



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Daniela Lobarinhas Carvalho

**Monitorização de áreas mineiras abandonadas:
Metodologias de amostragem e análise**

Tese de Mestrado
Mestrado em Ordenamento e Valorização de
Recursos Geológicos

Trabalho efectuado sob a orientação de:
Professora Doutora Teresa Maria Valente

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

Porque foram eles que orientaram e permitiram a concretização do presente trabalho de investigação, agradeço:

À minha orientadora, Professora Teresa Valente, sem a qual este trabalho não existia. Agradeço todo o apoio, incentivo, conselhos e disponibilidade demonstrada ao longo da realização deste trabalho.

Ao Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos (CIG-R), unidade de investigação em que esta tese se integra.

À Engenheira Maria Ascensão Trancoso, pela oportunidade de estágio no Laboratório de Análises Ambientais e de Controlo de Qualidade do LNEG, para análise de metais. Por toda a disponibilidade demonstrada ao longo do mesmo, o meu obrigado.

À doutora Lúcia Guise agradeço o todo o apoio na preparação das campanhas e apoio prestado durante as análises efectuadas no Laboratório de Águas da Universidade do Minho.

À Engenheira Filomena Mouro agradeço a ajuda na análise de metais e a paciência demonstrada perante todas as minhas dúvidas.

Aos meus pais e à Roberta, a quem dedico este trabalho, agradeço o esforço financeiro e pelo apoio incondicional que sempre me deram ao longo de todo este trabalho.

Agradeço à Joana Oliveira a amizade e a ajuda na fase de impressão desta tese.

Resumo

Monitorização de Áreas Mineiras Abandonadas: Metodologias de Amostragem e Análise

O presente estudo teve como objectivo a caracterização e monitorização ambiental de sistemas afectados pela actividade extractiva, em especial devido à presença de águas de drenagem ácida. Tomando como ponto de partida um conjunto de sítios mineiros abandonados, este trabalho pretende contribuir com a proposta de metodologias de abordagem adequadas à monitorização ambiental destes sistemas. Seleccionaram-se para este estudo os sítios mineiros de Valdarcas, Penedono e Jales, onde circulam efluentes com características distintas, mas que têm em comum o facto de derivarem da instabilização de uma paragénese rica em sulfuretos. Em Valdarcas e Penedono, a interacção da água com os estéreis mineiros gera os efluentes ácidos que emergem da base das escombrelas, contaminando o sistema fluvial receptor. O efluente das Minas de Jales representa uma situação diferente dos anteriores. Reflecte também a interacção água-rocha em ambiente sulfuretado, mas tem origem numa galeria e não na escombrela. Desde o ano de 2006, este efluente é conduzido para uma unidade de tratamento de tipo passivo, que promove a sua neutralização e lhe confere alcalinidade.

A caracterização efectuada revela a assinatura sulfatada de todos os efluentes, indicando a sua proveniência a partir da alteração dos sulfuretos. Evidencia também o efeito da paragénese dos jazigos nas propriedades dos efluentes. Disso é exemplo o caso de Valdarcas, em que apesar da elevada acidez e sulfato, se observam teores baixos de metais tóxicos. A abundância de sulfuretos de ferro, a estabilidade da arsenopirite e a ocorrência de fenómenos de atenuação natural contribuem para limitar os efeitos ambientais da drenagem mineira. Já em Jales, mesmo após tratamento, o efluente apresenta valores elevados de arsénio.

Sendo estes sistemas geralmente muito heterogéneos, o processo de obtenção de amostras representativas encontra-se dificultado, assim como os vários processos analíticos, especialmente na determinação de metais em solução.

Foram efectuados estudos com o efluente mais rico em ferro (Valdarcas), de modo a avaliar o efeito do tempo de preservação e das condições de filtração na concentração de constituintes dissolvidos. Este estudo sugere a utilidade da filtração em campo, comparativamente com o procedimento mais habitual em laboratório. A instabilidade destas amostras deveu-se sobretudo à presença de colóides, cuja evolução geoquímica e mineralógica pode afectar as características das amostras.

Abstract

Abandoned Mining Areas Monitoring: Sampling and Analysis Methodologies

This study main goal was the characterization and monitoring of systems affected by mining industry, due the presence of acid mine drainage. Taking as starting point a set of abandoned mining sites, this thesis intents to contribute with appropriate methodologies to the environmental monitoring of these systems. Valdarcas, Penedono and Jales mining sites were selected. At these sites circulate effluents with different characteristics, but that have in common to be originated from the instability of a sulphide-rich paragenesis. At Valdarcas and Penedono, the interaction between water and mining waste generates acid drainage that appears in the base of the waste-dumps. At Jales, the effluent originates from a gallery, and is driven to a passive treatment system that promotes its neutralization and gives it alkalinity.

The characterization performed in this work shows a sulfated signature to all the effluents, indicating their origin from the alteration of the sulphides present in the deposit paragenesis. Valdarcas effluent presents high acidity and sulfate values, but the amount of toxic metals is low. At Jales, even after treatment, the effluent indicates high values of arsenic.

These systems are highly heterogeneous and the processes of obtaining representative samples as well as the analysis of the elements in solution are very difficult.

The effects of preservation time and the filtration conditions in the dissolved elements concentration were studied at Valdarcas, which possesses the effluent with highest levels in iron.

The results suggest the utility of field filtration instead the usual procedure that is performed in the laboratory. Experimental results indicate that the instability of samples is due to the presence of colloids, which geochemical and mineralogical evolution can affect the sample characteristics.

Índice

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
ÍNDICE	vi
1. Introdução	1
1.1. Âmbito do estudo	1
1.2. Contexto territorial e geomineiro	6
1.3. Objectivos	7
1.4. Planificação da tese	8
2. Drenagem ácida e processos de oxidação de sulfuretos.....	11
2.1. Génese da drenagem ácida	11
2.2. Sulfuretos	13
2.2.1. Estabilidade das espécies de enxofre	13
2.2.2. Características principais dos sulfuretos	14
2.2.3. Mecanismos de oxidação	18
3. Enquadramento das áreas de estudo.....	23
3.1. Valdarcas	23
3.1.1. Contexto geológico-mineiro	24
3.1.2. Processamento do minério	27
3.1.3. Enquadramento climático	27
3.1.4. Descrição da área mineira – estado actual	28
3.1.4.1. Intervenções de reabilitação ambiental	29
3.2. Penedono	32
3.2.1. Contexto geológico-mineiro	32
3.2.2. Processamento do minério	35
3.2.3. Enquadramento climático	36
3.2.4. Descrição da área mineira – estado actual	36
3.2.4.1. Intervenções de reabilitação ambiental	37
3.3. Jales	38
3.3.1. Contexto geológico-mineiro	38
3.3.2. Processamento do minério	42
3.3.3. Enquadramento climático	43
3.3.4. Descrição da área mineira – estado actual	43
3.3.4.1. Intervenções de reabilitação ambiental	45
4. Instabilidade da drenagem ácida – condicionantes no processamento das amostras	47
4.1. Momento e condições de colheita	48
4.2. Filtração de amostras	49
4.3. Cromatografia iónica – algumas limitações	51
4.4. Limitações da medição <i>in situ</i> do potencial redox	52
4.5. Acidez	53
5. Metodologia	55
5.1. Trabalhos de campo: Planificação da amostragem	55
5.1.1. Localização das estações de amostragem	56
5.1.2. Colheita de amostras	58

5.1.2.1. Medição de parâmetros expeditos	59
5.2. Trabalhos de laboratório: preparação de amostras, técnicas de amostragem e análise	59
5.2.1. Pré-tratamento de amostras	60
5.2.1.1. Filtrações	60
5.2.2. Métodos analíticos	61
5.2.2.1. Ensaio de acidez e alcalinidade	61
5.2.2.2. Gravimetria	62
5.2.2.3. Cromatografia iónica	62
5.2.2.4. Turbidimetria	62
5.2.2.5. Microscópio Electrónico de Varrimento	63
5.2.2.6. Espectrometria de Absorção Atómica	63
1. Princípio do método	64
2. Equipamento	64
3. Calibração do equipamento	67
4. Programa de garantia de qualidade	67
6. Propriedades hidroquímicas dos efluentes	73
6.1. Efluente de Valdarcas	73
6.2. Efluente de Penedono	78
6.3. Efluente de Jales	81
6.4. Valdarcas, Penedono e Jales – aspectos comparativos	83
7. Estabilidade químico-mineralógica e efeitos de filtração	87
7.1. Evolução do pH ao longo do tempo	87
7.2. Efeitos da filtração nas amostras	89
7.2.1. Padrão de distribuição do ferro	89
7.3. Caracterização do material em suspensão	95
8. Considerações finais	101
BIBLIOGRAFIA	103

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Distribuição das minas abandonadas de acordo com o grau de perigosidade (adaptado de SANTOS OLIVEIRA <i>et al.</i> (2003). Localizam-se as três minas que foram objecto de estudo nesta tese	3
Figura 2.1 – Diagrama de estabilidade das espécies de enxofre estáveis a 25 °C e 1 atm. Concentração de espécies de enxofre dissolvido = 0,001M (extraído de KRAUSKOPF (1979))..	14
Figura 3.1 – Enquadramento da área de Valdarcas: o rectângulo azul refere-se aos domínios da Carta Geológica de Portugal, Folha 1-C (Caminha) à escala 1/50 000, representada também pelo domínio a vermelho com a identificação das respectivas cartas topográficas (escala 1/25 000) que correspondem à área em estudo. O distrito de Viana do Castelo encontra-se delimitado e a verde destaca-se o concelho de Vila Nova de Cerveira	24
Figura 3.2 – Mapa geológico da área envolvente da Mina de Valdarcas. Baseado na Carta Geológica de Portugal, Folha 1 (1/200 000). Projecção em sistema de coordenadas Hayford-Gauss, Datum Lisboa, Fuso 29N.....	25
Figura 3.3 – Principais paragénese primárias dos <i>skarns</i> de Covas (Coelho, 1990)	26
Figura 3.4 – Aspecto do efluente de Valdarcas (Ribeiro do Poço Negro) aquando da Campanha 2: as imagens a , b , c e e mostram o aspecto ao longo do efluente. A imagem d mostra a confluência do fluente com o Rio Coura	29
Figura 3.5 – Vista aérea da evolução da escombreira de Valdarcas: a imagem superior foi captada em 2003 e a imagem inferior em 2010 (extraído de GoogleEarth®).....	31
Figura 3.6 - Enquadramento da área de Penedono: o rectângulo azul refere-se aos domínios da Carta Geológica de Portugal, Folha 14-B (Moimenta da Beira) à escala 1/50 000, representada também pelo domínio a vermelho com a identificação das respectivas cartas topográficas (escala 1/25 000). O distrito de Viseu encontra-se delimitado e a verde destaca-se o concelho de Penedono.....	32
Figura 3.7 - Mapa geológico da área envolvente da Mina de Santo António de Penedono. Baseado na Carta Geológica de Portugal, Folha 14-B Moimenta da Beira (1/50 000). Projecção em sistema de coordenadas Hayford-Gauss, Datum Lisboa, Fuso 29N.....	33
Figura 3.8 – Quadro paragenético representativo da mineralização aurífera de Penedono (extraído de FERREIRA <i>et al.</i> , 2010)	34
Figura 3.9 – Vista aérea da área em estudo de Penedono. A e B representam as escombreiras, a linha a azul claro mostra o percurso do efluente e a linha a azul mais escuro representa a Ribeira da Granja (extraído de GoogleEarth®)	37
Figura 3.10 - Enquadramento da área de Jales: o rectângulo azul refere-se aos domínios da Carta Geológica de Portugal, Folha 6-D (Vila Pouca de Aguiar) e 10-B (sem levantamentos) à escala 1/50 000, representada também pelo domínio a vermelho com a identificação das respectivas cartas topográficas (escala 1/25 000). O distrito de Vila Real encontra-se delimitado e a verde destaca-se o concelho de Vila Pouca de Aguiar	38
Figura 3.11 - Mapa geológico da área envolvente da Mina de Santo António de Penedono. Baseado em OLIVEIRA e ÁVILA (1995). Projecção em sistema de coordenadas Hayford-Gauss, Datum Lisboa, Fuso 29..	40

