



**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Joana Maria Vieira Rodrigues da Costa Oliveira

**Fenómenos de contaminação metálica  
associados à evolução supergénica de  
paragéneses sulfuretadas em formações  
do Silúrico (Caminha, N Portugal)**

Tese de Mestrado  
Mestrado em Ordenamento e Valorização de  
Recursos Geológicos

Trabalho efectuado sob a orientação de:  
**Professora Doutora Teresa Maria Valente**  
**Professor Doutor Carlos Leal Gomes**

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

## Agradecimentos

Para a realização do presente trabalho foi necessária a colaboração de algumas pessoas, às quais gostaria de expressar a minha sincera gratidão.

À Professora Teresa Maria Valente, minha orientadora neste trabalho, um agradecimento especial pelo constante apoio científico, pela permanente disponibilidade e pelos incentivos prestados.

Ao Professor Carlos Leal Gomes, meu co-orientador agradeço a ajuda, colaboração e disponibilidade.

Ao Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos Geológicos, no qual o tema desta dissertação se enquadra, agradeço pela formação adquirida e por todos os meios disponibilizados.

Ao departamento de Ciências da Terra (DCT) da Universidade do Minho agradeço a disponibilização dos diferentes meios necessários para a realização desta tese.

A todos os funcionários do DCT que de uma forma ou de outra contribuíram para a concretização deste trabalho, em especial ao Dr. António Azevedo do Laboratório de Difração de Raios X e à Dra. Lúcia Guise do Laboratório de Águas, pelo constante apoio na parte analítica do presente trabalho, expresso a minha gratidão.

Agradeço à Junta de Freguesia de Dém por providenciar acesso à captação do Serro.

Aos meus queridos colegas de curso, em especial ao Avelino, à Diana, ao Ricardo e à Sandra um agradecimento profundo, já que sem a ajuda deles de certeza que a concretização desta dissertação teria sido muito mais difícil.

A todos os meus AMIGOS, muito obrigada pela amizade e incentivos nos momentos mais difíceis.

Ao Gil obrigada por TUDO!

Por fim, quero manifestar o meu mais profundo agradecimento à minha família, principalmente à minha mãe pelo carinho e força que sempre demonstrou.



## Resumo

### Fenómenos de contaminação metálica associados à evolução supergénica de paragéneses sulfuretadas em formações do Silúrico (Caminha, N Portugal)

A drenagem ácida é um fenómeno complexo que ocorre devido à dissolução oxidativa dos sulfuretos e, que, frequentemente é responsável pela contaminação do meio aquático. Estas reacções de alteração dos sulfuretos promovem a mobilização de espécies químicas, assim como o desenvolvimento de neoformações mineralógicas supergénicas, designadas de minerais de drenagem ácida.

Apesar de vulgarmente a drenagem ácida estar relacionada com a actividade mineira, este foco de poluição peculiar manifesta-se em quaisquer ambientes onde estejam presentes sulfuretos em condições de interacção com o ar e com a água. Assim, a drenagem ácida pode ter origem natural ou resultar de qualquer actividade antrópica, desde que se verifique a exposição dos sulfuretos aos agentes de meteorização.

A área do Serro em Caminha, Noroeste de Portugal, definiu-se como objecto de estudo, já que neste local ocorrem rochas do Silúrico ricas em sulfuretos. Identificou-se aqui um fenómeno de contaminação natural por drenagem ácida, intensificado pela actuação antrópica, causado pela instalação de uma captação de água que provocou a instabilização dos sulfuretos *in situ* e em fragmentos de rocha deslocados.

Para caracterizar este fenómeno e avaliar o seu impacte procedeu-se à análise de tipo físico-química das alterações reveladas na qualidade do meio hídrico, assim como ao estudo paragenético das neoformações mineralógicas com importância ambiental. A abordagem efectuada incluiu a colheita e análise de diferentes tipos de amostras geológicas: águas superficiais, águas subterrâneas, amostras representativas das litologias presentes e, ainda, produtos de neoformação supergénica.

As amostras de água colhidas na campanha de Setembro evidenciaram contaminação ácida e metálica, enquanto na campanha de Abril os valores dos diferentes parâmetros são considerados normais ou próximos do fundo regional. A análise comparativa entre estes dois períodos revelou a imposição de efeitos sazonais na composição das águas de drenagem e na qualidade da água da captação.

Os minerais de drenagem ácida ocorrem como eflorescências salinas e produtos ocres. Nas primeiras predominam sulfatos de ferro, rozenite e melanterite, enquanto os segundos incluem a jarosite e a goethite. A dissolução dos minerais de drenagem ácida mais instáveis promove a mobilização de sulfato e metais, desencadeando picos de contaminação, principalmente na sequência das primeiras chuvas de Outono.



---

## Abstract

### **Metallic contamination related to the weathering of sulphide-enriched Silurian formations - Caminha, Northern Portugal**

The Acid Rock Drainage is a complex phenomenon that occurs due to oxidative dissolution of sulfides and that is often responsible for the contamination of the aquatic environment. The oxidation of sulfide minerals promotes the mobilization of chemical species, as well as the development of supergenic minerals, designated acid drainage minerals.

Although this type of acid pollution is commonly related to mining exploitation, it may occur in any environment where sulfides are able to interact with air and water. Thus, acid drainage can occur naturally or result from any anthropogenic activity since there is exposure of sulfides to the weathering agents.

The area of Serro in Caminha, Northwest of Portugal, was the subject of this research, because in this site there are Silurian rocks with high content in sulfides. Here, there is a phenomenon of natural contamination by acid drainage that was intensified by an anthropogenic activity related with the installation of a public water supply system. The construction of this infrastructure provoked the instability of sulfides *in situ* and in displaced rock fragments.

To characterize this phenomenon and evaluate its environmental impact, several types of geological samples were analyzed: superficial and groundwater samples, rock samples and supergenic products. The water samples collected in September campaign showed acid and metallic contamination, while in the April campaign the values of the different parameters are considered normal or close to regional background.

The comparative analysis between these two sampling periods revealed the imposition of seasonal effects in the composition of superficial drainage and in the quality of the groundwater.

The supergenic minerals, resulted from sulfide oxidation, occur as salt efflorescences and as ochre products. In the first there are mainly iron sulfates, rozenite and melanterite, whereas in the later jarosite and goethite were identified.

The dissolution of the more unstable acid drainage minerals mobilizes sulfate and metals, triggering peaks of contamination, especially following the first Autumn rains.





## Índice

<b>Agradecimentos .....</b>	<b>i</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>ii</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>iii</b>
<b>Índice .....</b>	<b>iv</b>
<b>Índice de figuras .....</b>	<b>vi</b>
<b>Índice de tabelas .....</b>	<b>viii</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. Origem da drenagem ácida e alterabilidade de sulfuretos .....	3
1.2. Potencial de neutralização de paragénese reactivas .....	8
1.3. Âmbito do estudo .....	12
1.4. Objectivos e formas de abordagem .....	14
1.5. Planificação da tese .....	15
<b>2. Metodologia .....</b>	<b>17</b>
2.1. Plano de amostragem .....	18
2.1.1. Tipo de amostra .....	18
2.1.2. Localização dos pontos de amostragem .....	18
2.1.3. Campanhas de amostragem .....	21
2.1.4. Técnicas e protocolos de amostragem .....	21
2.2. Protocolos analíticos .....	22
2.2.1. Caracterização das águas .....	23
2.2.2. Caracterização das neoformações mineralógicas supergénicas .....	25
2.2.2.1. Associações salinas .....	26
2.2.2.2. Precipitados ocre de drenagem ácida .....	26
2.2.3. Caracterização das amostras representativas das diferentes litologias .....	27
<b>3. Descrição da área em estudo .....</b>	<b>31</b>
3.1. Enquadramento geográfico .....	31
3.2. Contexto Climático .....	34
3.3. Geomorfologia .....	37
3.4. Contexto Hidrográfico .....	38
3.5. Geologia .....	39
3.6. Caracterização das litologias e da alterabilidade dos minerais que as compõe .....	42
3.6.1 Associações mineralógicas herdadas do depósito primário .....	42



---

3.6.2 Determinação do potencial de geração de acidez .....	49
<b>4. Caracterização da drenagem ácida.....</b>	<b>53</b>
4.1 Propriedades da água .....	53
4.2 Minerais de drenagem ácida .....	59
4.2.1 Caracterização das eflorescências salinas .....	61
4.2.2 Caracterização dos produtos ocreos .....	66
4.2.3 Carácter poluente das neoformações mineralógicas .....	69
<b>5. Conclusão .....</b>	<b>72</b>
<b>6. Bibliografia.....</b>	<b>74</b>



## Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b> - Indicadores mineralógicos de drenagem ácida em ambiente mineiro. ....	2
<b>Figura 1.2</b> - Diagrama Eh – pH do sistema As – Fe – O – S, mostrando o campo de estabilidade da arsenopirite. ....	4
<b>Figura 1.3</b> - Mecanismos de acidificação e de neutralização do meio. ....	9
<b>Figura 1.4</b> - Manifestações de drenagem ácida, resultantes da evolução de rochas sulfuretadas num talude de estrada (A27 troço Viana do Castelo e Ponte de Lima). ....	13
<b>Figura 2.1</b> - Elementos do programa de monitorização. ....	17
<b>Figura 2.2</b> – Localização dos pontos de amostragem. ....	20
<b>Figura 2.3</b> – Tipos de caracterização utilizados nas amostras de água, neoformações mineralógicas supergénicas e litologias da área do Serro. ....	23
<b>Figura 2.4</b> – Diferentes fases metodológicas utilizadas para a identificação e caracterização das neoformações mineralógicas supergénicas. ....	25
<b>Figura 3.1</b> - Enquadramento geográfico da área do Serro. ....	32
<b>Figura 3.2</b> - Carta Militar do concelho de Caminha – Extracto da folha 14 da Carta Militar de Portugal Continental à escala 1:25000. ....	33
<b>Figura 3.3</b> - Mapas referentes às condições climáticas da região do Minho e localização da área do Serro. ....	36
<b>Figura 3.4</b> - Bacia hidrográfica do rio Minho. ....	39
<b>Figura 3.5</b> - Bloco diagrama esquemático correspondente à área do Serro. ....	41
<b>Figura 3.6</b> - Imagens de amostras de formações típicas do Serro observadas em lupa binocular. ....	43
<b>Figura 3.7</b> - Imagens de amostras de formações primárias são típicas do Serro observadas em MEV-ER. ....	44
<b>Figura 3.8</b> - Ordem de cristalização (quadro paragenético) correspondente aos minérios que ocorrem nas litologias predominantes do Serro e respectivo cronograma de alteração em condições supergénicas. ....	46
<b>Figura 3.9</b> – Filito com sulfuretos sujeito a condições laboratoriais. ....	49
<b>Figura 3.10</b> – Resultados obtidos pela aplicação do teste de NNP. ....	52
<b>Figura 3.11</b> – Resultados obtidos pela aplicação dos testes do pH da pasta e NAP. ....	52
<b>Figura 4.1</b> - Descrição gráfica que revela a imposição de efeitos sazonais nas amostras de água da área do Serro. ....	59
<b>Figura 4.2</b> – Neoformações mineralógicas supergénicas. ....	60
<b>Figura 4.3</b> – Modos de ocorrência das eflorescências salinas na área do Serro. ....	62
<b>Figura 4.4</b> – Difractogramas correspondentes a eflorescências salinas presentes na área em estudo que se individualizam (rozenite e melanterite). ....	63



---

<b>Figura 4.5</b> – Difractogramas correspondentes a eflorescências salinas presentes na área em estudo que ocorrem associadas (starkeyite+rozenite) e que se individualizam (pickeringite). .....	64
<b>Figura 4.6</b> – Difractogramas representativos das amostras de eflorescências salinas de sulfatos de ferro (rozenite, melanterite) e sulfatos da série halotrichite-pickeringite. . .	65
<b>Figura 4.7</b> – Morfologia e composição química de uma associação salina típica do Serro. ....	66
<b>Figura 4.8</b> – Modos de ocorrência dos produtos ocreos da área do Serro.....	67
<b>Figura 4.9</b> – Difractogramas representativos das amostras em que os produtos ocreos presentes na área do Serro se individualizam.....	68
<b>Figura 4.10</b> – Morfologia e composição química de produtos ocreos típicos do Serro. ..	69
<b>Figura 4.11</b> – Variação do pH ao longo do tempo de dissolução das amostras de Halotrichite- Pickeringite e Starkeyite+Rozenite em água ultra-pura.....	70
<b>Figura 4.12</b> – Resultado do ensaio de dissolução da associação salina com maior carácter poluente.....	71





## Índice de tabelas

<b>Tabela 1.I</b> - Escala da alterabilidade dos sulfuretos, em função da composição e propriedades mineralógicas. ....	6
<b>Tabela 1.II</b> - Escala qualitativa do potencial de geração de acidez para um conjunto seleccionado de tipos de depósitos. ....	11
<b>Tabela 2.I</b> - Principais métodos analíticos de referência utilizados na caracterização das amostras de água da área do Serro. ....	24
<b>Tabela 2.II</b> - Procedimento standard para o teste fizz. ....	29
<b>Tabela 3.I</b> - Valores médios anuais dos diferentes elementos climáticos na área do Serro. ....	37
<b>Tabela 3.II</b> - Composições modais padrão de alguns tipos litológicos predominantes nas formações do Serro. ....	47
<b>Tabela 3.III</b> - Classificação de minerais tendo em conta a sua capacidade de neutralização de acidez. ....	48
<b>Tabela 3.IV</b> – Análise química das diferentes amostras da área em estudo. ....	50
<b>Tabela 3.V</b> – Resultados obtidos pela aplicação de testes estáticos: determinação pH da pasta, teste de produção ácida resultante e teste de balanço ácido-base. ....	50
<b>Tabela 4.I</b> - Propriedades da água superficial e subterrânea do Serro. ....	54
<b>Tabela 4.II</b> - Resultados das análises realizadas às amostras de água referentes à segunda campanha de amostragem. ....	56
<b>Tabela 4.III</b> - Minerais identificados por DRX e respectivos ficheiros ICDD. ....	61



## 1. Introdução

A drenagem ácida é um fenómeno complexo que se desenvolve na sequência da dissolução oxidativa dos sulfuretos. Estes minerais na presença do oxigénio e da água, libertam metais sulfato e acidez, gerando processos de contaminação graves, principalmente no meio aquático.

Genericamente, os efluentes ácidos resultantes desta alteração apresentam baixos valores de pH ( $\text{pH} < 4$ ), elevados teores de sulfato e metais. A turvação é outra propriedade característica, que lhes é atribuída pela presença de sólidos em suspensão e colóides, principalmente de ferro.

De acordo com Gray (1996a) as águas de drenagem ácida constituem um foco de tipo multi-poluição, na medida em que contribuem para a degradação do meio aquático com diferentes tipos de poluentes.

A génese e as características das águas de drenagem ácida têm sido abordadas por diversos autores (Evangelou e Zhang, 1995; Gray, 1996a, 1996b; Valente, 2004). Todos apontam para a complexidade dos fenómenos de génese e evolução, para a heterogeneidade dos sistemas afectados, relacionada com a existência de microambientes de reacção química, e para a dificuldade de caracterização, pois a heterogeneidade e a escala a que ocorrem as transformações dificultam a obtenção de amostras representativas dos sistemas naturais.

Para além disso, pequenas variações nas condições ambientais podem propagar-se em cadeia, provocando alterações significativas em termos hidroquímicos, mineralógicos e ecológicos (Valente, 2004; Valente *et al*, 2011).

Assim os focos de drenagem ácida podem ser encarados como focos de poluição peculiares, cuja descrição implica a aplicação de indicadores de natureza físico-química e ecológica, mas também mineralógica.

São indicadores típicos de drenagem ácida, a presença de eflorescências salinas, maioritariamente de cor esbranquiçada, sobre fragmentos de rocha (Figura 1.1a) ou na superfície das margens dos canais de drenagem, bem como a presença de precipitados minerais com diversas tonalidades ocre, que surgem a revestir as superfícies de escorrência superficial nas áreas afectadas (Figura 1.1c).

Estas manifestações ocorrem geralmente com maior expressividade em ambientes mineiros, onde se concentram grandes quantidades de resíduos triturados enriquecidos em sulfuretos. Principalmente nas escombreiras de minas abandonadas, reúnem-se condições que promovem o contacto do ar e da água com os minerais reactivos, favorecendo a cinética das reacções de dissolução química e facilitando a percolação de água e a circulação de efluentes.

Os efluentes são genericamente designados, águas de drenagem ácida (denominação que provém da expressão anglo-saxónica “Acid Mine Drainage”). Vão desencadear fenómenos de contaminação hídrica, que se traduzem não só na elevada acidez da água, mas também no elevado potencial de solubilização, que promove a manutenção de metais em solução. Em Portugal existem numerosos exemplos de minas abandonadas, que têm sido objecto de estudo em diversificada bibliografia, onde a presença de águas de drenagem ácida é assinada pelos indicadores mineralógicos referidos (e.g. Valente e Leal Gomes, 1995, 1997; Valente, 2004; Favas, 2008; Santos Oliveira e Ávila, 1995; Matias *et al.* 1997). A Figura 1.1 mostra exemplos de eflorescências salinas, couraças ferralíticas e precipitados ocre, resultantes da evolução da drenagem ácida em ambiente mineiro.

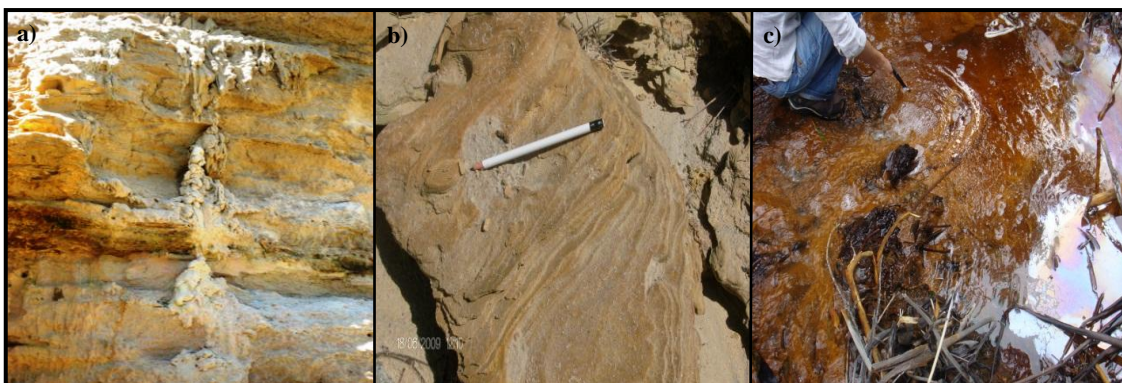


Figura 1.1 – Indicadores mineralógicos de drenagem ácida em ambiente mineiro: a) Eflorescências salinas na área mineira de Penedono; b) Couraça ferralítica na área mineira de Penedono; c) Produtos ocre nas superfícies de drenagem na área mineira de Valdarcas.

## 1.1. Origem da drenagem ácida e alterabilidade de sulfuretos

Os sulfuretos são constituintes minoritários da crosta terrestre, no entanto, em alguns ambientes geológicos, estes minerais estão presentes numa percentagem significativa das rochas, como é o caso típico dos depósitos de minério metálicos.

Estes minerais são estáveis sob condições fortemente redutoras, assim, quando são expostos a condições oxidantes, ou seja, quando estão na presença do oxigénio e da água, desestabilizam-se tornando-se fortemente reactivos (Lottermoser, 2003). As condições de formação em ambiente redutor determinam, portanto, a estabilidade das diversas espécies da classe dos sulfuretos metálicos, por essa razão é que as relações de estabilidade entre os sulfuretos são normalmente expressas em função de variáveis tais como a temperatura, a pressão, e a actividade dos diferentes elementos do sistema, designadamente o enxofre, os metais e o oxigénio. Por vezes, os campos de estabilidade são apresentados em termos do Potencial Redox e do pH do meio para uma determinada temperatura. Os diagramas de Eh-pH permitem uma interpretação mais directa dos mecanismos que ocorrem em condições oxidantes, por destabilização de paragénese de origem profunda, típica de ambientes redutores (Valente, 1996). O diagrama Eh-pH da figura 1.2 mostra as relações de estabilidade nas condições de pressão e temperatura superficiais para o sistema As-O-Fe-S.

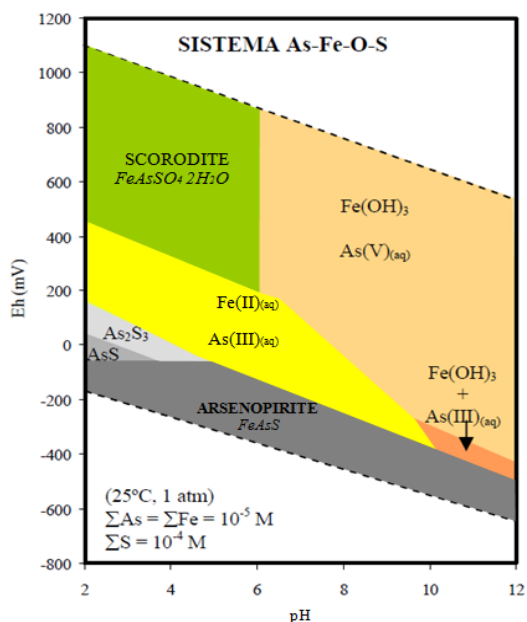


Figura 1.2 – Diagrama Eh – pH do sistema As – Fe – O – S, mostrando o campo de estabilidade da arsenopirrite, adaptado de Valente (2004).

A alteração das paragêneses sulfuretadas resulta, portanto, de transformações que são desencadeadas por processos de interacção mineral-água e mineral-atmosfera. Na sequência deste processo complexo, que se traduz na dissolução oxidativa dos sulfuretos, gera-se a drenagem ácida. Da vasta bibliografia, de carácter geral, que existe acerca deste assunto destacam-se os artigos de Jambor *et al.* (2000), Bigham e Nordstrom (2000), Valente (1996) e Lottermoser (2003).

Da evolução da drenagem ácida, podem resultar neoformações mineralógicas supergênicas, por vezes designadas minerais de drenagem ácida, atendendo às condições que proporcionam a sua gênese, tais como os óxidos-hidróxidos de ferro e diversos sais solúveis, principalmente da classe dos sulfatos.

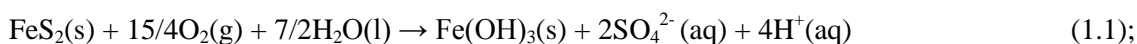
Os óxidos-hidróxidos de ferro são os minerais de neoformação mais conhecidos e relativamente aos quais se encontram mais referências bibliográficas, provavelmente por provocarem um forte impacto visual, mas também devido ao facto de constituírem os termos finais da evolução paragenética dos sulfuretos em contexto de meteorização.

No que diz respeito aos sais hidratados, principalmente os sulfatos, embora possam ter carácter efêmero, a sua composição química e as relações de solubilidade que estabelecem, influenciam o impacto ambiental associado à evolução supergênica das paragêneses enriquecidas em sulfuretos (Valente, 2004). São vários os autores que

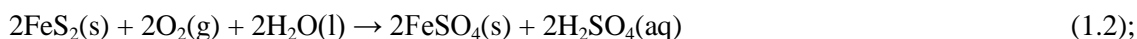
se debruçam sobre a diversidade, modos de ocorrência e as propriedades gerais dos sulfatos que se formam a partir da alteração dos sulfuretos. Referem-se os trabalhos de Onac *et al.* (2003), Jambor *et al.* (2000), Bigham e Nordstrom, (2000), Orndorff, (2001) e Valente e Leal Gomes (2009).

As reacções 1.1 a 1.3 mostram sinteticamente o processo de geração de águas de drenagem ácida a partir da alteração de sulfuretos comuns (Valente, 2004; Valente e Leal Gomes, 2009):

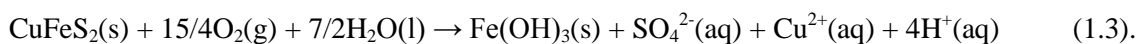
- Pirite,



- Marcassite,



- Calcopirite,



Ao longo destas reacções verifica-se que, para além da mobilização de espécies químicas, tais como o sulfato e os metais, ocorre o desenvolvimento de neoformações (representadas por  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e pelo  $\text{FeSO}_4$ ) e a libertação de acidez e de outros elementos em solução.

Geram-se assim, as condições para desequilíbrios ambientais mais ou menos profundos, com consequências que se manifestam, principalmente, em termos de contaminação do meio hídrico.

De acordo com Bigham e Nordstrom (2000), a complexidade do mecanismo de oxidação dos sulfuretos, não está retratada nas equações 1.1, 1.2 e 1.3, já que este é um processo biogeoquímico bastante complexo que envolve reacções de hidratação, hidrólise, oxidação (com mais do que um agente oxidante, geralmente o oxigénio e o ião férrico), bem como, catálise microbiana. Assim seriam necessárias diversas equações para traduzir aquilo que realmente ocorre na natureza com cada um dos sulfuretos.

Os sulfuretos mais abundantes na natureza são a pirite, pirrotite, calcopirite, arsenopirite, blenda, marcassite, no entanto, o estudo da pirite tem sido alvo de maior atenção como mostra Lottermoser (2003), por ser o sulfureto que ocorre em quase todo o tipo de ambientes geológicos.

