7	-1,9
S15	2050	5,2	4,5	3,3	1,0	2,2	1,3	0,4	3,6	5,3	-1,8

Igeo	Classes	Qualidade do Sedimento
<0	0	Não poluído
0-1	1	Não poluído a moderadamente poluído
1-2	2	Moderadamente poluído
2-3	3	Moderadamente a muito poluído
3-4	4	Muito poluído
4-5	5	Muito poluído a altamente poluído
>5	>5	Altamente poluído

- Em relação ao **Igeo_{As}**, verifica-se que a grande maioria das amostras apresentam valores de Igeo entre 4 e 5 (86,7%) indicando claramente que as amostras apresentam um grau de poluição muito elevado a altamente elevado (6,7%) neste elemento. O valor da mediana para esta variável é de 4,7;
- Relativamente ao **Igeo_{Bi}**, a maioria das amostras (13 em 15) apresenta valores que se posicionam na classe 4, definindo-os como muito poluídos por Bi. O valor da mediana para esta variável é de 3,4;
- O **Igeo_{Cd}** apresenta-se mais elevado nas amostras que se encontram mais próximas da zona da mina. Nestas amostras os sedimentos encontram-se muito poluídos pelo Cd. Nas restantes amostras, e à medida que nos afastamos da zona da mina o Igeo apresenta valores mais baixos, estando os sedimentos pouco poluídos por Cd;
- À semelhança do que acontece com o **Cd**, também o **Cu** apresenta Igeo mais elevados nas amostras que se encontram mais próximas da antiga zona mineira. Estas amostras encontram-se muito contaminadas neste elemento. De montante para jusante verifica-se a passagem de uma situação de muito contaminadas para moderadamente a muito contaminadas;
- Os valores do **Igeo_{Fe}** indicam que, praticamente todas as amostras são classificadas como moderadamente poluídos;

- Em relação ao $I_{geo_{Hg}}$, os valores apontam para que grande parte das amostras se encontre moderadamente poluída (67% posiciona-se na Classe 2 e 20 % na Classe 1). A primeira amostra, representando o fundo geoquímico local, apresenta, como seria de esperar, um I_{geo} negativo, indicando que esta não se encontra contaminada;
- Nas amostras recolhidas na antiga zona da mina verifica-se que o $I_{geo_{Pb}}$ apresenta valores superiores a 5 (20% das amostras), o que significa que os sedimentos se encontram altamente poluídos por Pb. À medida que nos afastamos desta zona os valores do I_{geo} descem ligeiramente (47% das amostras com valores entre 4 e 5). As restantes amostras classificam-se como muito poluídas. O valor da mediana para esta variável é de 4,1;
- O **Zn** é o elemento que apresenta os I_{geo} mais baixos para a maioria das amostras (66,7% das amostras apresentam valores de I_{geo} negativos, indicando claramente que os sedimentos não se encontram poluídos). Contudo as amostras recolhidas na zona intervencionada apresentam I_{geo} elevados (13% das amostras posicionam-se na classe 5), que indicam que os sedimentos se encontram muito a altamente poluídos.

Índice PLI (Pollution Load Index)

Com o objetivo de calcular o valor do Índice PLI utilizaram-se os teores dos elementos Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Zn (elementos utilizados no cálculo do Índice de Geoacumulação de Muller) obtidos nos sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira. Os elementos selecionados são considerados potencialmente perigosos para a saúde humana (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Valores de PLI (Pollution Load Index) calculados tendo em consideração os valores de concentração de Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Zn obtidos nos sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira.

Amostra	Distância (m)	Valores de Cf para cada elemento/amostra										PLI
		Ag	As	Bi	Cd	Cu	Fe	Hg	Pb	Sb	Zn	
S1	0	34,5	7,6	5,0	20,7	8,2	3,2	0,5	9,8	19,2	42,2	8,8
S3	174	92,5	33,3	8,0	27,7	15,7	3,9	4,0	60,3	78,9	37,8	22,3
S3.5	199	92,0	41,4	13,0	23,3	15,3	3,3	4,0	56,1	93,7	18,0	21,6
S4	224	125,0	49,6	15,0	28,7	19,8	3,5	8,0	72,7	116,8	20,4	27,6
S5	255	57,0	37,0	13,0	15,7	14,9	15,9	4,0	20,3	53,4	2,3	15,9
S6	301	63,5	42,7	16,0	8,3	16,8	5,9	5,0	30,3	48,5	1,3	14,2
S7	389	71,5	42,9	19,0	3,0	9,8	5,6	4,0	25,3	63,1	0,6	11,4
S8	450	67,0	42,5	18,0	4,7	11,5	5,1	4,0	26,0	58,1	0,9	12,3
S9	633	54,5	41,6	16,0	2,7	9,9	4,3	3,0	20,9	56,5	0,5	9,7
S10	748	63,0	44,8	24,0	4,0	11,7	4,2	3,0	25,7	62,0	0,6	11,4
S11	1560	65,5	34,4	16,0	9,0	9,5	4,6	4,0	21,8	58,0	1,0	12,2
S12	1650	90,0	37,8	18,0	5,0	9,4	4,8	5,0	34,0	69,1	0,6	12,6
S13	1840	101,5	37,9	19,0	5,0	8,1	3,4	6,0	29,5	85,4	0,6	12,5
S14	1940	61,5	39,9	17,0	3,0	6,8	2,8	4,0	25,8	76,3	0,4	9,7
S15	2050	55,5	33,4	15,0	3,0	6,9	3,7	2,0	18,2	58,4	0,4	8,5

Valor de PLI	Nível de poluição
PLI = 0	valores de fundo geoquímico
0 < PLI ≤ 1	não poluído
1 < PLI ≤ 2	não poluído a moderadamente poluído
3 < PLI ≤ 4	moderadamente poluído a poluído
4 < PLI ≤ 5	poluído a muito poluído
5 < PLI	extremamente poluído

Para os cálculos dos valores de Cf utilizaram-se os valores de fundo geoquímico propostos por Araújo (2010): Ag - 0,2 mg kg⁻¹; As - 7,8 mg kg⁻¹; Bi - 0,1 mg kg⁻¹; Cd - 0,3 mg kg⁻¹; Cu - 7,2 mg kg⁻¹; Fe - 0,54% mg kg⁻¹; Hg - 0,01 mg kg⁻¹; Pb - 51,8 mg kg⁻¹; Sb - 1,1 mg kg⁻¹; Zn - 602 mg kg⁻¹.

Os resultados obtidos neste estudo mostram que os valores de Cf na maioria dos elementos apresentam valores superiores a 1 revelando claramente uma forte influência de fontes antrópicas associadas à atividade mineira, designadamente escombrelas e drenagem ácida de mina (afluente). Em termos de valores médios de Cf os elementos ordenam-se pela seguinte ordem de importância: Ag > Sb > As > Pb > Bi > Cu > Cd > Zn > Fe > Hg.

Os valores de PLI encontrados são muito elevados conferindo à ribeira da Castanheira um nível de poluição extremamente elevado. As amostras do troço a montante são as que apresentam os valores mais elevados de PLI revelando que poderá existir um forte contributo de material da escombrela (refira-se que o material amostrado é extremamente fino).

Definição do grau de toxicidade dos sedimentos

A Tabela 4.4 apresenta a classificação das concentrações do Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb e Zn tendo em consideração os níveis definidos pelos valores TEC, MEC, PEC para avaliação da qualidade dos sedimentos (CSST, 2003).

Tabela 4.4 – Valores de PEC-Q calculados tendo em consideração os valores de concentração de Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Zn obtidos nos sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira e os valores propostos para avaliação da qualidade dos sedimentos (CSST, 2003).

ID	distância	PEC-Q _{Ag}	PEC-Q _{As}	PEC-Q _{Cd}	PEC-Q _{Cu}	PEC-Q _{Fe}	PEC-Q _{Hg}	PEC-Q _{Pb}	PEC-Q _{Sb}	PEC-Q _{Zn}
S1	0	6,9	59	6,2	59,2	1,73	0,01	509	21	25391
S3	174	18,5	260	8,3	113,0	2,11	0,04	3121	87	22738
S3.5	199	18,4	323	7,0	109,8	1,80	0,04	2904	103	10856
S4	224	25,0	387	8,6	142,2	1,89	0,08	3764	129	12256
S5	255	11,4	289	4,7	107,2	8,58	0,04	1050	59	1399
S6	301	12,7	333	2,5	120,9	3,17	0,05	1567	53	793
S7	389	14,3	335	0,9	70,8	3,03	0,04	1313	69	357
S8	450	13,4	331	1,4	83,0	2,75	0,04	1346	64	569
S9	633	10,9	324	0,8	71,2	2,33	0,03	1082	62	309
S10	748	12,6	349	1,2	84,3	2,29	0,03	1330	68	361
S11	1560	13,1	268	2,7	68,2	2,47	0,04	1129	64	613
S12	1650	18,0	295	1,5	68,0	2,58	0,05	1763	76	383
S13	1840	20,3	296	1,5	58,2	1,83	0,06	1531	94	376
S14	1940	12,3	311	0,9	48,8	1,53	0,04	1338	84	234
S15	2050	11,1	260	0,9	49,5	1,98	0,02	944	64	262

	Nível 1: < TEC
	Nível 2: >TEC <MEC
	Nível 3: >MEC > PEC
	Nível 4: >PEC

A classificação tendo em consideração estes limites evidencia ao longo da ribeira da Castanheira zonas com diferentes níveis de toxicidade. O elemento Bi não foi considerado no cálculo por não existirem valores tabelados.

De acordo com a Tabela 4.4 verifica-se que os elementos mais problemáticos são o As, Pb e Sb em toda a ribeira e Cd e Zn (na parte montante da ribeira da Castanheira). Calculado o valor de AIT (Incidência Média de Toxicidade) verifica-se que toda a ribeira apresenta valores que variam entre 95,7% e 101% (valor de mediana de 99,3%) revelando que existe elevada toxicidade para os organismos presentes.

4.2 Caracterização geoquímica das amostras do Perfil

Na Tabela 4.5 apresenta-se os valores mínimos e máximos das concentrações dos elementos analisados por ICP-MS nas amostras pertencentes ao perfil realizado na margem esquerda do rio Douro.

Tabela 4.5 – Variação das concentrações dos elementos analisados nas amostras de sedimentos do perfil realizado na margem esquerda do rio Douro.

	Unidades	Resultados (2014)	Valores de Referência*
pH		[2,09 – 5,2]	-
Ag	mg kg ⁻¹	[13 – 30]	0,1
As	mg kg ⁻¹	[261 – 1 136]	22
Au	µg kg ⁻¹	[11 – 33]	<2
Ba	mg kg ⁻¹	[11 – 42]	80
Bi	mg kg ⁻¹	[2,3 – 4]	2
Ca	%	[0,005 – 0,33]	1,12
Cd	mg kg ⁻¹	[0,1 – 125]	0,2
Cu	mg kg ⁻¹	[27 – 660]	30
Fe	%	[0,87 – 2,61]	2,53
Hg	mg kg ⁻¹	[0,06 – 0,11]	-
La	mg kg ⁻¹	[5 – 15]	26
Mo	mg kg ⁻¹	[0,4 – 0,8]	<1
Na	%	[0,002 – 0,004]	0,02
Pb	mg kg ⁻¹	[1 533 – 4 442]	28
S	%	[0,13 – 1,33]	-
Sb	mg kg ⁻¹	[101 – 161]	2
Sr	mg kg ⁻¹	[2 – 7]	22
Tl	mg kg ⁻¹	[0,2 – 0,7]	<5
Zn	mg kg ⁻¹	[70 – 5 129]	92

[*Ferreira, 2000]

Da análise da tabela anterior conclui-se que muito dos elementos se encontram acima do valor de referência. As variáveis Ba, Ca, La, Mo, Na, Sr e Tl apresentam valores abaixo dos valores de referência propostos enquanto as variáveis Cd, Cu, Fe, e Zn podem apresentar valores que se encontram acima dos valores de referência. As variáveis As, Sb, Pb, Cu e Zn são aquelas que

apresentam valores extremamente elevados e que estão claramente acima dos valores de referência fixados para estes elementos por Ferreira (2000).

Na Figura 4.10 a Figura 4.12 apresentam-se as distribuições das concentrações dos elementos ao longo do perfil. Os valores encontram-se logaritmicados e os elementos encontram-se agrupados segundo as semelhanças comportamentais ao longo das amostras do perfil.