Figura 3.12 – Quadro paragenético de Jales. Extraído e adaptado de ROSA E ROMBERGER (2003).....	41
Figura 3.13 – Vista aérea da evolução do processo de reabilitação da área mineira de Jales: a imagem superior foi captada em 2004 e a imagem inferior em 2010 (extraído de GoogleEarth®)	44
Figura 3.14 – Saída do efluente (a) e após intervenção (b), onde se destaca uma cascata de arejamento e o início do canal de neutralização. <i>Wetlands</i> , órgãos de tratamento biológico	45
Figura 4.1 – Comportamento da concentração de ferro ferroso num efluente ao longo de vários dias (extraído de MCKNIGHT <i>et al.</i> (2001))	49
Figura 4.2 – Diagrama de estabilidade das espécies de ferro em função do Eh e pH a 25°C e 1 atm (extraído de GARRELS <i>et al.</i> (1990))	53
Figura 5.1 – Esquematização dos locais de amostragem no efluente de Valdarcas.....	56
Figura 5.2 - Esquematização dos locais de amostragem no efluente de Penedono.....	57
Figura 5.3 - Esquematização dos locais de amostragem no efluente de Jales.....	58
Figura 5.4 – Esquema representativo da composição e funcionamento do equipamento de Espectrometria de Absorção Atómica.....	67
Figura 5.5 – Fluxograma do Programa de Controlo de Qualidade (extraído e adaptado de Rosa <i>et al.</i> , (2005) e Mouro (2008)).....	68
Figura 6.1 - Diagrama triangular das concentrações relativas dos aniões Cl^- , F^- e SO_4^{2-} nas diferentes estações do efluente de Valdarcas (Campanha 1 – Abril 2009)	75
Figura 6.2 – Concentração do ião sulfato nas diferentes estações do efluente de Valdarcas (Campanha 1 – Abril 2009).....	76
Figura 6.3 – Especiação redox do ferro e a variação da sua concentração ao longo do sistema (Campanha 1 – Abril 2009).....	77
Figura 6.4 – Diagrama triangular das concentrações relativas dos aniões Cl^- , F^- e SO_4^{2-} nas diferentes estações do efluente de Penedono	79
Figura 6.5 – Concentração do ião sulfato nas diferentes estações do efluente de Penedono	80
Figura 6.6 – Diagrama triangular das concentrações relativas dos aniões Cl^- , F^- e SO_4^{2-} nas diferentes estações do efluente de Jales	82
Figura 6.7 - Concentração do ião sulfato nas diferentes estações do efluente de Jales.....	83
Figura 6.8 – Gráfico comparativo dos valores de pH medidos em cada uma das estações dos efluentes estudados. Note que E1 representa a estação mais próxima da fonte de contaminação e E4 a estação mais afastada	84
Figura 7.1 - Evolução do valor de pH nas amostras de Valdarcas, medidas no laboratório ao longo do tempo.....	88
Figura 7.2 - Evolução do valor de pH nas amostras de Penedono, medidas no laboratório ao longo do tempo.....	89
Figura 7.3 - Concentração de ferro dissolvido em diferentes fracções filtradas (média de três réplicas por cada ensaio; a barra de erro apresenta $\pm 1DP$). Colheita efectuada em Abril de 2011	90

Figura 7.4 - Concentração de ferro dissolvido em filtrados no campo e no laboratório com filtro-seringa 0,45 μm (amostras sujeitas a digestão antes da análise). Colheita efectuada em Março 2011	91
Figura 7.5 - Concentração de ferro dissolvido em filtrados no campo (0,45 c) e no laboratório a (0,45L e 0,05L) para as estações CF, SM e WF	94
Figura 7.6 - Aspecto do efluente em cada um dos locais de recolha (V6, V4 e V7) - Valdearcas	96
Figura 7.7 – Imagem representativa do aspecto das membranas Millipore de 0,05 μm após filtração a pressão reduzida	96
Figura 7.8 – Imagens de MEV-ES e respectivo espectro EDS dos agregados esferoidais que constituem o material em suspensão	97
Figura 7.9 – Imagens de MEV-ES e respectivo espectro EDS do material retido em V4: a) Agregado de schwertmannite e filamento de alga e espectro da matriz; b) Pormenor do agregado de schwertmannite com morfologia em espículo espectro das esferas grandes; c) Agregado de schwertmannite e filamento de alga; d) Partícula de composição sulfatada de forma indefinida	98

Índice de Tabelas

Tabela I – Sulfuretos metálicos mais comuns nas paragêneses abordadas	15
Tabela II – Métodos e eléctrodos/sondas utilizadas na medição de parâmetros em campo	59
Tabela III – Características dos filtros utilizados	60
Tabela IV – Estudo físico-químico do efluente: Parâmetros analisados e respectivos métodos	61
Tabela V – Métodos para caracterização do material em suspensão resultante da filtração	61
Tabela VI – Resultados das leituras de campo de diferentes parâmetros do efluente de Valdarças: Campanha 1 – Abril 2009; Campanha 2 – Março 2011 e Campanha 3 – Abril 2011	74
Tabela VII – Valor de acidez determinado em cada uma das estações do efluente de Valdarças (Campanha 1 – Abril 2009)	75
Tabela VIII – Concentração de metais nas diferentes estações do efluente de Valdarças (Campanha 1 – Abril 2009)	77
Tabela IX – Resultados das leituras de campo de diferentes parâmetros do efluente de Penedono (Maio 2009)	78
Tabela X – Valor de acidez determinado em cada uma das estações do efluente de Penedono	79
Tabela XI - Concentração de metais nas diferentes estações do efluente de Penedono.....	80
Tabela XII - Resultados das leituras de campo de diferentes parâmetros do efluente de Jales (Julho 2009)	81
Tabela XIII - Valor de alcalinidade determinado em cada uma das estações do efluente de Jales	82
Tabela XIV - Concentração de metais nas diferentes estações do efluente de Jales	83
Tabela XV - Propriedades gerais da amostra e dos locais de amostragem em Valdarças. *V4 e V7: n=24, V6: n=16	90
Tabela XVI – Propriedades gerais da amostra e dos locais de amostragem em Jales.....	94

1. Introdução

Esta tese enquadra-se no tema da caracterização e monitorização ambiental de sistemas afectados pela actividade extractiva dirigida aos metais. Situa-se principalmente no domínio da geoquímica ambiental, na medida em que se foca nos factores que afectam as propriedades e a evolução geoquímica e mineralógica dos efluentes mineiros, bem como nos aspectos que condicionam a sua caracterização analítica.

1.1. Âmbito do estudo

A actividade extractiva de minérios metálicos no Norte de Portugal atingiu o seu auge entre as décadas de 30 e 50 do séc. XX, impulsionada pela necessidade de metais como o tungsténio e o estanho para o fabrico de armamento bélico que apoiaria a Segunda Guerra Mundial. O ciclo do estanho e do tungsténio promoveu a instalação de diversas minas no Norte de Portugal, como a região mineira de Covas, onde se situam as minas de Valdarcas, Fraga, Fervença e Cerdeirinha. Aqui, tal como em outras regiões mineiras, o tratamento de minérios era feito principalmente através de processos de trituração e separação hidrogravítica. A partir dos anos 60 a actividade extractiva destes metais sofreu um decréscimo, ditando o abandono de várias jazidas até à actualidade. O mesmo se passou relativamente à exploração de outros metais que fazem parte da tradição mineira portuguesa, como é o caso do ouro. Neste contexto, citam-se as minas

de Jales e Penedono, que constituindo sítios mineiros históricos, com tradição que remonta à Antiguidade, estão hoje abandonados.

O encerramento de uma exploração mineira implica frequentemente diversos riscos ambientais relacionados com a instabilidade e reactividade dos materiais mobilizados. Os principais problemas ambientais estão associados aos locais de deposição de resíduos – as escombreliras – podendo afectar diferentes tipos de meios receptores e, conseqüentemente, a generalidade do sistema natural envolvente.

À semelhança de outros países com tradição mineira, o passivo ambiental das áreas degradadas pela actividade extractiva é actualmente uma preocupação em Portugal. Os principais cenários de impacte ambiental estão associados à exploração de Sn, W e Au no Norte do país, à exploração de minérios radioactivos na zona Centro, e aos sulfuretos polimetálicos da faixa piritosa Ibérica.

Esta preocupação conduziu à necessidade de formular processos de monitorização e de hierarquização do impacte ambiental, visando a reabilitação dos locais mais problemáticos. VALENTE *et al.*, (2011c) apresentam um modelo para a qualificação do impacte ambiental, desenvolvido com base nas manifestações observadas em vários sítios mineiros no Norte de Portugal.

De âmbito mais geral, dedicado a todo o território nacional, refere-se o Projecto de *Avaliação de Riscos Ambientais para Reabilitação de Minas Abandonadas*, que foi estruturado pelo então Instituto Geológico e Mineiro (IGM) e apresentado em 1998. Trata-se de um projecto orientado para o levantamento do passivo mineiro nacional, caracterizando os principais sítios mineiros abandonados (e/ou inactivos), as respectivas áreas envolventes degradadas e a identificação e seriação dos casos investigados (SANTOS OLIVEIRA, *et al.*, 2002).

Os estudos efectuados no âmbito do referido projecto tiveram como finalidade definir o grau de perigosidade de cada local. Este processo de classificação utilizou vários critérios, tais como, a geologia, metalogénese dos jazigos minerais, processos de extracção e tratamento, características e estado actual das escombreliras, quimismo dos meios amostrais e afectação dos usos do solo e água nas zonas populacionais envolventes à área mineira. Foram também considerados aspectos de natureza visual, paisagística e patrimonial.

Na Figura 1.1 mostra-se a distribuição das minas abandonadas em Portugal, com o respectivo grau de perigosidade a ele associado, resultante deste projecto.