As taxas de oxidação dos sulfuretos, são influenciadas por diversos factores, de que são exemplo:

- propriedades mineralógicas, como a granulometria e a morfologia dos cristais, agregados, clastos e fragmentos: as reacções de oxidação ocorrem na superfície específica atribuída a cada fase, por esse motivo uma granulometria fina manifesta-se numa elevada superfície específica e por isso aumenta a reactividade de um mineral (Tabela 1.I).

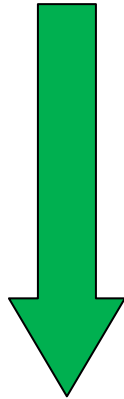
Mineralogia	Granulometria	Textura	
Pirrotite	Fina	Framboidal	 Aumenta a resistência à oxidação
Calcosite		Coloforme	
Galena			
Blenda			
Pirite	Média	Maciça	
Enargite			
Marcassite			
Calcopirite			
Molibdenite			

Tabela 1.I – Escala da alterabilidade dos sulfuretos, em função da composição e propriedades mineralógicas, adaptado de Valente (1996).

- presença de outros sulfuretos: a oxidação selectiva pode originar transferências de electrões, e assim, quando dois sulfuretos com valores de Potencial Redox diferentes estão em contacto, pode surgir momentaneamente um microssistema do tipo célula galvânica. Durante o processo de meteorização o sulfureto com maior potencial é protegido da oxidação, ao contrário do sulfureto com menor potencial que é alterado com maior extensão. Pode pois ocorrer oxidação selectiva de sulfuretos, já que um é preferencialmente meteorizado em relação ao outro.

- temperatura: a reacção de oxidação dos sulfuretos é exotérmica, gerando consequentemente, energia, o que para os microrganismos termofílicos constitui uma vantagem, já que estes utilizam alguma da energia libertada para os seus processos metabólicos; de salientar que a maior parte da energia é libertada sob a forma de calor, e que algum deste calor é dissipado devido à abundância de minerais de ganga com baixa



condutividade térmica. Desta forma a taxa de oxidação da pirite duplica a cada aumento de 10° C na temperatura.

- actividade microbiana: dado que os ambientes de drenagem ácida normalmente contêm abundância de microrganismos; alguns desses microrganismos actuam como mediadores nas reacções de alteração de diversos grupos de minerais.

- concentração do oxigénio na atmosfera e na água: a oxidação dos sulfuretos ocorre devido a interacções mineral-água-atmosfera-biosfera, existe portanto uma correlação significativa entre a taxa de oxidação dos sulfuretos e a concentração de oxigénio do meio em que ocorre a oxidação.

- concentração do dióxido de carbono na atmosfera e na água: como foi referido anteriormente, as reacções de oxidação dos sulfuretos envolvem catalisação microbiana. Os microrganismos anaeróbios utilizam o dióxido de carbono como única fonte de carbono para a sua manutenção e crescimento.

- pH da solução em contacto com os sulfuretos: uma vez que em condições de pH baixo o  $Fe^{3+}$  actua como agente oxidante; para além disso também a actividade de alguns microrganismos é dependente do pH.

- abundância da água: alguns investigadores consideram a água como um factor e reagente essencial na oxidação da pirite, por outro lado, há outros autores que consideram a água apenas como um meio de reacção. Seja qual for o seu papel na oxidação dos sulfuretos, a água é um meio de transporte importante e pode acelerar o processo de oxidação.

- relação  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ : o  $Fe^{3+}$  resulta da oxidação do  $Fe^{2+}$ . Uma vez que o oxidante mais eficiente para a pirite é o  $Fe^{3+}$  (oxida a pirite mais rapidamente que o oxigénio), a quantidade de  $Fe^{3+}$  produzido controla a quantidade de pirite que pode ser oxidada.

- presença de minerais neutralizadores de acidez: a oxidação dos sulfuretos, a precipitação de óxidos – hidróxidos metálicos, assim como a dissolução de alguns minerais secundários libertam hidrogénio, contribuindo para a acidificação do meio, a não ser que o hidrogénio seja consumido através de reacções tampão. A “capacidade tampão” resulta da coexistência de minerais quimicamente antagónicos numa mesma paragénese, limitando, assim, a alteração dos sulfuretos; normalmente a neutralização da acidez é facilitada pela presença de minerais carbonatados e silicatados.

Verifica-se portanto que, a taxa de reacção de cada sulfureto depende das suas propriedades mineralógicas e da paragénese em que se encontra, bem como de factores externos de natureza climática, hidrológica, biológica entre outras (Lottermoser, 2003). O comportamento das paragénese sulfuretadas não é facilmente previsível e conhecer a sua evolução implica o estudo pormenorizado de cada caso, já que não existem modelos universais e globais que permitem lidar com a heterogeneidade espacial e com a complexidade de interacções que se verifica em condições naturais (Valente, 2004).

## 1.2. Potencial de neutralização de paragénese reactivas

A actuação sobre materiais com elevado potencial poluente, de que são exemplo as paragénese com sulfuretos metálicos, determina a sua instabilização, mobilizando-os e disponibilizando-os para o desempenho de efeitos adversos no sistema ambiental, como já foi referido anteriormente.

No entanto, a coexistência de minerais quimicamente antagónicos numa paragénese limita, como foi referido no ponto anterior, a alteração dos sulfuretos constituindo um importante factor limitativo da produção de ácido. A capacidade de neutralização da acidez está na maioria das vezes associada aos minerais carbonatados e silicatados.

Os minerais carbonatados, desempenham um papel importante nas reacções tampão, dando-se particular destaque à calcite por ocorrer numa grande variedade de ambientes geológicos. A acidez é diminuída pela produção de bicarbonato e de ácido carbónico (aumentando o pH e a alcalinidade nas águas).

Os silicatos, por sua vez, constituem o maior reservatório de minerais tampão no meio ambiente, já que são os mais abundantes na crosta terrestre. O processo de meteorização de minerais silicatados consome iões de  $H^+$ , através da produção de catiões, ácido silícico e a formação de minerais secundários.

De salientar, que a contribuição dos minerais não sulfuretos para a “capacidade tampão” de uma paragénese depende do modo de ocorrência, mas também da abundância relativa destes minerais.

A figura 1.3 mostra mecanismos “produtores e consumidores de acidez” e exemplos de reacções envolvidas.

A precipitação de óxidos – hidróxidos metálicos, sobretudo ferro, é incluída no grupo dos mecanismos produtores de acidez, porque pode originar a libertação de iões  $H^+$ , contribuindo desta forma para a acidificação do meio. No entanto, estes compostos podem contribuir também para a neutralização do meio, na medida em que a sua formação conduz a geração de camadas de revestimento na superfície, camadas estas, que protegem os grãos de sulfureto relativamente aos agentes de alteração meteórica, limitando a oxidação (Valente, 1996).

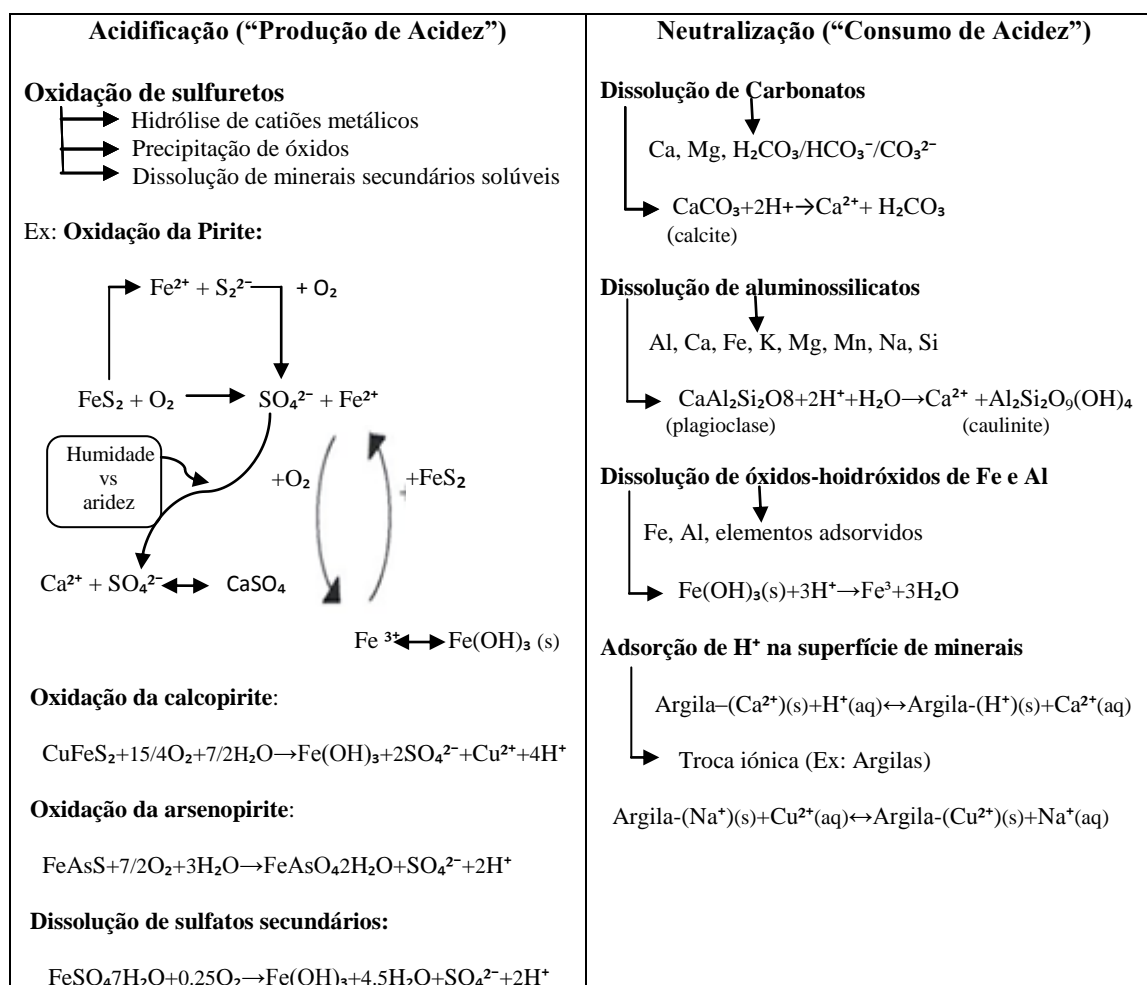


Figura 1.3 – Mecanismos de acidificação e de neutralização do meio, adaptado de Valente (1996).

Vários autores têm desenvolvido procedimentos laboratoriais, no sentido de avaliar e prever o potencial das unidades geológicas para produzirem drenagem ácida. Os mais conhecidos e utilizados são os testes estáticos e os testes cinéticos.

Os testes estáticos determinam, simultaneamente, de uma forma mais ou menos expedita, a capacidade de geração de acidez e a capacidade de neutralização, por parte

dos minerais presentes numa amostra. A capacidade total de geração de acidez é determinada através da diferença entre estes valores ou através do seu quociente. Regra geral, estes testes incluem: pH e condutividade da pasta, Teste de Produção Ácida resultante (NAP – Net Acid Production) e Teste de Balanço Ácido-Base (ABA – Acid-Base Accounting).

Os testes cinéticos por sua vez, permitem estimar a qualidade das águas de drenagem ao longo do tempo, já que simulam a evolução (oxidação e dissolução) dos resíduos. São por isso usados, quando os testes estáticos não são conclusivos e quando se pretende classificar os resíduos de acordo com o seu potencial de geração de ácido em projectos mineiros. Compreendem a adição de água e a exposição ao ar durante um período alargado de tempo (de vários meses até 3 anos) e apresentam custos mais elevados.

De referir, que existem pré-requisitos a considerar na aplicação dos testes de previsão de geração de acidez:

- modelação dos depósitos – compreende a classificação do depósito sob o ponto de vista genético e morfológico, uma vez que características como aspectos estruturais, texturas, mineralogia e permeabilidade, entre outras, afectam o resultado final em termos de balanço de produção de acidez (Tabela 1.II);

- obtenção de dados petrográficos, geoquímicos e mineralógicos – conhecimento adequado das litologias presentes, aspectos estruturais, texturas e mineralogia dos minérios e indícios de alterabilidade tem importantes implicações nos testes subsequentes.

- amostragem – a estratégia de amostragem deve ser realizada de forma a contemplar a representação de todo o tipo de materiais rochosos que serão expostos aos agentes meteóricos.

Quando se avalia a informação e se infere o potencial de geração de acidez devem ainda ser considerados factores que afectam a capacidade total e a cinética da geração de acidez numa amostra: quantidade de minerais potencialmente ácidos (sulfuretos) presentes; quantidade de minerais com capacidade neutralizadora; quantidade e tipo de contaminantes; tipo de sulfuretos, assim como todos os factores que influenciam a taxa de oxidação dos sulfuretos, já referidos anteriormente (e.g. tipo de minerais carbonatados e outros minerais neutralizadores presentes; superfície específica disponível para a reacção; presença de defeitos na estrutura cristalina).

Os passos a seguir na avaliação do potencial de produção de acidez incluem:

- definir as litologias que serão encontradas no local de estudo;
- desenvolver um plano de amostragem;
- seleccionar testes estáticos ou cinéticos;
- classificar as litologias quanto à possibilidade de gerar acidez.

Em contexto ambiental, cita-se o trabalho de Matias *et al.* (1997), que procurou avaliar, na região envolvente à mina de urânio da Cunha Baixa (Viseu, Centro-Norte de Portugal), a capacidade de rochas hospedeiras da mineralização e dos materiais das escombrelas gerarem drenagem ácida através da aplicação de testes estáticos. Estes testes foram usados como indicadores das unidades geológicas que apresentavam potencialidades para gerarem drenagem ácida, mas também como seleccionadores das amostras a serem submetidas a testes cinéticos. Os resultados obtidos mostraram que havia três litologias com capacidade de gerar drenagem ácida ou em que os resultados seriam duvidosos e, como tal, seriam sujeitas a testes cinéticos.


Ranking	Tipo de depósito	Potencial de impacte ambiental – geração AMD
1	Sedimentares exalativos de sulfuretos maciços.	
2	Sulfuretos maciços vulcanogénicos	
3	Au epitermais	
4	Au mesotermiais	
5	Veios polimetálicos	
6	Porfíricos de cobre	
7	Ortomagmáticos de Cr-Ni	
8	Kimberlitos	
9	Pb-Zn (tipo Mississippi Valley)	
10	Skarns	
11	Carbonatitos/ Pegmatitos	

Tabela 1.II – Escala qualitativa do potencial de geração de acidez para um conjunto seleccionado de tipos de depósitos, adaptado dos diapositivos das aulas teóricas da disciplina Equilíbrio e Evolução de Resíduos Valente (2009) comunicação oral.

### 1.3. Âmbito do estudo

Apesar de vulgarmente a drenagem ácida aparecer associada a ambientes mineiros, este fenómeno atribui-se à interacção mineral-água-atmosfera-biosfera em ambientes sulfuretados. Consequentemente, pode ter origem natural ou resultar de qualquer actividade antrópica, desde que se verifiquem condições de exposição de sulfuretos aos agentes de meteorização. É o caso da construção de infra-estruturas viárias, que muitas vezes implica a mobilização e exposição de rochas ricas em sulfuretos. Nestas condições, em que as reacções de alteração não são desencadeadas pela actividade mineira, o fenómeno toma, na bibliografia anglo-saxónica, a designação “Acid Rock Drainage” (ARD), distinguindo-se da designação “Acid Mine Drainage” (AMD), usada em ambiente mineiro.

A magnitude do fenómeno pode determinar a necessidade de medidas de remediação (Hammarstrom *et al.*, 2005; Orndorff, 2001), a considerar nas fases de projecto e de avaliação de impacte ambiental destas obras.

Nas últimas décadas, o reconhecimento dos problemas associados à mobilização/instabilização dos sulfuretos fez com que países como a Austrália e o Canadá desenvolvessem normas para lidar com materiais ricos em sulfuretos, nomeadamente em obras de infra-estruturas viárias.

Um estudo recente de Schaeffer e Clawson (1996) mostra que a incorporação de procedimentos propostos por Byerly (1996) minimizou o impacte dos materiais geradores de acidez na Carolina do Norte. Foi realizado um plano de estudo pormenorizado que incluiu o estudo da geologia, o estudo petrográfico e a realização de testes estáticos a rochas, ao longo do corredor da estrutura viária, para determinar o potencial de drenagem ácida na construção de uma ponte. O potencial de geração de acidez das amostras foi caracterizado através do teste de Balanço Ácido-Base. Com base nestes resultados foram implementados métodos de remediação durante a construção, incluindo a mistura de cal para o encapsulamento e o desvio da drenagem. Foi também elaborado um programa de monitorização da qualidade da água antes e depois da construção. Três anos de monitorização indicaram que os esforços de remediação minimizaram o impacte ambiental da construção, não havendo manifestações de “ARD”.

Podem encontrar-se na bibliografia diversos trabalhos que demonstram o impacto da drenagem ácida em obras de engenharia feitas em zonas ricas em sulfuretos, particularmente na construção de estradas (Orndorff, 2001; Broughton e Robertson, 1992). Para além da já referida contaminação do meio hídrico, estes impactes traduzem-se na degradação das próprias infra-estruturas, desencadeada quer pela capacidade de dissolução da drenagem ácida, quer por expansão térmica proporcionada pelo carácter exotérmico das reacções de oxidação dos sulfuretos (Prokopovich, 1987; Orndorff, 2001). Para além destes efeitos negativos, com relevância ambiental, mas também técnica e económica, os projectos de paisagismo destas obras são geralmente de difícil concretização, dada a dificuldade de revegetação dos taludes na presença de drenagem ácida.

A figura 1.4 exemplifica este fenómeno, através da presença de neoformações mineralógicas supergénicas que revestem os taludes da A27, no troço entre Viana do Castelo e Ponte de Lima.



Figura 1.4 – Manifestações de drenagem ácida, resultantes da evolução de rochas sulfuretadas num talude de estrada (A27 troço Viana do Castelo e Ponte de Lima).

A presença de paragénese, em condições naturais ou antrópicas, pode pois desencadear fenómenos de contaminação metálica associados às águas de drenagem ácida.

Disso é exemplo a área do Serro em Caminha, Noroeste de Portugal, onde se identificou um fenómeno de contaminação natural, intensificado pela actividade humana, dado que a instalação de uma captação de água provocou a mobilização dos sulfuretos.

Esta perturbação física conferiu maior exposição de superfícies minerais ao ar e à água, assim como nos microrganismos que catalisam as reacções de oxidação, como menciona Bigham e Nordstrom (2000).

Neste caso particular, a génese do problema está na natureza geológica de alguns terrenos de idade Silúrica, nomeadamente metavulcanitos, fortemente enriquecidos em sulfuretos reactivos. Com efeito, as manifestações da evolução supergénica dos sulfuretos configuram a existência de fenómenos de drenagem ácida. Valente *et al.*, (2007) e Oliveira *et al.* (2010) mostraram indícios de que a evolução supergénica destes sulfuretos, promove o impacte ambiental, condicionando o uso da água da captação, incluindo a sua utilização para consumo humano.

Assim definiu-se como objecto de estudo a área do Serro, onde se destaca a existência de uma captação de água para abastecimento de fontanários públicos na freguesia de Dém, de uma pequena escombreira muito heterogénea, resultante do desmonte e regularização topográfica aquando da construção da referida captação.

#### 1.4. Objectivos e formas de abordagem

A amostragem de materiais, primários instabilizados e de materiais neoformados procura pôr em evidência o efeito que intervenções mobilizadoras, como a que se verificou na área do Serro, desencadeiam sobre associações mineralógicas enriquecidas em sulfuretos.

Para tal, formalizaram-se os seguintes objectivos principais:

1. Determinar a origem da drenagem ácida:

- estudo das paragénese primárias, com cartografia de focos emissores e da rede de drenagem;
- identificação dos minerais presentes na paragénese primária e respectivas proporções, bem como manifestações de alterabilidade observáveis em microscopia óptica de luz reflectida e transmitida;
- realização de ensaios laboratoriais que permitam avaliar o potencial de “geração” de acidez e de neutralização das paragénese em causa;



## 2. Avaliar a existência de efeitos sazonais:

- estudo de variações temporais de quimismo, relacionadas com os ciclos climáticos – análise físico-química da água superficial e subterrânea em diferentes períodos;

## 3. Caracterizar as neofomações mineralógicas supergénicas:

- estudo dos processos de sulfatização e de ferruginização, incluindo identificação mineralógica por difracção de raios-x e análise semi-quantitativa e morfológica em microscópio electrónico de varrimento;

- ensaios de dissolução salina e avaliação do seu potencial poluente através de parâmetros expeditos (pH) e de análises laboratoriais.

Para caracterizar o fenómeno de drenagem ácida nesta área e para se avaliar o seu impacte é necessária a investigação de indicadores de natureza diversa. Assim, o presente estudo tem por base a análise de tipo físico-químico das alterações detectadas na qualidade do meio hídrico, bem como a análise paragenética dos minerais de neofomação com importância ambiental.

Este processo de caracterização compreende dados provenientes da observação no campo, assim como dados resultantes de determinações analíticas, de carácter físico-químico ou mineralógico, que no seu conjunto fornecem as informações necessárias acerca do sistema natural em desequilíbrio.

## **1.5. Planificação da tese**

A estrutura desta dissertação procurou ter sempre presente o seu principal objectivo: caracterizar e compreender os fenómenos de contaminação associados à evolução supergénica de paragénese sulfuretadas em formações do Silúrico, usando a área do Serro em Caminha como caso de estudo.

A introdução é um capítulo genérico onde se abordaram conceitos gerais acerca do fenómeno de drenagem ácida, responsável por processos de contaminação.

Uma vez que as águas de drenagem ácida resultam da alteração dos sulfuretos, dedicou-se alguma atenção ao estudo das reacções de oxidação dos sulfuretos mais comuns e respectivos produtos, que condicionam a magnitude e natureza da contaminação.

O capítulo 2 – Metodologia – é dedicado às opções metodológicas e às técnicas de suporte utilizadas para a caracterização de materiais e do sistema afectado. Descrevem-se, nomeadamente, os procedimentos de amostragem e de análise de parâmetros indicadores (físico-químicos e mineralógicos), bem como dos ensaios laboratoriais efectuados com amostras representativas das paragénese primária e secundária.

A descrição da área do Serro é o tema abordado no capítulo 3, onde se apresenta o enquadramento geológico e geomorfológico, o contexto climático e hidrológico, e ainda, algumas características do sector seleccionado para amostragem. Tem lugar neste capítulo, a caracterização das litologias presentes, com relevo para os aspectos que condicionam a geração de drenagem ácida, tais como espectro de minerais presentes, apreciação qualitativa de alterabilidade dos minerais e avaliação do potencial de neutralização.

No capítulo 4 – Caracterização da drenagem ácida – apresentam-se e discutem-se os resultados da caracterização analítica de amostras dos diferentes tipos de materiais considerados representativos da área e dos fenómenos em estudo. Inclui-se aqui a descrição das propriedades gerais das águas de drenagem ácida, bem como a identificação e caracterização dos produtos de drenagem ácida (associações salinas e precipitados ocre).

Finalmente, no capítulo 5 apresentam-se as conclusões do trabalho, remetendo para a utilidade de estudos prévios deste tipo, visando a prevenção de fenómenos de contaminação desencadeados por obras efectuadas em ambientes ricos em sulfuretos.

## 2. Metodologia

A caracterização da drenagem ácida, na área do Serro, baseou-se na pesquisa e interpretação de indicadores, sempre que possível expeditos, que permitissem a compreensão da sua origem e a descrição das suas propriedades, com a finalidade de avaliar o seu impacte. Assim, foi fundamental seguir uma metodologia que reunisse métodos de domínios científicos diversos.

Este capítulo é dedicado às opções metodológicas e às respectivas técnicas de suporte utilizadas para a prossecução dos objectivos, apresentados no capítulo 1.

Para tal, foi necessário elaborar um programa de monitorização, o qual contempla o plano de amostragem, colheita de amostras, protocolos analíticos e obtenção dos respectivos resultados com a finalidade de se representar e compreender o sistema ambiental em estudo (Figura 2.1).

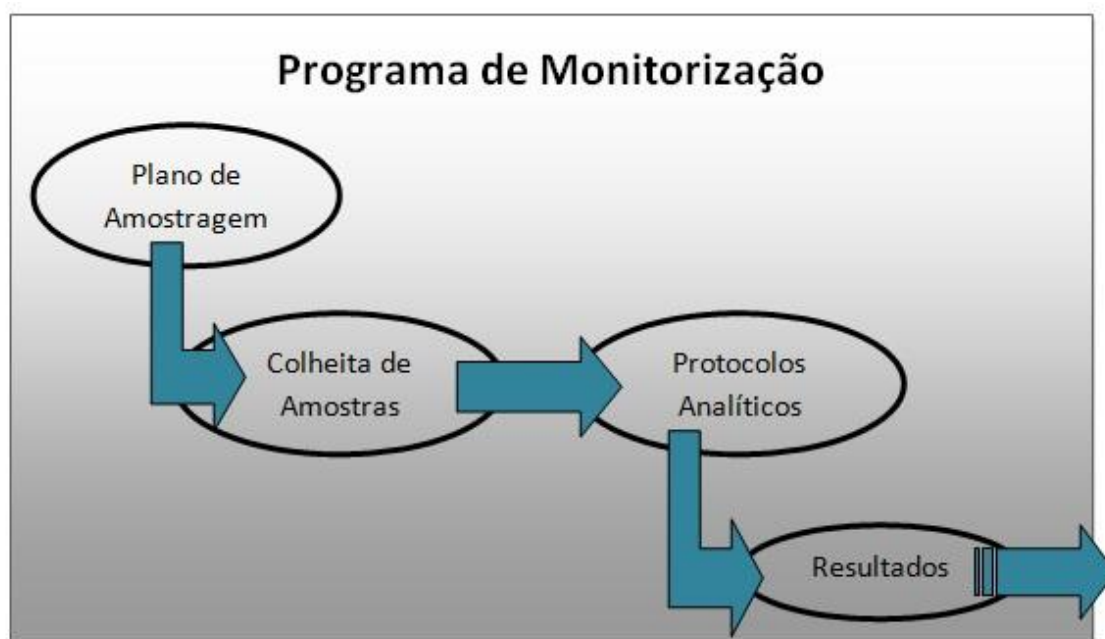


Figura 2.1 - Elementos do programa de monitorização, adaptado de Valente (2004).