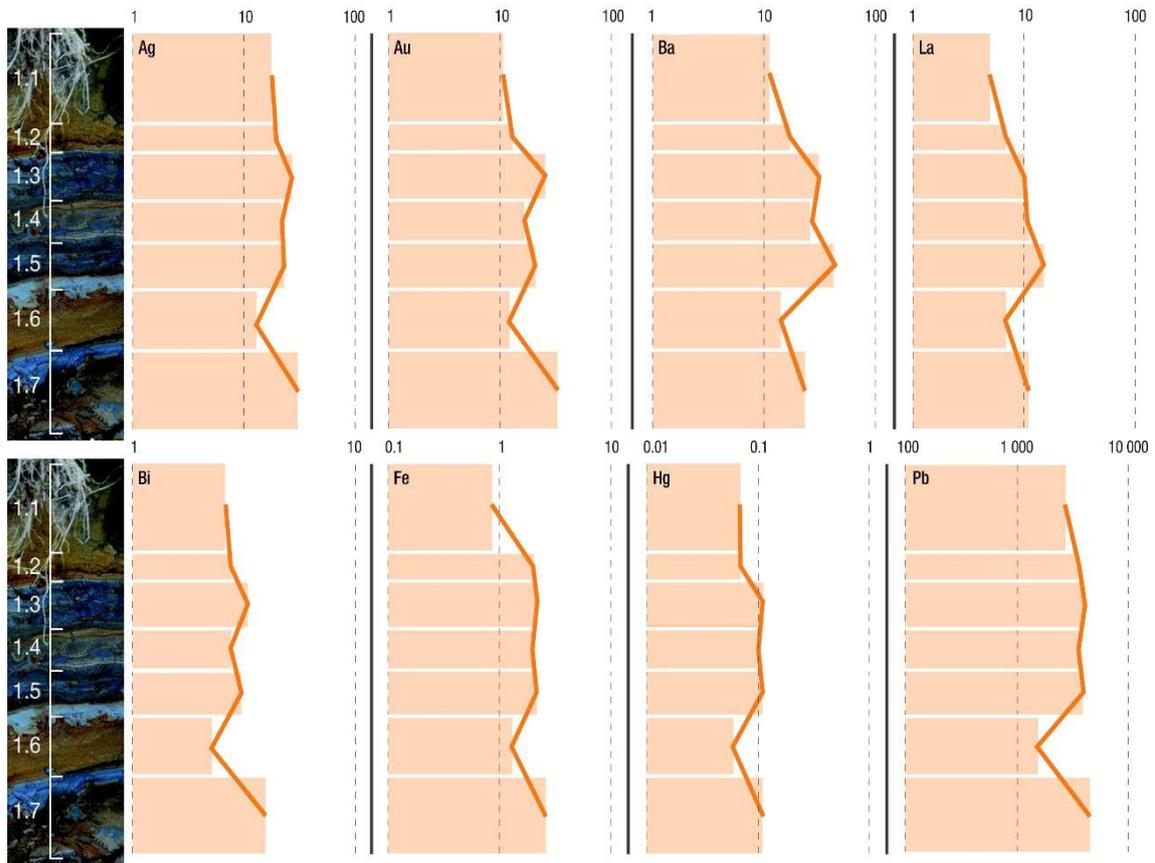


Figura 4.10 – Variação das concentrações de Ag, Au, Ba, Bi, Fe, Hg, La e Pb ao longo do perfil.

Da análise da Figura 4.10 é possível verificar que os oito elementos (Ag, Au, Ba, Bi, Fe, Hg, La e Pb) diminuem consideravelmente nas amostras de cor clara (amostras 1.1, 1.2 e 1.6) quando comparadas com as amostras de cor cinzenta escura (amostras 1.3, 1.4, 1.5 e 1.7).

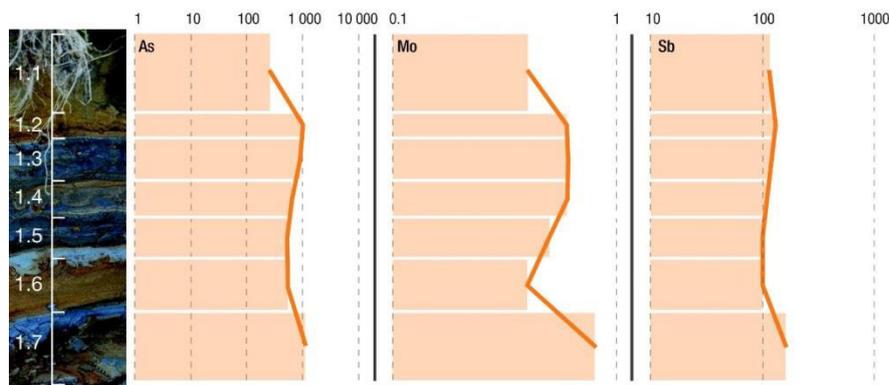


Figura 4.11 – Variação das concentrações de As, Mo e Sb ao longo do perfil.

Analisando a Figura 4.11 é possível concluir que a variável Sb apresenta uma constância dos valores ao longo do perfil com exceção da amostra 1.7 onde se verifica um ligeiro aumento. Verifica-se também que o As aumenta consideravelmente da amostra 1.1 para a 1.2 e que o Mo diminui consideravelmente da amostra 1.4 para a 1.6.

Na Figura 4.10 constata-se que para as variáveis Ca, Cu e Na as variações nas amostras são mais acentuadas que para as variáveis Ag, Au, Ba, Bi, Fe, Hg, La e Pb. Constata-se no entanto que a tendência observada se mantém sendo evidente que as amostras correspondentes aos níveis acinzentados apresentam concentrações mais elevadas. Refira-se a título de exemplo que entre as amostras de cor clara e de cor acinzentada as variações chegam a ser da ordem dos 100% (S e Tl) ou mesmo superiores (Cd e Zn).

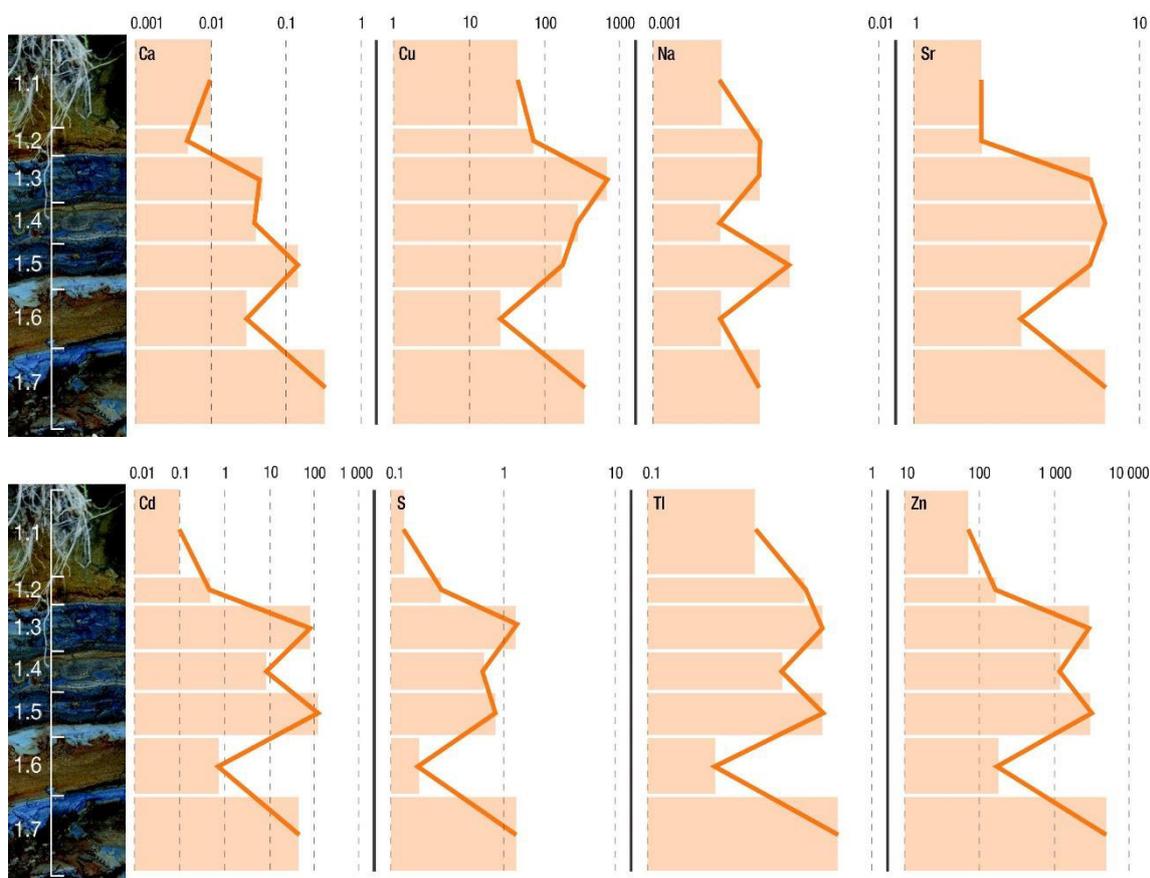


Figura 4.12 – Variação das concentrações de Ca, Cd, Cu, Na, S, Sr, Tl e Zn ao longo do perfil.

Todas as amostras apresentam teores significativamente elevados que classificam estes elementos como muito a extremamente contaminados.

4.2.1 Estudo mineralógico das amostras de sedimentos e dos perfis

A Figura 4.13 apresenta os difractogramas de Raios-X obtidos para os sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira e para as amostras do perfil (fração < 2 mm).

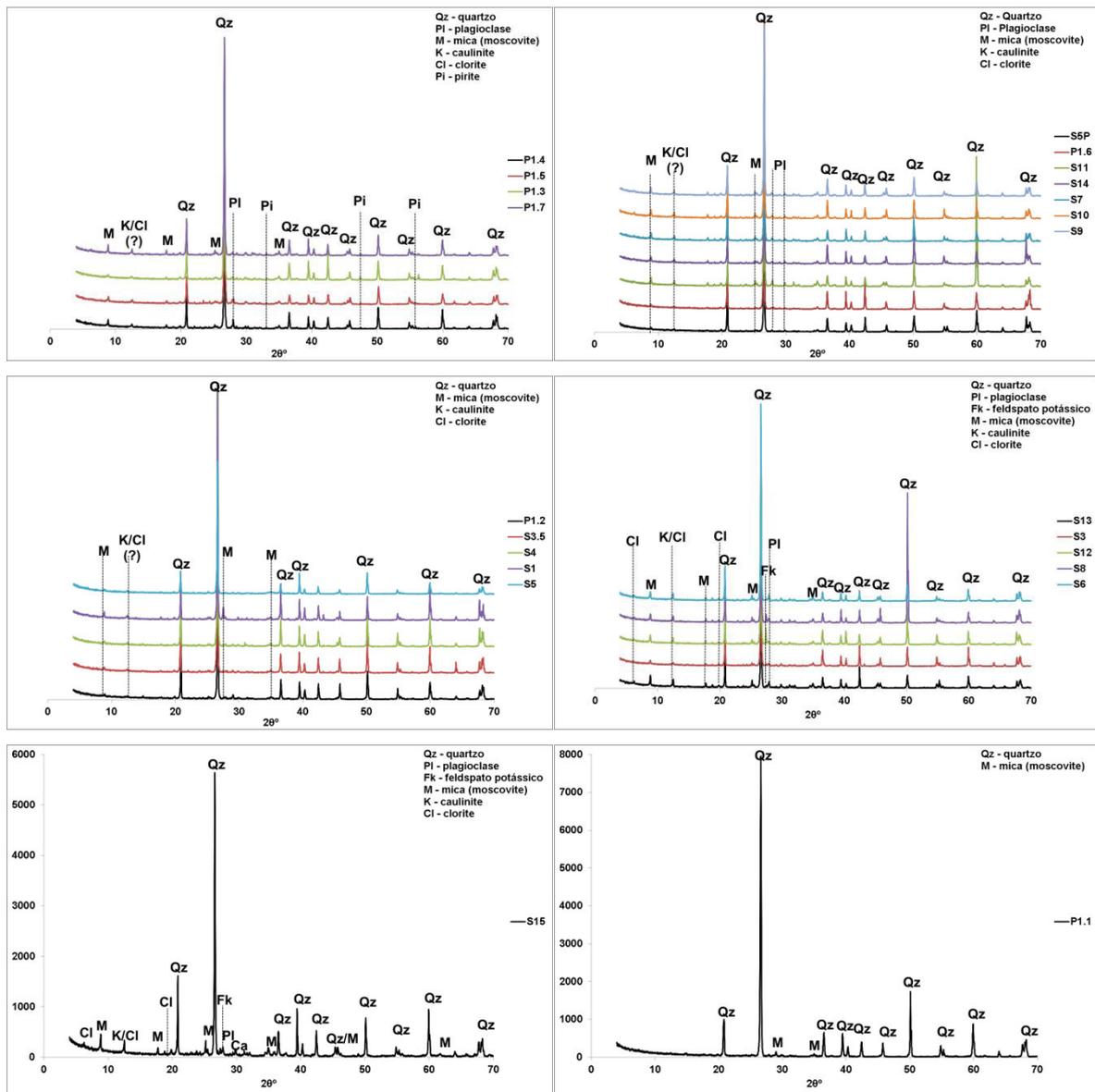


Figura 4.13 – Difractogramas de Raios-X obtidos para as amostras de sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira e as amostras do perfil (as amostras foram agrupadas por semelhança de associações de minerais).