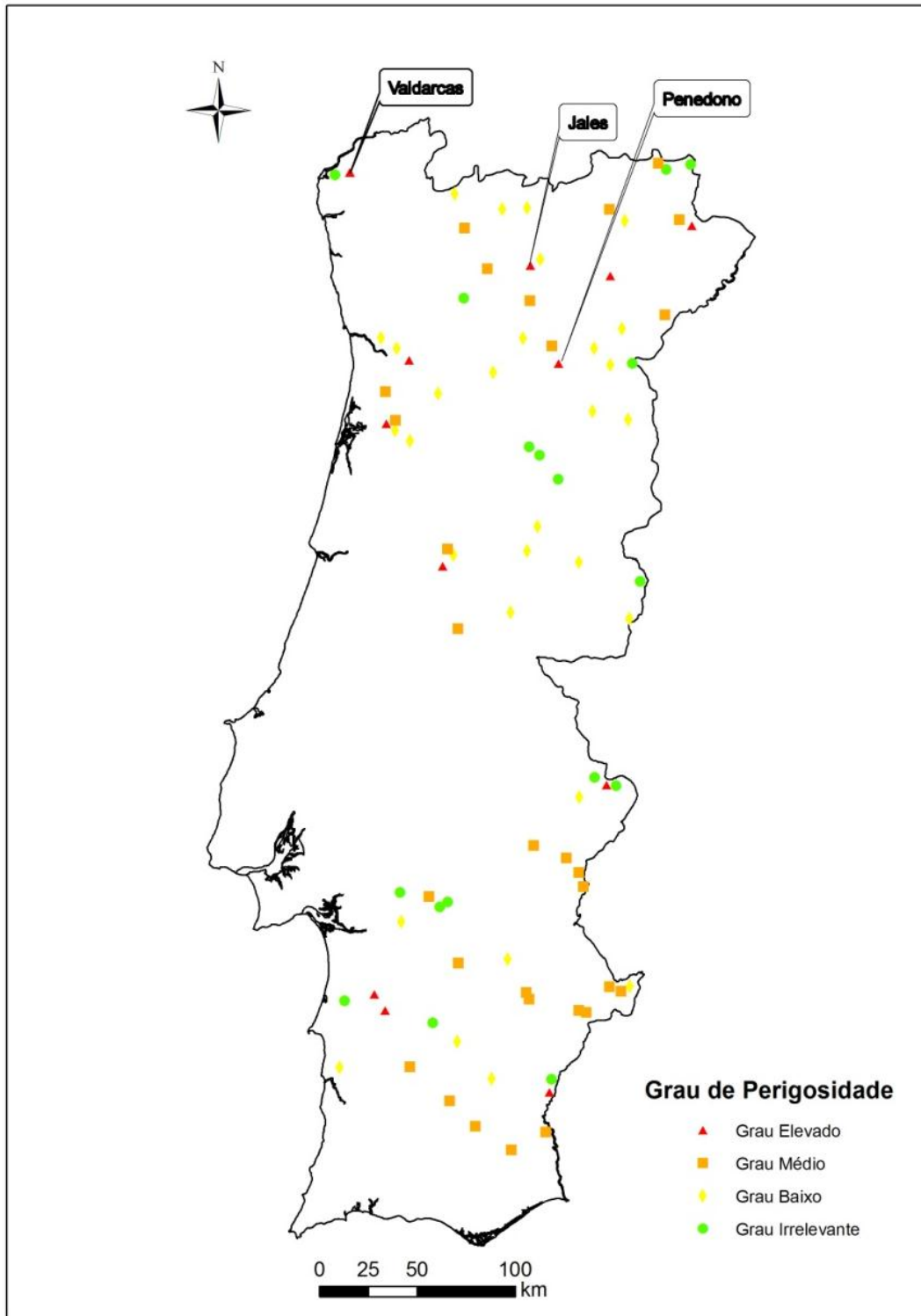


Figura 1.1 - Distribuição das minas abandonadas de acordo com o grau de perigosidade (adaptado de SANTOS OLIVEIRA *et al.* (2003). Localizam-se as três minas que foram objecto de estudo nesta tese.

Os fenómenos de geração e dispersão de efluentes mineiros são considerados dos problemas ambientais mais graves, sendo mais evidentes em zonas de minas abandonadas cuja actividade se centrou na exploração de paragénese sulfuretadas para

obtenção de elementos metálicos. A evolução supergénica resultante do contacto entre os sulfuretos e os agentes de oxidação (como o oxigénio e a água) pode ocorrer em diversos locais como nas frentes de desmonte, zonas de exploração a céu aberto, em galerias subterrâneas e escombrelras.

A meteorização química dos sulfuretos polimetálicos dá-se através de uma série de reacções químicas interligadas. É através destas reacções que os diferentes contaminantes vão sendo libertados, quer no interior da mina, quer nas escombrelras, para o meio hídrico, tornando-se móveis e conseqüentemente, disponíveis como potenciais solutos tóxicos (YOUNGER *et al.*, 2002).

Nestes casos, os efluentes mineiros podem apresentar características de drenagem ácida, sendo por vezes referidos ao longo desta dissertação pela sigla AMD, proveniente da terminologia anglo-saxónica *Acid Mine Dainage*.

Entre as várias formas de contaminação da água, uma das mais significativas é a contaminação pelos lixiviados das escombrelras. Tanto por interceptar a escorrência superficial como pela própria água da chuva que recolhem, as escombrelras podem gerar lixiviados contaminados por metais pesados e substâncias tóxicas que acompanham os estereis (PAGÉS VALCARLOS, 1993).

VALENTE (2004), refere que este fenómeno é potenciado, nas escombrelras, pelos seguintes factores:

- Condições de acumulação que favorecem o contacto do ar e da água com os resíduos, mercê da alta porosidade intrínseca das acumulações estereis;
- Condições climáticas que favorecem a cinética das reacções de dissolução química e biológica, tais como a disponibilidade da água e a alternância de ciclos de evaporação-humidificação;
- Condições hidrológicas que facilitam a percolação de água e a circulação de efluentes;
- Altos valores da superfície específica dos granulados e triturados devido à cominuição fina de minérios e *tout-venant*.

De acordo com PÁGES VALCARLOS (1993), os lixiviados resultantes dos processos de drenagem ácida, apesar de em certos casos poderem parecer águas limpas, produzem importantes alterações no meio aquático, nomeadamente:

- A acidificação das águas naturais afectando a sua capacidade de amortização para as pequenas oscilações de pH;
- Conferindo-lhes um carácter corrosivo e aumentando o seu potencial de dissolução e transporte de metais, o que as torna impróprias para muitos usos e danosas para os ecossistemas;
- A precipitação de hidróxidos de ferro, que conferem turvação e/ou coloração amarela/ocre às águas e formam crostas ao longo das superfícies de escorrência.

Estas propriedades, principalmente a acidificação, traduzem-se na diminuição da biodiversidade e, de um modo geral, no desequilíbrio ecológico dos rios e lagos afectados. Com efeito, o pH abaixo de 3,0, a persistência de metais em solução e em suspensão, bem como a sua acumulação nos sedimentos de fundo e nos organismos bentónicos, sustentam a inclusão e o tratamento do tema da drenagem ácida no âmbito dos ambientes extremos, no que respeita à sua caracterização ecológica (VALENTE E LEAL GOMES, 2007; SABATER *et al.*, 2003).

A literatura científica sobre drenagem ácida põe em evidência a complexidade da sua génese e propriedades, uma vez que estas são controladas por factores de natureza muito diversa, nomeadamente físico-química, mineralógica, climática, hidrológica e ecológica (VALENTE, 2004; VALENTE E LEAL GOMES, 2009; VALENTE *et al.* 2011e, 2011b). A existência de microambientes de reacção química, condicionados por exemplo pela agitação ou pela exposição à luz solar, determinam a heterogeneidade dos sistemas naturais afectados. Adicionalmente, pequenas variações ambientais, ainda que localizadas no espaço ou no tempo, podem gerar alterações significativas nas propriedades hidroquímicas de todo o sistema fluvial.

Consequentemente, torna-se difícil obter amostras representativas dos sistemas afectados. Para além disto, a variabilidade no tempo e no espaço pode comprometer a detecção de tendências claras de variação ou evolução, pelo que o pormenor das escalas de observação e da amostragem têm uma importância particular neste tipo de águas.

Um dos objectos de estudo no âmbito da drenagem ácida é o tipo de procedimentos adoptados para a preservação das amostras, principalmente se estas possuírem um elevado teor em matéria coloidal. VALENTE *et al.* (2011e) afirmam que em sistemas como os efluentes mineiros com grandes concentrações de ferro, as partículas coloidais podem passar pelas membranas geralmente usadas na filtração das

amostras (0,45 µm) e que este facto influencia os resultados analíticos posteriores, nomeadamente no que respeita a teores de metais e metalóides.

1.2. Contexto territorial e geomineiro

Os locais seleccionados para o presente estudo localizam-se na zona Norte/Centro de Portugal, envolvendo os distritos de Viana do Castelo, Vila Real e Viseu.

Seleccionaram-se três sítios mineiros abandonados onde emergem efluentes com características distintas devido às diferenças paragenéticas de cada jazigo – Valdarcas, Penedono e Jales.

Nas Minas de Valdarcas, a actividade mineira incidiu essencialmente na exploração de W em *skarns* com sulfuretos. Os materiais não aproveitados eram depositados em escombreira e deste acumulado resulta um efluente com características de drenagem ácida causadas pela evolução supergénica dos sulfuretos. É visível ao longo do efluente, que desagua no rio Coura, a precipitação de produtos de neoformação mineralógica supergénica, em particular misturas de produtos ocres, ricos em óxidos-hidróxidos de ferro e hidroxí-sulfatos de ferro.

Nas minas de Santo António, Penedono, cuja actividade mineira se concentrou em filões auríferos, também se observam efluentes ácidos que emergem das escombreiras. No entanto estes efluentes, também com características de drenagem ácida, distinguem-se do efluente de Valdarcas. Esta distinção pode ser notada através de indicadores mineralógicos, em especial pela abundância e tipologia das neoformações mineralógicas supergénicas. A salinização é intensa, mas parageneticamente distinta de Valdarcas, e, os produtos ocres são menos abundantes.

O efluente das Minas de Jales representa uma situação diferente dos anteriores. Reflecte também a interacção água-rocha em ambiente sulfuretado, mas tem origem numa galeria e não na escombreira. Desde o ano de 2006, este efluente é conduzido para uma unidade de tratamento de tipo passivo, construída pela EDM (Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SA) no âmbito do projecto de Recuperação Ambiental de Área Mineiras Degradadas.

1.3. Objectivos

A monitorização dos ambientes de drenagem ácida deve contemplar o uso de indicadores de diferentes tipos (VALENTE *et al.* 2011e). A integração de parâmetros físico-químicos, com parâmetros ecológicos (ex. tipo e abundância de algas acidófilas, macroinvertebrados) e com parâmetros mineralógicos (ex. mineralogia de produtos ocres) pode gerar informação mais completa e fiável acerca da qualidade ambiental da área mineira e sua envolvente.

É ao nível da obtenção das propriedades hidroquímicas que se colocam algumas das maiores dificuldades na monitorização deste tipo de efluentes. Tal como se referiu, estes sistemas apresentam-se geralmente muito heterogéneos, tornando complexo o processo de obtenção de amostras representativas do meio aquático e colocando dificuldades analíticas diversas, nomeadamente na determinação do teor de metais total e em solução. Assim, no sentido de adequar as metodologias de abordagem à monitorização ambiental de sistemas afectados por drenagem ácida, formalizaram-se os seguintes objectivos principais:

i. Caracterizar os meios receptores de drenagem

Este primeiro objectivo consiste em descrever as propriedades dos efluentes e dos sistemas receptores da drenagem, em cada um dos sítios mineiros em estudo. Para tal são obtidos e analisados dados físico-químicos e mineralógicos em diferentes tipos de amostras (efluentes, minerais de neoformação).

ii. Avaliar a estabilidade das amostras de drenagem ácida

Pretende-se conhecer o comportamento das amostras mais ricas em material coloidal, ao longo do tempo, no sentido de verificar a influência do tempo de armazenamento na qualidade dos resultados analíticos.

iii. Avaliar a influência das condições de preservação das amostras nos resultados analíticos

Em meios tão instáveis quanto os meios de drenagem ácida, as condições de amostragem, tratamento laboratorial e análise são fundamentais para a obtenção de resultados fiáveis. Os métodos de preservação de amostras, nomeadamente no que diz

respeito ao momento e ao tipo de porosidade dos sistemas de filtração, serão estudados neste trabalho a fim de se determinar qual o melhor método de amostragem para este tipo de meio. Por exemplo, pretende-se comparar os teores de metais obtidos com filtração no campo e no laboratório, bem como os obtidos com diferentes porosidades de filtração.

iv. Avaliar a contribuição da matéria coloidal no transporte de poluentes

Nas amostras mais ricas em ferro, a formação de óxidos-hidróxidos de dimensão coloidal, com elevada superfície específica, poderá contribuir para a mobilidade dos poluentes no sistema fluvial afectado. Para avaliar este efeito analisam-se os teores totais de ferro ao longo de um sistema fluvial, quer na amostra tal e qual, quer em filtrados obtidos com diferentes porosidades.