## 2.1. Plano de amostragem

Na elaboração do plano de amostragem foram incluídas, sempre que possível, as seguintes alíneas:

- tipo de amostra;
- localização dos pontos de amostragem;
- campanhas de amostragem;
- técnicas e protocolos de amostragem (preparação e medições).

### 2.1.1. Tipo de amostra

É essencial referir que a selecção de amostras de diferentes tipos de materiais tem um papel fundamental nos resultados dos testes consequentes, visando o conhecimento mais global possível do sistema ambiental em estudo.

A recolha de amostras deve ter em conta factores geológicos, nomeadamente a paragénese primária e das neoformações mineralógicas supergénicas, e ainda, factores ambientais, tais como variações climáticas sazonais, condições microclimáticas (por exemplo a temperatura e humidade relativa), bem como aspectos de natureza hidrológica e hidrográfica. Estes factores condicionam a evolução geoquímica dos minerais presentes nas diferentes rochas, podendo ser relacionados com eventuais fenómenos de contaminação química na área em estudo e a jusante dela.

No caso presente, as amostras recolhidas são de natureza geológica, designadamente, águas superficiais (escorrência superficial), águas subterrâneas, amostras representativas das litologias presentes e produtos de neoformação mineralógica supergénica (eflorescências salinas e precipitados ocre de drenagem ácida).

### 2.1.2. Localização dos pontos de amostragem

Os locais de amostragem respeitam os objectivos que se pretende atingir e têm em conta a heterogeneidade do sistema, no sentido de assegurar que as respectivas amostras sejam representativas da área em estudo.

Na figura 2.2 indica-se a distribuição dos locais de amostragem de água, assim como das neoformações, no sector da área do Serro onde as manifestações de drenagem ácida são mais significativas.

As amostras de água foram recolhidas nos locais seguintes:

- captação do Serro (SR0 na Figura 2.2b);
- fontanário da Sra. das Neves (abastecido pela captação do Serro), situado no largo da capela da Sra. das Neves na freguesia de Dém (FNS na Figura 2.2a);
- fontanário do Alto das Cruzes (abastecido pela captação do Serro), situado na berma da estrada municipal nº 552 (FAC na Figura 2.2a);
- superfícies de escorrência superficial na área do Serro;
- pontos de água que representam as características regionais na ausência de contaminação (fundo regional) (FR1 e FR2 na Figura 2.2a).

As amostras representativas das eflorescências salinas e dos precipitados ocres de drenagem foram recolhidos:

- nas superfícies de escorrência;
- na escombreira, em fragmentos de rocha (na sua superfície, em fracturas e concavidades).

A colheita de amostras das litologias da área de estudo, procurou representar a diversidade petrográfica e mineralógica das formações de idade Silúrica presentes no Serro. Para tal, a caracterização geológica, visando a selecção de litologias, foi baseada em estudos prévios, de natureza geoquímica e mineralógica, apresentados em Dias e Leal Gomes (2007).

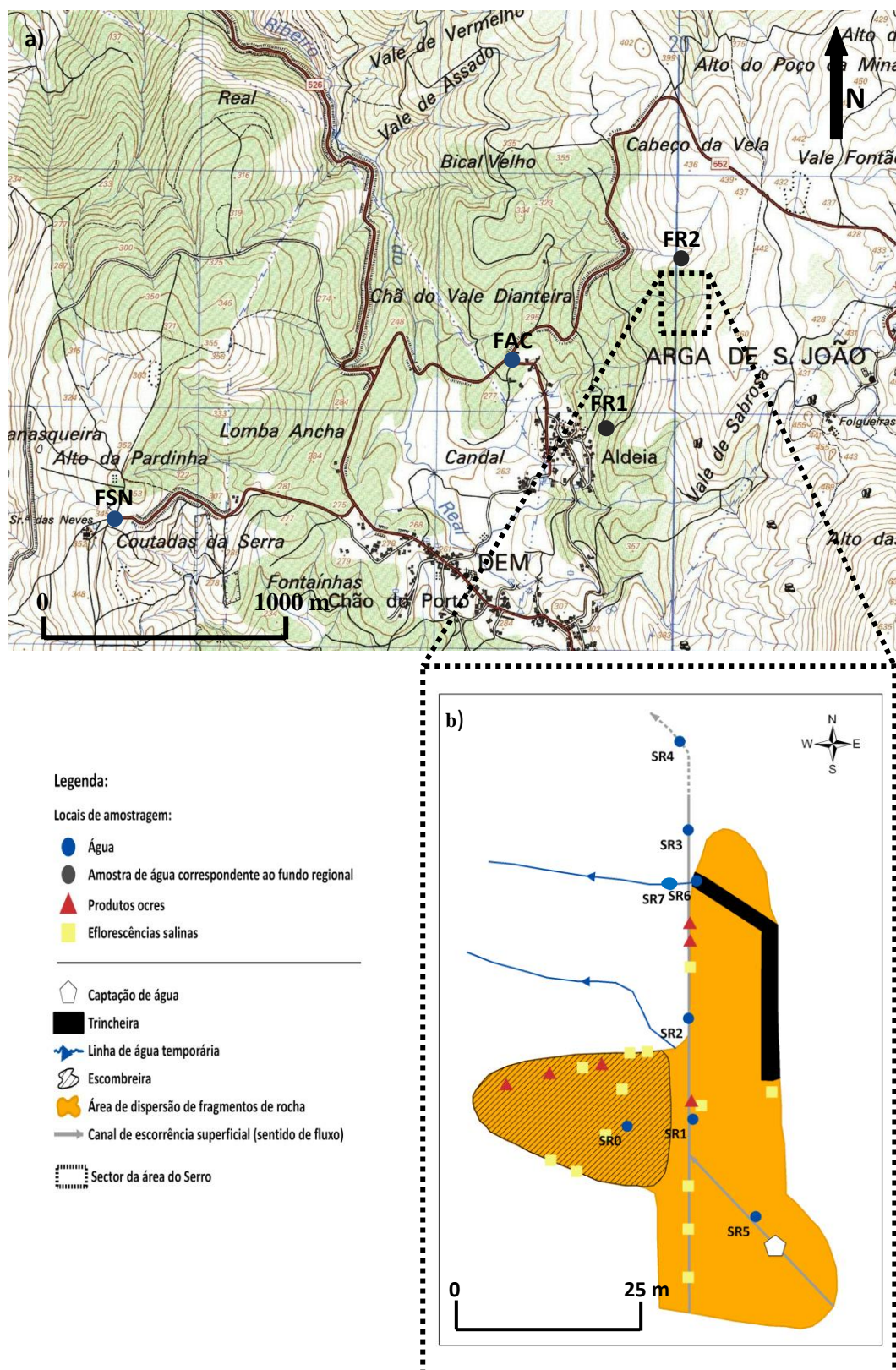


Figura 2.2 – Extracto da carta militar de Portugal folha 14-Caminha, onde se assinalam os pontos de amostragem correspondentes às amostras de água de fundo regional e às amostras recolhidas nos fontanários abastecidos pela captação (2a). Localização dos locais de amostragem na área do Serro onde as manifestações de drenagem ácida são mais significativas (2b).

### **2.1.3. Campanhas de amostragem**

A amostragem da água, das associações salinas, e ainda dos produtos ocre de drenagem ácida teve lugar no decurso do ano de 2009 e 2010. Nesta dissertação são considerados ainda dados obtidos previamente, no âmbito de um Relatório Inédito elaborado para a Junta de Freguesia de Dém (Valente *et al.*, 2007) e presentes em Oliveira *et al.* (2010).

As amostras de água foram colhidas nos meses de Setembro e Abril.

A aquisição de dados do fundo regional foi efectuada na campanha de Abril de 2010, num ponto de água superficial, e ainda na campanha que gerou os resultados do trabalho de Valente *et al.* (2007), num ponto de água subterrânea.

Relativamente às neoformações mineralógicas supergénicas, foram realizadas campanhas em diferentes épocas do ano, quer em períodos de estiagem mais ou menos prolongada, quer durante o Outono e Inverno, com condições de maior humidade. Pretendeu-se deste modo garantir a representação de distintas condições de precipitação salina, em relação com a sazonalidade climática e com a composição das águas, afectadas pela reactividade do sistema.

Dada a sua natureza, a recolha de amostras representativas das formações do Serro não obedeceu a um protocolo específico, com excepção da intenção de assegurar a representatividade das litologias presentes.

### **2.1.4. Técnicas e protocolos de amostragem**

O princípio da amostragem é assegurar a representatividade da área em estudo, logo todos os métodos utilizados devem conservar as características originais das amostras, assegurando assim a qualidade dos resultados analíticos.

Ao longo de um programa de monitorização é importante ter presente que existem diversos factores que podem afectar as características físicas e químicas e/ou mineralógicas das amostras mais instáveis. Refere-se a título de exemplo a variação de estado de oxidação das espécies redox susceptíveis, como é o caso do ferro. O método de colheita da amostra, o tempo durante o qual as amostras são armazenadas e as condições de armazenamento, são alguns dos factores a ter em conta para que a estabilidade destas seja assegurada (Valente *et al.* 2011).

A colheita das amostras de água foi efectuada em recipientes de polietileno de alta densidade (frascos *Kartel*), e estas foram armazenadas num recipiente refrigerado, a uma temperatura inferior a 4°C, e protegido da luz solar. Foram transportadas para o laboratório para serem analisadas num período de 48 horas (Valente, 2004; Fiúza *et al.*, 2008).

Os parâmetros expeditos como o pH, condutividade eléctrica (CE), temperatura, concentração de oxigénio dissolvido e potencial de oxidação – redução (Eh) foram medidos *in situ*, com um medidor multiparamétrico portátil, marca ORION, modelo Star 5.

A medição do caudal da captação foi efectuada, várias vezes em diferentes épocas do ano.

Quanto às neoformações mineralógicas supergénicas, recolheram-se as amostras discrimináveis com base nas propriedades observáveis em campo e assegurando a representatividade dos modos de ocorrência. Nos casos em que a quantidade de amostra era pequena, fez-se raspagem com espátulas e/ou pincéis.

Estas amostras foram guardadas em frascos de plástico hermeticamente fechados, de modo a que permanecessem numa atmosfera controlada. De seguida foram logo transportadas para o laboratório a fim de evitar alterações mineralógicas.

A amostragem foi acompanhada da medição no campo da temperatura e humidade relativa do ar, com um termo-higrómetro de marca *Hanna Instruments* modelo HI8564.

## 2.2. Protocolos analíticos

Na figura 2.3 apresentam-se os diferentes tipos de caracterização e os parâmetros usados para o estudo das amostras da área do Serro.



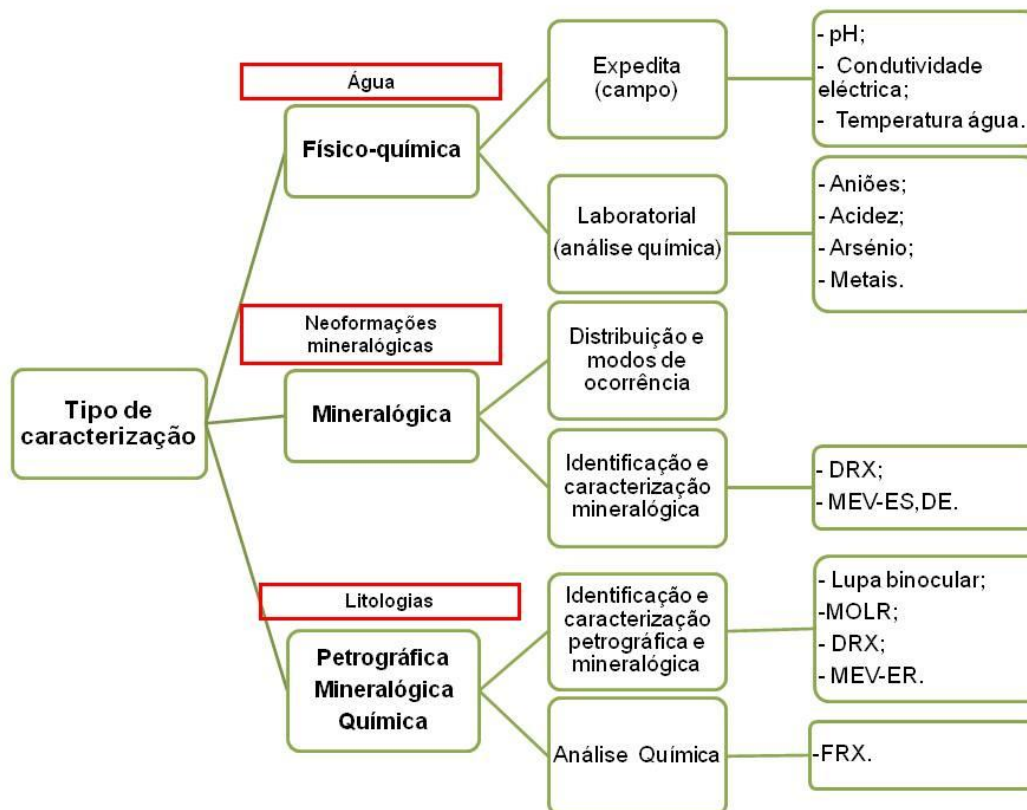


Figura 2.3 – Tipos de caracterização utilizados nas amostras de água, neofomações mineralógicas supergénicas e litologias da área do Serro, adaptado de Valente (2004).

### 2.2.1. Caracterização das águas

A escolha de um determinado método de análise deve considerar os seguintes factores:

- matriz da amostra;
- precisão e rapidez;
- volume de amostra disponível;
- custo e disponibilidade.

De um modo geral a caracterização analítica segue procedimentos normalizados, estabelecidos na bibliografia (e.g. AWWA, 1992; Crompton, 2001; 2002). No entanto, dada a complexidade de algumas amostras, designadamente devido à presença de material em suspensão, pode ser necessário proceder a adaptações metodológicas.

Na tabela seguinte apresentam-se os métodos analíticos de referência usados na caracterização das águas (Valente, 2004):

	<b>Parâmetro</b>	<b>Técnicas</b>	<b>Métodos de Referência (AWWA, 1992)</b>
<b>Análise de Metais e Metalóides</b>	Alumínio	AES	Standard Methods 3111 B
	Arsénio	AES-GF	Standard Methods 3113 B
	Cobalto	AES	Standard Methods 3111 B
	Cobre	AES	Standard Methods 3111 B
	Ferro	AES	Standard Methods 3111 B
	Magnésio	AES	Standard Methods 3111 B
	Manganês	AES	Standard Methods 3111 B
	Níquel	AES	Standard Methods 3111 B
	Zinco	AES	Standard Methods 3111 B
<b>Análise de de Aniões</b>	Cloreto	CI	S-9 (Metrohm,2000)
	Sulfato	Turbidimetria	Standard Methods 4500 E
<b>Análise de outros parâmetros</b>	Acidez	Volumetria	Standard Methods 2310 B
	Alcalinidade	Potenciometria	Standard Methods 2320 B

Tabela 2.I – Principais métodos analíticos de referência utilizados na caracterização das amostras de água da área do Serro. AES-GF – Espectrometria de absorção atômica – câmara de grafite; CI – Cromatografia iónica.

Sempre que possível, privilegiaram-se técnicas de multi-análise, como é o caso da espectrometria para a determinação de catiões e da cromatografia iónica para os aniões.

Para a determinação do sulfato o método de turbidimetria revelou-se o mais adequado para amostras de drenagem ácida (Valente, 2004), tendo em consideração a matriz das amostras e as gamas de concentrações em análise.

As amostras de água para cromatografia iónica (CI) e para a análise de metais foram previamente filtradas com membranas de porosidade 0,45µm. No final da filtração prepararam-se duas sub-amostras, uma para análise de metais (preservada a

pH<2 com HNO<sub>3</sub> *Suprapur*) e outra para análise de aniões (por cromatografia iónica). A análise da alcalinidade ou acidez e de sulfato efectuou-se nas amostras tal e qual.

### 2.2.2. Caracterização das neoformações mineralógicas supergénicas

As eflorescências salinas e os precipitados ocre de drenagem ácida possuem propriedades, como por exemplo, o facto de serem metaestáveis e de terem graus de hidratação elevados e variáveis, que obrigam a alguns cuidados especiais no seu armazenamento, tratamento e posterior análise.

Tendo em vista a caracterização dos fenómenos de drenagem ácida no Serro, procedeu-se à identificação dos minerais através de um processo interactivo com as seguintes fases metodológicas, descritas em Valente e Leal Gomes (2009):

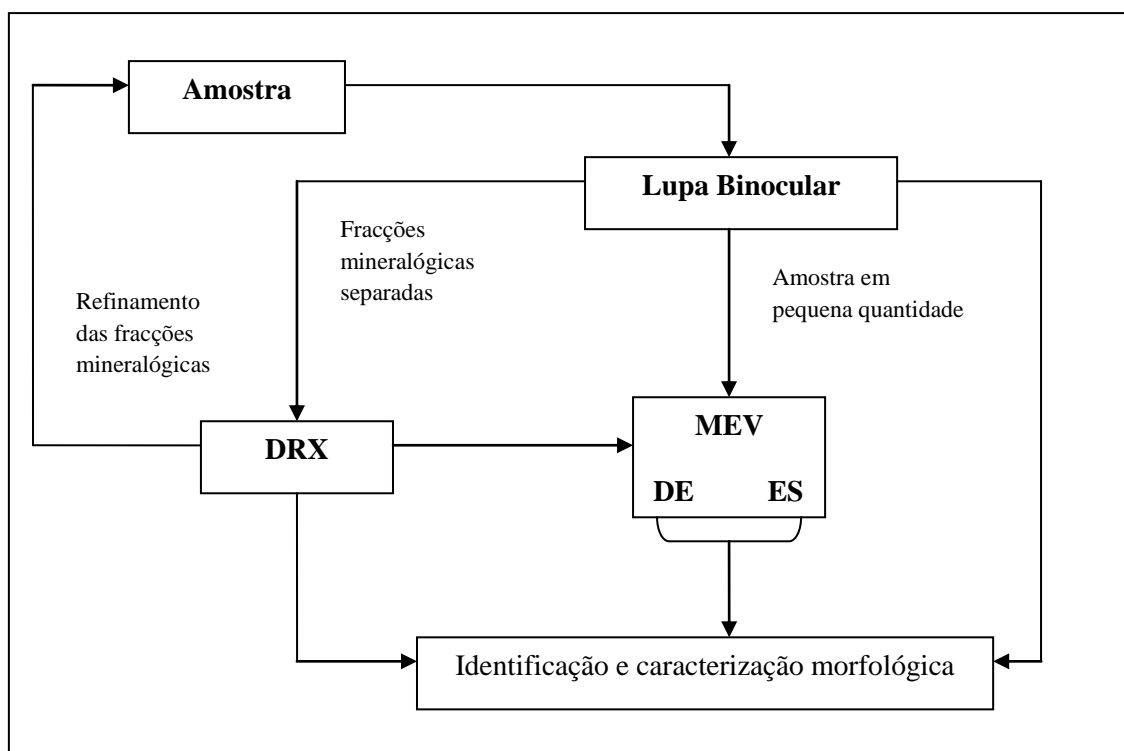


Figura 2.4 – Diferentes fases metodológicas utilizadas para a identificação e caracterização das neoformações mineralógicas supergénicas, adaptado de Valente e Leal Gomes (2009).

### 2.2.2.1. Associações salinas

Durante a observação das associações salinas em lupa binocular foram recolhidas imagens fotográficas para caracterização de hábitos e texturas. Não foi possível, em muitas amostras, a discriminação das propriedades e o contraste ou individualização de fases. Consequentemente nem sempre foi possível obter amostras puras para posterior análise difractométrica (DRX). Nestes casos, a identificação mineralógica foi concretizada combinando a DRX com a microscopia electrónica de varrimento (MEV), que permite ainda o estudo de aspectos morfológicos e composicionais.

Numa segunda fase, avaliou-se o equilíbrio e o potencial poluente dos sais solúveis através da simulação laboratorial de reacções de dissolução. O protocolo experimental seguido para esta análise inclui as seguintes alíneas:

- temperatura e condições de dissolução - 21°C, com agitação lenta;
- solução de dissolução – água ultra-pura (produzida em sistema MiliQ com condutividade de 5.6 a 5.8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ );
- concentrações dos sais dissolvidos – 1 g/L (0,1g/100 mL);
- volume de solução – 100 mL;
- tempo de ensaio – 20 minutos.

### 2.2.2.2. Precipitados ocre de drenagem ácida

Tal como para as eflorescências salinas, o estudo dos precipitados ocre foi efectuado mediante o recurso às seguintes técnicas:

- microscopia estereoscópica (lupa binocular);
- difracção de raios X (DRX);
- microscopia electrónica de varrimento (MEV).

De salientar que, tal como no caso das associações salinas, também nos precipitados ocre de drenagem ácida foi necessária a combinação da análise difractométrica com MEV para que se pudesse obter a identificação, composição química e ainda a morfologia típica de cada neoformação ou das suas associações.

### **2.2.3. Caracterização das amostras representativas das diferentes litologias**

As amostras das principais litologias da área do Serro micaxisto, filito félsico, metavulcanito, gossan e filito com sulfuretos, foram observadas em lupa binocular, microscopia óptica de luz transmitida e reflectida e microscopia electrónica de varrimento, em modo electrões retrodifundidos (MEV-ER). Este estudo visou a caracterização petrográfica atendendo especialmente aos seguintes aspectos:

- identificação dos minerais presentes;
- proporção relativa de minerais reactivos (e.g., sulfuretos) e minerais inertes ou pouco reactivos;
- indícios de alterabilidade (e.g., aspectos convolutos, ferruginização, pátinas);
- outros aspectos texturais com relevância na libertação do potencial químico (texturas de dissolução, presença de neoformações em fracturas, orlas de revestimento).

Adicionalmente, a fracção < 200 mesh de cada uma das litologias, bem como de uma amostra composta representando a proporção relativa das várias tipologias presentes na área em estudo foi sujeita aos seguintes tipos de análise:

- análise mineralógica por difracção de raios-x (DRX), análise efectuada no laboratório de raios-x do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho;
- análise química por fluorescência de raios-x (FRX), análise efectuada no laboratório de análise estrutural da Universidad de la Coruña.

Com o objectivo de avaliar o potencial gerador de acidez destas litologias efectuaram-se ensaios laboratoriais, usando métodos standard da indústria mineira (MEND,2000; Skousen *et al.*, 1998; Jambor *et al.*,2007). Esta avaliação baseou-se nos seguintes ensaios estáticos:

- pH e condutividade da pasta, medido na fracção < 60 mesh, na razão 1:2, de acordo com Sobek (1978);
- Teste de Produção Ácida resultante (NAP – Net Acid Production) (Albright, 1987; Lawrence *et al.*, 1988);

- Teste de Balanço Ácido-Base (ABA – Acid-Base Accounting) (Sobek 1978).

Descreve-se genericamente o procedimento usado no Teste de Produção Ácida Resultante (NAP):

- usar cerca de 5 g de amostra da fracção < 200 mesh;
- adicionar 100 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%;
- agitar durante cerca de 1 h;
- registar o pH após reacção;
- determinar a acidez resultante, por titulação a pH 7 com NaOH 0,1 N.

A produção ácida resultante (NAP), ou seja, a capacidade da amostra para gerar acidez, expressa em Kg eq. CaCO<sub>3</sub>/ton, é dada por:

**NAP = (50 ab) / c**, em que:

**a** – normalidade da base NaOH

**b** – volume da base (mL)

**c** – peso da amostra (g)

O Teste de Balanço Ácido-Base (ABA) implica três passos em sucessão: teste fizz, para que se possa avaliar a presença de minerais neutralizadores na amostra; determinação da capacidade da amostra produzir acidez (AP); e ainda, determinação da capacidade da amostra neutralizar acidez (NP).

O procedimento laboratorial, para o teste fizz e para determinar a capacidade da amostra neutralizar acidez (NP) é o seguinte:

- pesar aproximadamente 0,5 g de amostra da fracção < 60 mesh;
- adicionar algumas gotas de HCl a 25 % e verificar a intensidade da efervescência, indicativa da quantidade de carbonatos presentes – teste fizz, de acordo com a tabela 2.II;

Intensidade	V HCl (mL)	HCl (N)
Sem efervescência	20	0,1
Efervescência ligeira	40	0,1
Efervescência moderada	40	0,5
Efervescência forte	80	0,5

Tabela 2.II – Procedimento standard para o teste fizz adaptado de Weber *et al.* (2004).