Da análise da figura podemos constatar que as amostras são constituídas maioritariamente por quartzo, feldspatos, caulinite e micas (moscovite e clorite ferrífera e magnésífera) embora ocorram outros minerais em menor proporção. Nas amostras P1.4, P1.5, P1.3 e P1.7 (amostras de granulometria bastante fina de cor acinzentada) parece ocorrer pirite (os picos foram sobrepostos pelos picos dos silicatos) o que de certa forma está em concordância com os teores de S e de Fe. A calcite parece também ocorrer na maioria das amostras.

De acordo com os resultados obtidos por Araújo (2010) e por Carvalho et al. (2013) é ainda possível observar a presença de outros minerais tais como a magnetite/maghemite, a siderite, a anidrite, a espinela, a hematite, a pirite, a jarosite, natrojarosite, plumbojarosite. A dolomite, a alunite e a halite são menos comuns.

As Figura 4.14 a Figura 4.17 referem-se às imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento das amostras S4 e S12 (relativas aos sedimentos de corrente da ribeira de Castanheira e das amostras P1.3 e P1.5 do perfil amostrado. Apresentam-se também os espectros de energia dispersiva permitindo a respetiva análise química semiquantitativa.

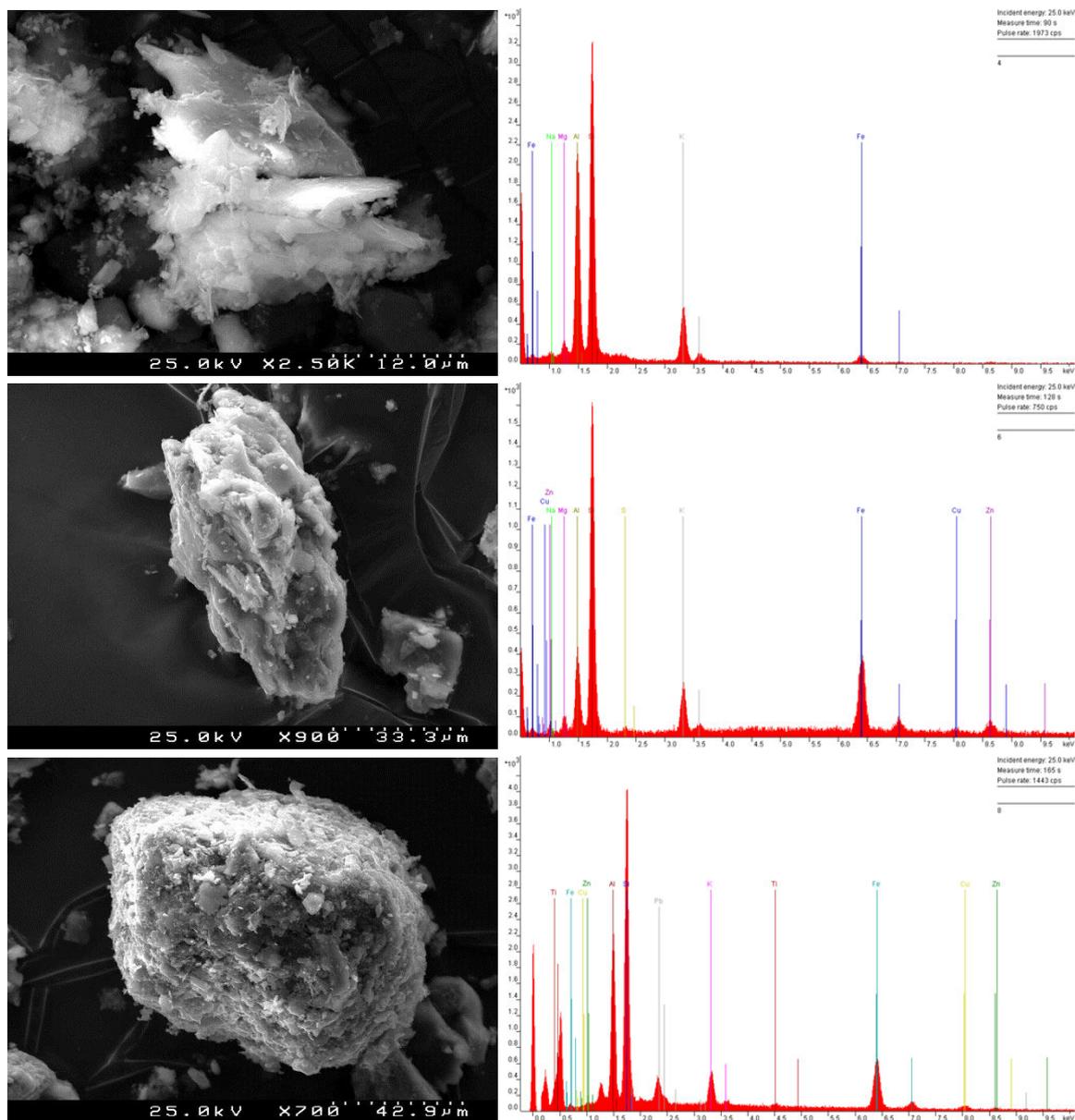


Figura 4.14 – Imagem de microscopia eletrónica de varrimento relativa à amostra S4 e respetivo espectro de energia dispersiva.

As imagens obtidas permitem concluir que estamos em presença de grãos ricos em Al, Si, K e pontualmente Ca que poderá indicar estarmos em presença de minerais argilosos e também de feldspatos que poderão ter adsorvido os elementos Cu, Zn, Pb. Por outro lado a presença em algumas amostras de S poderá refletir a presença ainda de sulfuretos (por exemplo pirite ou calcopirite) ou de minerais sulfatados.

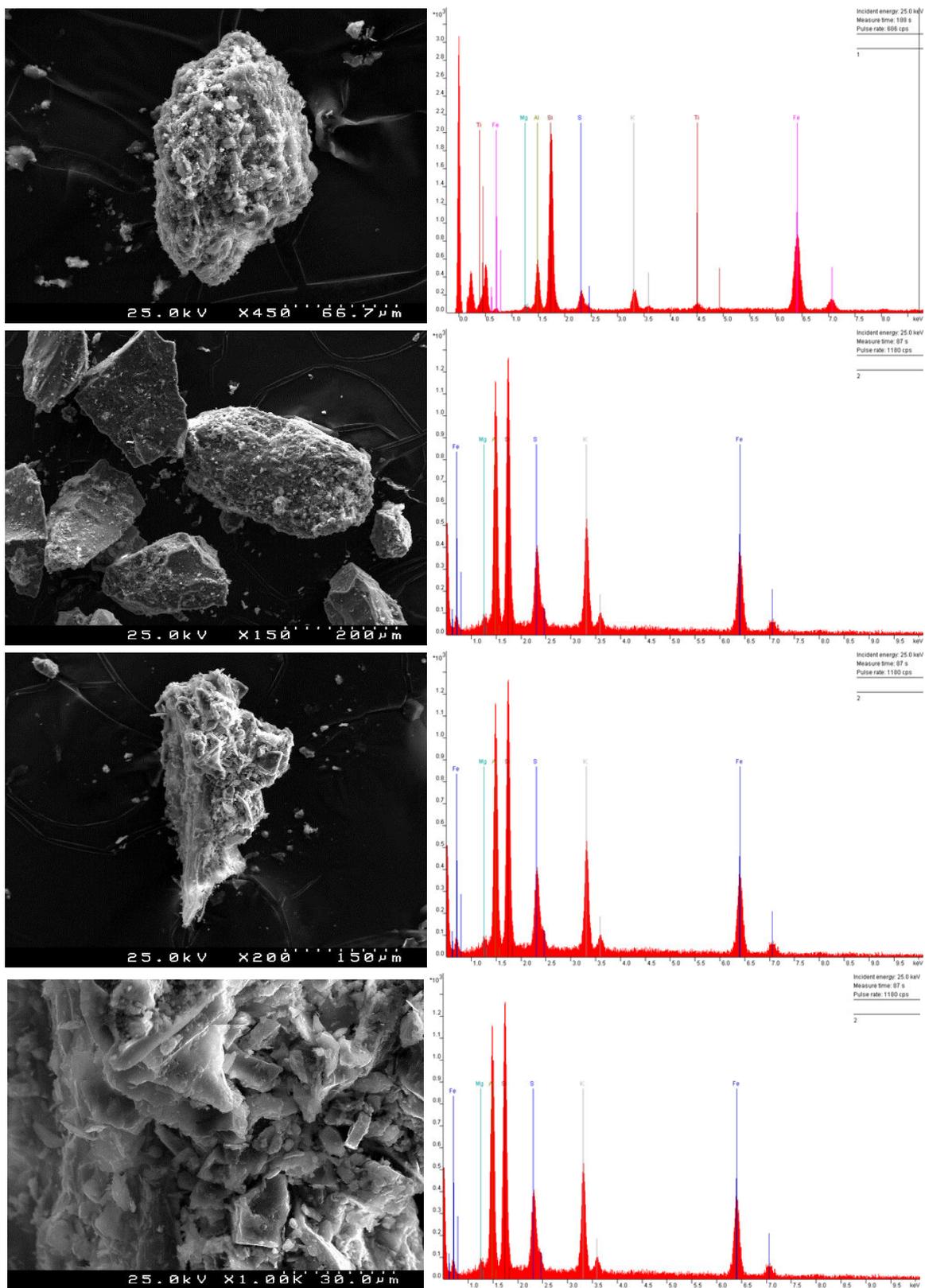


Figura 4.15 – Imagem de microscopia eletrónica de varrimento relativa à amostra S12 e respetivo espectro de energia dispersiva.

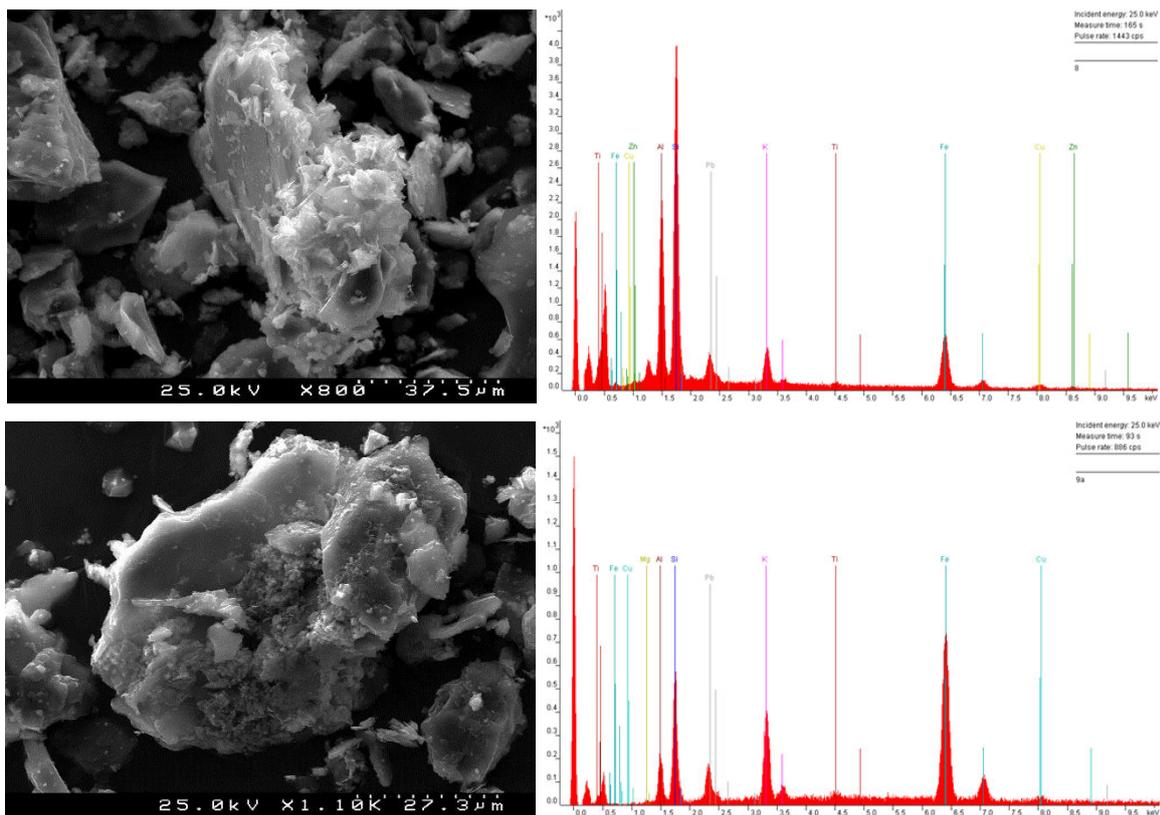


Figura 4.16 – Imagem de microscopia eletrónica de varrimento relativa à amostra P1.3 e respetivo espectro de energia dispersiva