1.4. Planificação da tese

Esta dissertação compreende seis capítulos, cujo conteúdo se sumaria em seguida.

O presente capítulo fez uma introdução generalizada ao tema da tese, enquadrando-o no âmbito dos ambientes de drenagem ácida, e, apresentando brevemente os locais de estudo, bem como os objectivos do trabalho.

No Capítulo 2 são abordados temas como a formação e evolução das águas de drenagem ácida e as reacções de alteração dos sulfuretos, responsáveis por este processo.

O terceiro capítulo diz respeito ao enquadramento das áreas em estudo. Inicialmente é feito o seu enquadramento geográfico, geológico e climático. Aqui é também dado destaque à paragénese dos depósitos explorados, atendendo ao controle que este parâmetro exerce na diferenciação dos efluentes resultantes. Separadamente, os locais são descritos relativamente às características de localização dos diferentes elementos envolvidos nos processos em estudo, nomeadamente os efluentes, escombreliras e possíveis intervenções de reabilitação a que estes elementos foram sujeitos.

O quarto capítulo desta dissertação apresenta alguns condicionalismos metodológicos ao processamento deste tipo de amostras relacionados com a sua instabilidade químico-mineralógica.

Segue-se o quinto capítulo com a metodologia. Dedicase um ponto à planificação dos trabalhos de campo e ao programa de amostragem e um outro relativo aos trabalhos laboratoriais, abordando a preparação das amostras e as técnicas de análise utilizadas.

O sexto capítulo é relativo à apresentação e discussão dos resultados obtidos, analisando as características do efluente. Posteriormente, no Capítulo 7, é analisada a estabilidade químico-mineralógica, com base no estudo dos efeitos de filtração.

Finalmente, a última parte desta dissertação (Capítulo 8) refere as conclusões e considerações finais.

2. Drenagem ácida e processos de oxidação de sulfuretos

Ao longo dos últimos anos vários autores têm estudado a alteração de sulfuretos como um processo gerador de drenagem ácida (AMD), normalmente associado a explorações abandonadas de jazigos com paragénese sulfuretadas (ALPERS *et al.*, 1992; KIMBALL *et al.*, 1995; VALENTE, 1996; FAVAS, 1999; GOMES *et al.*, 2009; NORDSTROM E ALPERS, 1999; MATIAS *et al.*, 2003; VALENTE, 2004; AKCIL E KOLDAS, 2006; SILVA E FIGUEIREDO, 2010, entre muitos outros).

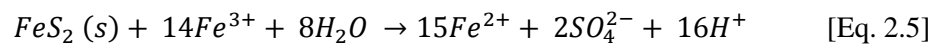
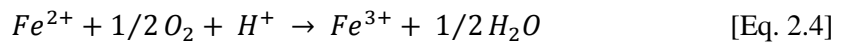
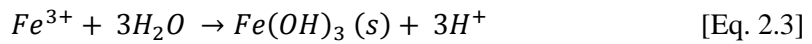
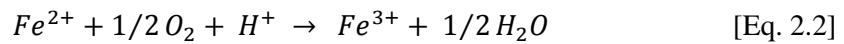
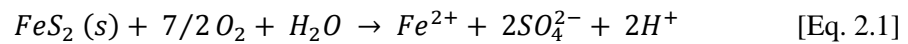
2.1. Génese da drenagem ácida

Os sulfuretos formam-se em ambientes redutores e a temperaturas mais elevadas do que a temperatura atmosférica. Desta forma, quando estes minerais se encontram expostos às condições superficiais, nomeadamente quando entram em contacto com o oxigénio, os minerais deixam de estar no seu estado de equilíbrio. Para readquirirem equilíbrio, agora no novo meio em que se encontram, estes minerais sofrem alterações químicas, formando novos compostos.

Em determinadas condições ambientais, as águas que circulam através de massas de sulfuretos sofrem um processo de acidificação, do qual resultam águas ácidas que podem alcançar valores de pH inferiores a 3 (ex. PAGÉS VALCARLOS, 1993).

A geração de águas ácidas a partir de rochas sulfuretadas engloba uma série de mecanismos complexos que em síntese resultam na oxidação dos sulfuretos, libertando ácido sulfúrico, hidróxido de ferro e os metais que fazem parte das estruturas desses minerais (KELLEY, 1988; PAGÉS VALCARLOS, 1993).

Geralmente, por se conhecer melhor o seu processo de alteração e por ser o sulfureto mais abundante, são utilizadas as reacções químicas de alteração da pirite para exemplificar a geração de AMD:



Durante a primeira e segunda etapas produz-se sulfato ferroso que, ao ser oxidado, se transforma em sulfato férrico. O sulfato férrico ao reagir com a água dá lugar ao ácido sulfúrico e ao hidróxido de ferro que, sendo insolúvel, precipita provocando a típica coloração alaranjada das margens e do fundo das linhas de água. Por fim, o ião férrico que se mantém em solução tem capacidade para oxidar mais pirite, contribuindo assim para aumentar a acidez da solução e assegurar o ciclo do processo (KELLY, 1991).

A magnitude do processo de AMD é determinada pelo potencial de geração de acidez das principais associações mineralógicas e pela acessibilidade aos agentes de oxidação: a água e o oxigénio.

Tal como indicam AKCIL E KOLDAS (2003), de entre os factores primários que determinam a taxa de geração de acidez contam-se o pH, a temperatura, o teor de oxigénio no estado gasoso, se a saturação for inferior a 100 %, concentração de oxigénio na água, o grau de saturação com água, a actividade química do Fe^{3+} , a área de superfície de sulfuretos expostos e actividade bacteriológica.

Genericamente a AMD apresenta como principais características baixo valor de pH (< 4), elevada acidez, elevada capacidade de dissolução, elevada solubilidade de

metais e geralmente contém colóides de ferro que provocam a turvação da água e precipitação de produtos ocreos (VALENTE *et al.*, 2011e).

Apesar da alteração de sulfuretos poder gerar drenagem ácida, na verdade cada depósito mineral é único no que respeita ao seu potencial de AMD (AKCIL E KOLDAS, 2006). Isto deve-se às características intrínsecas de cada paragénese (tanto nos depósitos como nos materiais depositados em escombreciras).

2.2. Sulfuretos

Os sulfuretos formam uma importante classe de minerais onde estão incluídos a maioria dos minérios. A fórmula geral para os sulfuretos é X_mZ_n , em que o X representa o elemento metálico e Z o elemento não-metálico (enxofre). Geralmente, verifica-se nos vários sulfuretos um decréscimo do rácio $X:Z$ (KLEIN E HURLBUT, 1985).

Os sulfuretos podem ser divididos em pequenos grupos de estrutura similar, embora seja difícil fazer uma ampla generalização sobre as suas estruturas.

2.2.1. Estabilidade das espécies de enxofre

A estabilidade das diversas espécies da classe dos sulfuretos metálicos é determinada em primeiro lugar, pelas suas condições de formação em ambiente redutor. Assim, as relações de estabilidade entre os sulfuretos são muitas vezes expressas em função de variáveis como a temperatura, a pressão e a actividade dos diferentes componentes do sistema, nomeadamente o enxofre, os metais e o oxigénio (VALENTE, 1996). Frequentemente são apresentados os diagramas de estabilidade das espécies em função do Eh (Potencial Redox) e do pH, o que permite uma abordagem mais simples e directa das espécies em função das características do meio onde se encontram.

O diagrama de estabilidade das espécies de enxofre (Figura 2.1) ajuda a entender as relações de estabilidade entre as espécies químicas e as condições de pH e Eh apresentadas.

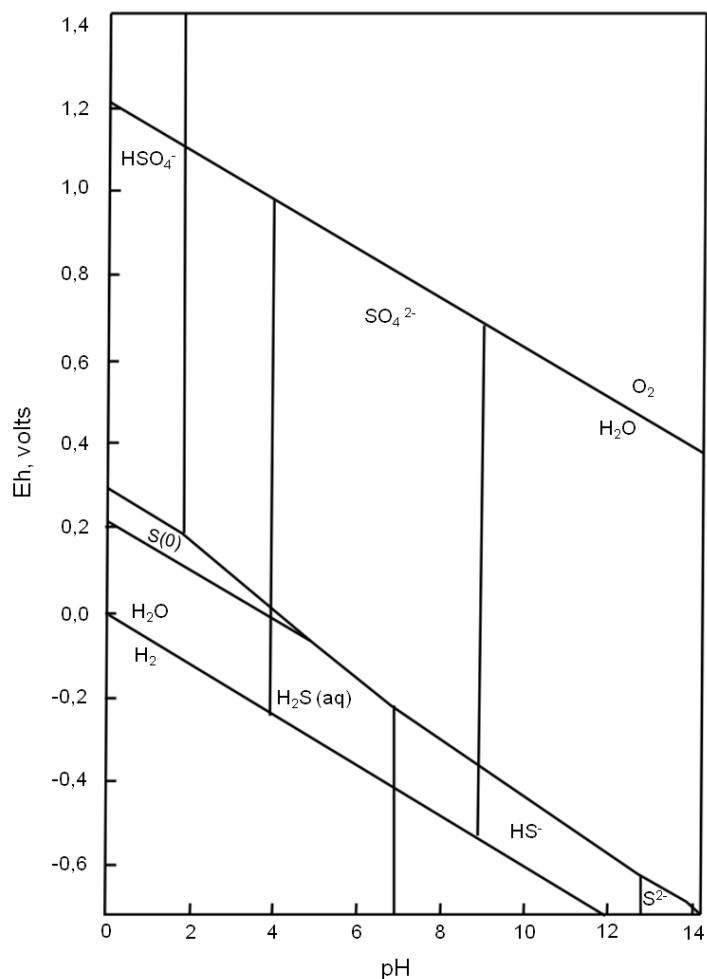


Figura 4.1 – Diagrama de estabilidade das espécies de enxofre estáveis a 25 °C e 1 atm. Concentração de espécies de enxofre dissolvido = 0,001M (extraído de KRAUSKOPF (1979))

As reacções que determinam a alteração dos sulfuretos reflectem-se no aumento do estado de oxidação do enxofre de -2 para +6.

Embora o enxofre na pirite, com fórmula ideal FeS_2 pareça uma excepção, com valência -1, não o é na realidade, uma vez que ocorre como “molécula” de S_2^{2-} , ligadas ao ferro divalente (GUILBERT E PARK, 1986; KRAUSKOPF, 1979).