- pesar 2 g de amostra da fracção < 60 mesh;
- adicionar o volume de ácido com a normalidade de acordo com o teste fizz;
- proceder à digestão da amostra a quente – aquecer com agitação, sem deixar ferver;
- deixar arrefecer e titular com NaOH 0,1 N até pH 7;
- se na titulação gastar menos de 3 mL de NaOH, deve repetir-se o ensaio, utilizando um volume maior de HCl.

A capacidade de consumir ácido ou neutralizar acidez (NP), expressa em Kg eq. CaCO<sub>3</sub>/ton, é dada pela expressão:

$$NP = (50a (x-b/a) y) / c, \text{ onde:}$$

**a** – normalidade do HCl

**b** – normalidade do NaOH

**c** – peso da amostra (g)

**x** – volume de HCl adicionado (mL)

**y** – volume de NaOH gasto na titulação

A capacidade da amostra produzir acidez (AP) calcula-se a partir da concentração total de enxofre presente na amostra (< 60 mesh) e expressa-se em termos de CaCO<sub>3</sub> equivalente:

$$AP = \%S \times 31,25 \text{ Kg eq. CaCO}_3/\text{ton}$$

A diferença entre a capacidade da amostra neutralizar acidez (NP) e a capacidade da amostra produzir acidez (AP) expressa-se como o potencial de neutralização (NNP - Net Neutralization Potential), em Kg eq. CaCO<sub>3</sub>/ton, tal que:

$$NNP = NP - AP$$

Teoricamente uma amostra é potencialmente geradora de acidez se NNP for menor que zero.

Em suma, os testes estáticos são, então, utilizados normalmente, na fase inicial de um processo de avaliação ambiental, para prever o potencial de geração de acidez por parte dos minerais presentes nos diferentes tipos de litologias e em processos de monitorização do impacte ambiental de escombreliras reactivas (Matias *et al.*, 1997; Valente, 2004; Jambor *et al.*, 2007; Fiúza *et al.*, 2008).



### 3. Descrição da área em estudo

A geologia, o clima e o contexto hidrológico, são factores que condicionam a composição e os efeitos da drenagem ácida no meio ambiente, na medida em que se relacionam com os mecanismos geoquímicos que a desencadeiam e com os processos de transporte dos poluentes.

Ao longo deste capítulo desenvolve-se a caracterização das litologias presentes, com relevância para as associações mineralógicas herdadas e para os aspectos que reflectem o resultado da alteração supergénica.

Consideram-se as características geológicas que podem actuar por um lado no sentido da formação de drenagem ácida por alteração das rochas portadoras de sulfuretos, e por outro lado, no sentido do consumo dessa acidez, relacionado com a presença de rochas portadoras de minerais com capacidade de neutralização. Assim, os resultados da avaliação do potencial de geração de acidez são apresentados e discutidos neste capítulo.

#### 3.1. Enquadramento Geográfico

A área do Serro situa-se na região do Minho Ocidental, distrito de Viana do Castelo, concelho de Caminha. Este concelho, está limitado a Norte pelo concelho de Vila Nova de Cerveira, a Este pelos concelhos de Paredes de Coura e Ponte de Lima, a Oeste pelo oceano Atlântico e a Sul pelo município de Viana do Castelo. O território de Caminha está dividido em vinte freguesias – Âncora, Arga de Baixo, Arga de Cima, Arga de São João, Argela, Azevedo, Caminha (Matriz), Cristelo, Dém, Gondar, Lanhelas, Moledo, Orbacém, Riba de Âncora, Seixas, Venade, Vila Praia de Âncora, Vilar de Mouros, Vilarelho e Vile (Figura 3.1).

O sector em estudo localiza-se na freguesia de Dem, no flanco Noroeste da Serra de Arga, e inclui-se na folha 14 (Caminha) da Carta Militar de Portugal Continental à escala 1:25000 (Figura 3.2).

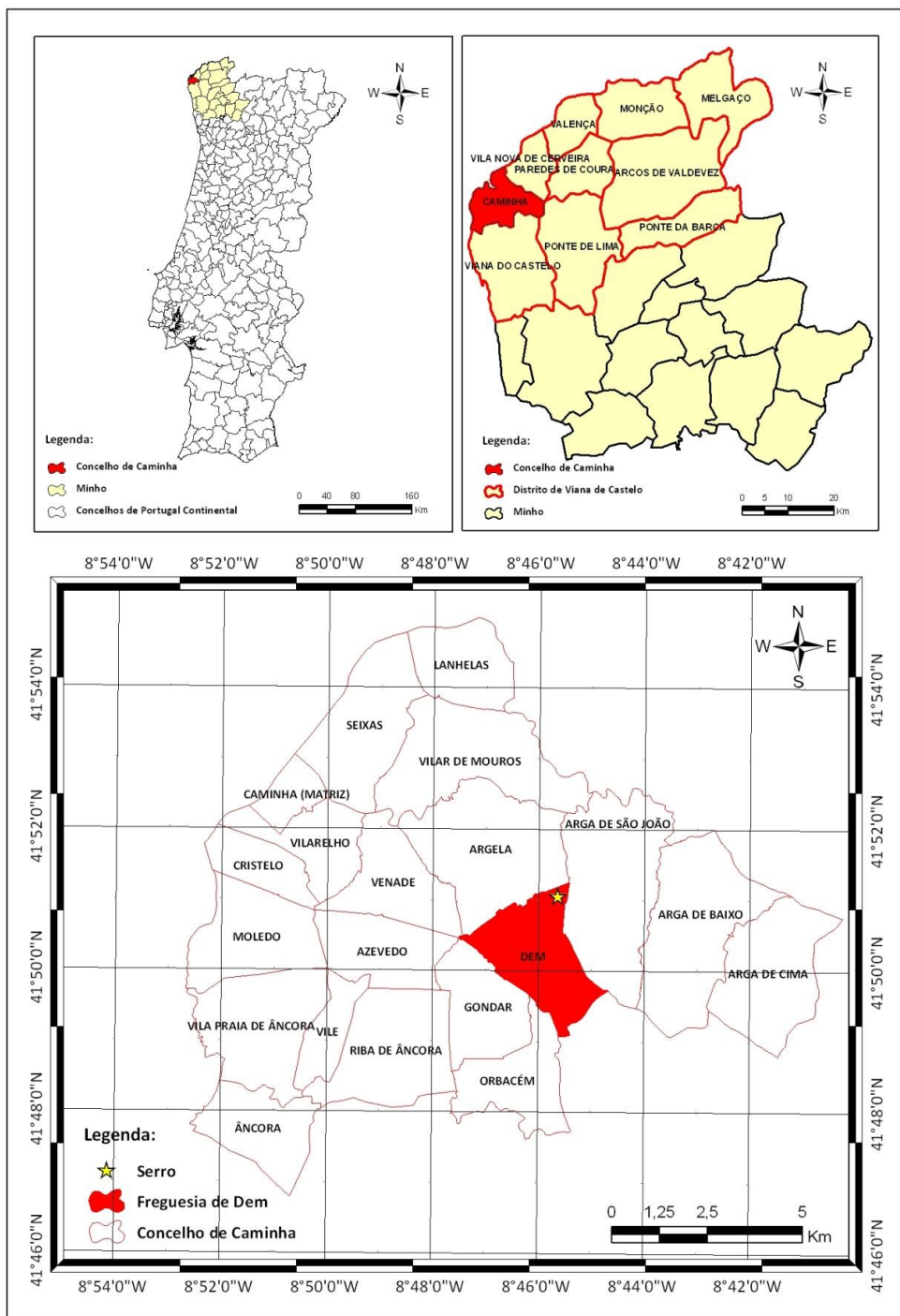


Figura 3.1 – Enquadramento geográfico da área do Serro (latitude: 41° 51' 2,25" N; longitude: 8° 45' 33,29" W).

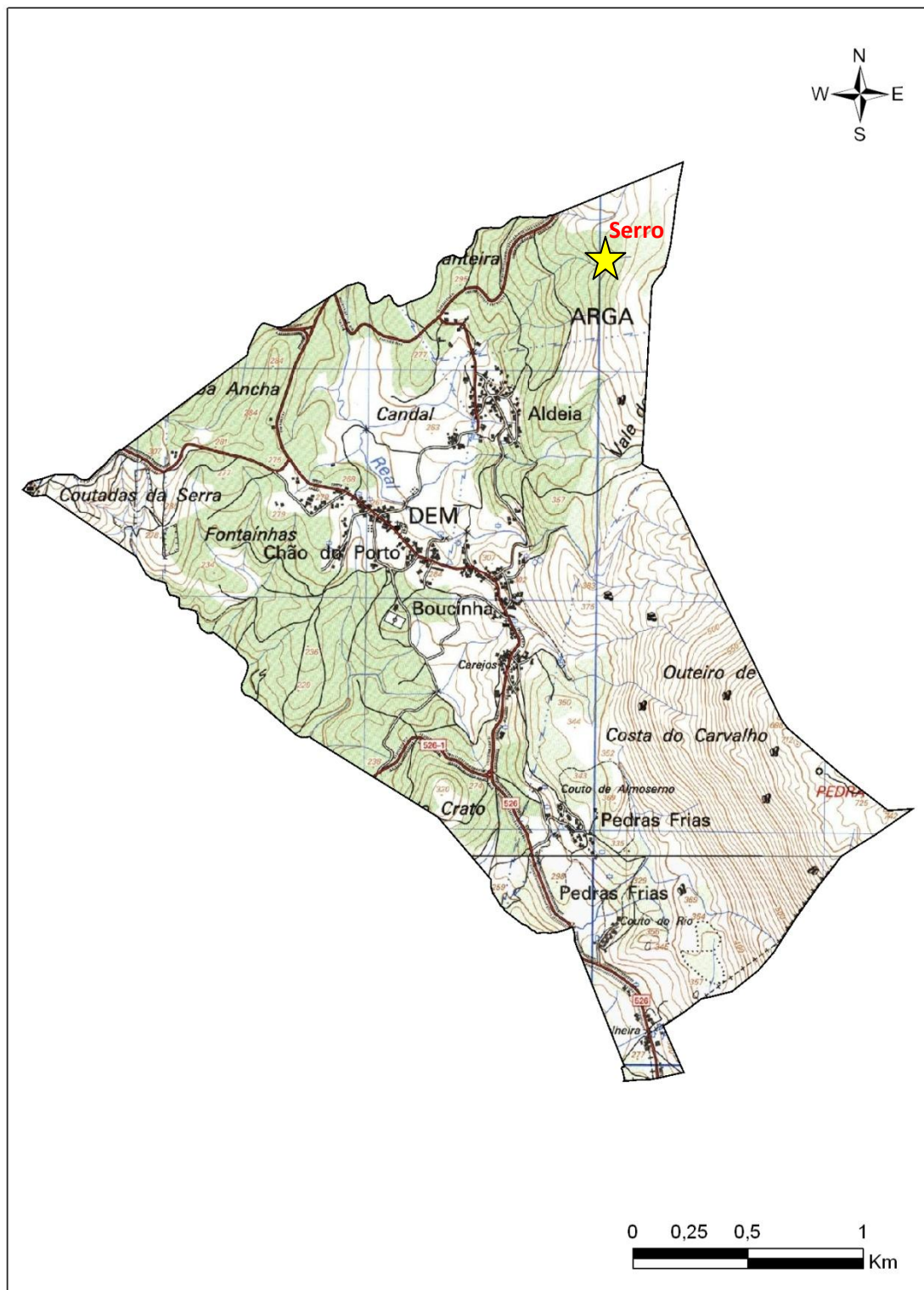


Figura 3.2 – Carta Militar do concelho de Caminha – Extracto da folha 14 da Carta Militar de Portugal Continental à escala 1:25000.

Fenómenos de contaminação metálica associados à evolução supergénica de paragéneses sulfetadas em formações do Silúrico (Caminha, N Portugal)

### 3.2. Contexto Climático

As condições climáticas da província do Minho são um aspecto fundamental, para a compreensão da sua morfologia e da acção dos processos de meteorização que aí actuam, uma vez que, uma das especificidades do relevo minhoto se deve, precisamente, às suas condições climáticas, bem como às características litológicas e à tectónica (Silva, 2007). De salientar ainda, que os factores de natureza climática constituem o agente externo às características geológicas, que mais influencia os processos geoquímicos que desencadeiam a drenagem ácida.

Nesta perspectiva, considera-se que o contexto climático da região do Minho é um descritor fundamental, quando está em apreciação a caracterização da drenagem ácida na área do Serro. No entanto, é importante referir que a influência do clima no equilíbrio químico e na cinética das reacções do sector em estudo, poderá estar mais relacionada com o microclima da camada de ar próxima da superfície, do que com os seus valores regionais (Valente, 2004).

A caracterização climática da província do Minho foi elaborada com base nos dados disponibilizados pela Agência Portuguesa do Ambiente (Instituto do Ambiente 2011).

O clima da região do Minho é influenciado pelo Atlântico, pela altitude, assim como pela orientação do relevo. O relevo é, em grande medida, responsável pela variedade de microclimas que contribuem para a beleza e diversificação da paisagem. Segundo Silva (2007) o conjunto de cadeias montanhosas do Noroeste de Portugal, onde se inclui a Serra de Arga, funciona como uma barreira de condensação das massas de ar húmido provenientes do oceano Atlântico, o que contribui para que se registem aqui os valores mais elevados de precipitação de Portugal continental. Estes oscilam entre os 1000 e os 2800 mm/ano, sendo que este último valor corresponde à Serra do Gerês. Na área do Serro, observam-se valores que rondam os 1600 – 2000 mm/ano como se pode deduzir da figura 3.3a.

Tal como a precipitação, também a humidade relativa do ar no Minho é a maior de Portugal continental, com valores médios anuais que oscilam entre os 75% e os 85%. Na área de estudo em particular, registam-se valores da humidade relativa entre os 80% e os 85% (Figura 3.3b).

As temperaturas médias anuais na província do Minho, variam entre 7.5 – 16 °C. Os Invernos são temperados (e ventosos na faixa mais litoral), e durante o período de Verão, o calor não é excessivo.

Nas proximidades do Serro a presença do rio Minho e principais afluentes induzem uma regulação das temperaturas, o que faz com que as amplitudes térmicas sejam reduzidas. No sector em estudo registam-se temperaturas da ordem dos 12.5 – 15 °C (Figura 3.3c).

Os valores de insolação mais baixos de Portugal continental, da ordem das 1800 h/ano, ocorrem nas terras altas do Minho como consequência da altitude e da maior frequência de nebulosidade. A insolação diminui das cotas mais baixas para as mais elevadas devido ao aumento da nebulosidade. Como mostra a figura 3.3d o número médio de horas de insolação correspondente ao sector em estudo, é de 2300 – 2400 h/ano.

Na figura 3.3e é possível observar-se que no território minhoto os valores de evapotranspiração, que são influenciados pela humidade, temperatura e insolação, compreendem valores desde os 600 mm até valores superiores a 800 mm. Na área do Serro registam-se valores que oscilam entre os 700 mm e os 800 mm.

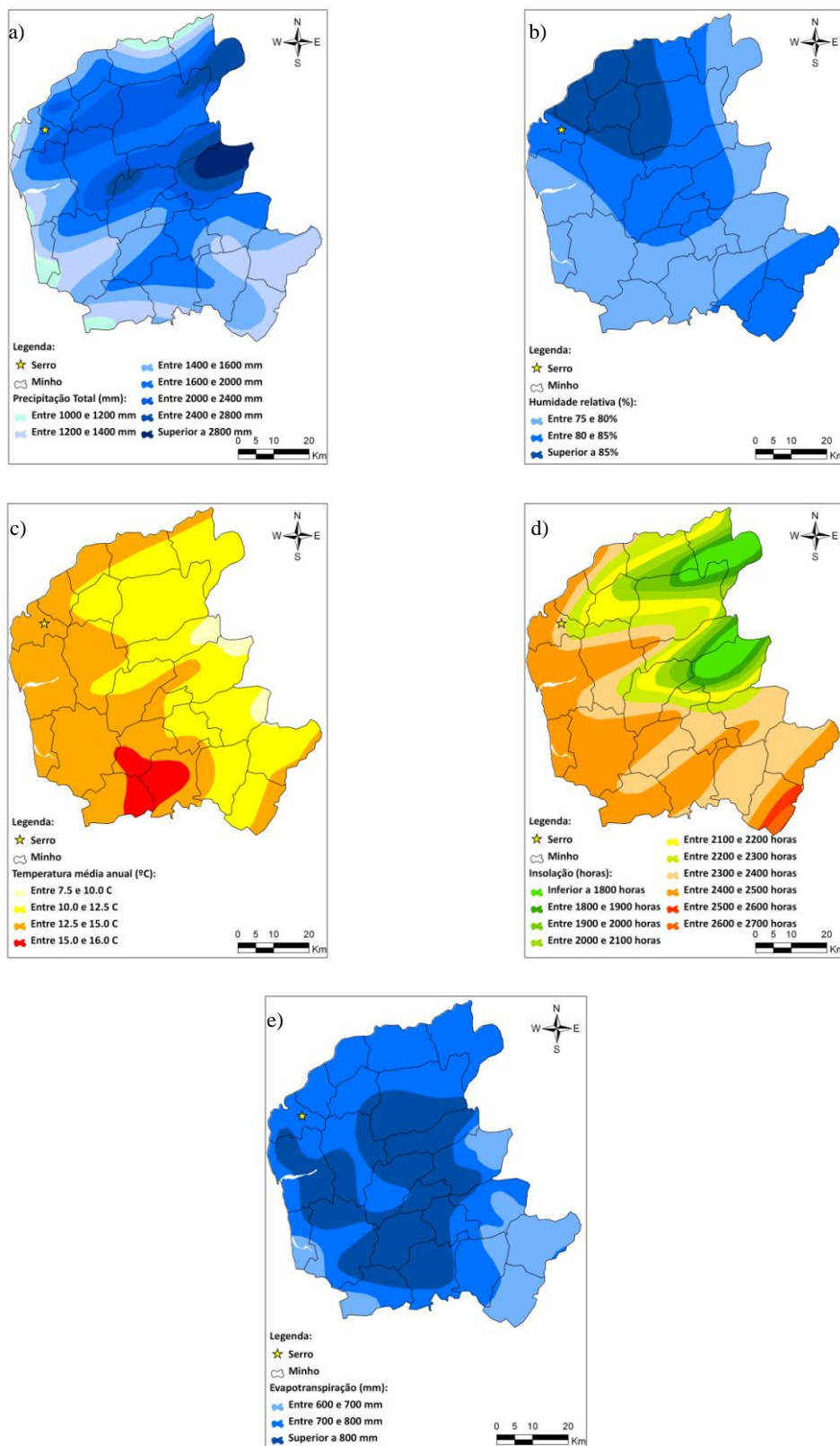


Figura 3.3 – Mapas referentes às condições climáticas da região do Minho e localização da área do Serro, adaptado de Instituto do Ambiente (2011). a) Mapa correspondente à precipitação total média anual; b) Mapa referente à humidade relativa média anual; c) Mapa temperatura média anual; d) Mapa de insolação média anual (número de horas a sol descoberto); e) Mapa de evapotranspiração média anual.

**Fenómenos de contaminação metálica associados à evolução supergénica de paragénese sulfuretadas em formações do Silúrico (Caminha, N Portugal)**

Na tabela 3.I apresenta-se a compilação dos valores médios anuais da precipitação, humidade relativa do ar, temperatura, insolação e evapotranspiração na área do Serro:

Elementos Climáticos	
Precipitação média anual (mm)	1600 – 2000
Humidade relativa do ar (%)	80 - 85
Temperatura média anual (°C)	12.5 – 15
Insolação (horas/ano)	2300 – 2400
Evapotranspiração (mm)	700 - 800

Tabela 3.I - Valores médios anuais dos diferentes elementos climáticos na área do Serro.

### 3.3. Geomorfologia

A província do Minho está integrada na mais extensa unidade geomorfológica da Península Ibérica, a Meseta Central, inserida no NW do Maciço Hespérico.

A morfologia do Minho é marcada pela oposição entre relevos elevados, culminando em planaltos descontínuos preservados no topo de blocos individualizados entre vales desenhando um reticulado rígido, que sugere um controlo por fracturas, e vales profundos mas largos de fundo aplanado, que apesar de apresentarem contornos sinuosos, seguem orientações preferenciais à escala regional.

A originalidade do relevo minhoto ocidental deve-se às características litológicas, em que predominam as rochas cristalinas, às condições climáticas húmidas favoráveis à alteração e à tectónica complexa, que permitem, por acção combinada, a criação de desniveis e facilitam a erosão diferencial (Pereira, 1992).

Para além dos grandes volumes montanhosos e dos relevos diferenciais, o modelado do Maciço Hespérico é marcado pelo forte encaixe da rede de drenagem fluvial, mais acentuado no sector ocidental onde segue as estruturas hercínicas (com orientação preferencial NW-SE a NNW-SSE orientação varisca) ou as corta perpendicularmente, aproveitando as linhas de fracturação transversais às estruturas (com orientação ENE-WSW e N-S). É esta orientação, ENE-WSW, denominada bética, que predomina na região do Minho, já que corresponde, de uma forma geral, à direcção das principais linhas de água da região e também como nos rios mais importantes (Ave,

Cávado, Lima e Minho). A direcção N-S, denominada atlântica, controla vários cursos de água secundários (Lima, 2001).

A área em estudo, que se situa no Minho Ocidental, é também caracterizada, do ponto de vista geomorfológico, por uma sucessão de relevos, alguns de certa importância, que ocorrem essencialmente devido às diferenças de constituição geológica do terreno. Assim, as rochas graníticas correspondem às maiores elevações, como é o caso da Serra de Arga, grande maciço de granito, que se eleva abruptamente dos terrenos existentes que o rodeiam. Estes, por sua vez, são erodidos com mais facilidade, apesar de em alguns casos resistirem à erosão e formarem relevos de certa importância (Teixeira e Assunção, 1961). A área do Serro, em particular, constitui uma refracção do relevo na encosta Noroeste da Serra de Arga, cuja altitude é de cerca de 400 metros. Esta mudança do relevo deve-se à litologia mais psamítica e de afinidade vulcanogénica que aí aflora (Dias e Leal Gomes, 2007).

A região situa-se, na zona de encontro de duas bacias hidrográficas diferentes, a do Coura a Norte e a do Âncora a Sul, sendo sulcada pelos afluentes destes rios.

O rio Coura é neste local, o principal afluente da margem esquerda do rio Minho, e a partir de Argela e Vilar de Mouros, corre em vale estreito e encaixado, com relevos importantes de um e outro lado. É principalmente, na zona existente que o vale é mais apertado.

O Ribeiro do Real, afluente do rio Coura, assume um papel relevante no âmbito deste estudo pela sua localização, corre em leitos de perfis muito inclinados, cheios de rápidos e quedas, e assegura a drenagem das escorrências torrenciais e permanentes que partem da região do Serro.

### **3.4. Contexto Hidrográfico**

A região situa-se na zona de encontro de duas bacias hidrográficas diferentes, a do Coura a Norte e a do Âncora a Sul, sendo sulcada pelos afluentes destes rios.

O rio Coura é o principal afluente da margem esquerda do rio Minho, e a partir de Argela e Vilar de Mouros corre em vale estreito e encaixado, com relevos importantes de um e outro lado. É principalmente, na zona existente que o vale é mais



apertado. Possui um comprimento de cerca de 45 Km desde a nascente, que pertence ao concelho de Paredes de Coura, até à foz no rio Minho, em Caminha.

A sua bacia hidrográfica ocupa uma área de aproximadamente 268 Km<sup>2</sup> e, como pode observar-se na figura 3.4, estende-se pelos concelhos de Paredes de Coura, Vila Nova de Cerveira e Caminha.

De entre os afluentes do Coura destaca-se o Ribeiro de Real, que é o colector das águas de escorrência superficial da área do Serro. De realçar que os afluentes que atravessam a área em estudo (Figura 3.4) apresentam importantes oscilações de caudal. São linhas de água temporárias, com regime torrencial no Inverno. Normalmente entre Maio e Outubro não transportam água (Valente, 1996).

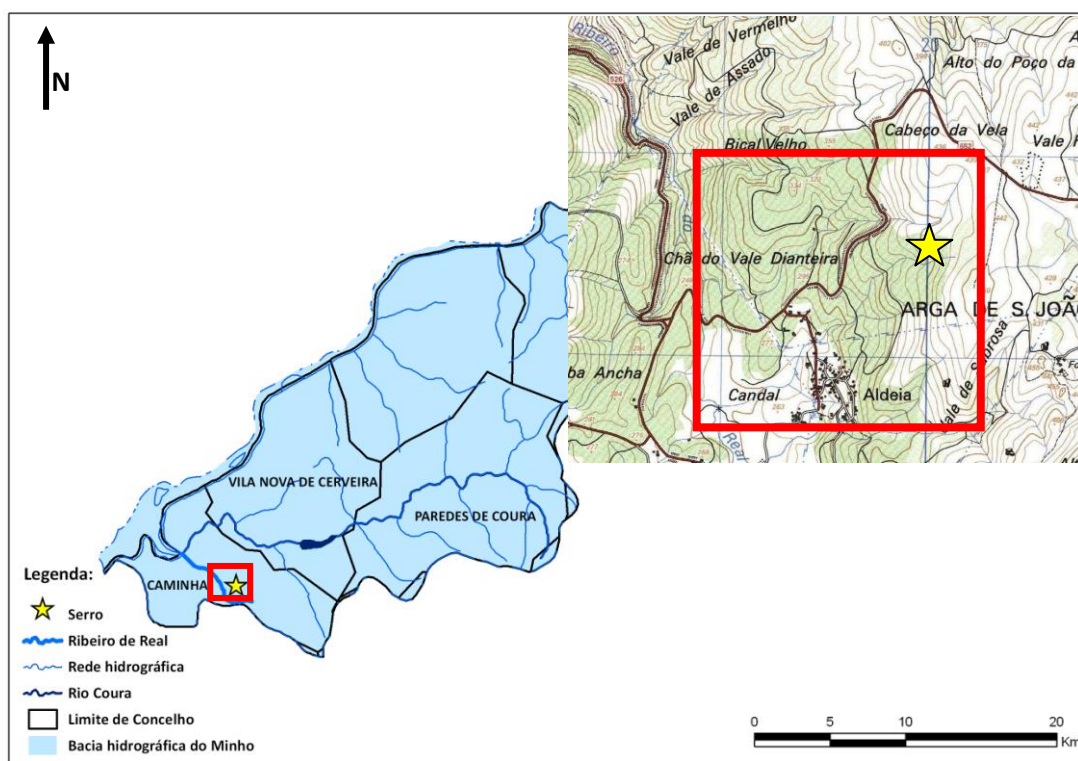


Figura 3.4 – Bacia hidrográfica do rio Minho.