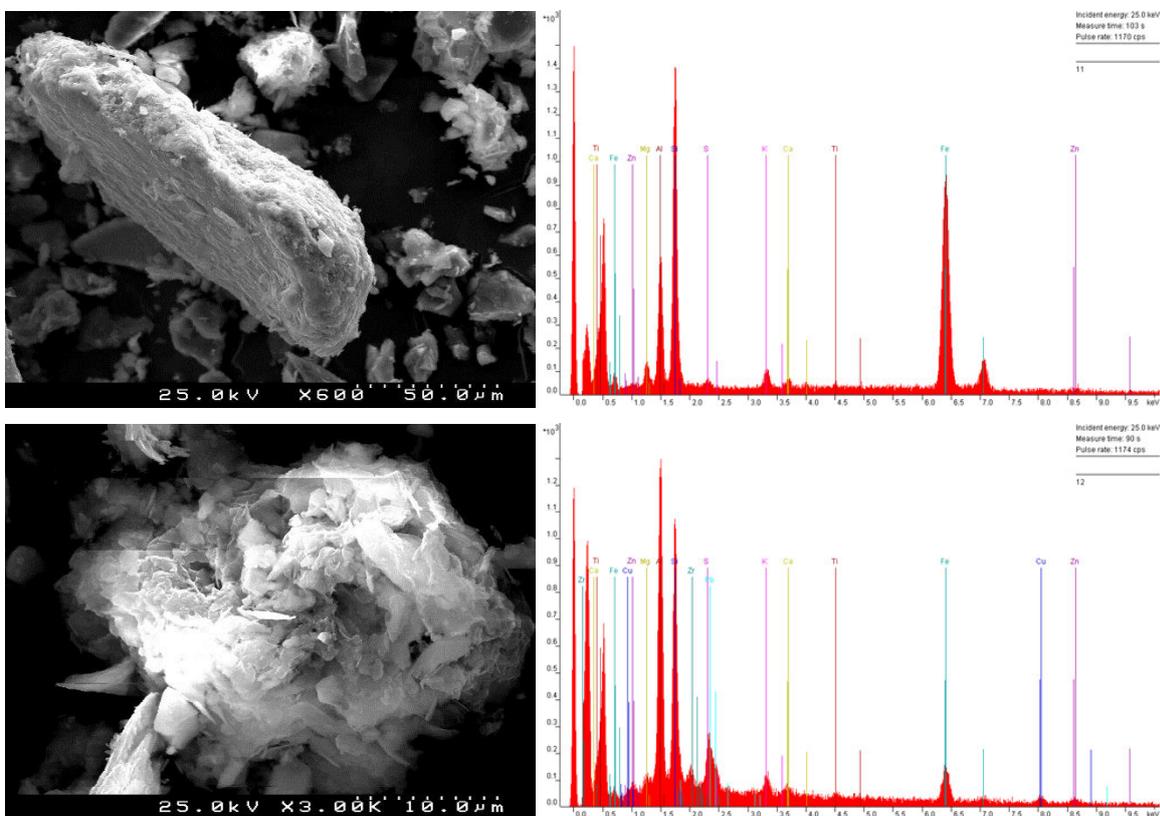


Figura 4.17 – Imagem de microscopia eletrónica de varrimento relativa à amostra P1.5 e respetivo espectro de energia dispersiva.

4.3 Dispersão dos elementos nas águas de superfície

Na Tabela 4.6 apresentam-se os teores mínimos e máximos dos elementos analisados por ICP-MS nas águas de superfície da ribeira de Castanheira e os valores mínimos e máximos de condutividade e pH.

Tabela 4.6 – Variação das concentrações dos elementos, pH e condutividade analisados nas amostras de águas de superfície.

Var	Unid	Resultados (2014)	Araújo (2010)	Afluen te (2014)	Consumo Humano*		Rega*		VP**
					VMR	VMA	VMR	VMA	
Con	$\mu\text{S cm}^{-1}$	[135 – 632]	[56 – 1 500]	1 037	1 000	-			
pH	-	[4,8 – 6,6]	[3,5 – 5,6]	5,7	6,5-8,5	-	6,5-8,4	4,5-9,0	6,5-9,0
Ag	$\mu\text{g L}^{-1}$	[0,025 –	-	0,025	-	-			
As	$\mu\text{g L}^{-1}$	[0,25 – 16]	[0,25 – 4]	0,25	10	50	100	10000	10
Au	$\mu\text{g L}^{-1}$	[0,025 –	-	0,025	-	-			
Ba	$\mu\text{g L}^{-1}$	[21 – 135]	[3 – 31]	27	-	-	1000		
Bi	$\mu\text{g L}^{-1}$	[0,025 –	-	0,025	-	-			
Ca	mg L^{-1}	[7,1 – 68]	[0,8 – 114]	123	-	-			
Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$	[0,11 – 68]	[0,4 – 381]	16	1	5	10	50	1
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	[4,4 – 96]	[0,4 – 759]	3,6	20	50	200	5000	2
Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$	[43 – 379]	[5 – 13 189]	7 775	-	-	5000		
Hg	$\mu\text{g L}^{-1}$	[0,05 – 0,05]	-	0,05	0,5	1			1
La	$\mu\text{g L}^{-1}$	[0,06 – 48]	[0,02 – 4	0,21	-	-			
Mo	$\mu\text{g L}^{-1}$	[0,3 – 2,4]	[0,05 – 0,4]	0,6	-	-	5	50	
Na	mg L^{-1}	[7 – 12]	[4 – 17]	26	-	-			
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$	[2,2 – 454]	[0,3 – 1 302]	1,4	-	50	5	20000	10
SO ₄	mg L^{-1}	[33 – 381]	-	232	150	250	575		
Sb	$\mu\text{g L}^{-1}$	[0,26 – 1,35]	[0,17 – 4]	0,05	-	-			
Sr	$\mu\text{g L}^{-1}$	[19 – 201]	[0,005 –	376	-	-			
Tl	$\mu\text{g L}^{-1}$	[0,005 –	[0,005 – 0,3]	0,05	-	-			
Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$	[56 – 17 938]	[320 – 63	17 036	500	3000	2000	10000	

*(Decreto-Lei n. 236/1998 de 1 de agosto do Ministério do Ambiente); VMR – valores máximos recomendados; VMA – valores máximos admissíveis (os valores foram convertidos para $\mu\text{g L}^{-1}$ para facilitar a comparação); ** VP - valores paramétricos estabelecidos pelo Decreto-Lei nº 306/207 de 27 de agosto do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional para águas de consumo humano)

4.3.1 Classificação Hierárquica Ascendente

Tendo em conta o número de amostras e o número de elementos químicos analisados, optou-se também por realizar uma análise de Clusters para identificar as diferentes estruturas de dados existentes no conjunto de dados. A análise utilizou o método de 1-Pearson r como o método de agrupamento ou aglomeração e o método da distância completa como método de distância de conexão. A análise foi realizada para as variáveis (Modo R) e para as amostras (Modo Q - Figura 4.19).

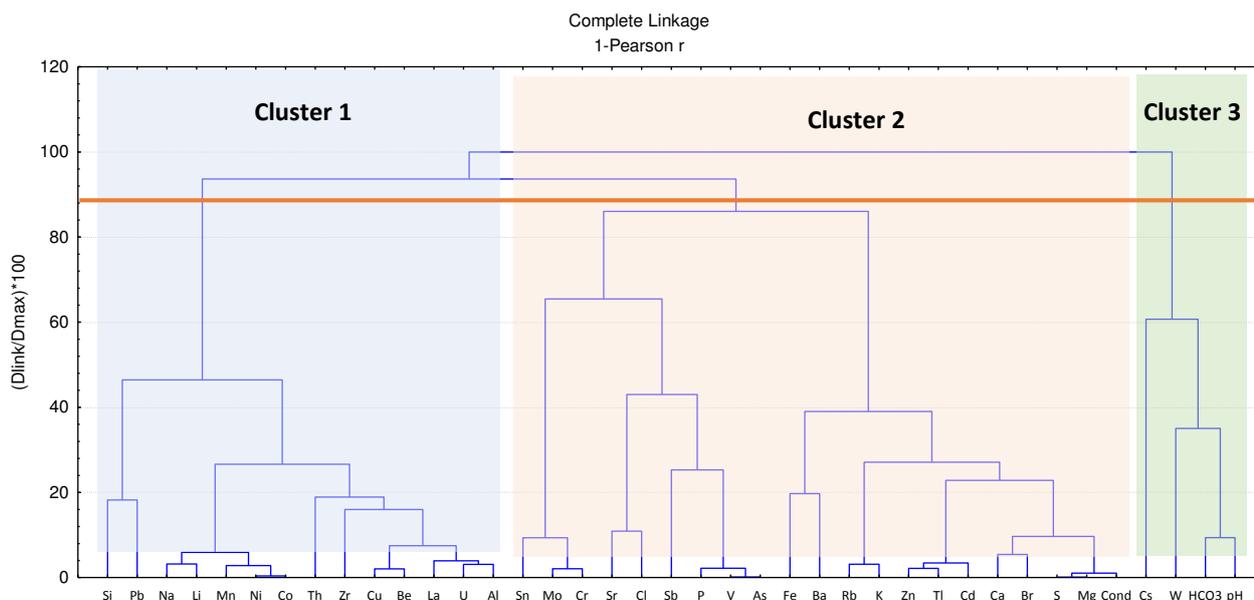


Figura 4.18 – Dendrograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente (Modo R - variáveis) ao conjunto de dados (Cluster 1 assinalado a azul, cluster 2 a rosa e cluster 3 a verde).

A análise dos resultados em Modo R permitiu identificar, em função do corte estabelecido, três grandes grupos de elementos. O primeiro (Cluster 1) é constituído pelos elementos Si, Pb, Na, Li, Mn, Ni, Co, Th, Zr, Cu, Be, La, U e Al, o segundo (Cluster 2) pelos elementos Sn, Mo, Cr, Sr, Cl, Sb, P, V, As, Fe, Ba, Rb, K, Zn, Tl, Cd, Ca, Br, S, Mg e Condutividade (Cond.) e o terceiro (Cluster 3) pelos elementos Cs, W, HCO₃ e pH. O Cluster 2 corresponde ao contributo antropogénico, enquanto o Cluster 1 corresponde à componente geogénica. O Cluster 3 separa claramente águas com pH neutro a alcalino de águas mais ácidas em que a componente SO₄ domina (águas com influência da drenagem ácida de mina).

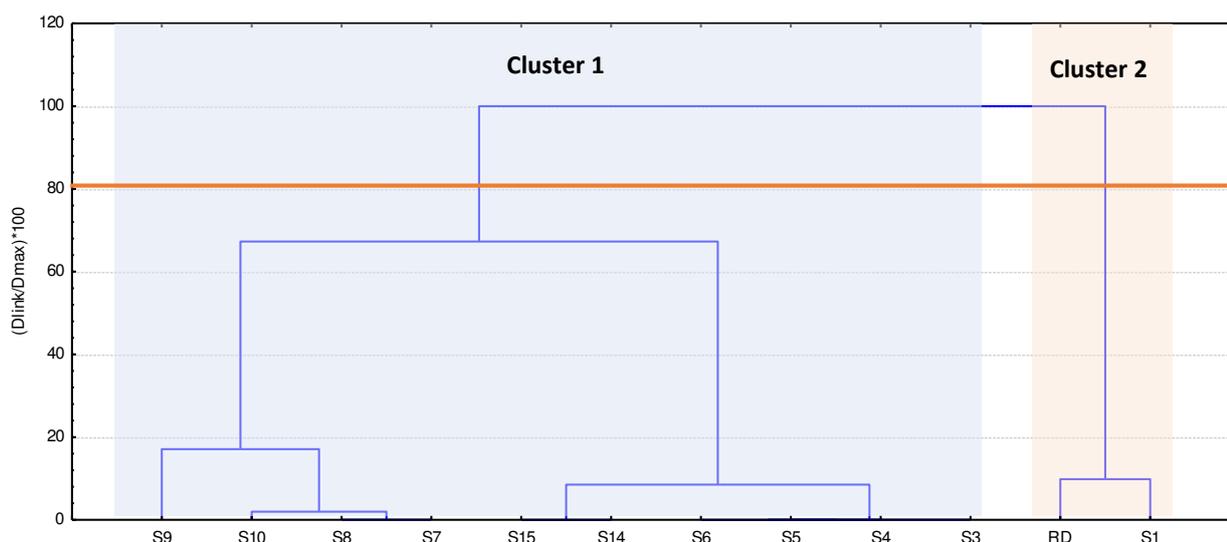


Figura 4.19 – Dendrograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente (Modo Q - indivíduos) ao conjunto de dados (Cluster 1 assinalado a azul, cluster 2 a rosa).

Na Figura 4.19 é possível identificar dois agrupamentos de amostras (indivíduos):

- Cluster 1 - constituído pelas amostras A9, A10, A8, A7, A15, A14, A6, A5 e A4. Estas amostras localizam-se na ribeira da Castanheira e sob a influência direta do afluente;
- Cluster 2 - constituído pelas amostras RD e A1, representando as amostras não influenciadas pela drenagem ácida de mina e com valores de pH próximos da neutralidade.

4.3.2 Dispersão dos elementos nas águas superficiais da ribeira da Castanheira

Em seguida apresenta-se e discute-se a variação das concentrações dos elementos identificados como antropogénicos (Cluster 2) em função da distância à fonte. Os gráficos da variação dos teores com a distância foram construídos com auxílio do Programa Grapher 7.0®.