2.2.2. Características dos principais Sulfuretos

Foram seleccionados seis sulfuretos (Tabela I), os mais abundantes e representativos nas paragénese dos depósitos em causa neste trabalho.

Tabela I – Sulfuretos metálicos mais comuns nas paragêneses abordadas

Sulfureto	Fórmula ideal
Pirite	FeS ₂
Pirrotite	Fe _{1-x} S ₂
Calcopirite	CuFeS ₂
Arsenopirite	FeAsS
Blenda	ZnS
Galena	PbS

Pirite

A pirite é o mineral mais abundante do grupo dos sulfuretos e a sua ocorrência é muito vasta (DEER *et al.*, 1992). Este sulfureto pode apresentar-se com diferentes características texturais, inclusivamente numa mesma paragénese, dependendo da origem, abundância de outros minerais e história pós-deposicional (CRAIG E VAUGHAN, 1991).

De estrutura cristalina cúbica, a fórmula química ideal deste sulfureto é FeS₂, em que os pares de átomos de S estão ligados por ligações covalentes formando grupos S₂. Os átomos de ferro estão nos vértices e nos centros das faces do cubo e os átomos de enxofre, dispostos em pares, estão centrados a meio das arestas e no centro do cubo. FeS₂ ocorre em dois polimorfos: pirite e marcassite (DEER *et al.*, 1992; FIGUEIREDO *et al.*, 1986; KLEIN E HURLBUT, 1985).

Além do ferro e do enxofre tem sido referida na pirite a presença de elementos menores, embora muitas vezes eles estejam presentes sob a forma de impurezas. São frequentes as pirites com substituições de pequenas quantidades de ferro por níquel e cobalto (DEER *et al.*, 1992; KLEIN E HURLBUT, 1985). A estrutura da pirite tem um arranjo denso, quando comparada com a de muitos outros sulfuretos, pelo que a substituição de ferro pelos elementos referidos aumenta a dimensão da malha unitária (DEER *et al.*, 1992).

A pirite forma-se a altas e baixas temperaturas, mas as grandes massas formam-se, provavelmente, a altas temperaturas. Ocorre em grandes massas ou filões de origem hidrotermal, tanto sob a forma de mineral primário como secundário, em rochas ígneas e sedimentares (principalmente argilosas e carbonosas) (DEER *et al.*, 1992; KLEIN E HURLBUT, 1985).

Pirrotite

A pirrotite é um sulfureto de ferro e pode apresentar dois tipos diferentes de estruturas: estrutura hexagonal com a fórmula química $Fe_{1-x}S$ (alta-temperatura) e monoclinica representada por Fe_7S_8 (baixa temperatura) (KLEIN E HURLBUT, 1985).

Este sulfureto apresenta uma deficiência em ferro em relação ao enxofre, indicado pela sua fórmula química: $Fe_{1-x}S$, com x podendo variar entre -0,125, de acordo com DEER *et al.*, (1992) ou entre 0-0,2 segundo KLEIN E HURLBUT, (1985).

Na pirrotite, o ferro pode ser substituído por pequenas quantidades de níquel, cobalto, manganésio e cobre (DEER *et al.*, 1992).

Este mineral encontra-se associado a rochas ígneas básicas, mas também a pegmatitos, jazigos metamórficos de contacto, filões hidrotermais de altas temperaturas e ambientes sedimentares estratificados. Ocorre em grãos disseminados ou em grandes massas associada a outros sulfuretos (pirite, marcassite, calcopirite, pentlandite e blenda) (DEER *et al.*, 1992; KLEIN E HURLBUT, 1985).

Calcopirite

A calcopirite é um dos sulfuretos mais abundantes na natureza. Este mineral de cobre é considerado o minério mais importante deste metal. A sua estrutura cristalina é tetraédrica (DEER *et al.*, 1992; KLEIN E HURLBUT, 1985).

A calcopirite desvia-se muito pouco da composição química ideal $CuFeS_2$. Tem sido referida na calcopirite a presença de quantidades menores e vestigiais de muitos elementos. O cobalto, níquel, manganésio, zinco, estanho, prata, ouro, platina, chumbo e alumínio substituem provavelmente o cobre ou o ferro, enquanto o arsénio ou o selénio substituem o enxofre (DEER *et al.*, 1992).

Os jazigos hidrotermais, onde se encontra a calcopirite, são os mais comuns e mais viáveis economicamente. No entanto, os depósitos de enriquecimento supergénico, resultantes da alteração de sulfuretos secundários de cobre, são também significativos (DEER *et al.*, 1992; KLEIN E HURLBUT, 1985). É frequente o intercrescimento deste mineral com a blenda, sendo este fenómeno conhecido como *chalcopyrite disease* (“doença da calcopirite”) (DEER *et al.*, 1992).

Arsenopirite

A arsenopirite tem como fórmula química ideal FeAsS e é o mineral de arsénio mais comum. Este mineral apresenta estrutura monoclínica, pseudo-ortorrômbica. A sua composição é fechada, embora possa haver alguma variação nos teores de As e S. O cobalto pode substituir parte do ferro, estendendo a série para $(\text{Fe,Co})\text{AsS}$. (KLEIN E HURLBUT, 1985).

Pode ocorrer com minérios de estanho e tungsténio em depósitos hidrotermais de alta-temperatura, associados a minérios de prata e cobre, galena, blenda, pirite e calcopirite. Encontra-se também frequentemente associada ao ouro (KLEIN E HURLBUT, 1985).

Blenda

A blenda, sulfureto de zinco, é o principal minério de zinco e é extremamente comum, apresentando uma estrutura cúbica (DEER *et al.*, 1992; KLEIN E HURLBUT, 1985).

Com fórmula química ideal ZnS (Zn: 67 % e S: 33 %) quando pura, o principal substituto do zinco na estrutura deste sulfureto é o ferro, cuja concentração depende da temperatura e química do ambiente de formação, mas que não deverá exceder os 26 % (DEER *et al.*, 1992; KLEIN E HURLBUT, 1985). Nas análises da blenda também são muitas vezes referidos o cobre, a prata e o estanho, mas alguns destes elementos podem estar presentes em pequenas inclusões de outros minerais. Encontram-se muitas vezes, por exemplo, bolhas de calcopirite no interior da blenda - *chalcopyrite disease* (“doença da calcopirite”).

Ocorre frequentemente associado à galena em muitos tipos de jazigos minerais, mas o mais comum é o de natureza hidrotermal. Pode também ser encontrada em veios, em rochas ígneas e em depósitos de metamorfismo de contacto (DEER *et al.*, 1992; KLEIN E HURLBUT, 1985).

Galena

A galena (PbS) é o principal minério de chumbo e encontra-se frequentemente associada à blenda, assim como a outros sulfuretos (pirite, marcassite e calcopirite).

Na galena (Pb: 86,6 %; S: 13,4 %) a substituição do chumbo por outros átomos não é muito extensa, podendo ocorrer pequenas quantidades de arsénio, bismuto, prata,

tálio, zinco, cádmio, ferro, manganésio e cobre. O selénio pode substituir o enxofre, permitindo uma série completa de PbS-PbSe (KLEIN E HURLBUT, 1985).

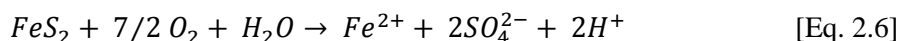
As ocorrências de sulfuretos de chumbo podem ter origem a temperaturas baixas, médias ou altas. A galena de alta temperatura encontra-se em filões, depósitos de substituição em pegmatitos, rochas calcossilicatadas e calcários (DEER *et al.*, 1992; KLEIN E HURLBUT, 1985). Pode também ser encontrada em depósitos de metamorfismo de contacto e disseminado em rochas sedimentares (KLEIN E HURLBUT, 1985).

2.2.3. Mecanismos de oxidação

Pirite

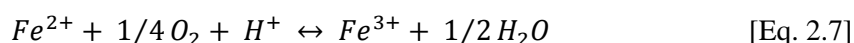
A oxidação da pirite pode ocorrer quando a superfície mineral é exposta a um oxidante e à água, em sistemas oxigenados ou anóxicos, dependendo do oxidante. O processo é complexo e pode envolver reacções químicas, biológicas e electroquímicas (BLOWES *et al.*, 2007).

A pirite pode sofrer oxidação directa através do contacto com o oxigénio, produzindo uma mole de Fe^{2+} , duas moles de SO_4^{2-} e duas moles de H^+ , por cada mole de pirite oxidada (AKCIL E KOLDAS, 2006; BLOWES *et al.*, 2007; LOTTERMOSER, 2010):



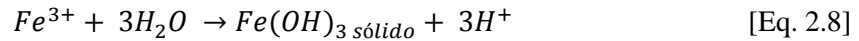
Os produtos da equação anterior representam um aumento no total de sólidos dissolvidos e da acidez da água e, a menos que seja neutralizada, induzem uma diminuição do pH. Se o ambiente em redor for suficientemente oxidante (depende da concentração de O_2 , pH e actividade bacteriológica), muito do ferro ferroso oxida para ferro férrico (AKCIL E KOLDAS, 2006).

O Fe^{2+} libertado pode se oxidado em Fe^{3+} , através da seguinte reacção (AKCIL E KOLDAS, 2006; BLOWES *et al.*, 2007):

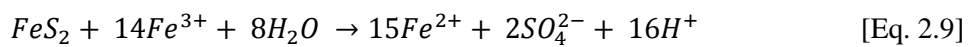


A reacção representada em [Eq. 2.7] depende da concentração de oxigénio, do pH e da actividade bacteriológica (AKCIL E KOLDAS, 2006).

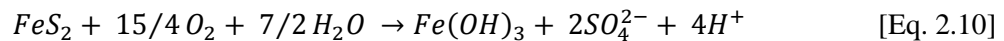
Para valores de pH entre 2,3 e 3,5, o ferro férrico precipita como $Fe(OH)_3$, de acordo com a equação (AKCIL E KOLDAS, 2006; BLOWES *et al.*, 2007):



O Fe^{3+} da equação [Eq. 2.7] que não precipitou através da reacção representada na equação [Eq. 2.8] pode ser usado para oxidar pirite adicional, de acordo com a equação [Eq. 2.9] (AKCIL E KOLDAS, 2006):

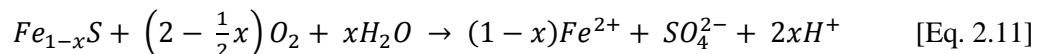


Baseado nestas reacções básicas simplificadas, a geração de acidez e a produção de ferro, que precipita eventualmente em $Fe(OH)_3$ podem ser representadas pela combinação das equações [Eq. 2.6] – [Eq. 2.8] (AKCIL E KOLDAS, 2006; BLOWES *et al.*, 2007):



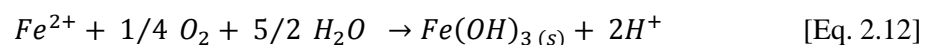
Pirrotite

O O_2 e Fe^{3+} dissolvidos são importantes oxidantes da pirrotite. Quando o oxigénio é o primeiro oxidante, as reacções globais podem ser escritas da seguinte forma (BLOWS *et al.*, 2007):



A produção de protões encontra-se relacionada com a estequiometria do mineral.