### 3.5. Geologia

Do ponto de vista geológico a área em estudo insere-se em terrenos parautoctones de idade Silúrica, da transição entre as zonas Centro Ibérica e Galiza –

Trás-os-Montes, onde se instalaram granitos variscos que são típicos da Zona Centro Ibérica.

Os maciços graníticos estão, na sua maioria, relacionados com a terceira fase de deformação Varisca, estando a sua instalação controlada por estruturas variscas precoces e pela zona de cisalhamento de Vigo-Régua. Junto ao litoral estão também presentes formações do Ordovícico e do Complexo Xisto- Grauváquico ante-Ordovícico (Grupo do Douro). Estes grupos litológicos estão, segundo Lima (2001), localmente recobertos por depósitos areno-argilosos, por vezes conglomeráticos, Plio-quadernários, que se situam preferencialmente junto dos grandes rios actuais (Minho, Lima e Cávado) ou ao longo das trajectórias dos seus antigos cursos.

As litologias cujos afloramentos predominam nesta região são as seguintes:

#### Metassedimentos

De acordo com Pereira (1992) as formações metassedimentares parautoctones constituem praticamente a totalidade dos metassedimentos da província do Minho. A Unidade do Minho Central e Ocidental constitui a principal mancha metassedimentar da região e corresponde ao Silúrico indiferenciado. Esta unidade desenvolve-se para leste do carreamento de Vila Verde e assume uma expressão cartográfica com direcção geral NW-SE, seguindo assim a orientação das mega-estruturas regionais.

#### Granitóides

Os granitos formam as elevações mais proeminentes, devido à erosão diferencial entre xisto e granito com a exclusão do granitóide de Covas que ocorre em depressão. O maciço de Arga, a que correspondem as cotas mais elevadas, é constituído por granitos sin-D3. Predomina uma fácies grosseira de duas micas com raros megacristais (Pereira, 1992).

#### Rochas Filoneanas

O enxame filoniano da Serra de Arga é, na sua grande maioria, exo-granítico. Assim, os terrenos metassedimentares, vulcanossedimentares e exalativossedimentares que envolvem o maciço granítico são atravessados por numerosos filões aplito-pegmatíticos e quartzosos, bastante fracturados e mesmo deformados em regime dúctil a dúctil-frágil. De referir, ainda, que a orientação destes filões parece estar condicionada pelo contorno do maciço de Arga e também pela deformação Varisca (Lima, 2001).

No que diz respeito à área do Serro, mais concretamente, é-lhe atribuída uma natureza parautoctone e de idade Silúrica.

Dias e Leal Gomes (2007) documentaram uma grande diversidade litológica nos terrenos situados entre o carreamento de Orbacém e o desligamento de Vigo-Régua, os quais na cartografia geológica precedente evidenciavam uma marcada homogeneidade litológica. Na região do Serro identificaram fácies às quais atribuem uma afinidade vulcanogénica/exalativa. Estas rochas são, aparentemente, de natureza psamo-pelítica, predominantemente filitos félsicos e quartzo-filitos, mas possuíam conteúdos elevados de sulfuretos, aos quais é atribuída uma natureza protolítica vulcanogénica (Figura 3.3). Os sulfuretos mais abundantes são a pirite e a pirrotite, mas também ocorrem calcoprite, arsenopirite, blenda, galena e molibdenite.

A realização de trabalhos de desmonte e de regularização topográfica para a instalação de uma captação de água permitiu a exposição destas litologias, tendo sido este, o sítio escolhido para a amostragem realizada no âmbito deste estudo. Na topografia local (Figura 2.2 capítulo 2) destaca-se a existência de uma pequena escombreira exposta a Oeste (W), com um volume aproximado de 1400 m<sup>3</sup>, e alguns canais de escorrência superficial, que drenam para uma linha de água situada a NW. De salientar que, por toda a área intervencionada ocorrem fragmentos de rocha grosseiros, cuja composição reflecte as litologias referidas (Oliveira *et al*, 2010).

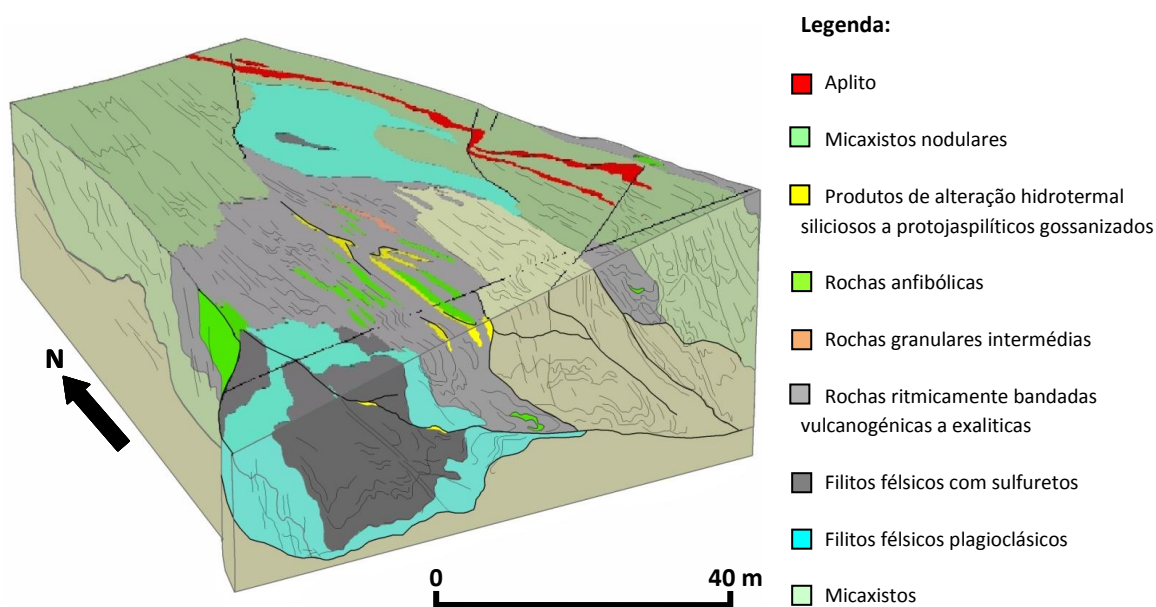


Figura 3.5 – Bloco diagrama esquemático correspondente à área do Serro, cedido por Dias & Leal Gomes (2007).

### **3.6. Caracterização das litologias e da alterabilidade dos minerais que as compõe**

No Serro, o contacto do ar e da água com os sulfuretos, em desequilíbrio perante as condições de alteração meteórica, origina focos de contaminação. Este processo é tanto mais complexo, quanto maior for a diversidade de sulfuretos primários e minerais secundários metaestáveis ou instáveis perante o microclima local e a facilidade de interacção água/rocha e ar/rocha. O conhecimento das características paragenéticas do depósito é, então, fundamental para que se compreenda em que medida é que desencadeiam a drenagem ácida.

#### **3.6.1. Associações mineralógicas herdadas do depósito primário**

As fácies litológicas predominantes na área do Serro são de afinidade vulcanogénica/exalativa com elevados conteúdos de sulfuretos que se tornam reactivos em condições supergénicas (Dias e Leal Gomes, 2007).

No volume do maciço instabilizado pelas escavações da captação de água, devem estar presentes minerais herdados das associações mineralógicas primárias e também produtos de alteração deutérica a supergénica herdados do depósito primário na zona de oxidação. Estes no seu conjunto proporcionam o potencial químico poluente que é drenado centrifugamente.

Nas figuras 3.6 e 3.7 ilustram-se alguns aspectos característicos da paragéneses primária, observados em lupa binocular e em microscopia electrónica de varrimento em modo electrões difundidos para observação do contraste de fase (MEV-ER).

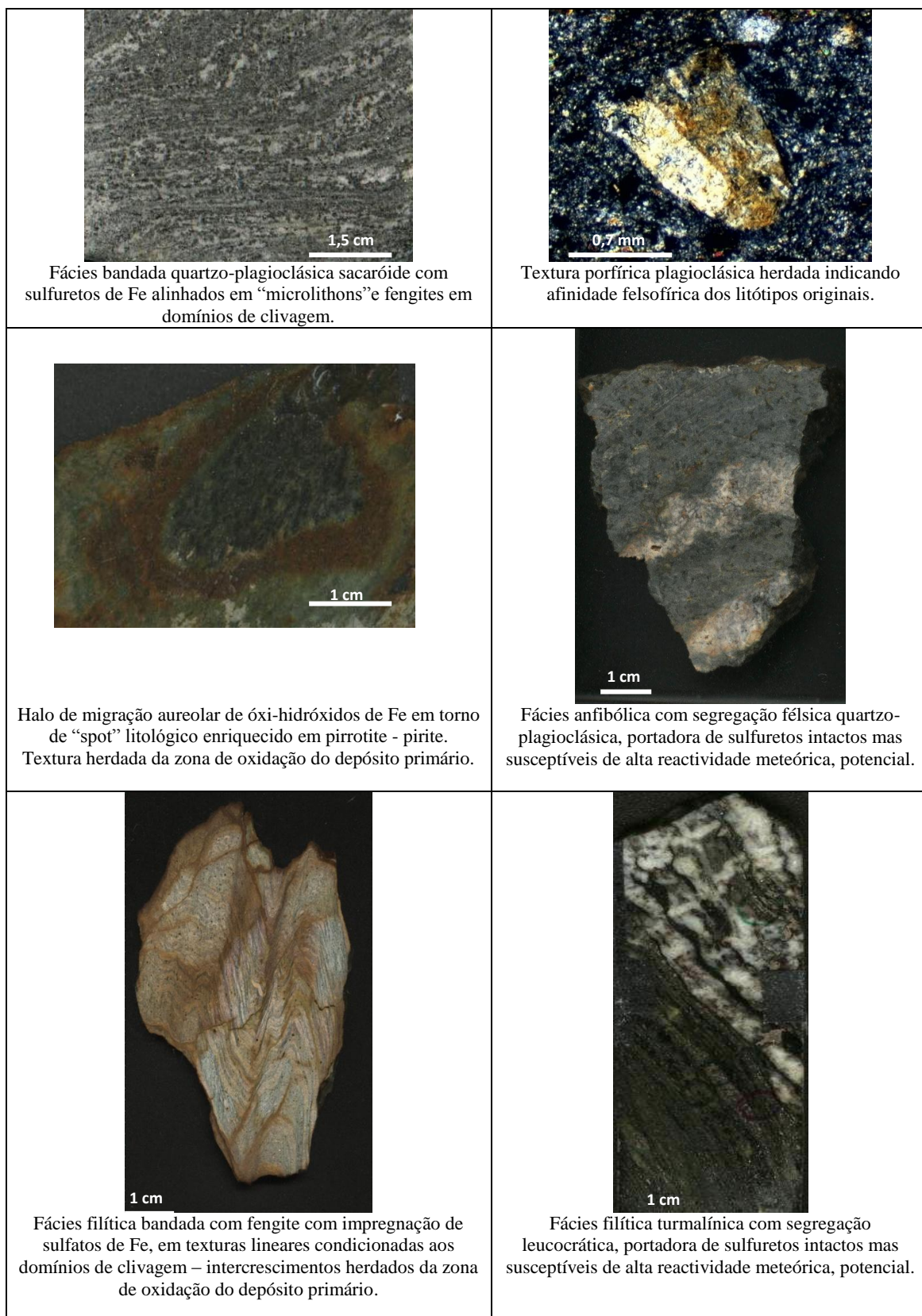


Figura 3.6 - Imagens de amostras de formações típicas do Serro observadas em lupa binocular, adaptado de Dias e Leal Gomes, (2007).



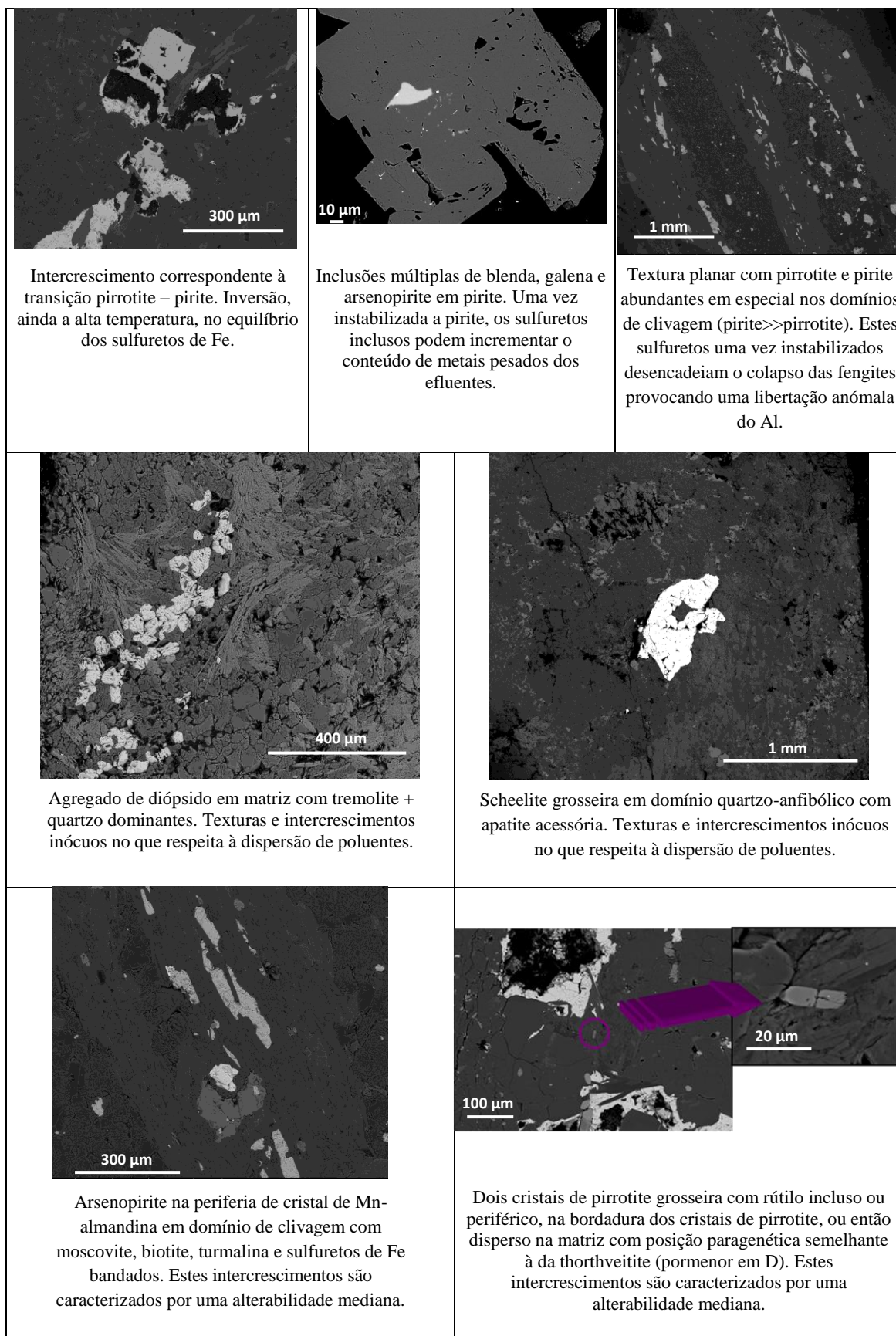


Figura 3.7 - Imagens de amostras de formações primárias sãs típicas do Serro observadas em MEV-ER, adaptado de Dias & Leal Gomes, (2007).

**Fenómenos de contaminação metálica associados à evolução supergénica de paragénese sulfuretada em formações do Silúrico (Caminha, N Portugal)**

De entre os sulfuretos são mais abundantes os sulfuretos de ferro, pirite e pirrotite. São também estes sulfuretos os que se apresentam mais alterados como se pode constatar pela figura 3.8. O sulfureto mais preservado é a molibdenite.

Os minérios das litologias do Serro, situadas em afloramento e abaixo da zona de oxidação, não mostram alterabilidade significativa. Alguns testemunhos de alteração incipiente constam nas figuras 3.6 e 3.7.

O quadro paragenético da deposição dos minérios primários, está exposto na figura 3.8, e foi elaborado tendo como suporte o estudo de texturas e intercrescimentos em superfícies polidas e com microscópio óptico de luz reflectida.

Com base no quadro paragenético e com base nos resultados da análise modal que constam da tabela 3.II verifica-se que as associações mineralógicas herdadas das formações primárias incluem abundantes sulfuretos, especialmente, pirite e pirrotite. Esta última dada a sua não estequiometria, desequilibra com facilidade desde transições metamórfico – metassomáticas a alta temperatura até condições de interacção ar/rocha e água/rocha supergénicas.

Para as mesmas condições de exposição meteórica e para uma mesma superfície específica, uma ordem ou sequência qualitativa de alterabilidade relativa dos minerais presentes na paragénese, pode ser a que se segue:

Pirrotite > pirite > nicolite > pirrotite/pentlandite > blenda > calcopirite > skuterudite/lolingite > arsenopirite > molibdenite > F-Apatite > scheelite.

No Serro a alteração oxidativa é muito influenciada pela grande heterogeneidade granulométrica dos fragmentos de rocha e das orientações de exposição dos afloramentos face às escorrências, ventos e insolação.

Os filossilicatos abundantes (fengites sobretudo) são também muito instabilizados pelos produtos lixiviantes e soluções ácidas, pelo que podem atingir estados de hidrólise, decomposição e dissolução, muito intensos, dependendo da evolução prévia de interacção da água com os sulfuretos. Nestas condições, a grande alterabilidade dos filossilicatos, pode influenciar o incremento da concentração de Al nos lixiviados.

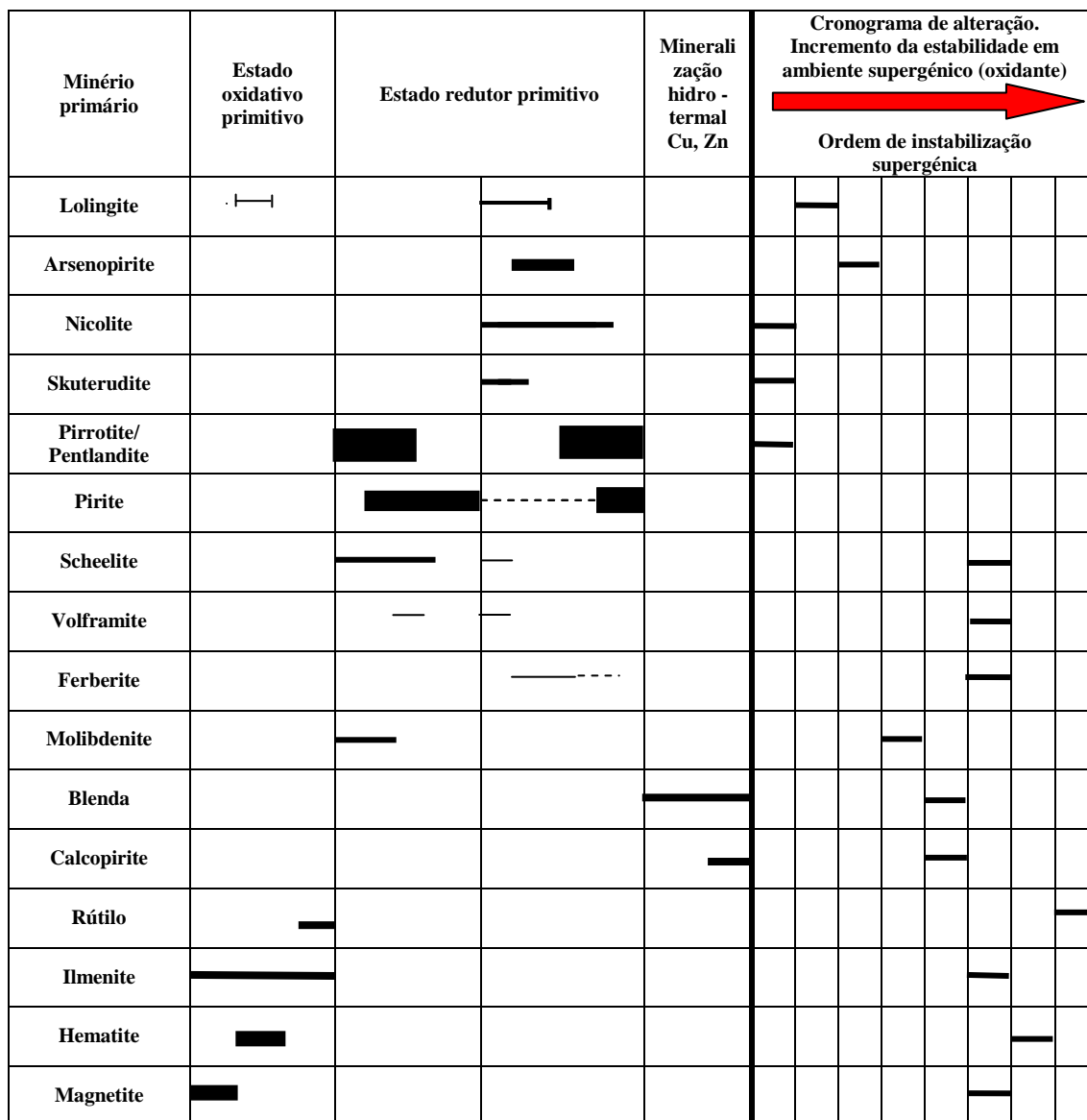


Figura 3.8 - Ordem de cristalização (quadro paragenético) correspondente aos minérios que ocorrem nas litologias predominantes do Serro e respectivo cronograma de alteração em condições supergénicas.



	Xisto	Filito Félsico	Metavulcanito	Gossan	Filito com Sulfuretos	
<b>Quartzo</b>	35	38	16	32	33	
<b>Moscovite</b>	41	40	19			
<b>Fengite</b>	5	12	31	4	25	
<b>Biotite</b>	11					
<b>Albite</b>	1	4	12		10	
<b>Oligoclase</b>					9	
<b>Anfíbola</b>	3		4		4	
<b>Turmalina</b>	1	2			4	
<b>Arsenopirite</b>					2	
<b>Lolingite</b>					1	
<b>Pirrotite</b>	1		5		8	
<b>Pirite</b>	1	1	13	4	1	
<b>Goethite</b>	1	1		42	2	
<b>Argila</b>		2		18	1	
<b>Fases accsórias (conteúdos vestigiais)</b>	<b>Sulfuretos</b>		Molibdenite	Nicolite	Molibdenite	Blenda ± Calcopirite
	<b>Arsenietos</b>			Skuterudite		
	<b>Tungstatos</b>			Scheelite Volframite	Ferberite Tungstite	
	<b>Óxidos</b>	Ilmenite + Magnetite	Rútilo	Rútilo + Hematite + Ilmenite	Lepidocrocite + Hematite	Rútilo
	<b>Fosfatos</b>			F-Apatite	Strengite	F-Apatite
	<b>Carbonatos</b>			Calcite	Siderite	Calcite
<b>Arsenatos</b>				Scorodite		

Tabela 3.II – Composições modais padrão de alguns tipos litológicos predominantes nas formações do Serro.

Analisando o quadro paragenético da figura 3.8 pode ainda constatar-se que na área do Serro estão presentes minerais quimicamente antagónicos, no entanto, os minerais consumidores de acidez, em especial os carbonatos, são pouco abundantes. Os minerais neutralizadores de acidez não são suficientes para evitar os efeitos da alterabilidade dos sulfuretos.

Uma vez que se sabe que a capacidade tampão de uma paragénese depende do seu modo de ocorrência e da abundância relativa dos minerais não sulfuretos, apresenta-se na tabela 3.III uma classificação de alguns minerais abundantes na natureza, tendo em conta a sua capacidade de neutralização de acidez, de acordo com Kwong (1994). Nesta classificação a reactividade relativa dos minerais é baseada numa abundância de 100 %.

<b>Grupo</b>	<b>Minerais típicos</b>	<b>Reactividade relativa</b>
<b>1.Solúveis</b>	calcite, aragonite, dolomite, magnesite, brucite	1.0
<b>2.Alteração rápida</b>	anortite, nefelina, olivina, granada, leucite, espodumena, dióxido, volastonite	0.6
<b>3.Alteração intermédia</b>	epídoto, augite, hornblenda, tremolite, actinolite, serpentina, talco, clorite, biotite	0.4
<b>4.Alteração lenta</b>	albite, oligoclase, labradorite, vermiculite, montmorilonite, gibsite, caulinite	0.02
<b>5.Alteração muito lenta</b>	feldspato potássico, moscovite	0.01
<b>6.Inertes</b>	quartzo, rútilo, zircão	0.004

Tabela 3.III – Classificação de minerais tendo em conta a sua capacidade de neutralização de acidez, adaptado de Valente (1996).