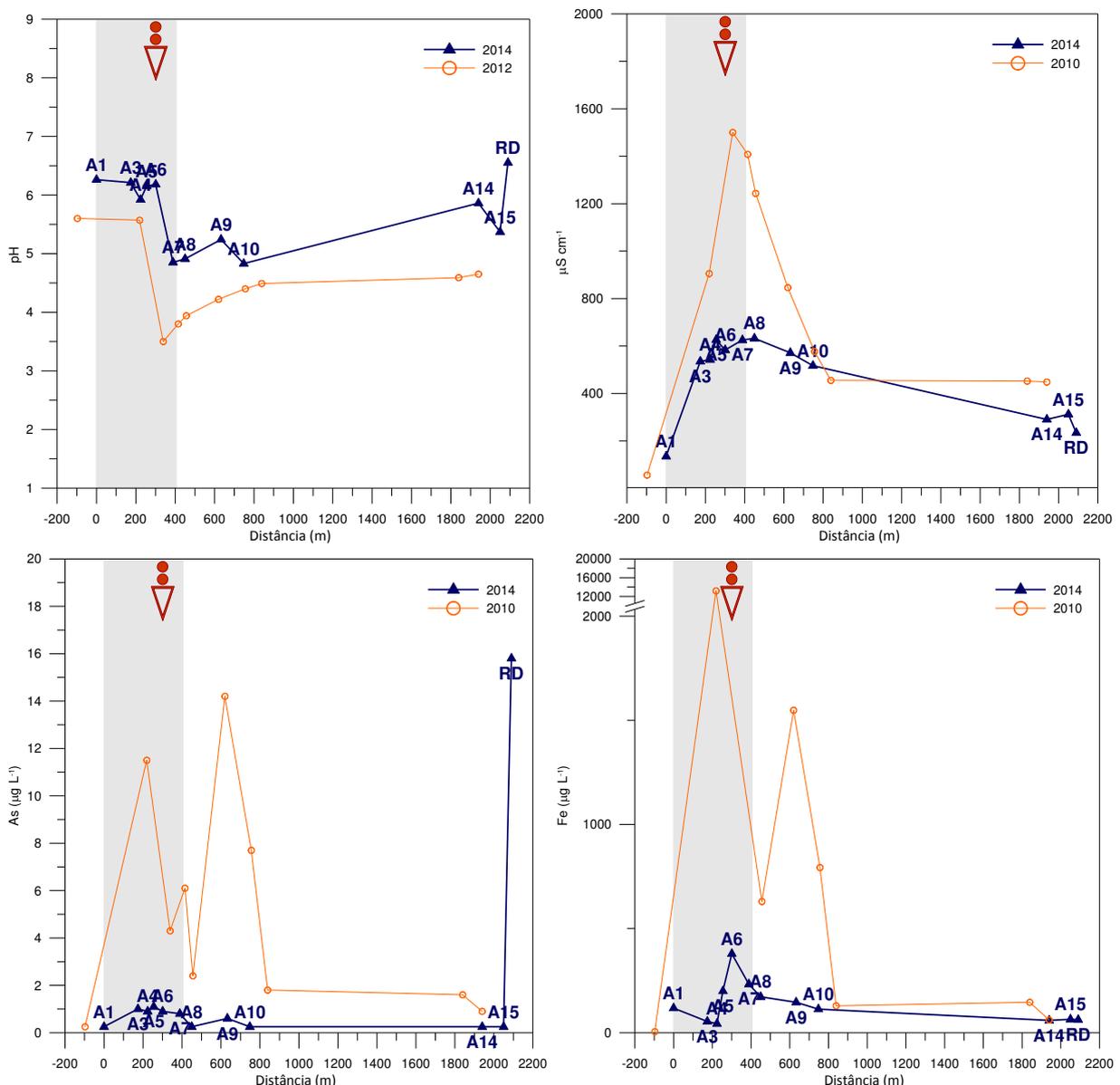


Figura 4.20 – Variação dos valores de pH e de condutividade e dos teores de As e Fe nas amostras de água de superfície ao longo da ribeira da Castanheira (encontra-se assinalada na figura a entrada do efluente e a zona que foi intervencionada).

Analisando os valores de pH das amostras de águas de superfície conclui-se que todas as amostras apresentam um pH ligeiramente ácido (Figura 4.20a). As amostras A1, A3, A5, A6 e rio Douro (RD) apresentam um pH que varia entre 6,2 (A5) e 6,6 (rio Douro), as amostras A4, A9, A14 e A15 possuem um pH mais ácido que varia entre 5,9 (A4) e 5,2 (A9) e as amostras A7, A8 e A10 possuem um pH ainda mais ácido que varia entre 4,8 (A10) e 4,9 (A8). Os valores enquadram-se dentro dos limites estabelecidos no Decreto-Lei 236/98 para águas de rega.

A Figura 4.20b apresenta a variação dos valores de condutividade medidos nas amostras de águas de superfície. Da análise da figura pode-se concluir que a amostra A1 comparada com as restantes amostras possui uma condutividade muito baixa ($134,8 \mu\text{S cm}^{-1}$). A amostra A8 é a que apresenta uma condutividade mais elevada ($632 \mu\text{S}$). Os resultados obtidos nas amostras A3, A4, A5, A6, A7, A9, A10 e A14 evidenciam uma variação dos valores de $626 \mu\text{S}$ (A5) para $290,3 \mu\text{S cm}^{-1}$ evidenciando um claro efeito de diluição resultante dos contributos pontuais de pequenos afluentes. Os valores enquadram-se dentro dos limites estabelecidos no Decreto-Lei 236/98 para águas de rega.

No gráfico (Figura 4.20c) onde estão representados os teores de As, é visível que ocorre uma concentração bastante elevada de As na amostra de água do rio Douro ($15,8 \mu\text{g L}^{-1}$ acima do valor recomendado de $10 \mu\text{g L}^{-1}$). Nas amostras anteriores os teores de As são bastante mais baixos mantendo-se constantes entre os $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ e os $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Pontualmente (caso da amostra do rio Douro) os valores excedem o VMR para águas de consumo humano ($10 \mu\text{g L}^{-1}$).

No gráfico seguinte (Figura 4.20d) é visível um teor de ferro bastante elevado na amostra S6 ($379 \mu\text{g L}^{-1}$). Para esta concentração de ferro em muito terá contribuído o afluente que se encontra perto da amostra S4/A4. À medida que nos afastamos da zona da antiga mina e percorremos a ribeira da Castanheira em direção ao rio Douro os teores de ferro dispersam (Figura 4.21). Os valores obtidos excedem o VMR para águas de consumo humano ($100 \mu\text{g L}^{-1}$).



Figura 4.21 – Pormenor da entrada do afluente localizado nas proximidades da amostra S4 mostrando a ocorrência de Drenagem Ácida de Mina e a precipitação de óxidos/hidróxidos de Fe.

A Figura 4.22 apresenta a variação dos teores Na, S, Sb e Tl nas amostras de águas de superfície com a distância à fonte de contaminação.

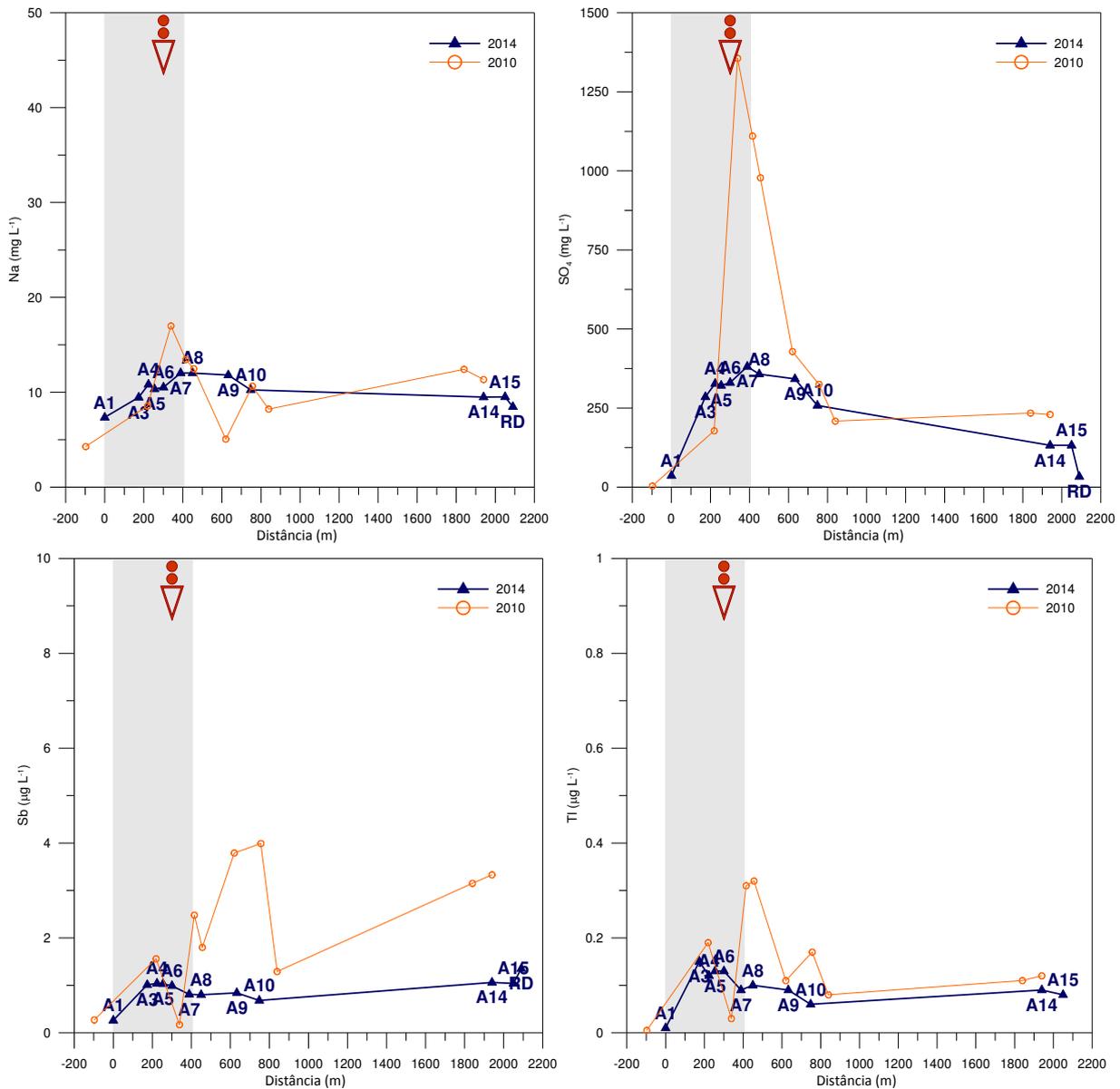


Figura 4.22 – Variação dos teores de Na, S, Sb e Tl nas amostras de água de superfície ao longo da ribeira da Castanheira (encontra-se assinalada na figura a entrada do efluente e a zona que foi intervencionada).

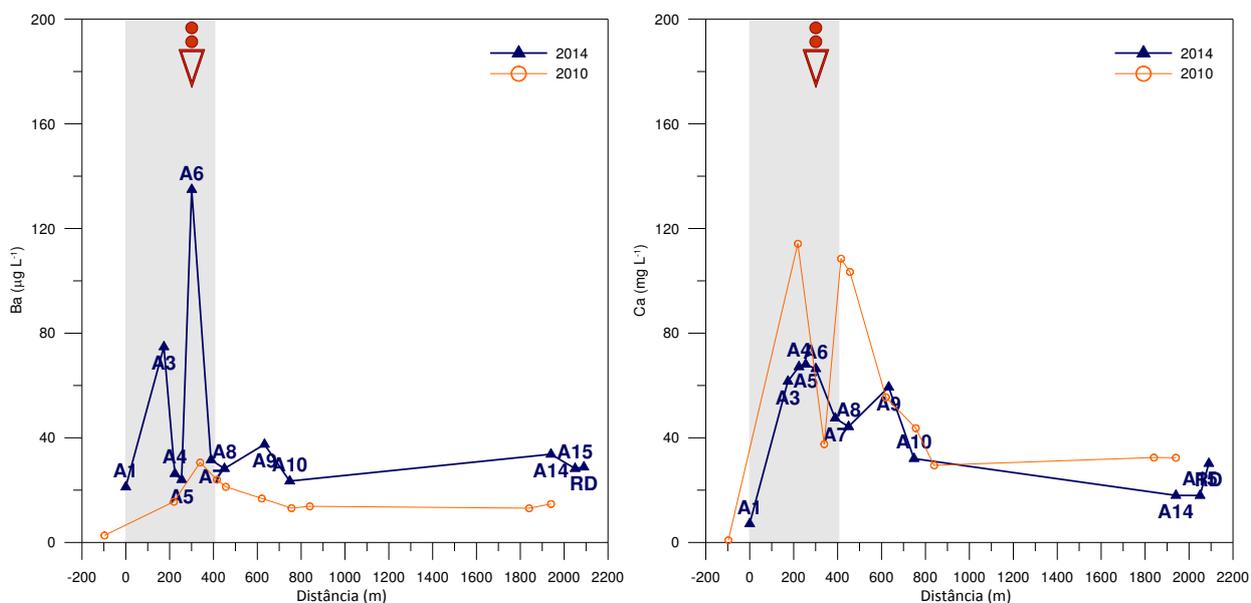
Da análise da Figura 4.22a verifica-se que os teores de Na não variam muito ao longo das amostras colhidas, sofrendo apenas um aumento mais significativo na amostra S1.