A libertação de protões pode resultar da oxidação do ferro dissolvido resultante da precipitação de hidróxido férrico:

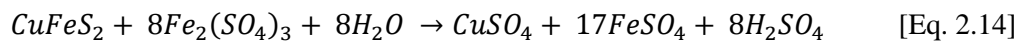
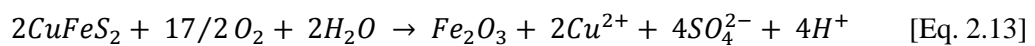


A taxa de oxidação da pirite e pirrotite a 25 °C e o padrão de oxigénio atmosférico indicam que a pirrotite pode reagir 20-100 vezes mais rápido do que a pirite. Durante a oxidação de uma partícula de pirrotite, o ferro difuso na superfície

exposta, criará uma zona interior enriquecida em enxofre que contém espécies dissulfídicas e polissulfídicas.

Calcopirite

As equações [Eq. 2.13] e [Eq. 2.14] mostram duas reacções que envolvem a calcopirite. Este sulfureto pode originar directamente óxido de ferro e uma solução ácida de sulfato cuproso, ou pode ser tomada em solução pelo sulfato férrico (GUILBERT E PARK, 1986).

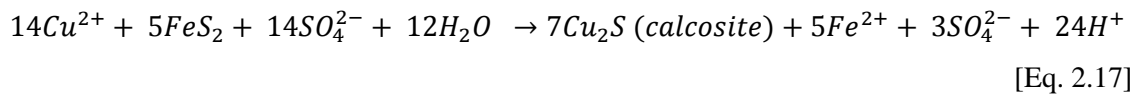
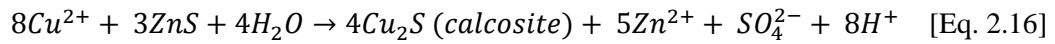
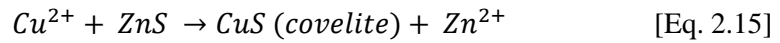


Uma vez que o ferro ocorre na calcopirite no estado férrico, a sua libertação e subsequente hidrólise para formação de hidróxido de ferro, constitui um importante mecanismo gerador de acidez, que por sua vez pode contribuir significativamente para a intensificação da alteração (VALENTE, 1996).

Teoricamente, quando a calcopirite oxida numa ganga inerte, dá-se a exportação em solução de todo o cobre e de dois terços do seu ferro, ficando o terço restante como limonite. Em contraste, quando uma mistura de calcopirite e pirite (1:1) oxidam juntas numa ganga inerte, dissolve e exporta todo o cobre e todo o ferro de ambos os minerais (BLANCHAD, 1976).

De todos os metais, o cobre é o que apresenta enriquecimento supergénico mais vulgarmente e mais conspícuo. Sulfuretos simples como a covelite (CuS) e especialmente a calcocite (Cu₂S) estão concentrados em camadas espessas e em lentículas próximas do topo dos depósitos de cobre, muitas das vezes tornando-se a parte mais rica do depósito. Os sulfuretos mais complexos, como a bornite (Cu₅FeS₄) e a calcopirite (CuFeS₄) são descritos em pequenas quantidades, mas a sua origem supergénica é menos claramente estabelecida. Pode descrever-se genericamente o processo de enriquecimento em cobre supergénico da seguinte forma: próximo da superfície, os minerais de cobre são oxidados, e muito do metal vai para solução, desde que os componentes possivelmente oxidados não sejam muito insolúveis enquanto as soluções são ligeiramente ácidas. O Cu²⁺ dissolvido, conduzido pela, entra em contacto

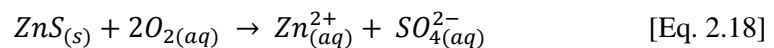
com os minerais sulfuretados primários abaixo da zona de oxidação. Como os sulfuretos de cobre são menos solúveis do que a maioria dos sulfuretos comuns, reacções como as seguintes são possíveis (KRAUSKOPF, 1979):



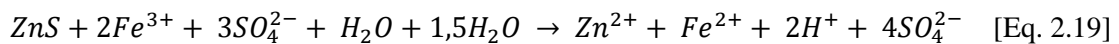
O ferro, o zinco e outros metais deslocados pelo cobre são transportados em solução, são talvez depositados mais tarde como limonite, smithsonite, se as soluções atingirem um ambiente oxidante e menos ácido. A deposição preferencial de covelite ou calcosite depende do Eh e do pH, de cada ponto em particular (KRAUSKOPF, 1979).

Blenda

A oxidação da blenda está dependente de vários factores como a concentração de oxidante (O_2 dissolvido ou Fe^{3+} em solução), temperatura e pH. A reacção geral para a oxidação da blenda pura é (BLOWES *et al.*, 2007):



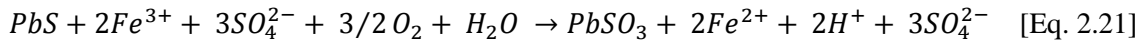
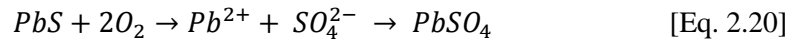
Tal como refere (GUILBERT E PARK, 1986), os sulfuretos de zinco são dissolvidos na presença de sulfato férrico, de acordo com a seguinte equação:



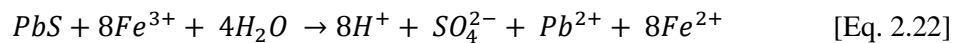
Os sulfatos de zinco são muito solúveis. Assim os teores de zinco, resultantes dos seus produtos de alteração, podem ser dispersos através do sistema de águas subterrâneas. No entanto, em zonas de clima árido ou semi-árido, o zinco pode ser retido na zona de oxidação como smithsonite (ZnCO_3), hidrozincite [$\text{Zn}_5\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$] e hemimorfite [$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (GUILBERT E PARK, 1986, KRAUSKOPF, 1979).

Galena

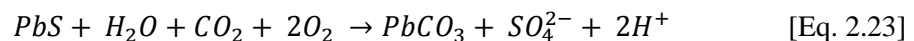
A galena pode oxidar directamente, formando anglesite [Eq. 2.20] ou dissolver-se pelo sulfato férrico, formando também anglesite [Eq. 2.21] (GUILBERT E PARK, 1986; KRAUSKOPF, 1979; BLOWS *et al.*, 2007):



A galena pode também ser oxidada pelo Fe^{3+} em condições ácidas (BLOWS *et al.*, 2007):



Na presença de carbonatos, a galena pode oxidar-se formando carbonato de chumbo (cerussite) (GUILBERT E PARK, 1986):



Arsenopirite

A arsenopirite resiste durante mais tempo aos agentes de oxidação do que a pirite, no entanto, uma vez iniciado o processo de oxidação, este decorre muito rapidamente, por acção catalítica (BLANCHARD, 1976).

A oxidação da arsenopirite liberta enxofre e arsénio. Quando em contacto com o ar, o mineral reage rapidamente e a oxidação do arsénio para As^{3+} é mais rápida do que a oxidação do ferro na mesma superfície. Apenas uma pequena concentração de enxofre é oxidada. Em condições ácidas, o mineral forma superfícies ricas em enxofre (BUCKLEY E WALKER, 1988).

Normalmente, quando acumulado em escombreira, o arsénio é retido sob a forma de scorodite ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$). Após a oxidação da arsenopirite, os arsenatos de ferro e cobre resultantes tendem a ser estáveis, não se verificando uma lixiviação significativa do arsénio (BLANCHARD, 1976).

3. Enquadramento das áreas de estudo

O presente trabalho desenvolve-se a partir de três sítios mineiros onde foram mobilizados materiais portadores de sulfuretos – Valdarças, Penedono e Jales. Em todos os casos, os fenómenos de interacção água-rocha geraram efluentes com características de drenagem ácida, ainda que distintas consoante a paragénese do respectivo jazigo. São actualmente sítios mineiros abandonados, integrando-se no passivo ambiental associado à exploração de metais no séc. XX. Valdarças e Jales foram já submetidos a projectos de reabilitação ambiental, que em Jales contemplou também uma intervenção dirigida ao tratamento do efluente mineiro (www.edm.pt). Penedono foi alvo de estudos de caracterização ambiental (MATIAS *et al.*, 2003; ABREU *et al.*, 2007; VALENTE *et al.*, 2011d).

Este capítulo pretende enquadrar as áreas mineiras em estudo, caracterizando-as sob diversas perspectivas, incluindo aspectos geográficos, geomineiros e climáticos.

3.1. Valdarças

A Mina de Valdarças localiza-se no Distrito de Viana do Castelo, Concelho de Vila Nova de Cerveira, a cerca de 2 km para SSW da freguesia de Covas (Figura 3.1). Insere-se nos domínios da Carta Geológica de Portugal, Folha 1 à escala 1/200 000 e na Folha 1-C (Caminha) à escala 1/50 000. As cartas topográficas nº14 e nº15 cobrem toda a área em estudo.

3.1.1. Contexto geológico-mineiro

Na Região Mineira de Covas, onde se insere a Mina de Valdarcas, explorou-se tungsténio em skarns. De acordo com CONDE *et al.* (1971), a exploração regular deste jazigo iniciou-se em 1954, tendo sido precedida de um período de explorações regulares durante a 2ª Guerra Mundial. A actividade mineira cessou por volta de 1984, deixando ao abandono todas as infraestruturas existentes.

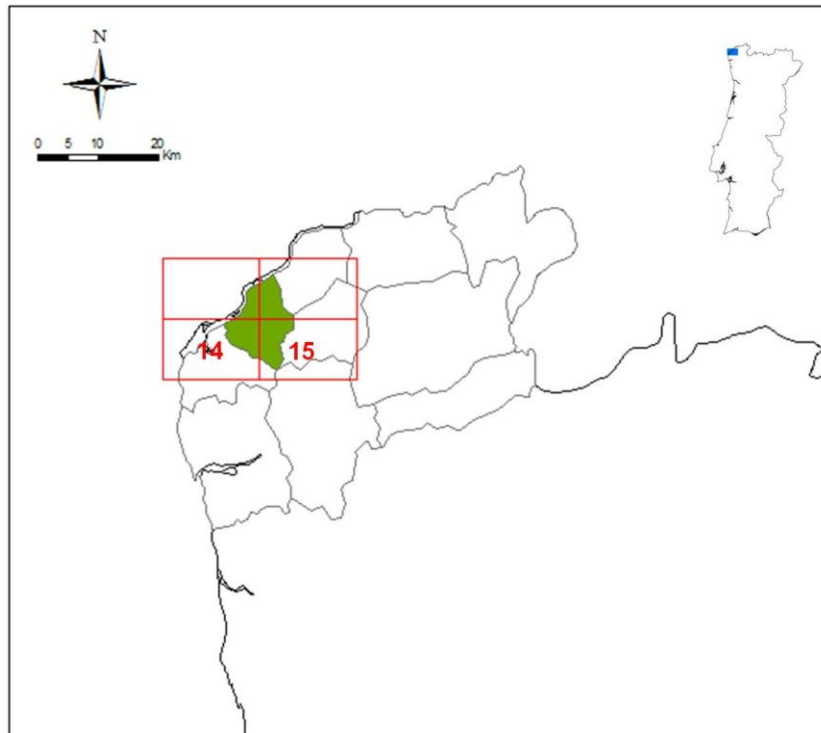


Figura 3.1 – Enquadramento da área de Valdarcas: o rectângulo azul refere-se aos domínios da Carta Geológica de Portugal, Folha 1-C (Caminha) à escala 1/50 000, representada também pelo domínio a vermelho com a identificação das respectivas cartas topográficas (escala 1/25 000) que correspondem à área em estudo. O distrito de Viana do Castelo encontra-se delimitado a verde destaca-se o concelho de Vila Nova de Cerveira

Toda a Região Mineira de Covas insere-se numa grande estrutura conhecida como “Domo de Covas”. Tal como refere COELHO (1990), o “Domo de Covas” constitui uma estrutura em antifoma, cuja parte central foi já erodida, e a sua expressão cartográfica desenha grosseiramente uma coroa circular na qual se distribuem as explorações de *skarn*.