A exposição das litologias do Serro aos agentes de meteorização determinou a sua evolução mineralógica supergénica. As neoformações mineralógicas correspondentes serão tratadas no capítulo 4.

A figura 3.9 mostra uma situação típica promovida em condições laboratoriais e permite sintetizar as manifestações de alterabilidade que numa fase mais avançada conduzem à salinização e ferrugunização, fenómenos que serão tratados no próximo capítulo. A amostra de filito com sulfuretos que foi armazenada na presença do ar durante 120 dias, possui uma ruptura provocada pela eflorescência salina, “efeito de cunha salina”, enquanto que, a amostra equivalente e colhida na mesma altura que foi impregnada com resina, se mantém relativamente estável, sem salinização deformante.

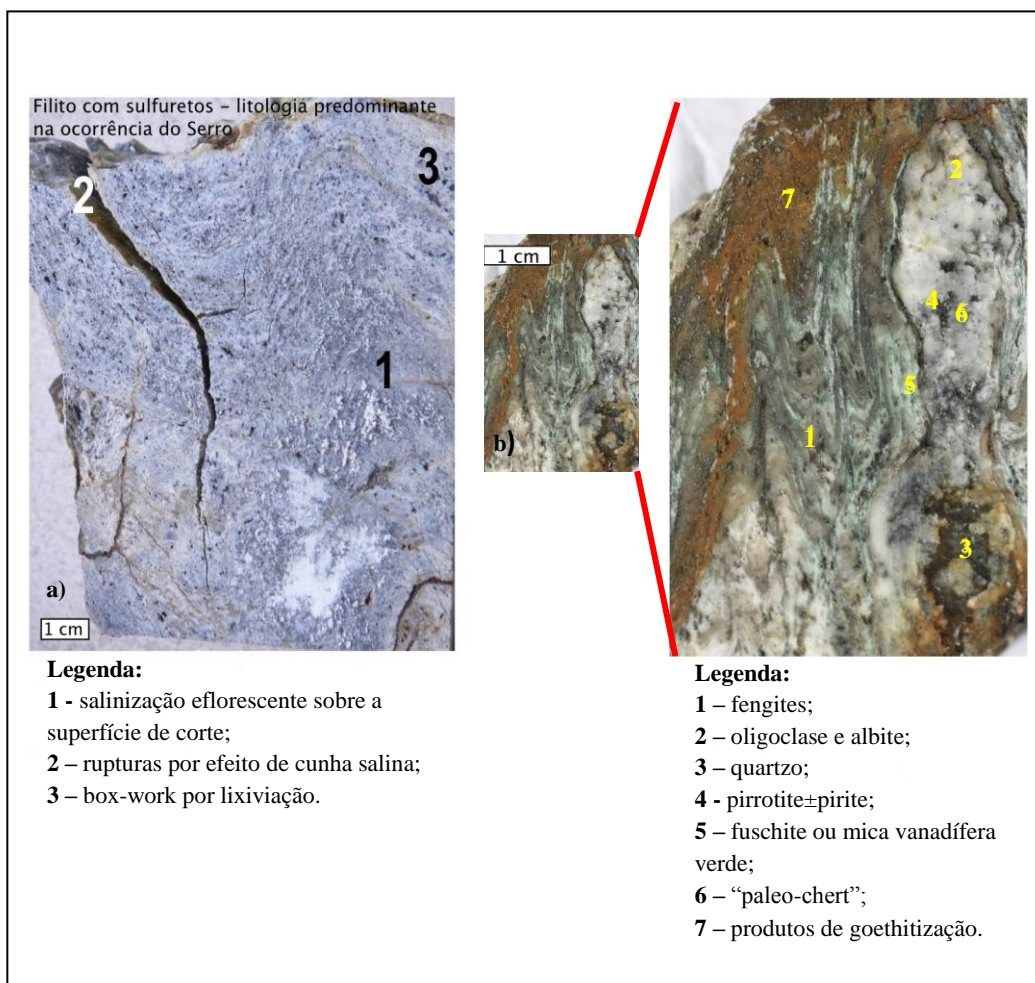


Figura 3.9 – Filito com sulfuretos. a) amostra armazenada na presença do ar; b) provete equivalente neutralizado por impregnação em resina hepoxídica.

### 3.6.2. Determinação do potencial de geração de acidez

Com objectivo de compreender os factores que condicionam a génese da drenagem ácida procedeu-se à análise química das litologias da área em estudo, assim como de uma amostra representativa da proporção relativa das várias tipologias presentes, cujos resultados se apresentam na tabela seguinte:

Amostra	Si (%)	Al (%)	K (%)	Mg (%)	Ca (%)	S (%)	Fe (%)	Mn (%)	Zn (%)	Cu (%)
<b>Filito com sulfuretos</b>	20,04	10,4	3,55	5,552	1,320	4,410	2,86	0,095	0,008	0,011
<b>Metavulcanito</b>	26,0	11,8	2,23	2,027	1,180	0,973	1,54	0,052	0,008	0,009
<b>Gossan</b>	4,7	4,1	0,82	0,322	0,082	0,617	-	-	0,042	0,034
<b>Filito félsico</b>	28,2	11,2	3,75	1,070	0,760	0,580	2,69	0,065	0,012	0,010
<b>Total da área</b>	24,9	12,7	4,77	1,175	0,337	0,451	4,58	0,142	0,014	0,013
<b>Xisto</b>	25,0	13,1	5,24	0,658	0,101	0,039	5,43	0,159	0,017	0,014

Tabela 3.IV – Análise química das diferentes amostras da área em estudo.

Estas amostras foram submetidas aos seguintes testes estáticos:

- determinação pH e condutividade da pasta;
- teste de produção ácida resultante (NAP);
- teste de balanço ácido-base (ABA).

Como se referiu no capítulo 1 estes testes são usados como indicadores das unidades geológicas que apresentam potencialidades para gerar acidez. Por um lado a capacidade de geração de ácido é essencialmente determinada pela quantidade de sulfuretos, por outro lado, a capacidade de neutralização de acidez depende da quantidade de minerais consumidores. Os resultados da aplicação destes testes apresentam-se na tabela 3.V.

Amostra	pH após reacção	NAP	pH da pasta	S <sub>t</sub> (%)	AP	NP	NNP	NP/AP
<b>Filito com sulfuretos</b>	N.D.	38,15	2,83	4,41	137,8125	-12,25	-150,063	-0,08889
<b>Metavulcanito</b>	N.D.	11,8	3,01	0,973	30,40625	-4	-34,4063	-0,13155
<b>Gossan</b>	2,67	25,05	3,44	0,617	19,28125	-4	-23,2813	-0,20746
<b>Filito félsico</b>	2,82	15,2	3,46	0,58	18,125	-1,875	-20	-0,10345
<b>Total da área</b>	6,3	6,3	4,05	0,451	14,09375	-0,75	-14,8438	-0,05322
<b>Xisto</b>	4,29	3,484	4,93	0,039	1,21875	-0,95	-2,16875	-0,77949

Tabela 3.V – Resultados obtidos pela aplicação de testes estáticos: determinação pH da pasta, teste de produção ácida resultante e teste de balanço ácido-base (N.D. – não determinado).

Tal como Matias *et al.* (1997) a ordem pela qual se apresentam as amostras teve como critério o valor de NNP. Assim as amostras estão escalonadas por ordem decrescente em relação ao valor de NNP.

Analisando os resultados correspondentes ao teste de determinação do pH da pasta constata-se que existe paralelismo entre estes dois testes. O balanço entre o ácido produzido e o ácido consumido pelos componentes das amostras, obtido a partir do teste NNP, mostra que o filito com sulfuretos, o metavulcanito, o gossan e o filito félsico apresentam capacidade para gerar acidez. Seguindo precisamente esta ordem sequencial, estas são também as amostras com os valores mais baixos de pH.

De referir que segundo alguns autores, no intervalo entre -20 e +20 Kg eq. CaCO<sub>3</sub>/ton amostra não é clara a capacidade da amostra produzir ou consumir acidez. Segundo este critério todas as amostras apresentam potencialidades para originar drenagem ácida.

Através da análise dos resultados da relação NP/AP, todas as amostras possuem capacidade para produzir acidez, já que todas apresentam valores inferiores a um.

Quanto aos resultados adquiridos através do teste de produção ácida resultante (NAP), todas as amostras apresentam potencialidades para gerar acidez já que todos os valores obtidos são superiores a zero. De acordo com os valores de NAP a sequência das amostras seria: filito com sulfuretos, gossan, filito félsico, metavulcanito, total da área e, por último, xisto.

O teste de produção ácida resultante, entra portanto em conformidade relativamente aos testes efectuados, com excepção do valor para a amostra correspondente ao metavulcanito como também se pode verificar nos gráficos das figuras 3.10 e 3.11.

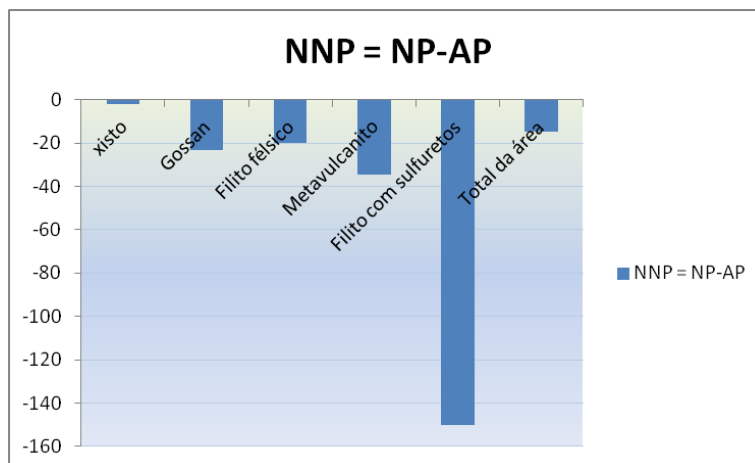


Figura 3.10 – Resultados obtidos pela aplicação do teste de NNP.

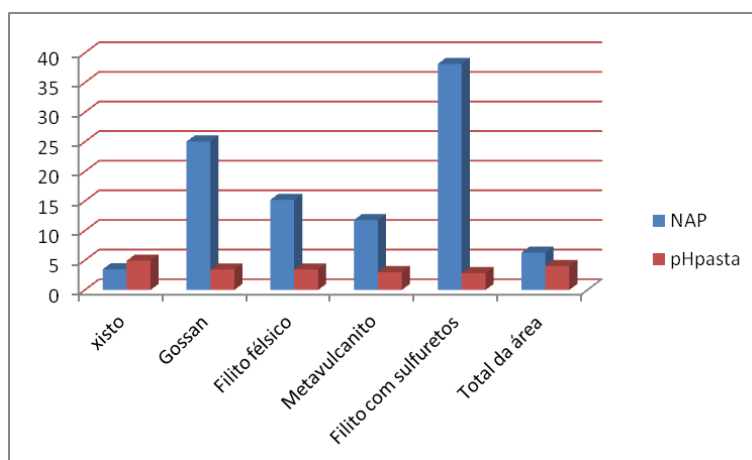


Figura 3.11 – Resultados obtidos pela aplicação dos testes do pH da pasta e NAP.

Estes resultados vêm ao encontro da análise modal realizada às litologias predominantes da área do Serro apresentada anteriormente, uma vez que como já era esperado, devido ao elevado teor de sulfuretos, se verifica que a amostra de filito com sulfuretos é a amostra com maior capacidade de geração de acidez.

## 4. Caracterização da drenagem ácida

Neste capítulo, apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos da análise físico-química das amostras de água superficial e subterrânea.

O estudo foca-se também nos produtos das reacções de alteração dos minerais reactivos (minerais de drenagem ácida). Quanto a estes, descrevem-se os modos de ocorrência e identificam-se os minerais e associações mineralógicas presentes.

### 4.1. Propriedades da água

Na tabela 4.I apresentam-se as propriedades da água, da área do Serro, referentes à primeira campanha realizada em Setembro de 2009.

Os valores aqui apresentados são a expressão do fenómeno que se pretende caracterizar e tiveram como ponto de partida o sistema de monitorização, com a respectiva localização de pontos de amostragem, apresentado no capítulo 2.

		Amostra				
		SR0	SR1	FSN	FAC	FR1
pH		3,91	2,53	3,89	3,40	5,52
CE( $\mu\text{S/cm}$ )		431	8100	304	499	42,3
Constituinte em mg/L $\text{CaCO}_3$	Acidez	77,5	8062	186	152	-
	Alcalinidade	-	-	-	-	3,44
Constituinte em mg/L	$\text{SO}_4^{2-}$	86,0	9170	131	182	1,3
	$\text{Cl}^-$	8,80	22,0	8,50	7,20	8,4
	Fe	0,413	324	0,074	0,555	< LQ
	Cu	< LQ	1,66	0,051	< LQ	< LQ
	Zn	1,11	29,6	1,54	1,39	0,04
	Mn	2,34	12,6	4,19	2,27	0,03
	Ni	< LQ	6,60	0,15	0,082	< LQ
	Co	0,064	3,04	0,075	0,051	< LQ
	As	< LQ	0,008	< LQ	0,001	< LQ

Tabela 4.I – Propriedades da água superficial e subterrânea do Serro. LQ – limite de quantificação.

Todas as amostras desta campanha, com excepção daquela que representa o fundo regional (FR), têm valores anómalos para a região em estudo.

A água de escorrência superficial, SR1, tem propriedades típicas de drenagem ácida (Valente e Leal Gomes, 2009; Oliveira *et al.* 2010), apresentando o pH mais baixo (2,53) e os teores mais elevados de acidez, sulfato e metais.

A composição das águas de drenagem ácida reflecte, a natureza da mineralogia que é solubilizada. Por conseguinte, os catiões e aniões em solução, dão indicações, acerca da mineralogia e dos processos geoquímicos, que se originam pela interacção água-mineral (Valente, 1996). Neste caso, a oxidação dos sulfuretos é a principal fonte de iões  $\text{H}^+$  na água, mas o consequente pH baixo, é apenas uma das características das águas de drenagem ácida. Para além disso, de acordo com as equações 1.1 a 1.3 (capítulo 1) ocorre a libertação de metais pesados (como Fe, Mn, Zn e o Co), metalóides (As), e outros elementos (Al, Si, Ca, Na, K, Mg), que se integravam na estrutura cristalina dos minerais da paragénese instabilizada.



A acidez tem um papel relevante como indicador de contaminação da amostra SR1, uma vez que reflecte a contribuição dos metais (principalmente Fe, Ni e Mn) para a geração de acidez, fornecendo desta forma informação suplementar ao pH.

Importa salientar que o teor de sulfato que esta amostra apresenta, é muito superior aos das restantes amostras. As águas de drenagem ácida apresentam tipicamente concentrações elevadas de sulfato, o seu papel indicador é especialmente relevante dado o carácter conservativo deste anião em meio aquático.

Todos os parâmetros referentes à amostra SR1, reflectem o facto desta amostra se localizar no foco de poluição, isto é, no local onde ocorreu uma maior remobilização de sulfuretos, o que se traduz numa maior exposição aos agentes oxidantes.

A água da captação (SR0) e dos respectivos fontanários (FSN e FAC) reflecte a existência de contaminação com a mesma assinatura ácida e metálica que SR1. O pH destas amostras situa-se numa gama estreita de valores de 3,91 a 3,40. Apresentam valores de acidez e de alguns metais, tais como o ferro, o zinco, o manganês e nalguns casos o níquel, que confirmam a existência de contaminação química.

A amostra do fundo regional apresenta o valor de pH mais elevado com 5,52, valor mais próximo do admitido para consumo humano (6,5 - 9), para além disso é a única amostra que apresenta alcalinidade com 3,44 mg/L CaCO<sub>3</sub>.

De referir que com base nesta campanha de caracterização físico-química, se pode afirmar que a água proveniente da captação do Serro, e dos respectivos fontanários abastecidos por esta captação, não possuem os requisitos de qualidade exigidos para ser utilizada para consumo humano, segundo o Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto, que estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano.

A tabela 4.II mostra as propriedades da água da área do Serro correspondentes à segunda campanha realizada em Abril de 2010.

		Amostra									
		SRO	SR1	SR2	SR3	SR4	SR5	SR6	SR7	FSN	FR2
pH		5,08	3,04	3,08	3,88	4,71	4,40	3,65	3,90	4,60	5,25
CE ( $\mu\text{S/cm}$ )		47,6	589	443,1	131,5	61,4	72,6	270,2	158,1	90	36,3
Constituinte em mg/L $\text{CaCO}_3$	Acidez	-	113,3	89,9	28	111,3	136,3	54,88	22,88	174	-
	Alcalinidade	3,023	-	-	-	-	-	-	-	-	2,440
Constituinte em mg/L	$\text{SO}_4^{2-}$	5,59	128,6	102,5	22,5	6,13	5,41	65,7	34,04	21,73	4,63
	Ca	0,81	0,82	0,93	0,81	0,74	0,53	2,3	2,4	1,3	0,53
	Mg	1,0	2,9	2,9	1,8	1,0	0,74	3,3	2,2	1,8	0,88
	Al	< LQ	11	9,1	1,6	< LQ	0,74	7,4	3,2	2,2	< LQ
	Fe	< LQ	1,19	1,35	1,15	0,19	0,19	1,01	0,41	0,08	< LQ
	Cu	0,03	0,05	0,04	< LQ	< LQ	< LQ	0,04	0,03	0,23	0,04
	Zn	0,03	0,45	0,45	0,04	0,02	0,07	0,24	0,29	1,77	0,02
	Mn	0,14	0,06	0,07	0,09	0,08	0,1	0,25	0,24	0,35	0,06
	Ni	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,04	< LQ	0,05	< LQ
	Co	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Tabela 4.II - Resultados das análises realizadas às amostras de água referentes à segunda campanha de amostragem.

Analisando os resultados de pH verifica-se um aumento dos valores, nas amostras correspondentes à captação do Serro (SR0), a SR1 e à amostra do fontanário da Senhora das Neves, relativamente à campanha anterior. No entanto a água permanece na gama ácida.

Tal como na campanha anterior, o valor de pH mais baixo é o da SR1 (3,04) e o mais elevado corresponde à amostra do fundo regional, com 5,25.

A alcalinidade reflecte a capacidade neutralizadora da água ou efluente, em função dos teores de carbonato, bicarbonato e hidróxido presentes na amostra. A amostra recolhida na captação do Serro (SR0) possui agora o valor de 3,023 mg/L  $\text{CaCO}_3$ , ao contrário do que se passava na campanha de Setembro, em que a amostra possuía acidez.

Relativamente à análise do sulfato SR1 continua a apresentar o valor mais elevado. Esta análise juntamente com a do pH indica que esta água é demasiado ácida e corrosiva, tal como se tinha verificado na primeira campanha.

De uma forma geral os teores dos metais pesados, ferro, cobre, zinco, cobalto, níquel, assim como do manganês, diminuíram nesta campanha.

Elementos como o cálcio e o magnésio não constituem preocupação ambiental.

No que diz respeito à análise de catiões e aniões nesta campanha, apenas o teor de manganês na captação e no fontanário da Senhora das Neves é considerado superior ao admitido para consumo humano.

De referir que a amostra correspondente ao fundo regional apresenta os valores mais baixos no que diz respeito à maioria dos parâmetros. Os parâmetros de pH, acidez e condutividade eléctrica distinguem esta amostra relativamente às águas de escorrência superficial, já que FR2 apresenta um valor de pH bastante mais elevado, uma baixa mineralização e uma ligeira alcalinidade.

Todos os elementos analisados na primeira e na segunda campanha são considerados relevantes pelo papel que podem desempenhar na evolução geoquímica da área em estudo.

Na área do Serro o potencial geoquímico gerador de impacte ambiental associado à drenagem ácida é em grande parte causado pela acidez e pelo seu conteúdo metálico. A acidez promove o elevado potencial de solubilização, que se traduz na presença em solução de elementos metálicos e metalóides (Valente, 1996).

O fenómeno de formação de águas ácidas, na área do Serro não resulta de actividades humanas, já que se trata de um caso de contaminação natural. Os valores anómalos que se verificaram nas diferentes amostras resultam portanto, de processos naturais relacionados com a geologia da região, neste caso em particular surgem como consequência da alteração de rochas portadoras de sulfuretos (Valente *et al.*, 2007).

Os resultados obtidos nos dois períodos indicam a existência de um controlo sazonal na qualidade da água.

As amostras correspondentes à primeira campanha, realizada no mês de Setembro, revelam a existência de contaminação química mais acentuada. Em Abril, os valores são normais ou próximos do fundo regional.

Esta situação justifica-se pelas condições meteorológicas no momento da colheita e nos dias antecedentes. Durante o Verão prevalecem condições favoráveis à formação

de minerais secundários (por evaporação), que asseguram uma retenção apenas temporária da acidez e de metais. Assim que ocorrem as primeiras chuvas, a mobilização de elementos para o sistema aquático é mais significativa. A campanha de Setembro foi realizada após as primeiras chuvas que se seguiram a um período prolongado de dessecação. Durante o Inverno, para além do efeito de diluição, podem formar-se minerais estáveis, capazes de fixar elementos, contribuindo desta forma para a formação de águas de drenagem relativamente menos ácidas e com menor conteúdo metálico, como é o caso das amostras recolhidas em Abril. A figura 4.1 confirma este comportamento das águas de drenagem na área em estudo, numa perspectiva de análise comparativa entre estes dois períodos com condições atmosféricas distintas (campanha de Setembro e campanha de Abril).

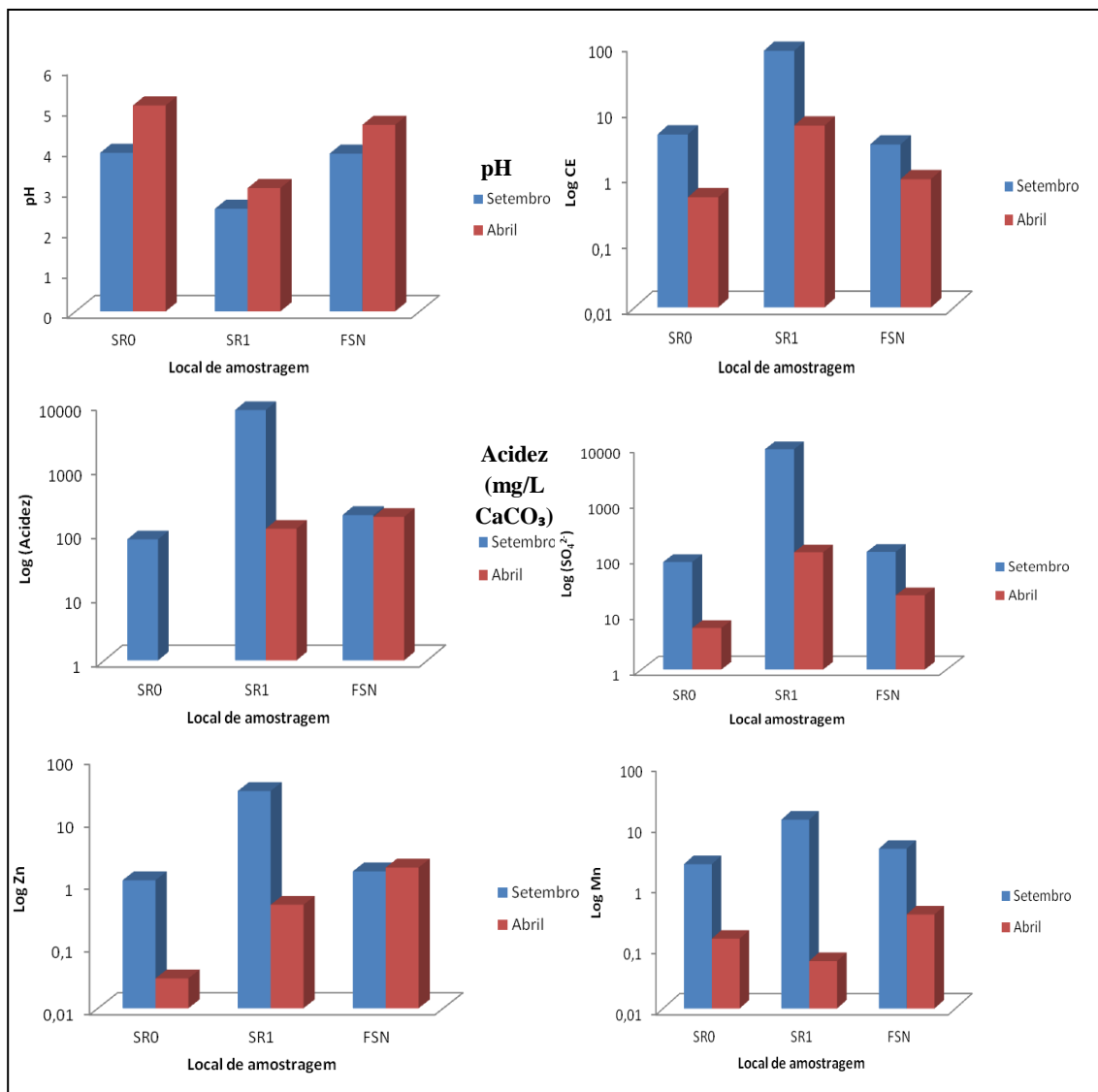


Figura 4.1 – Descrição gráfica que revela a imposição de efeitos sazonais nas amostras de água da área do Serro. Comparação dos valores de pH, Condutividade, Acidez, Sulfato, Zinco e Manganês nos meses de Setembro e Abril.