As concentrações de SO_4^{2-} nas amostras A1 e no rio Douro significativamente mais baixas comparando com as restantes amostras. Verifica-se um aumento das concentrações da amostra S1 até à amostra A7 (de 12 mg kg^{-1} para 127 mg kg^{-1}) tendo o afluente contribuído para o aumento desta concentração. Nas amostras seguintes os teores sofrem uma diminuição à medida que nos deslocamos em direção ao rio Douro devido fundamentalmente a um efeito de diluição associado ao contributo de linhas de água não contaminadas. A maioria dos valores

excede os VMR para águas superficiais de consumo humano e excedem pontualmente os VMA para rega nas amostras que se localizam na proximidade do afluente.

De igual modo podemos afirmar que os valores mais elevados de Sb e de Tl são registados na zona a montante (mais próximo da zona intervencionada - Figura 4.22c). Os valores oscilam de montante para jusante sendo de destacar o aumento observado para a amostra de água do rio Douro (1,35 $\mu\text{g L}^{-1}$). O teor mais baixo de Sb é observado na amostra A1 (0,26 $\mu\text{g L}^{-1}$) e o mais elevado na amostra do rio Douro. À semelhança do enxofre é nas amostras A1 e rio Douro que se encontram os teores mais baixos de tálio. Na amostra A3, localizada na antiga escombreira encontra-se o teor de tálio mais elevado. À medida que nos deslocamos ao longo da ribeira da Castanheira ocorre uma redução dos teores por efeitos de diluição.

Nas Figura 4.23 e Figura 4.24 apresentam-se os gráficos de variação de teores com a distância para os elementos pertencentes ao Cluster 2. Encontra-se também representado nos gráficos, o local onde ocorre a contribuição do afluente.



Recuperação ambiental da área mineira de Terramonte: monitorização de controlo

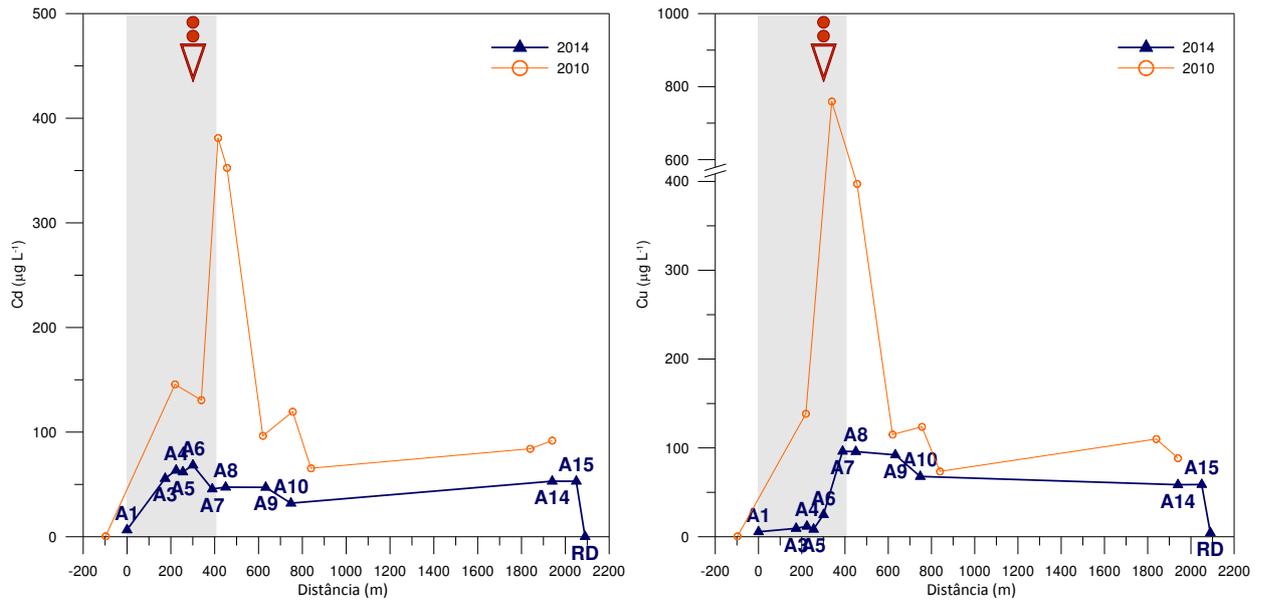
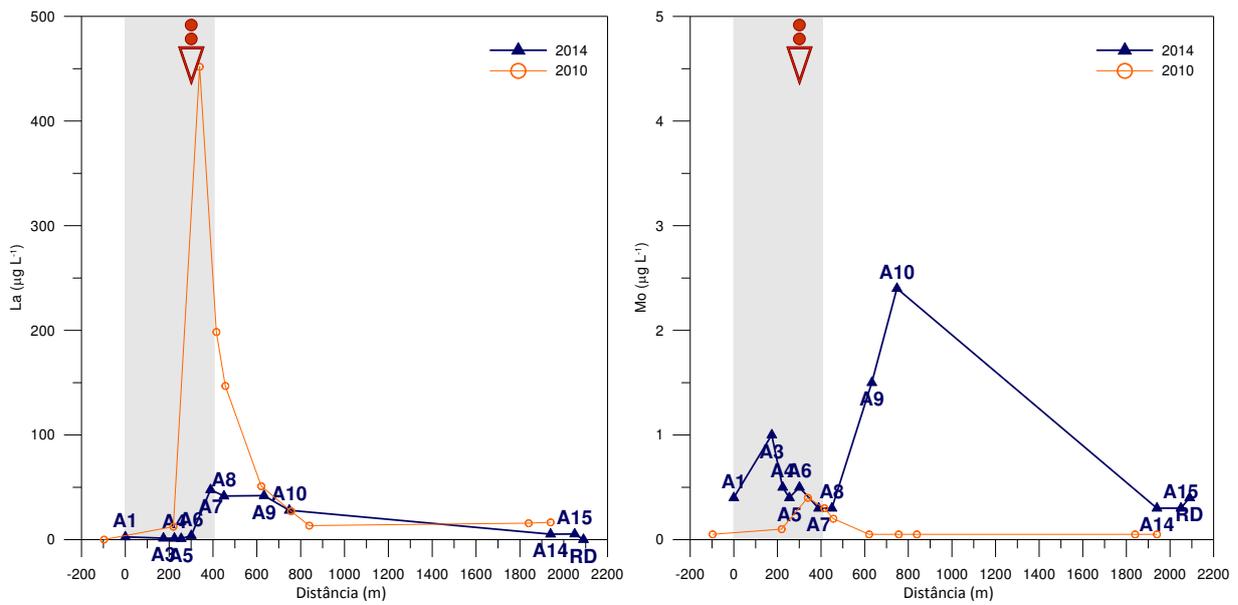


Figura 4.23 – Variação dos teores de Ba, Ca, Cd e Cu nas amostras de água de superfície ao longo da ribeira da Castanheira (encontra-se assinalada na figura a entrada do efluente e a zona que foi intervencionada).



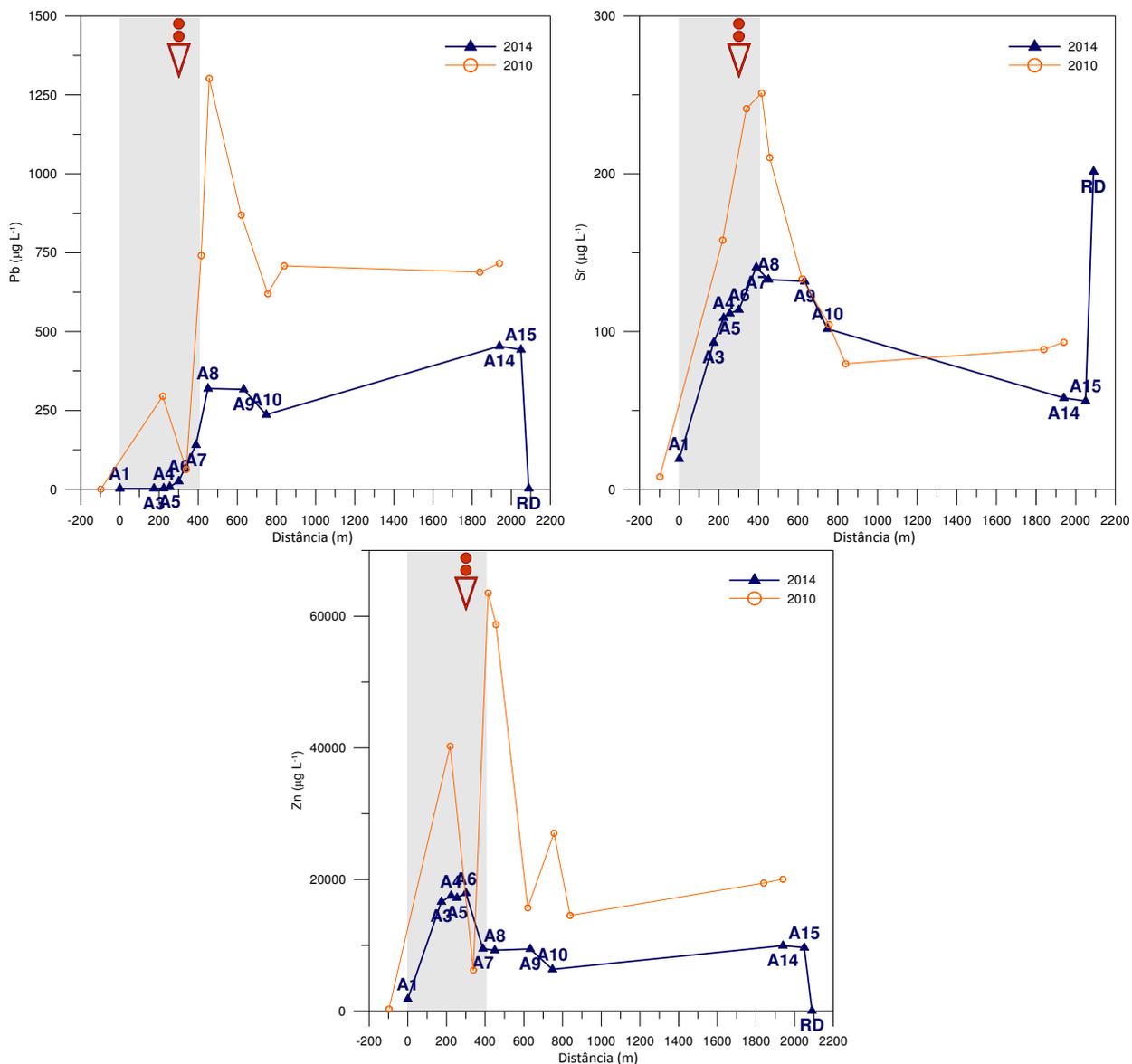


Figura 4.24 – Variação dos teores de La, Mo, Pb, Sr e Zn nas amostras de água de superfície ao longo da ribeira da Castanheira (encontra-se assinalada na figura a entrada do efluente e a zona que foi intervencionada).

O elemento Ba apresenta dois picos – um na amostra S6 ($134,88 \mu\text{g L}^{-1}$) e outra na amostra S3 no valor de $74,75 \mu\text{g L}^{-1}$. A partir da amostra S7, os teores de Ba diminuem substancialmente sofrendo pequenas variações nos pontos de amostragem. Este elemento é um dos que apresenta um aumento nos valores quando comparados com a campanha de 2010. Os valores estão na sua maioria abaixo do VMR para águas de rega excedendo, em algumas amostras, o VMA para águas de superfície destinadas a consumo humano ($100 \mu\text{g L}^{-1}$).

O Ca à semelhança do elemento anterior apresenta o seu valor mínimo na amostra S1. Depois da S1 o teor de Ca aumenta de $7,13 \text{ mg kg}^{-1}$ para 62 mg kg^{-1} (S3). Os valores de Ca são significativamente mais elevados na zona a montante do que na zona a jusante.

Os teores de Cd representados no gráfico seguinte (Figura 4.23c) apresentam também valores teores mínimos nas amostras S1 e no rio Douro. Verifica-se que os valores mais elevados ocorrem

entre a amostra S1 até à S6. A partir da S6 até à amostra S10 os teores diminuem. Os valores excedem o VMA para águas de superfície destinadas a consumo humano ($5 \mu\text{g L}^{-1}$) e os VMR para águas de rega.