Geologicamente, na zona da Mina de Valdarcas, afloram formações xistosas e quartzíticas metamorfizadas, dispostas em antifoma, atravessadas por intrusões graníticas hercínicas (Granito da Serra de Arga e Granito de Covas).

De acordo com CONDE *et al.* (1971), a série metassedimentar é constituída, da mais antiga para a mais recente, por Xistos Inferiores - micaxistos psamíticos e pelíticos – de idade Pré-Câmbrica Superior ou Câmbrica(?); um nível de quartzitos ordovícicos seguidos de *skarn* da mesma idade.

As intrusões graníticas referidas são do tipo circunscrito. O Granito da Serra de Arga é alcalino, de duas micas e de grão grosseiro; o Granito de Covas é também alcalino e de duas micas, mas de grão médio, passando a calco-alcalina na zona ocidental do afloramento.

A Figura 3.2 mostra o mapa geológico da região envolvente à mina de Valdarcas.

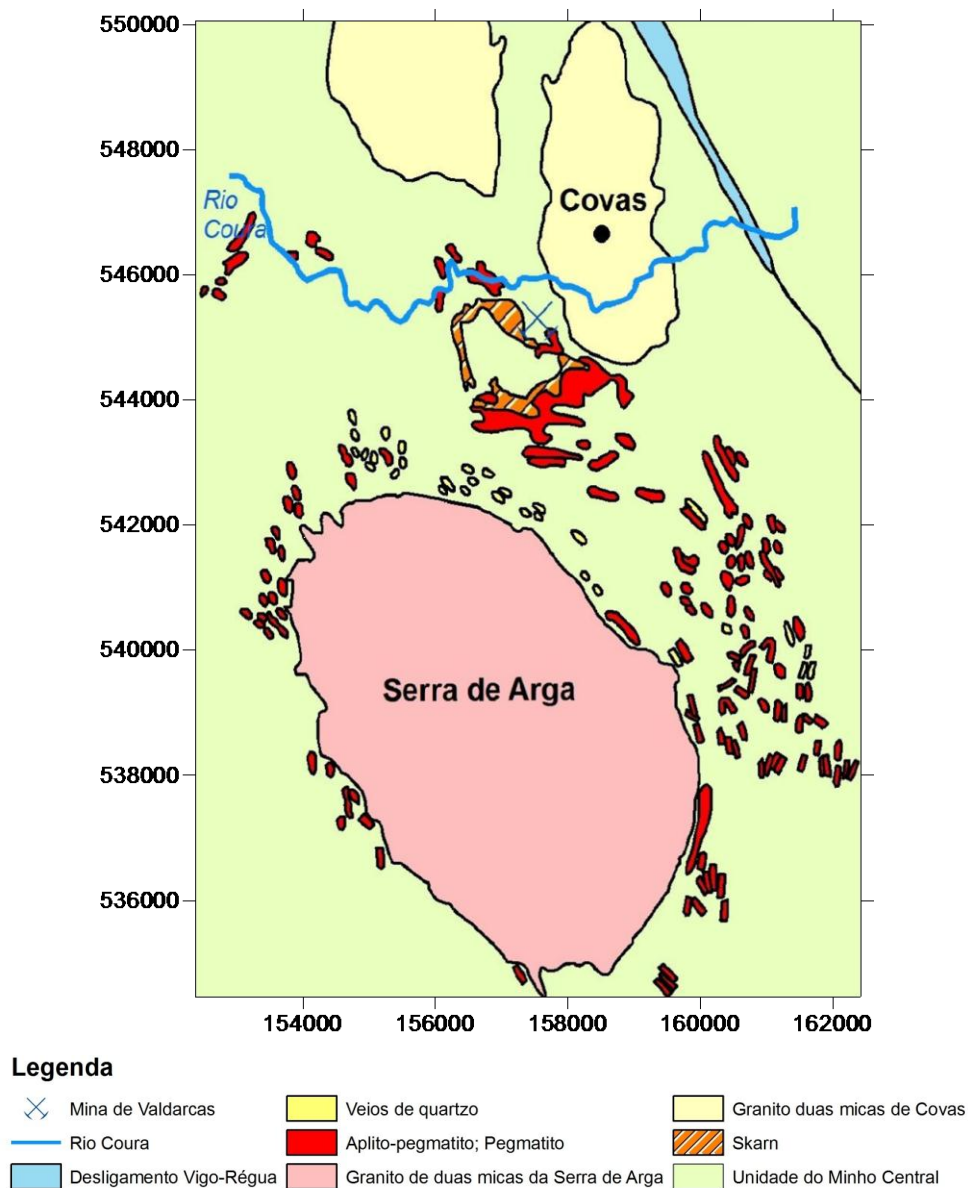


Figura 3.2 – Mapa geológico da área envolvente da Mina de Valdarcas. Baseado na Carta Geológica de Portugal, Folha 1 (1/200 000). Projecção em sistema de coordenadas Hayford-Gauss, Datum Lisboa, Fuso 29N

A paragénese do jazigo é forçosamente complexa pois à constituição normal do *skarn* sobrepõe-se a paragénese própria da mineralização (CONDE *et al.*, 1971).

A mineralização scheelítico-volframítica, que se encontra intimamente subordinada ao *skarn*, não apresenta uma constituição homogénea. A par da zona em que predominam os minerais silicatados cálcicos, típicos de *skarn*, juntamente com a apatite e albite, encontram-se outras particularmente ricas de sulfuretos entre os quais a pirrotite ocupa lugar primacial.

Ao processo de mineralização, propriamente dito, atribuiu-se a formação de albite, apatite, quartzo, pirrotite, arsenopirite e pirite, além de scheelite, ferberite, em pseudomorfose daquela e volframite (CONDE *et al.*, 1971).

Na figura seguinte, COELHO (1990) resume sucintamente as paragéneses identificativas de cada estágio de metassomatose sobre a série metassedimentar carbonatada, dos quais resultaram paragéneses de alta temperatura.

Estádios	Paragéneses	← Sentido de circulação de fluidos	Tempo ↓
Ia	Mármore → Mármore + Clinopiroxena (Cpx1)	→ Granada (Gr1) + Cpx1	Tempo ↓
Ib	Gr1+Cpx1 → Idocrase (Ido1)		
II	Mármore → Volastonite (Wo) + Clinopiroxena (Cpx2)		
III	Wo + Cpx1 ou Ido1	→ Idocrase (Ido2) [exoskarn]	
	Quartzo + Feldspato alcalino	→ Plagioclase [endoskarn]	
IVa	Ido2 ou Gr1 + Cpx1	→ Plagioclase + Clinopiroxena (Cpx3) → Plagioclase + Biotite	
IVb	Plagioclase	→ Apatite [frequente]	
	ou Idocrase	→ Apatite [raro]	
Va	Idocrase ou Mármore	→ Granada (Gr2)	
Vb	Volastonite	→ Fluorite + calcite + quartzo	
	Plagioclase	→ Fluorite + scheelite 1 Escapolite [localizada]	
	Sulfuretos		

Figura 5.3 – Principais paragéneses primárias dos *skarns* de Covas (extraído de Coelho, 1990)

3.1.2. Processamento do minério

LIMA (1996) explica o processo de concentração do minério, através da observação das ruínas da lavaria de Valdearcas: o material proveniente da extracção, que circulava em vagonetes, era lançado em reservatórios com a configuração afunilada e triturado em fases de fragmentação sucessiva até fragmentação muito apurada, dado que a disseminação da volframite nas massas de sulfuretos se encontra muito fina. Chegado às mesas de separação, em número de doze, o material finamente triturado era separado graviticamente em três fracções diferentes, dependendo do teor em sulfuretos. O material concentrado era comercializado, enquanto os minerais sem aproveitamento (estéril) eram acumulados em escombreira.

Deste processo resultaram as escombreiras, construídas em patamares. Ocupam uma área de 2.6 ha, aos quais corresponde um volume de resíduos de cerca de 31 0000m³ (VALENTE, 2004).

3.1.3. Enquadramento Climático

A região de Valdearcas está inserida na zona do Alto Minho onde se verificam os maiores valores de precipitação registados em Portugal Continental, superiores a 2800 mm a⁻¹.

As temperaturas médias anuais não são muito elevadas, normalmente entre 12,5 °C e 15 °C, apresentando estações pouco rigorosas.

A humidade relativa é também a maior registada em Portugal Continental, rondando os 80 % ao longo do litoral oeste, com máximos superiores a 85 % na região entre Caminha e Monção.

A evapotranspiração atinge valores entre os 700 e 800 mm e é condicionada por factores como a temperatura, a insolação e a humidade.

É nas terras do Alto Minho que se verificam os menores valores da insolação, na ordem de 1800 horas de sol descoberto acima do horizonte. Estes valores são consequência da altitude e da maior frequência de nebulosidade.

As características litológicas da região associadas a uma morfologia montanhosa e à elevada pluviosidade verificada atribuem para a presença de inúmeras nascentes de carácter permanentes. Apesar disso, a produtividade aquífera, tal como na generalidade da região norte do país, não ultrapassa o valor de 50 m³/km²/dia.

Resumindo, e utilizando a classificação referida no Atlas do Ambiente para cada parâmetro apresentado, a região do Alto Minho onde se insere a Mina de Valdarcas, é caracterizada climatologicamente por ser excessivamente chuvosa ($P \geq 2000 \text{ mm a}^{-1}$), húmida (75 % a 90 %) e de clima temperado ($10 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Este enquadramento teve como base a informação disponível no Atlas do Ambiente Digital do Instituto do Ambiente.

3.1.4. Descrição da área mineira – estado actual

A área correspondente à localização da escombreira de Valdarcas, e ao efluente em estudo que dela emerge, encontra-se a sul do rio Coura, no flanco norte da Serra de Arga.

Ao longo do curso do efluente, a altitude varia aproximadamente entre os 100 e os 200 metros, sendo que a parte final apresenta um declive mais acentuado, a partir da estrada EN301.

Toda a área é caracterizada pela vasta vegetação arbórea (essencialmente pinheiros e eucaliptos) e arbustiva (giestas, tojo e fetos).

O efluente com cerca de 700 metros de extensão é conhecido pelo ribeiro do Poço Negro e ocorre desde a base da escombreira até ao ponto de descarga no rio Coura. Tal como refere VALENTE (2004), este é um curso de água permanente, exceptuando o troço inicial com cerca de 100 metros, que por vezes se apresenta seco entre os meses de Junho e Outubro.

O rio Coura comporta uma pequena barragem a cerca de 650 metros a montante do local da confluência deste curso de água com o efluente de drenagem da escombreira. Assim, a zona de confluência destes cursos de água está sujeita não só ao regime hidrológico natural como aos ciclos de descarga da barragem.

Todo o efluente de Valdarcas é caracterizado por apresentar uma coloração ferruginosa associada à drenagem ácida gerada na escombreira. Na Figura 3.4 apresenta-se o aspecto do efluente, nos locais de colheita de amostras.