## 4.2. Minerais de drenagem ácida

A evolução da drenagem ácida, na área do Serro, gera neoformações mineralógicas supergénicas, que atendendo às condições que proporcionam a sua génese são também muitas vezes designadas como minerais de drenagem ácida.

Os fenómenos que melhor evidenciam as etapas da evolução paragenética, dos depósitos portadores de sulfuretos na área em estudo são:

- salinização – o contacto da água com os minerais da paragénesis, desencadeia a formação de soluções lixiviantes ácidas. A partir destas soluções, em resposta a novas

condições de equilíbrio termodinâmico, formam-se por evaporação fracções salinas solúveis, principalmente da classe dos sulfatos;

- ferruginização – a alteração dos minerais primários, principalmente da classe dos sulfuretos, origina a precipitação de óxidos-hidróxidos de ferro. Estes são também designados de produtos ocres pela alternância de cores entre o amarelado e o avermelhado;

- crustificação – camadas, com diferentes graus de dureza e coesão, que resultam da agregação de minerais herdados do depósito primário e neoformações mineralógicas.

Na área do Serro, identificaram-se neoformações mineralógicas supergénicas que constituem dois modos de ocorrência principais: eflorescências salinas (Figura 4.2a) e produtos de oxidação e neutralização (Figura 4.2b).

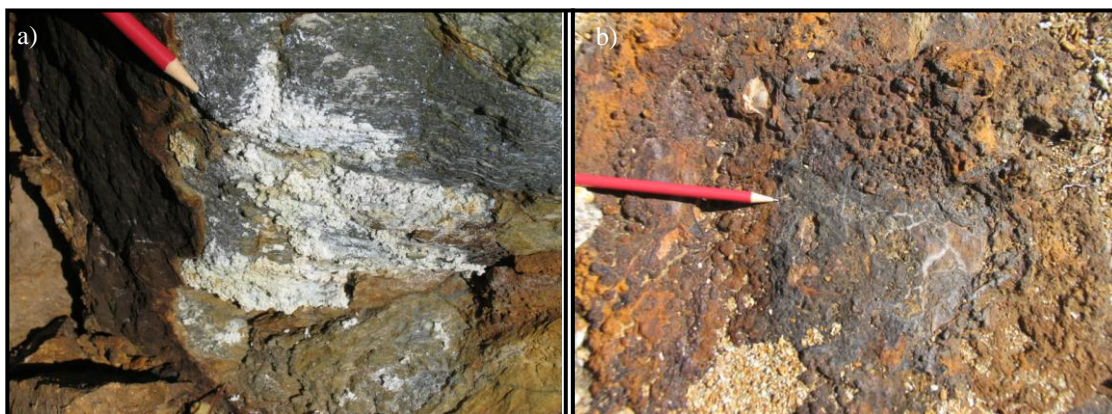


Figura 4.2 – Neoformações mineralógicas supergénicas. a) eflorescências salinas depositadas sobre filitos félsicos; b) produtos ocres crustificados nas superfícies de escorrência.

O estudo macroscópico das propriedades nem sempre permite o contraste ou a individualização de fases, mas a análise por difracção de raios-x e microscopia electrónica de varrimento, revela que as eflorescências salinas são constituídas por associações complexas de sulfatos, enquanto os produtos ocres incluem associações mais simples. Na tabela 4.III discrimina-se o conjunto de minerais identificados por DRX.

Mineral	Fórmula química	Ficha ICDD
Rozenite	$\text{FeSO}_4\text{H}_2\text{O}$	16-0699
Melanterite	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22-0299
Starkeyite	$\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24-0720
Halotrichite	$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4\cdot 22\text{H}_2\text{O}$	39-1387
Pickeringite	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4\cdot 22\text{H}_2\text{O}$	12-0299
Jarosite	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	22-0827
Goethite	$\text{FeOOH}$	17-0536

Tabela 4.III – Minerais identificados por DRX e respectivos ficheiros ICDD.

#### 4.2.1. Caracterização das eflorescências salinas

As eflorescências são constituídas por associações complexas de sulfatos de ferro, predominantemente rozenite e melanterite, sulfatos de alumínio e magnésio, starkeyite e minerais da série halotrichite-pickeringite.

Na área em estudo estas eflorescências ocorrem como revestimentos das superfícies de escorrência, preenchendo fracturas nas rochas e/ou depositadas sobre fragmentos de rocha. Apresentam em geral cor branca a amarelada (intensificação da oxidação), com aspecto pulverulento a rosáceo/globular (Figura 4.3).



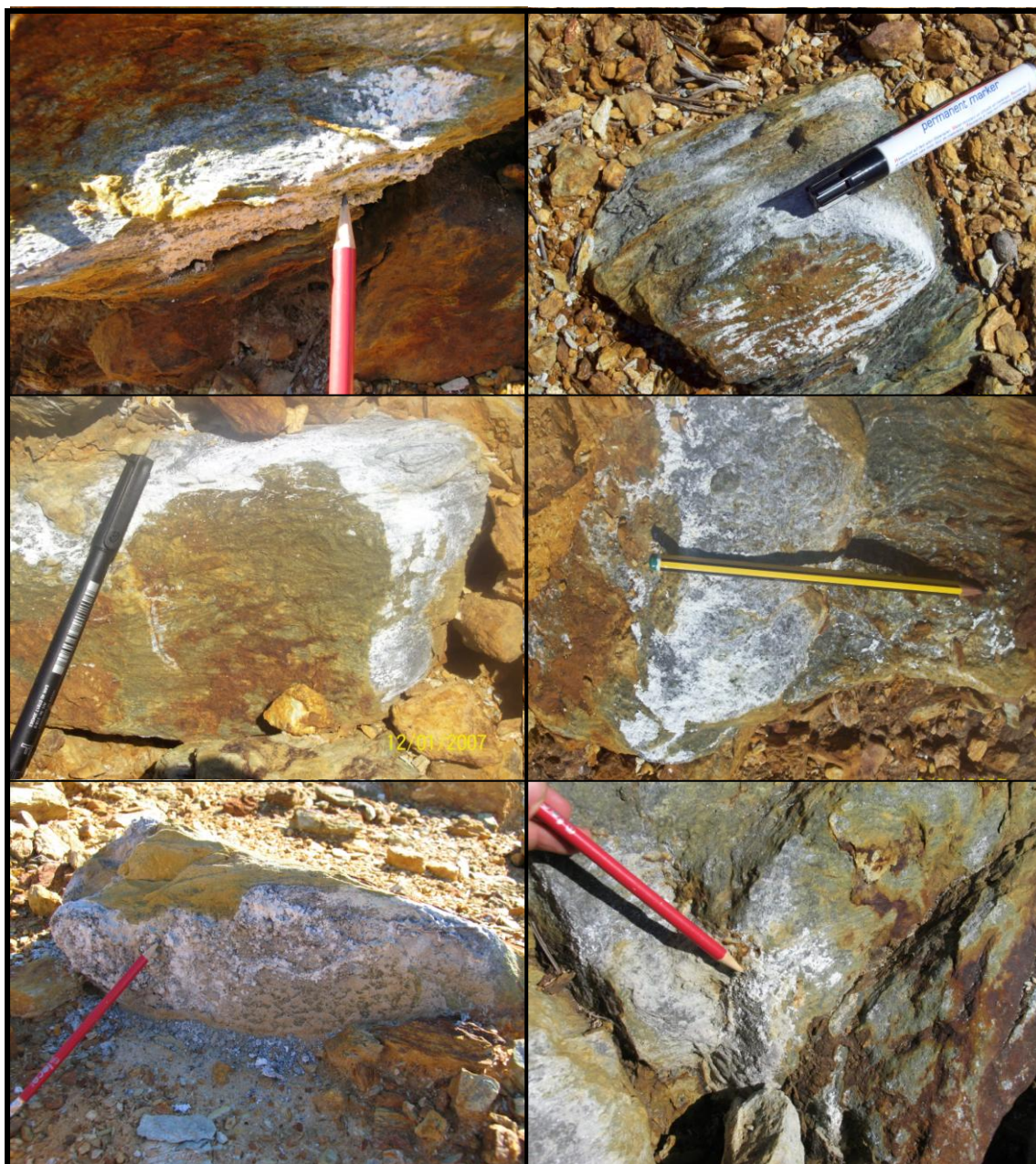


Figura 4.3 – Modos de ocorrência das eflorescências salinas na área do Serro. Deposição sobre fragmentos de rocha e em fracturas.

No Verão, quando a evaporação é mais intensa, as eflorescências salinas constituem coberturas superficiais, com uma espessura na ordem dos milímetros.

No Inverno, o fenómeno tem menor expressão. A maior variedade salina verifica-se durante os períodos de evaporação mais longos, isto é, durante as semanas em que não ocorre precipitação e, geralmente, ocorrem sobre fragmentos de rocha expostos a Sul.



As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 correspondem, a difractogramas, que se adquiriram através de uma selecção de amostras representativas dos sais e das associações mais típicas da área do Serro.

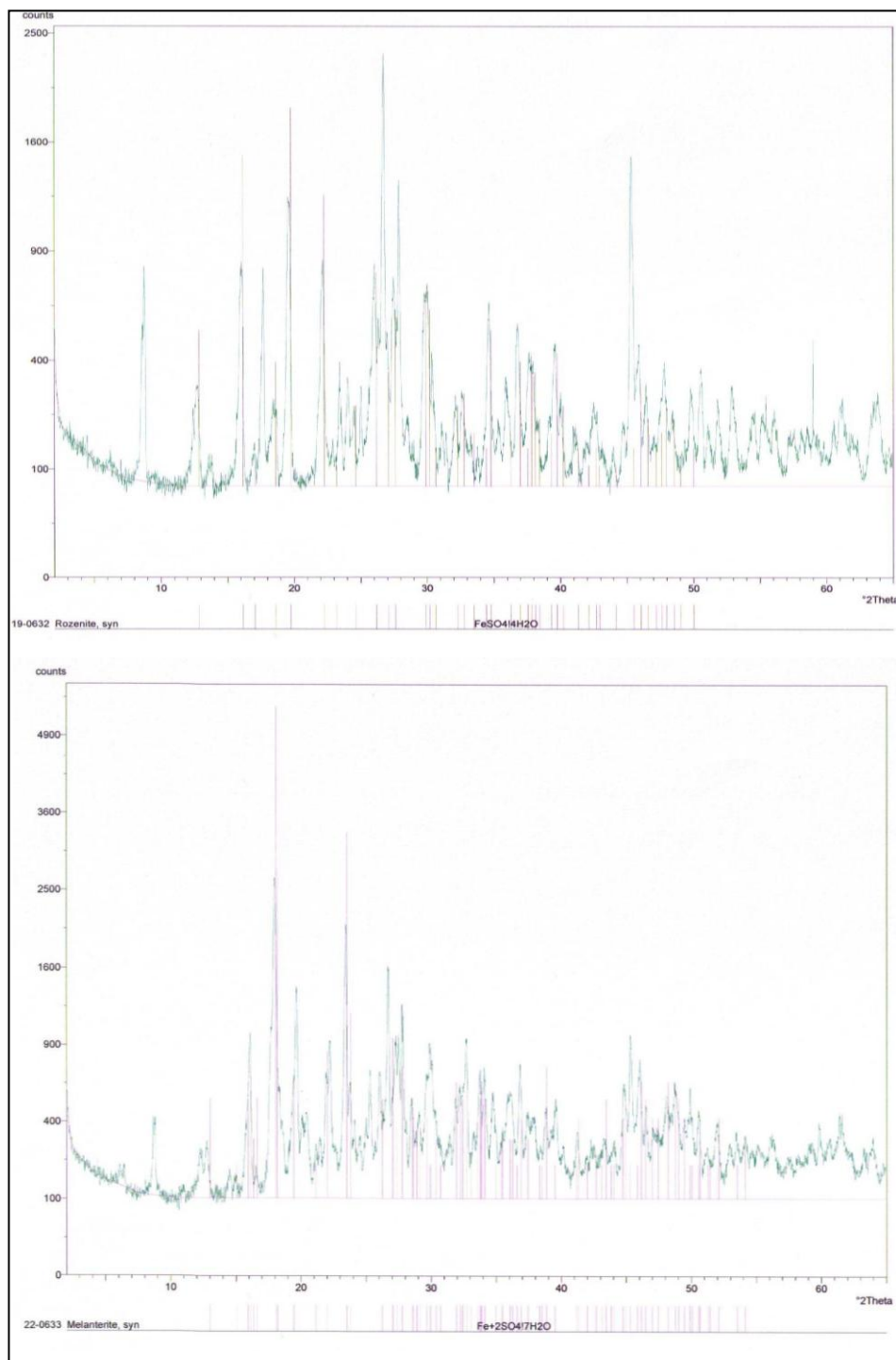


Figura 4.4 - Difractogramas correspondentes a efluorescências salinas presentes na área em estudo que se individualizam (rozenite e melanterite). Apresentam-se os picos padrão dos minerais identificados, extraídos do arquivo do ICDD.

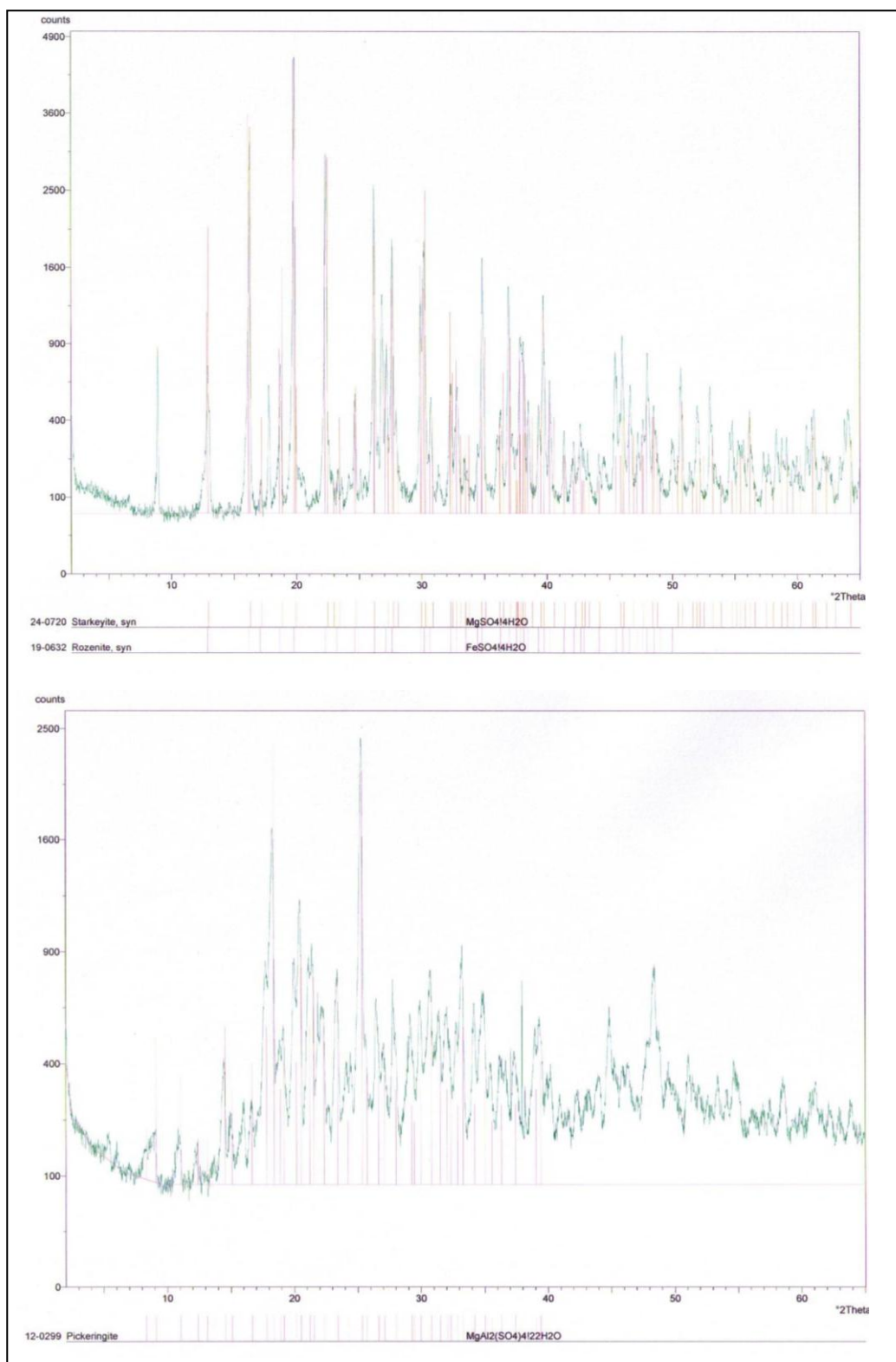


Figura 4.5 - Difractogramas correspondentes a eflorescências salinas presentes na área em estudo que ocorrem associadas (starkeyite+rozenite) e que se individualizam (pickeringite). Apresentam-se os picos padrão dos minerais identificados, extraídos do arquivo do ICDD.

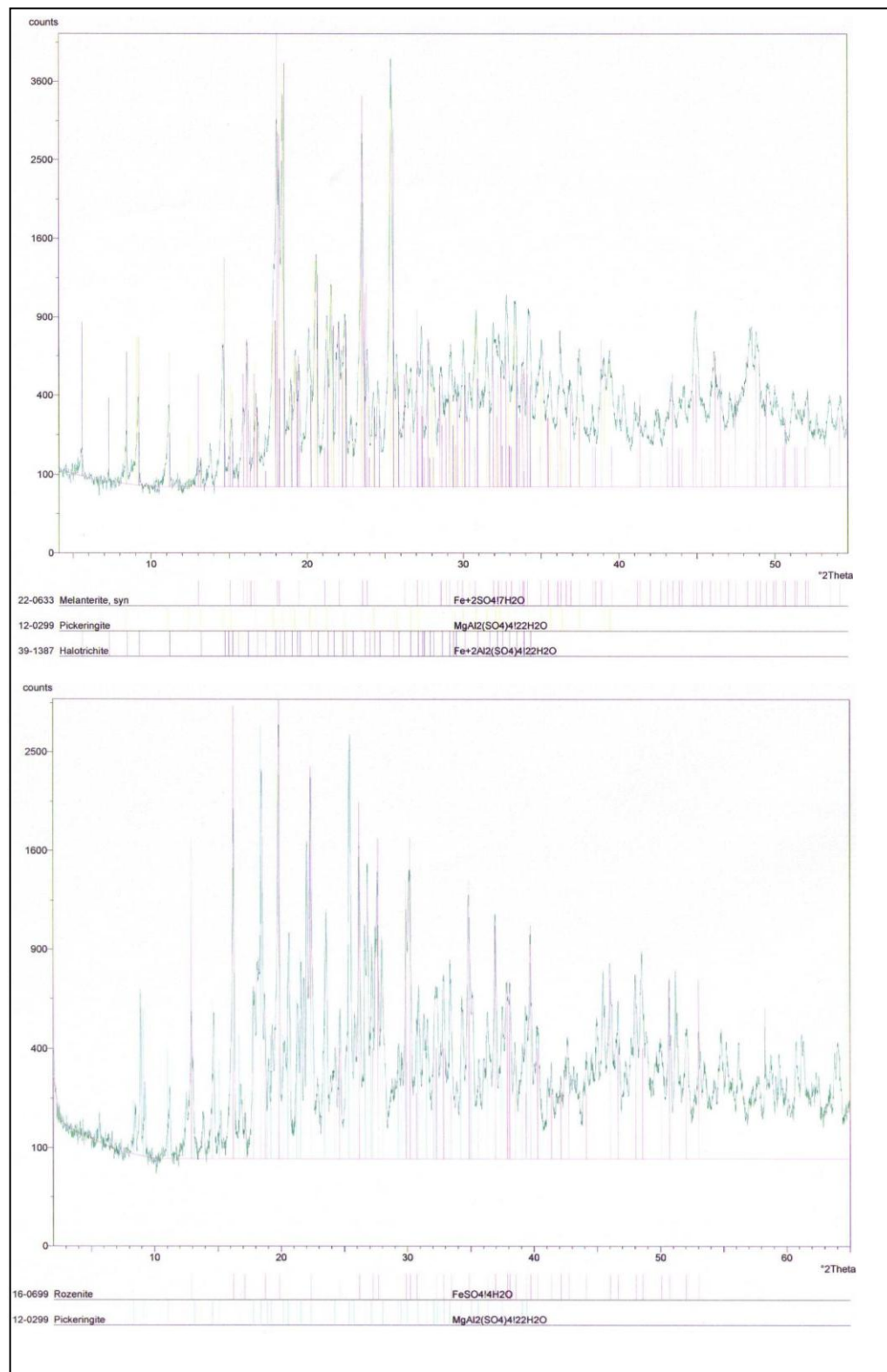


Figura 4.6 - Difractogramas representativos das amostras de efluentes salinas de sulfatos de ferro (rozenite, melanterite) e sulfatos da série halotrichite-pickeringite. Apresentam-se os picos padrão dos minerais identificados, extraídos do arquivo do ICDD.

Os sulfatos de ferro hidratado, rozenite e melanterite, são dos sais que mais se individualizam, mas ao mesmo tempo coexistem frequentemente com sulfatos de alumínio da série halotrichite-pickeringite e com a starkeyite.

A maior diversificação dos sais de ferro, deve-se ao facto da pirite e da pirrotite serem os sulfuretos que ocorrem em maior abundância.

De referir que os sais que estão representados na área em estudo apresentam diferentes graus de hidratação, que variam entre as quatro e as vinte e duas moléculas de água. Este carácter hidratado determina o equilíbrio de solubilidade e depende de pequenas variações nas condições locais de temperatura e humidade relativa (Valente, 2004).

A figura 4.7 documenta a morfologia (MEV-ES) e composição química (espectros DE) de uma associação salina típica da área em estudo, onde coexistem a rozenite e sulfatos de alumínio da série halotrichite-pickeringite.

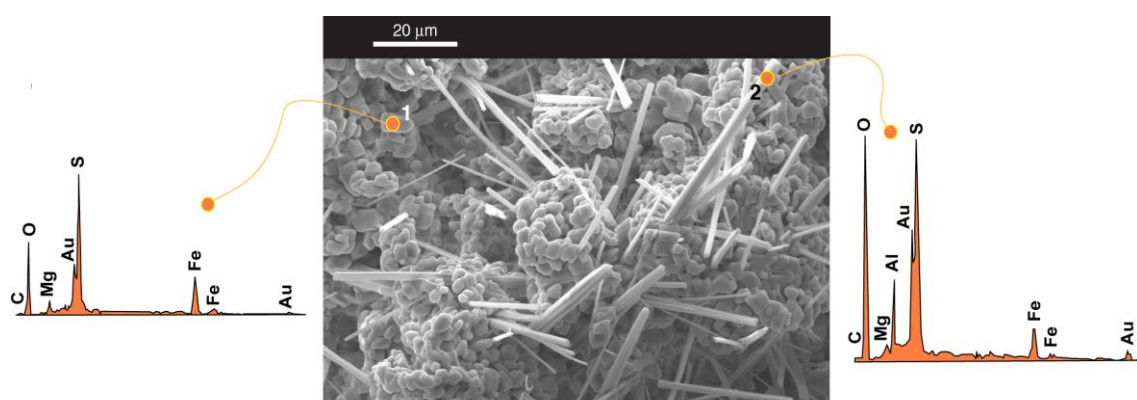


Figura 4.7 – Morfologia e composição química de uma associação salina típica do Serro.

Nesta figura verifica-se o hábito globular típico da rozenite, assim como o hábito acicular típico do sulfato de alumínio halotrichite.

#### **4.2.2. Caracterização dos produtos ocre**

Os precipitados de ferro com tonalidade ocre, da área do Serro, incluem alguns dos minerais de drenagem ácida mais conhecidos, os hidróxido-sulfatos e os óxido-hidróxidos de ferro, jarosite e goethite respectivamente.



Tal como as eflorescências salinas, também os produtos ocre ocorrem nas superfícies de escorrência e depositados sobre fragmentos de rocha (Figura 4.8).

Os precipitados ocre ocorrem individualmente, mas também formam misturas com composição e cristalinidade variadas que ocorrem geralmente crustificadas.



Figura 4.8 – Modos de ocorrência dos produtos ocre da área do Serro.

A figura 4.9 mostra os difractogramas da jarosite e goethite.