À semelhança do Cd também os teores de Cu são mais baixos quando comparados com os resultados de 2010. Os valores mais elevados foram observados nas amostras S6 ($25 \mu\text{g L}^{-1}$) e S7 ($96 \mu\text{g L}^{-1}$). A partir da amostra S7, os teores de Cu diminuem por efeitos de diluição atingindo o valor de $4,4 \mu\text{g L}^{-1}$ na amostra do rio Douro. Os valores excedem o VMA para águas de superfície destinadas a consumo humano ($50 \mu\text{g L}^{-1}$).

A Figura 4.24 mostra a variação dos teores de La com a distância. Da análise da figura verifica-se que da amostra S1 (início da zona mineira) até a amostra S6 (fim da zona mineira) os teores mantêm-se mais ou menos constantes e baixos. Comparando com os dados de 2010 verifica-se que houve uma redução substancial dos teores. A partir da S9 os teores de La diminuem ao longo da ribeira da Castanheira até ao rio Douro.

O Mo apresenta um perfil muito semelhante ao do elemento Ba, ou seja as concentrações aumentaram comparativamente a 2010. Os valores mais elevados foram observados nas amostras S10 ($2,4 \mu\text{g L}^{-1}$) e S9 ($1,5 \mu\text{g L}^{-1}$) e outro na S3 no valor de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Nas restantes amostras os teores variam entre os 0,3 e os $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Todos os valores encontram-se abaixo dos valores estabelecidos pelo Decreto-Lei 236/98.

Os teores de Pb aumentam progressivamente à medida que vamos descendo a zona da antiga mina e a ribeira da Castanheira passando de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para $442 \mu\text{g L}^{-1}$. A amostra S14 apresenta os teores de Pb mais elevados. Os valores excedem o VMA para águas de superfície destinadas a consumo humano ($50 \mu\text{g L}^{-1}$).

Os teores de Sr são também mais baixos que os observados em 2010. De destacar o aumento das concentrações de Sr na amostra de água do rio Douro.

Analisando a variação dos teores de Zn ao longo da ribeira da Castanheira verifica-se que as amostras S3, S4, S5 e S6 apresentam os teores mais elevados e as amostras S1 e rio Douro os teores mais baixos. Verifica-se uma tendência para a diminuição dos teores de montante para jusante associada a um efeito de diluição com os contributos de linhas de água afluentes não contaminadas. Os valores obtidos excedem em algumas amostras o VMA para águas de rega ($10000 \mu\text{g L}^{-1}$) excedendo contudo na maioria das amostras o VMA para águas destinadas a consumo humano.

Os elementos Au, Ag, Bi e Hg também foram analisados, contudo, os teores estavam abaixo do limite de deteção (Au, Ag e Bi $< 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$; Hg $< 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) do método pelo que não foi possível apresentar esta informação.

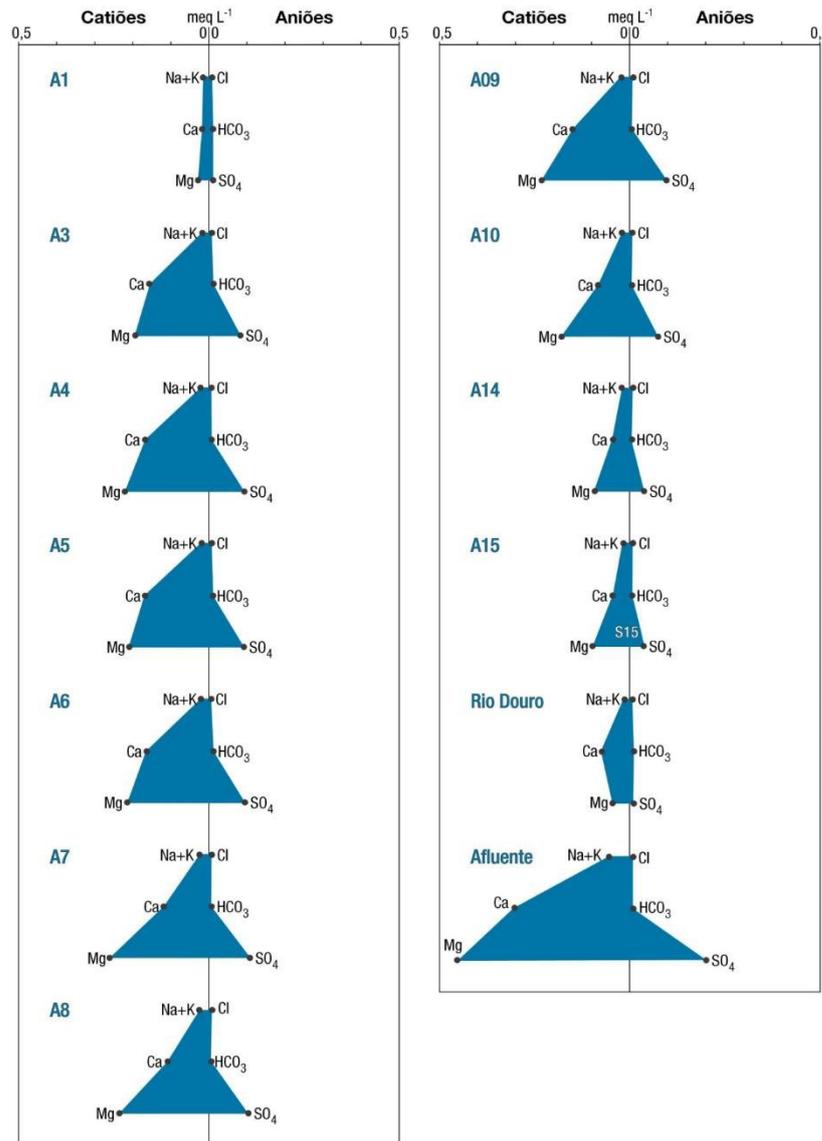


Figura 4.26 – Representação dos dados químicos das amostras de água da ribeira da Castanheira no diagrama de Stiff.

Através da análise do diagrama Ficklin (Figura 4.27a) conclui-se que as águas de superfície (A1, A3, A4, A5, A6 e AF), recolhidas na zona da antiga mina, são ligeiramente ácidas a neutras e apresentam uma concentração elevada de metais. As águas que foram amostradas fora da zona mineira apresentam-se ácidas e com elevada concentração de metais à exceção da amostra A14 que se apresenta neutra e com elevada concentração de metais. Esta amostra encontra-se num local da ribeira da Castanheira onde existe uma acumulação de material proveniente da escombreira. A amostra colhida no rio Douro apresenta-se neutra e com baixa concentração de metais.

No gráfico que correlaciona o pH com a condutividade (Figura 4.27b) verifica-se que as amostras que se concentram na zona mineira possuem um pH menos ácido em relação às restantes amostras. As amostras A1 e RD apresentam pH e condutividade mais baixos comparativamente

com as restantes amostras. De todas as amostras a AF é a única que se destaca pela sua elevada condutividade ($1037 \mu\text{S cm}^{-1}$) em relação às restantes amostras.

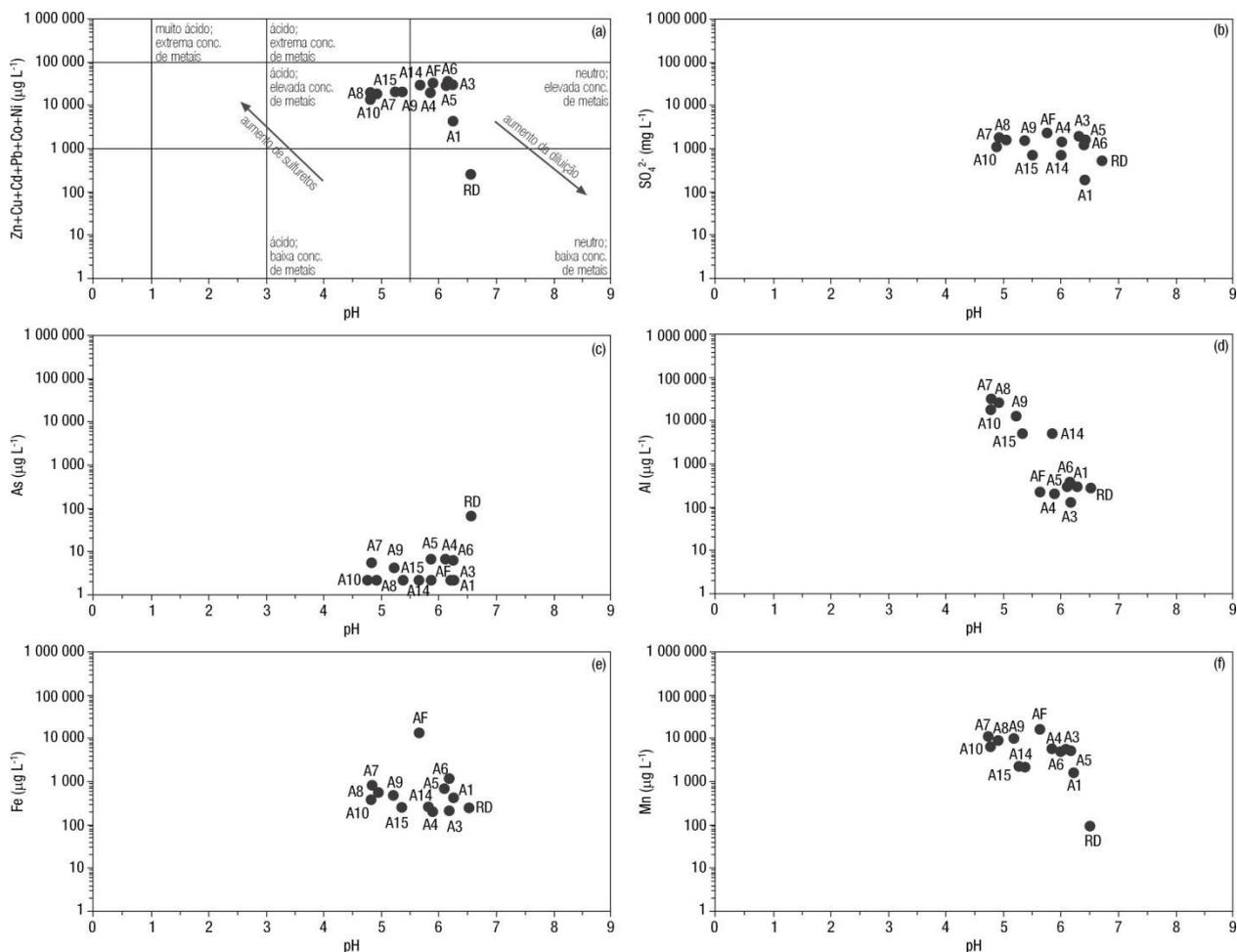


Figura 4.27 – a) Representação dos dados químicos das amostras das águas de superfície da ribeira da Castanheira no diagrama de Ficklin; Representação dos valores de pH em função (b) condutividade, (c) As, (d) Al, (e) Fe, (f) Mn.

No gráfico da Figura 4.27c a amostra colhida no rio Douro (RD) destaca-se das restantes amostras. Esta amostra possui um pH mais baixo (6,6 e um teor de arsénio mais elevado (16 mg L^{-1}) em relação às restantes amostras. As amostras da zona mineira continuam a apresentar um pH mais baixo em relação às restantes amostras. O teor de As varia entre $0,25$ e 1 mg L^{-1} com a exceção da amostra RD.

Correlacionando o pH e a concentração de Al nas águas de superfície (Figura 4.27d), verifica-se que a concentração deste elemento diminui com o aumento do pH. As amostras que se encontram fora da zona mineira, com exceção da amostra RD, apresentam pHs e teores de alumínio mais elevados. Nas restantes amostras acontece o contrário. A mesma tendência é observada para o Mn.

5 Considerações finais e trabalhos futuros

A mina de Terramonte, explorada para a obtenção de chumbo, zinco e prata encerrou em 1973 devido ao enfraquecimento em profundidade da mineralização.

Desde o encerramento da mina e até 2005, esta foi deixada ao abandono. Em 2005 a mina foi sujeita a obras de reabilitação que terminaram em 2008. Durante o processo de reabilitação a escombreira E2 foi selada, impermeabilizada e confinada, e os resíduos da escombreira E1, localizada na ribeira da Castanheira, foram confinados. Foi também realizado o tratamento e a drenagem das águas superficiais, tendo sido construído um sistema de drenagem superficial e subsuperficial e valas perimetrais. A recuperação paisagística foi efetuada através da revegetação e cobertura com terra vegetal.

Após o processo de reabilitação foram realizados estudos já citados (Rodrigues, 2009; Araújo, 2010; Carvalho, 2013) de forma a avaliar a evolução do grau de contaminação e monitorizar a área intervencionada.

Com este estudo, e à semelhança dos estudos anteriores, pretende-se avaliar a evolução do grau de contaminação e monitorizar a área intervencionada. Para isso foram colhidas amostras de sedimentos de corrente e amostras de águas superficiais na ribeira da Castanheira e amostras segundo um perfil vertical realizado na margem esquerda do Rio Douro. As amostras foram preparadas e sujeitas a diversos métodos e técnicas de análise.