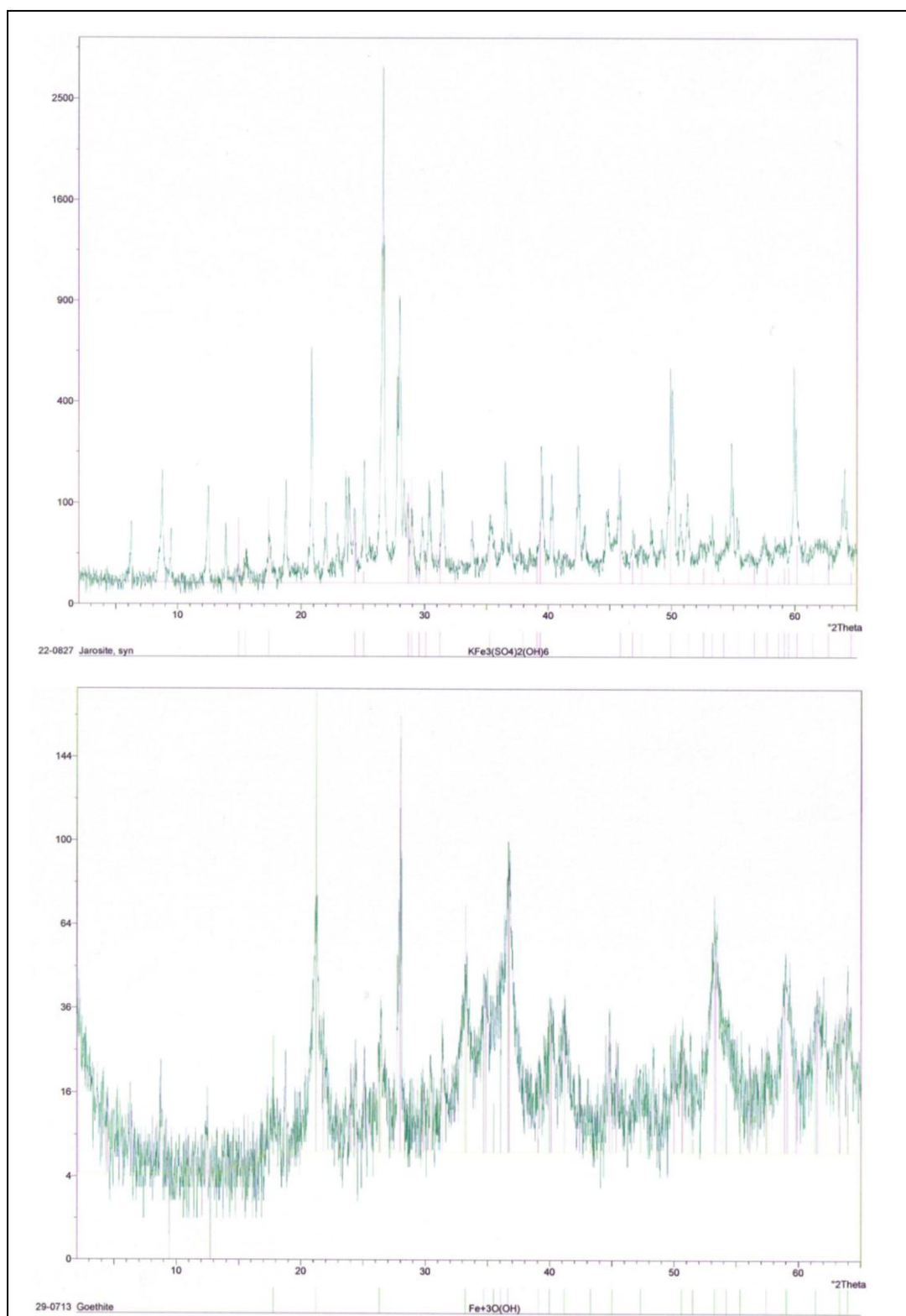


Figura 4.9 – Difractogramas representativos das amostras em que os produtos ocre presentes na área do Serro se individualizam. Apresentam-se os picos padrão dos minerais identificados, extraídos do arquivo do ICDD.



Na área do Serro, a jarosite ocorre frequentemente em mistura com o óxi-hidróxido de ferro, goethite, com o qual estabelece relações de equilíbrio.

Na figura 4.10 apresenta-se a morfologia (MEV-ES) e composição química (espectros DE) dos minerais que se individualizam nos produtos ocre.

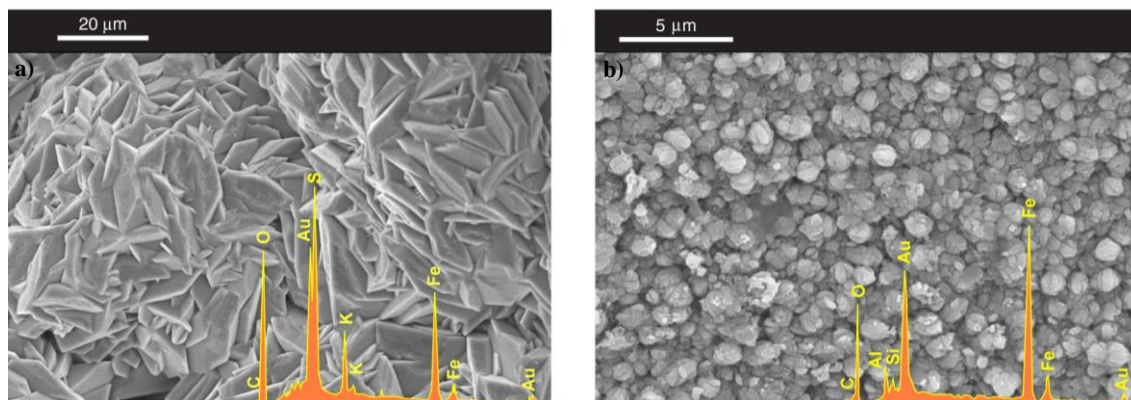


Figura 4.10 – Morfologia e composição química de produtos ocre típicos do Serro. a) jarosite; b) goethite.

A jarosite apresenta a morfologia tabular, revelando a composição elementar típica (Fe, S, O, K). A goethite apresenta hábito tipicamente globular, apresentando geralmente algum Si e Al na sua composição.

#### **4.2.3. Carácter poluente das neofomações mineralógicas**

O carácter poluente das neofomações relaciona-se directamente com a sua estabilidade. A alteração de minerais primários origina fases metaestáveis, cuja dissolução pode provocar a mobilização, para o meio aquático, dos poluentes retidos nas suas redes cristalinas ou adsorvidos na sua superfície (Valente, 2004).

Na figura 4.11 apresentam-se os resultados de ensaios laboratoriais de dissolução, efectuados com as neofomações distintas. Seleccionaram-se duas associações mineralógicas típicas, onde predominam os sulfatos de alumínio e de ferro.

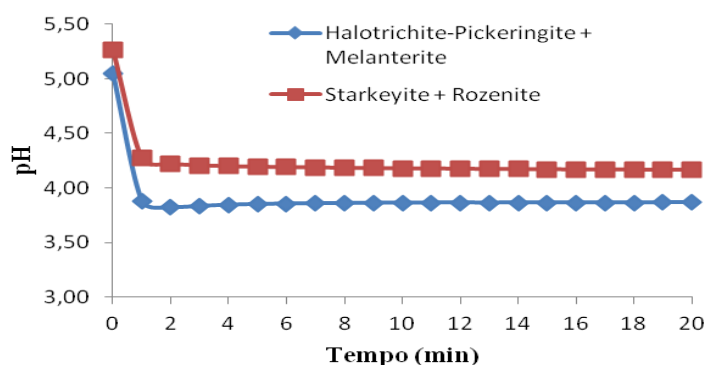


Figura 4.11 – Variação do pH ao longo do tempo de dissolução das amostras de Halotrichite- Pickeringite e Starkeyite+Rozenite em água ultra-pura (concentração de sal de 1g/L).

Em ambos os ensaios laboratoriais ocorre uma diminuição brusca do pH nos primeiros minutos, no entanto, esta variação é mais significativa para a associação halotrichite-pickeringite com melanterite, que possui o carácter mais ácido devido à sua composição química, já que possui o catião alumínio ( $Al^{3+}$ ).

Assim, dedicou-se maior atenção a esta amostra, analisando o seu potencial poluente com uma concentração de sal de 10 g/L (Figura4.12).

Tal como nos resultados dos ensaios de dissolução apresentados anteriormente, durante os primeiros minutos o pH diminui bruscamente (Figura 4.12a). Para além da acidez, o carácter poluente desta associação salina demonstra-se pela libertação do sulfato e dos metais retidos na rede cristalina ou adsorvidos na superfície dos sulfatos (Figura 4.12b).

De referir ainda, que a libertação de acidez e ferro promove a reactivação das reacções de oxidação dos sulfuretos.

Estas análises põem, desta forma, em evidência a influência das neofomações, especialmente das eflorescências salinas, na composição das águas de drenagem ácida.



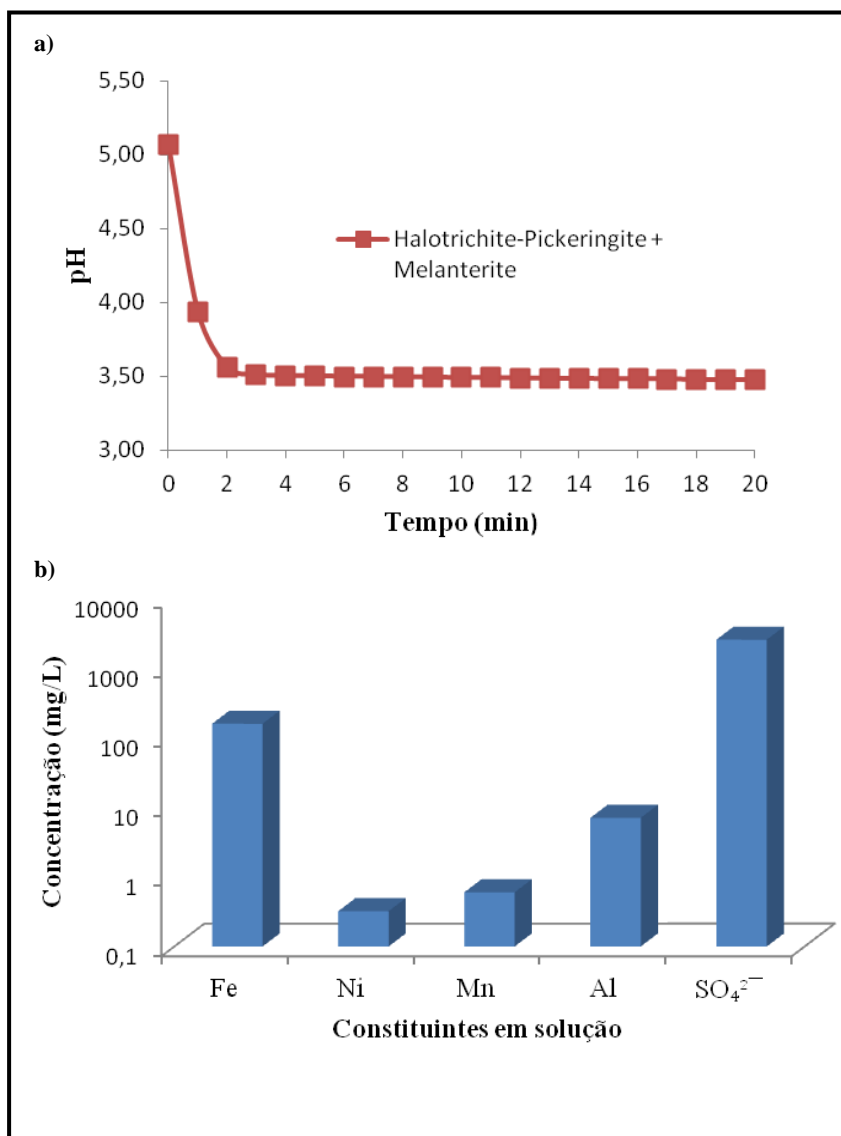


Figura 4.12 – Resultado do ensaio de dissolução da associação salina com maior carácter poluente (concentração 10 g/L). a) variação do pH durante a dissolução; b) composição química da solução resultante.



## 5. Conclusão

A evolução supergénica dos sulfuretos presentes em litologias do Silúrico promove manifestações de impacte ambiental na área do Serro, freguesia de Dém, Caminha. Estas configuram um fenómeno de drenagem ácida natural, a qual condiciona os usos da água, em especial inviabilizando uma captação para consumo humano.

A análise modal realizada às litologias predominantes da área em estudo, assim como os testes estáticos a que estas foram sujeitas, demonstram a influência da paragénese nas manifestações de drenagem ácida. Verificou-se que a amostra correspondente ao filito com sulfuretos, uma das mais abundantes na área, é a que possui maior capacidade de gerar acidez devido ao elevado conteúdo de sulfuretos que apresenta.

O estudo das propriedades da água mostrou que, o potencial geoquímico gerador de impacte ambiental associado à drenagem ácida é em grande parte causado pelo seu conteúdo em sulfato, acidez e metais.

A água de escorrência superficial, SR1, apresentou sempre características típicas de drenagem ácida, já que se situa junto ao local onde se procedeu à remobilização dos sulfuretos, ou seja, no foco de poluição. O mesmo não se passa com a água da captação. Na campanha realizada no mês de Setembro, todos os parâmetros indicaram a presença de contaminação ácida e metálica, enquanto na campanha realizada em Abril a indicação de contaminação é inferior ou mesmo ausente para alguns parâmetros.

A análise comparativa entre dois períodos correspondentes a condições meteorológicas distintas – Setembro de 2009 e Abril de 2010 – revelou a imposição de efeitos sazonais na composição das águas de drenagem e na qualidade da água da captação.

O estudo das paragénese primárias e secundárias mostrou que a evolução da drenagem ácida na área do Serro é marcada por diferentes tipos de neoformações mineralógicas supergénicas. Estas apresentaram-se com dois modos de ocorrência principais: eflorescências salinas e produtos de oxidação e neutralização.

As eflorescências são constituídas por associações complexas de sulfatos de ferro (rozenite e melanterite), alumínio e magnésio (starkeyte e minerais da série halotrichite-pickeringite).

Os precipitados de ferro (produtos ocre) incluem o hidróxido-sulfato, jarosite, e o óxido-hidróxido de ferro, goethite.

O carácter efémero dos minerais de neoformação é condicionado pelos ciclos climáticos sazonais. Isto mesmo foi demonstrado pelos ensaios laboratoriais realizados.

Estes evidenciaram o carácter/potencial poluente das eflorescências salinas, já que a sua dissolução implica a mobilização de poluentes (sulfato e metais) de onde podem, na sequência de episódios de pluviosidade, resultar picos de contaminação do meio hídrico.

Este estudo demonstra a necessidade de incluir planos de prevenção e de remediação dos efeitos da drenagem ácida no planeamento de obras e infra-estruturas de diversos tipos. Devido à ampla ocorrência e variabilidade de materiais ricos em sulfuretos e, considerando os efeitos prejudiciais que a sua mobilização implica, a possibilidade de ocorrer drenagem ácida deve ser prevista. Os estudos prévios, bem como os relatórios de avaliação de impacto ambiental (no caso de projectos sujeitos a procedimento de AIA), deverão incluir estudos geológicos que contemplem a previsão de geração de acidez na área sujeita a intervenção. Desta avaliação prévia poderão resultar propostas de alternativas de localização menos nefastas. No caso de tal não ser possível deverão equacionar-se e projectar-se medidas de remediação, a implementar assim que os sulfuretos sejam expostos aos agentes oxidantes.

## 6. Bibliografia

- Albright, R. (1987) – Prediction of acid drainage in Meguma slates. Proc. Acid Mine Drainage Workshop, Environment Canada, Transport Canada, pp. 146-62.
- Alonso, J.M. (2008) – As condições naturais e o território de Ponte de Lima. Município de Ponte de Lima, 328p.
- AWWA (1992) – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, Washington DC.
- Bigham, J.M.; Nordstrom, D.K. (2000) – Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry and environmental significance (Eds. C.N. Alpers, J.L. Jambor & D.K. Nordstrom), Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 351-403.
- Byerly, D.W. (1996) – Handling acid-producing material during construction. Environmental and Engineering Geosciences. II(1), pp. 49-57.
- Broughton, L.M.; Robertson, A.M. (1992) – Acid Rock Drainage From Mines – Where we are now. In: Proceedings of IMM Minerals, Metals and the Environment Conference. Manchester, U.K.
- Crompton, T.R. (2001) – Determination of metals and anions in soils, sediments and sludges. Spon Press, London.
- Crompton, T.R. (2002) – Determination of anions in natural and treated waters. Spon Press, London.
- Dias, P.; Leal Gomes, C. (2007) – Study of the volcano-sedimentary nature of the Serro formations – Silurian terranes of Serra de Arga – Minho (Northern Portugal). E-Terra, <http://e-terra.geopor.pt>, Volume 5 – n° 9.
- Evangelou, V.P.; Zhang, Y.L. (1995) – A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. Critical Review in Environmental Science & Technology, 25, pp. 141-199.
- Favas, P.; Conde, L.; Vilela, de Matos, A. (2001) – Contaminação produzida por actividades mineiras em sedimentos de linhas de água: o exemplo das minas de Vale das Gatas (Sabrosa – Vila Real – Norte de Portugal). Actas do VII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa/XII Semana de Geoquímica, Faro, pp. 554-558.

- Favas, P. (2008) – Biogeoquímica em áreas mineiras estano-volfrâmicas. Tese de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 805p.
- Fiúza, A.; (Coord.) (2008) – Relatório Final do Projecto nº POCI/ECM/60438/2004 – Libertação de Ácido e a Utilização de Coberturas Como Método de Prevenir Emissões a Partir de Armazenamento de Resíduos Minerais, Fundação para a Ciência e Tecnologia.
- Gray, N.F. (1996a) – Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and ground water. *Environmental Geology*, 27, pp. 358-361.
- Gray, N.F. (1996b) – A substrate classification index for the visual assessment of the impact of acid mine drainage in lotic systems. *Water Resources*, 30, pp. 1551-1554.
- Hammarstrom, J.M.; Brady, K.; Cravotta III, C.A.; (2005) – Acid Rock Drainage at Skytop, Centre County, Pennsylvania 2004. Open File Report 2005-1148.USGS.
- Instituto do Ambiente (2011) – Atlas do Ambiente digital. Disponível em: <http://siamb.apambiente.pt/webatlas/>
- Jambor, J.L.; Nordstrom, D.K.; Alpers, C.N. (2000) – Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In: *Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry and environmental significance* (Eds. C.N. Alpers, J.L. Jambor & D.K. Nordstrom), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 305-350.
- Jambor, J.L.; Dutrizac, J.E.; Raudsepp, M. (2007) – Measured and computed neutralization potentials from static tests of diverse rock types. *Springer, Environmental Geology*, 52, pp. 1019-1031.
- Kwong, Y.T.; Lawrence, J.R. (1994) – Mineralogical controls of sulfide oxidation. National Hydrology Research Institute, NHRI contribution nº94010, 87p.
- Lawrence, R.W.; Ritcey, G.M.; Poling, G.W.; Marchant, P.B (1987) – Strategies for the prediction of acid mine drainage. 13<sup>th</sup> Annual Mine Reclamation Meeting Vernon, British Columbia.
- Lawrence, R.W.; Jaffe, S.; Broughton, L.M. (1988) - In-house development of the Net Acid Production Test method. Coasech Research.
- Lima, A. S. (2001) – Hidrogeologia de terrenos graníticos (Minho-Portugal). Tese de doutoramento, Universidade do Minho, Braga, 451 p.
- Lottermoser, B. (2003) – Mine Wastes – characterization, treatment and environmental impacts. Springer, Berlin, 277p.

- Matias, M.J.; Neves, M.O.; Nobre, A.; Graça, R.C. (1997) – Avaliação da génese da drenagem ácida no caso da mina abandonada da Cunha Baixa. Actas do I Congresso Ibérico de Geoquímica, Soria, Espanha, pp. 408-415.
- MEND (2000) - The Mine Environmental Neutral Drainage (MEND) Manual, Report 5.4.2. [CD-ROM], Natural Resources Canada.
- Oliveira, J.; Valente, T.; Leal Gomes, C. (2010) – Geoquímica e mineralogia ambiental da drenagem ácida associada a litologias do Silúrico na área do Serro (Caminha, N Portugal). *E-Terra*, <http://e-terra.geopor.pt>, Volume 1, pp. II-5-6.
- Orndorff, Z.W. (2001) - Evaluation of Sulfidic Materials in Virginia Highway Corridors. PhD, State University of Virginia, 162p.
- Onac, B.P.; Veres, D.S.; Kearns, J.; Chirienco, M.; Minut, A.; Breban, R. (2003) – Secondary sulfates found in an old adit from Rosia Montana, Romania. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Geologia*, XLVIII, 1, pp. 29-44.
- Pereira, E.; (Coord.) (1992) – Carta Geológica de Portugal à escala 1/200000. Notícia Explicativa da Folha 1. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 83p.
- Prokopovich, N.P. (1987) – Engineering Impact of Oxidation of Pyrite. *Bulletin of the Association of Engineering Geologists* XXIV(1), pp. 140-144.
- Santos Oliveira, J.M.; Ávila, P.F. (1995) – Avaliação do impacto químico ambiental provocado por uma exploração mineira. Um caso de estudo na mina de Jales. *Estudos Notas e Trabalhos, IGM*, 37, pp. 25-50.
- Schaeffer, M.F.; Clawson, P.A. (1996) – Identification and treatment of potencial acid-producing rocks and water quality monitoring along a transmission line in the Blue Ridge Province, Southwestern North Carolina. *Environmental and Engineering Geosciences*, 2(1): 35-48.
- Silva, P. (2007) – Inventariação do património geológico do concelho de Vieira do Minho e sua utilização com fins didácticos. Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Braga, 190p.
- Skousen, J.; Rose, A.; Geidel, G.; Evans, R.; Hellier, W. (1998) – Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. Acid Drainage Technologies Initiative (ADTI). The National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, Morgantown, 123p.
- Sobek, A.A. (1978) – Field and laboratory methods applicable to overburdens and mine soils. ESEPA, Cincinnati: EPA 600/2-78-054.

- Teixeira, C.; Assunção, C.T. (1961) – Carta geológica de Portugal na escala 1/50000. Notícia Explicativa da folha 1-C Caminha. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 41p.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (1995) – Fixação de elementos por neofomações mineralógicas supergénicas na escombreira da mina de Valdarças. Vila Nova de Cerveira – N Portugal. Memórias, nº4, Actas do Congresso Nacional de Geologia, Universidade do Porto, Porto, pp.211-215.
- Valente, T. (1996) – Evolução geológica e geoquímica em sistemas actuais desequilibrados por intervenções extractivas – Exemplos do Minho. O couro mineiro de Valdarças. Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Braga, 202p.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (1997) – Caracterização mineralógica dos precipitados de drenagem ácida na escombreira da mina de Valdarças – Vila Nova de Cerveira – N Portugal. Actas X Semana de Geoquímica/ IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Braga, pp. 537-540.
- Valente, T.; Leal Gomes, C.; Trabulo, L.C. (1998). Ordenamento da actividade extractiva na área envolvente do depósito pegmatítico da Cabração (Ponte de Lima – N Portugal) – Ciclos de depreciação e revalorização de georecursos. Comunicações IGM, t. 84, Fasc. 2, pp. 70-73.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (1998) – Tipologia e evolução dos materiais de neofomação supergénica detectados na escombreira da Mina de Valdarças (Vila Nova de Cerveira – N Portugal) – Implicações ambientais. Cadernos Laboratorio Xeolóxico de Laxe, Coruña, 23, pp. 43-58.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (1999) – Discriminação paragenética das neofomações mineralógicas supergénicas da escombreira do Fulão- Cerquido (encosta oriental da Serra de Arga, Minho, Norte de Portugal). Actas do II Congresso Ibérico de Geoquímica/XI Semana de Geoquímica, Lisboa, pp. 91-94.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (2001a) – Tipologia de impacte ambiental associado à actividade extractiva no Minho – Gestão de resíduos e soluções de reabilitação. Geonovas, 15, pp. 87-97.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (2001b) – Reabilitação da qualidade ambiental em gestão de recursos minerais – A área chave da Cabração – Lourinhal (Ponte de Lima, N Portugal). Actas da VII Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Aveiro, pp. 339-345.
- Valente, T. (2004) – Modelos de caracterização de impacte ambiental para escombreiras reactivas – equilíbrio e evolução de resíduos de actividade extractiva. Tese apresentada à Universidade do Minho para obtenção do grau de Doutor em Ciências, Universidade do Minho, Braga, 202p.



- Valente, T.; Leal Gomes, C. (2005a) – Caracterização dos produtos ocre de drenagem na escombreira da mina de valdarcas – indicadores do estado e das condições de drenagem ácida. Actas da XIV de Geoquímica/VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (2005b) – Aplicação de lógica difusa na qualificação de impacte ambiental em escombreiras de minas abandonadas do NW de Portugal, Actas XIV Semana de Geoquímica/ VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Braga.
- Valente, T.; Dias, P.; Leal Gomes, C. (2007) – Informação sobre a qualidade da água com origem nas captações de Serro e Aldeia, Freguesia de Dém – Aviso de Contaminação Química Natural. Relatório Inédito elaborado para: Junta de Freguesia de Dém.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (2007) – The role of two acidophilic algae as ecological indicators of acid mine drainage sites. *Journal of Iberian Geology*, pp. 283-294.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (2009) – Occurrence, properties and pollution potencial of environmental minerals in acid mine drainage. *Science of the total environment*, 407, pp. 1135-1152.
- Valente, T. (2009) – Comunicação oral no âmbito da disciplina de Equilíbrio e Evolução de Resíduos do Mestrado em Ordenamento e Valorização de Recursos Geológicos, Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho.
- Valente, T.; Guise, L.M.; Leal Gomes, C. (2011) – Instability of AMD samples and evolution of ochre precipitates under laboratory conditions. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11, pp.71-77.
- Weber, P.A.; Stewart, W.A.; Skinner, W.M.; Weisener, C.G.; Thomas, J.E; Smart, R.St.C. – (2004) – Geochemical effects of oxidation products and framboial pyrite oxidation in acide mine drainage prediction techniques. *Science Direct, Aplied Geochemistry*, Volume 19, Issue 12, pp. 1953-1974.