No que diz respeito aos sedimentos de corrente verificou-se que estas apresentam teores elevados em As, Cd, Cu, Pb, Sb e Zn. Analisando mais em detalhe concluiu-se que ocorrem teores elevados de As, Pb e Sb em toda a ribeira e Cd e Zn (na parte montante da ribeira da Castanheira). Destes elementos destacam-se o As, Pb e Zn por apresentarem valores que excedem largamente os valores de referência. Os picos das concentrações destes elementos foram detetados e estão associados à presença de materiais finos provenientes da escombreira, que foram facilmente remobilizados, dispersos e depositados ao longo da ribeira da Castanheira. Estes materiais resultaram do colapso do muro de sustentação da escombreira do afluente que atravessa a escombreira E2. Contudo, as concentrações destes elementos baixaram consideravelmente em comparação com as registadas em 2010 obtidas por Araújo. De acordo com a ATSDR a exposição a elementos tóxicos como o As, Cd, Cu e Sb pode provocar o aparecimento de diversas doenças, entre as quais o cancro.

Ao contrário dos elementos anteriores, as concentrações de Ba, La, Fe e Mo aumentaram em relação a 2010. O valor de Incidência Média de Toxicidade indica que toda a ribeira apresenta valores que variam entre 95,7% e 101% (valor de mediana de 99,3%) revelando que existe elevada toxicidade para os organismos presentes.

Em relação às águas superficiais os elementos que apresentam teores mais elevados são o As, Cd, Cu, Pb e Zn. À semelhança dos sedimentos de corrente também as concentrações dos elementos analisados diminuíram em comparação com as concentrações obtidas por Araújo em 2010, com exceção do Ba, Na e Mo. Verifica-se que as amostras de água da ribeira da Castanheira apresentam valores acima do VMA para águas destinadas ao consumo humano para os elementos Ba, Cd, Pb e Zn e acima do VMR para o As, Fe e SO_4 . De referir ainda que em algumas amostras os valores excedem o VMA para águas de rega (SO_4 e Zn) e o VMR (Cd).

Tendo em conta os resultados obtidos pode-se concluir que, apesar de uma evolução positiva nos resultados, a zona envolvente da mina de Terramonte ainda se encontra contaminada e que a reabilitação realizada foi insuficiente para travar a contaminação da zona envolvente de Terramonte.

Seria importante que os materiais finos depositados na ribeira da Castanheira e que as escombrelas remanescentes que se encontram nas suas margens fossem removidas. Por outro lado constata-se ainda a presença de escorrências provenientes das escombrelas que deveriam ser tratadas. A existência de depósitos de materiais finos com concentrações elevadas em metais é outra preocupação que merece referência, já que se trata de uma zona de lazer, devendo ser sinalizada como perigosa para realizar atividades como a pesca, natação ou mesmo banhos de sol, devido ao contacto com a areia e sedimentos presentes no local.

Como trabalhos futuros seria importante identificar a fonte dos materiais finos depositados na zona a montante (que no ano de 2010 não existiam no local), identificar as fases-suporte dos metais e avaliar a disponibilidade dos metais nesses materiais.

6 Bibliografia

- Abreu, M.M. et al., 2010. Acid Mine Drainage in the Portuguese Iberian Pyrite Belt. In B. C. Robinson, ed. *Mine drainage and Related problems*. Nova Iorque: Nova Science, pp. 71–118.
- Akcil, A. & Koldas, S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), pp.1139–1145. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652605000600> [Accessed July 31, 2014].
- Anderberg, M.R., 1973. *Cluster analysis for applications*, New York: Academic Press.
- Decreto-Lei n. 236/1998 de 1 de Agosto do Ministério do Ambiente.*
- Decreto-Lei n. 306/2007 de 27 de Agosto do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional*].
- APA, 2012. *Plano de gestão da região hidrográfica do douro. Relatório de base. Parte 2 - caracterização e diagnóstico da região hidrográfica.*
- Araújo, A.P.S., 2010. *Estudo Geoquímico das águas e sedimentos de corrente da ribeira da Castanheira no troço a jusante da Mina de Terramonte após processo de reabilitação*. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e Universidade de Aveiro.
- Bendayan, E., 1969. A oficina de tratamento do minério de Terramonte. *Boletim de Minas*, 6, pp.11–21.
- Carrington da Costa, J., 1950. Notícia sobre uma carta geológica do Buçaco, de Nery Delgado. *Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa*, p.27.
- Carvalho, P.C.S., 2010. *As Antigas Explorações Mineraias de Sb-Au, As-Au e Ag-Pb-Zn da Região de Valongo (Norte de Portugal): Seu Impacte Ambiental*. Faculdade de Ciências, Universidade de Coimbra.
- Carvalho, P.C.S. et al., 2013. Metal and metalloid leaching from tailings into streamwater and sediments in the old Ag–Pb–Zn Terramonte mine, northern Portugal. *Environmental Earth Sciences*, 71(5), pp.2029–2041. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s12665-013-2605-7> [acedido em 25 de setembro de 2014].
- Costa, P. & Estanqueiro, A., 2006a. Building a Wind Atlas for Mainland Portugal Using a Weather Type classification. In *Proceedings of the European Wind Energy Conference, (EWEC)*. Athens.
- Costa, P. & Estanqueiro, A., 2006b. Development and Validation of the Portuguese Wind Atlas. In *Proceedings of the European Wind Energy Conference, (EWEC)*. Athens.
- Couto, H., 1993. *As mineralizações de Sb-Au da região Dúrico-Beirã*. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- CSST, 2003. Consensus-Based Sediment Quality Guidelines Recommendations for Use & Application Interim Guidance. Developed by Contaminated Sediment Standing Team. , p.35.
- Doni, M.V., 2004. *Análise de cluster: métodos hierárquicos e de particionamento*. Presbiteriana Mackenzie, São Paulo.
- Farias, P., Gallastegui, G., González Lodeiro, F., Marquínez, J., Martín Parra, L.M., Martínez Catalán, J.R., Pablo de Maciá, J.G. & Rodríguez Fernández, L.R., 1987. *Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia*,
- Ferrão, C.A., 2005. *Minas e Pantominas: aspectos positivos e negativos da mineração*, Lisboa.
- Ferreira, A., 2000. *Dados Geoquímicos de Base de Sedimentos Fluviais de Amostragem de Baixa Densidade de Portugal Continental: Estudo de Factores de Variação Regional*. Universidade de Aveiro. Available at: <http://hdl.handle.net/10400.9/542>.

- Freire Ávila, P., Santos Oliveira, J.M., Ferreira da Silva, E., Cardoso Fonseca, E., 2005. Geochemical signatures and mechanisms of trace elements dispersion in the area of the Vale das Gatas mine (Northern Portugal). *Journal of Geochemical Exploration*, 85, pp.17–29.
- Galán, E. et al., 2008. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South - West Spain. *Geochemical Exploration*, 98, pp.89–106.
- Gaspar, O.C., 1967. Os minérios do jazigo de Pb-Zn-Ag de Terramonte (o problema da ocorrência da prata). *Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro*, XVI(3-4), pp.174–189.
- Hodgson, E. et al., 2004. *A Textbook of modern Toxicology* 3rd ed. John Wiley & Sons Inc., ed.,
- INETI, 2004. Atlas do Potencial Eólico para Portugal Continental – Version 1.0 (CD-ROM).
- Julivert, M., Fontboté, J., Ribeiro, A. & Conde, L., 1972. Mapa Tectónico de la Península Ibérica Y Baleares a escala 1:1 000 000. , p.113.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A. & Conde, L.E., 1974. Memória Explicativa del Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. , p.113.
- Khalil, H. et al., 2008. Heavy metal contamination from mining sites in South Marocco: monitoring metal content and toxicity of soil runoff and groundwater. *Environmental Monitoring Assessment*, 136, pp.147–160.
- Koehler y Marsella, G.A., 1966. Minas de Terramonte. *Boletim de Minas, Lisboa*, 3(1), pp.3–16.
- Long, E.R. & Morgan., L.G., 1991. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52. National Oceanic and Atmospheric Administration.
- Lotze, F., 1945. Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotektonische Forschungen*, 6(Tradução para castelhano de J.M. Rios), pp.78–92.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G. & Berger, T.A., Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39, pp.20–31.
- MacDonald, D.D. & MacFarlane, M., 1999. *Criteria for managing contaminated sediment in British Columbia*, Victoria, British Columbia: British Columbia Ministry of Environment, Lands, and Parks.
- Martinez Catálan, J., 1985. Estratigrafia e estrutura del domo de Lugo (Sector Oeste de la zona Asturiccidental-Leonesa. *Corpus Geol.*, 2, p.2.
- Martínez Catalán, J.R., Martínez Poyatos, D. & Bea, F., 2005. Zona Centroibérica: introducción. In J. A. Vera, ed. *Geología de España*. Madrid: Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, pp. 68–69.
- Mcbride, M.B. et al., 1997. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*, (162), pp.487–500.
- Medeiros, A., 1964. Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000: notícia explicativa da folha 13-B (Castelo de Paiva). , p.56.
- Möelo, Y., 1983. *Contribution à l'étude des conditions naturelles de formation des sulfures complexes d'antimoine et de plomb (sulfosels de Pb/Sb). Signification métallogénique*. Université Pierre et Marie Curie. Paris VI.
- Müller, G., 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit. *Umschau*, 79(24), pp.778–783.
- Nascimento, F., 1975a. Carta enviada ao Eng. Chefe da Ciscunscrição Mineira do Norte (Anexo VI), p.8.

- Nascimento, F., 1975b. Carta enviada ao Eng. Chefe da Ciscunscrição Mineira do Norte (Anexo VII), p.6.
- Nascimento, F., 1975c. Carta enviada ao Eng. Chefe da Ciscunscrição Mineira do Norte (Anexo VIII), p.5.
- Oliveira, J. M. S., Farinha, J., Matos, J. X., Ávila, P., Rosa, C., Machado, M. J. C., Daniel, F. S., Martins, L., Leite, M.R.M., 2002. Diagnóstico ambiental das principais áreas mineiras degradadas do país. *Boletim de Minas, Lisboa*, 39(2), p.Abr./Jun.
- Patinha, C., 1996. *Distribuição de elementos maiores e vestigiais em meios amostrais diferenciados: Contribuição para o conhecimento da influência da actividade antrópica na qualidade da água em fontenários do concelho de Águeda*. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.
- Persaud, D.R., Jaagumagi, R. & Hayton, A., 1993. *Guidelines for the protection and management of aquatic sediments in Ontario*. Standards Development Branch, Toronto, Canada: Ontario Ministry of Environment and Energy.
- Radojevic, M., Bashkin, V.N., 2006. *Practical environmental analysis*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Ramsey, M.H., Thompson, M., Banerjee, E.K., 1987. Realistic assessment of analytical data quality from inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal Proc*, 24, pp.260–265.
- Reeuwijk, L.P.V., 2002. Procedures for Soil Analysis. In *Technical Paper/International Soil Reference and Information Centre*. Wageningen, The Netherlands.
- Rodrigues, A.P., 2009. *Dispersão e Contaminação por Pb, Zn e As, associada à escombreira mineira de Terramonte (Castelo de Paiva – Portugal)*. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- Santos, R.M.G., 2008. *Caracterização Hidrogeológica e Hidrogeoquímica da Área Mineira de Germunde, Pejão*. Instituto Superior Técnico.
- Schnitzer, M., Khan, S.U., 1972. *Humic substances in the environment*, New York: Marcel Dekker.
- SNIRH, 2014. Sistema de Nacional de Informação dos Recursos Hídricos. Available at: <http://www.snirh.pt/>.
- Stevenson, F.J., 1982. *Humus chemistry*, New York: Wiley.
- Subías, I. et al., 2010. Isotopic studies of Pb–Zn–(Ag) and barite Alpine vein deposits in the Iberian Range (NE Spain). *Chemie der Erde - Geochemistry*, 70(2), pp.149–158.
- Teixeira, C., 1955. *Notas Sobre a Geologia de Portugal: o Complexo Xisto-Grauváquico Ante-Ordoviciano*, Lisboa: Empresa Literária Fluminense.
- Thadeu, D., 1951. Geologia e jazigos de chumbo e zinco da Beira Baixa. *Boletim Sociedade Geológica de Portugal*, 9, pp.1–144.
- Tockner, K., Robinson, C. T. & Uehlinger, U., 2009. *Rivers of Europe*, Elsevier.
- Tomlinson, D.L. et al., 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoland Mar Research*, 33(1-4), pp.566–575.
- Turner, A.P., 1994. The responses of plants to heavy metals. In S. M. Ross, ed. *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. p. 484.
- Yin, Y., Allen, H.E., Huang, C.P., Sparks, D.L., Sanders, P.F., 1997. Kinetics of mercury II. adsorption and desorption on soil. *Environ Sci Techno*, 31, pp.496–503.
- You, S.J., Yinb, Y., Allen, H.E., 1999. Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water soil ratio. *The Science of the Total Environment*, 227, pp.155–160.
- Zhang, C. et al., 2011. Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods. *Environmental Pollution*.

7 Anexos