Figura 3.4 – Aspecto do efluente de Valdarças (Ribeiro do Poço Negro) aquando da Campanha 2: as imagens **a**, **b**, **c** e **e** mostram o aspecto ao longo do efluente. A imagem **d** mostra a confluência do fluente com o Rio Coura

3.1.4.1. Intervenções de reabilitação ambiental

Valdarças foi alvo de um projecto de reabilitação ambiental. Esta intervenção ocorreu no período de 2005-2011, conduzido pela EDM SA. e o objectivo, que deu nome ao projecto, foi a *Concepção, Projecto e Obra de Recuperação Ambiental da Antiga Área Mineira de Covas e Estudo de Impacte Ambiental*.

As actividades previstas e efectuadas no âmbito deste projecto foram:

- 1. Modelação e impermeabilização de escombreyras**, em zonas ravinadas, através de taludes adequados à estabilização de segurança e impacte visual pretendido. A escombreyra foi também reforçada com muros de protecção;
- 2. Drenagem/Tratamento de Águas Superficiais** através de intervenções como a reabertura e reformulação das valas perimetrais de águas limpas e pluviais, construção de sistemas internos de drenagem de lixiviados, condução das drenagens de lixiviados para “*Wetlands* de Ribeira”, nos ribeiros Ponte Brasil e Poço Negro, afluentes do rio Coura (actualmente em implantação)
- 3. Intervenções no Património** através da demolição de infra-estruturas de superfície, sem interesse patrimonial e em ruínas;
- 4. Operações a nível da Segurança** com construção de uma vedação e protecção/selagem de galerias;
- 5. Renaturalização e Recuperação Paisagística**, recorrendo à revitalização térrea de cobertura das escombreyras e reflorestação/revegetação das áreas intervencionadas.

A escombreyra encontra-se actualmente numa fase de revegetação, tal como se pode observar nas imagens de satélite da Figura 3.5. A primeira imagem diz respeito ao ano de 2003, antes da intervenção, e a segunda imagem foi captada em 2010, cerca de 3 anos após a intervenção sobre as escombreyras.



Figura 3.5 – Vista aérea da evolução da escombreira de Valdearcas: a imagem superior foi captada em 2003 e a imagem inferior em 2010 (extraído de GoogleEarth®)

3.2. Penedono

A área de estudo envolve as Minas de Santo António e localiza-se no distrito de Viseu, a cerca de 4 km para NW da vila de Penedono que dá nome ao concelho (Figura 3.6). Insere-se nos domínios da Carta Geológica de Portugal, Folha 14-B (Moimenta da Beira) à escala 1/200 000 e na Folha 14-B (Moimenta da Beira) à escala 1/50 000. As cartas topográficas nº 139 e nº 149 abrangem a área em estudo.

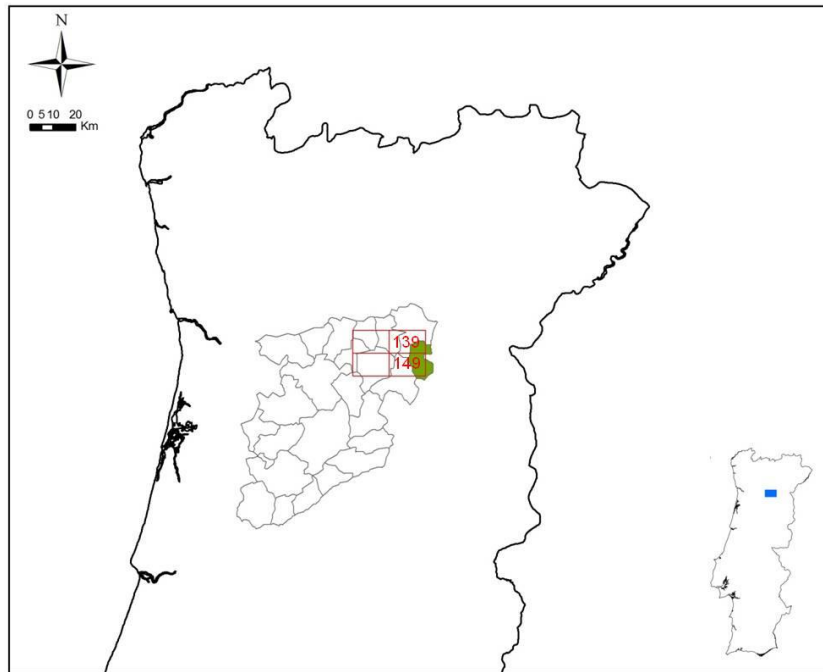


Figura 3.6 - Enquadramento da área de Penedono: o rectângulo azul refere-se aos domínios da Carta Geológica de Portugal, Folha 14-B (Moimenta da Beira) à escala 1/50 000, representada também pelo domínio a vermelho com a identificação das respectivas cartas topográficas (escala 1/25 000). O distrito de Viseu encontra-se delimitado e a verde destaca-se o concelho de Penedono

3.2.1. Contexto geológico-mineiro

As Minas de Santo António encontram-se inseridas no Campo Mineiro de Penedono e pertencem ao sector de exploração Santo António-Vieiros que foi alvo de trabalhos mineiros muito importantes. Estas minas estiveram activas durante o período de 1939-1957 (CASTELO BRANCO, 2003).

Os trabalhos de exploração eram executados em filões auríferos relacionados com os maciços graníticos de Tabuaço e Penedono e as suas rochas encaixantes, os metassedimentos ante-ordovícicos pertencentes ao Grupo do Douro (Figura 3.7).

As mineralizações auríferas do Campo Mineiro de Penedono localizam-se num segmento com cerca de 14 km de extensão, do corredor de cisalhamento polifásico de Vigo-Régua, evoluindo dum deslocamento dextrógiro para uma cinemática sinistrógiro e cavalgante para SSW (CASTELO BRANCO, 2003). Observa-se, por outro lado, a localização das mineralizações estudadas em posição adjacente às grandes estruturas NNE-SSW a NE-SW, atribuíveis aos sistemas de falhas da Vilarça. A intersecção dos dois tipos de estruturas parece condicionar os focos hidrotermais e/ou magmáticos geradores ou remobilizadores dos fluidos, que deram origem às mineralizações deste sector (CASTELO BRANCO, 2003).

Ainda de acordo com o mesmo autor, foram exploradas mineralizações, que se concentram num total de pelo menos treze estruturas filoneanas, subverticais e com direcção dominante NE-SW e espessura variável entre alguns centímetros e cerca de 4 metros. O conjunto estende-se por uma faixa de 530 metros de largura, no entanto, à superfície observam-se numa extensão de 300 metros (SOUSA E RAMOS, 1991; FERREIRA E SOUSA, 1994).

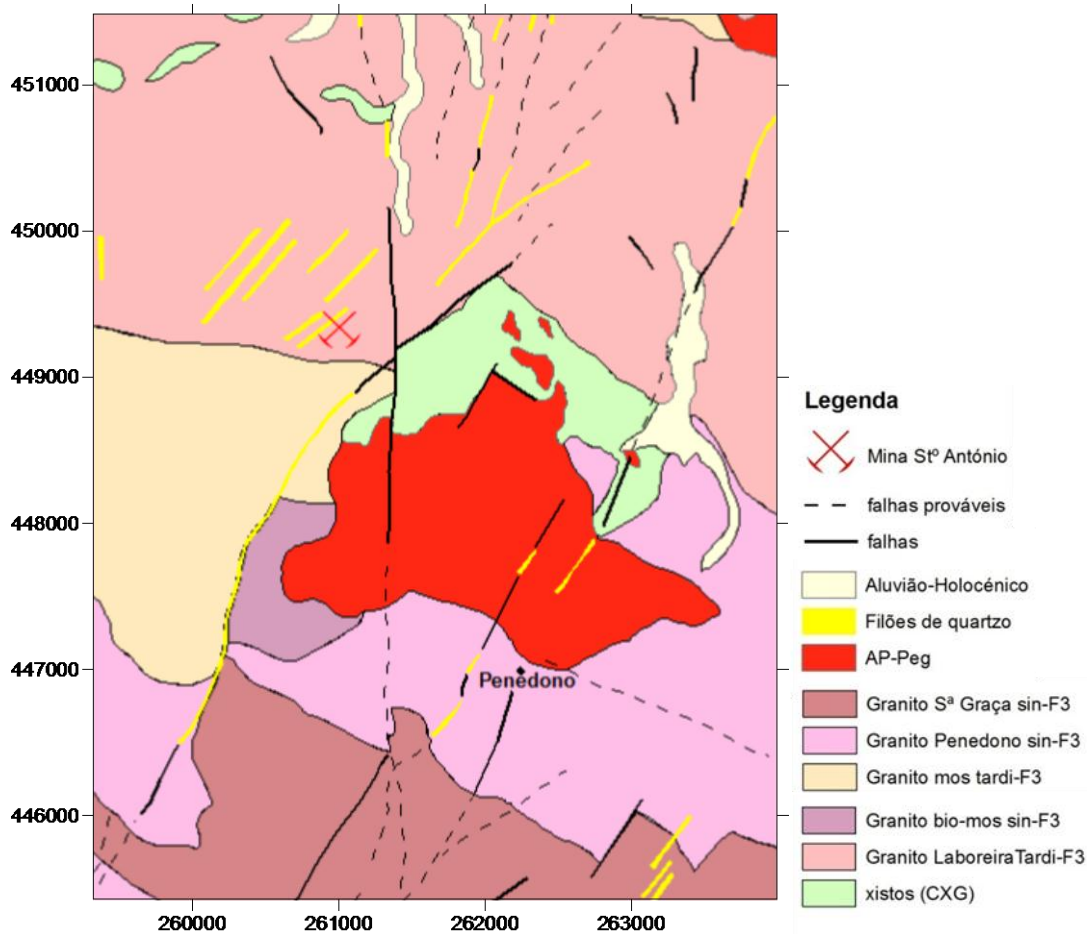


Figura 3.7 - Mapa geológico da área envolvente da Mina de Santo António de Penedono. Baseado na Carta Geológica de Portugal, Folha 14-B Moimenta da Beira (1/50 000). Projecção em sistema de coordenadas Hayford-Gauss, Datum Lisboa, Fuso 29N

Em termos estruturais, este sistema filoneano apresenta uma típica disposição em fendas de tracção *en echelon* (SOUSA E RAMOS, 1991; CASTELO BRANCO, 2003; FERREIRA *et al.* 2010), uma característica da deformação frágil, tardia, sobreposta a uma do tipo dúctil-frágil, materializada por preenchimentos quartzosos, precoces fortemente deformados. Esta deformação polifásica terá tido um papel fundamental nos enriquecimentos das concentrações auríferas do sistema (CASTELO BRANCO, 2003).

As estruturas encontram-se preenchidas por uma ganga quartzosa com sulfuretos, nomeadamente arsenopirite, pirite, calcopirite, galena e esfalerite, sendo os dois primeiros largamente dominantes (CASTELO BRANCO, 2003). De seguida apresenta-se o quadro paragenético representativo da mineralização aurífera de Penedono (Figura 3.8).

	Estádio Magmático	Estádio Deutérico	Estádio Hidrotermal	Estádio Supergénico
Plagioclase	—————			
Biotite	—————			
Feldspato K	—————			
Quartzo	—————			
Silimanite	———			
Apatite	———			
Moscovite		—————		
Clorite			———	
Turmalina				———
Arsenopirite			—————	
Pirite			—————	
Bismuto			———	
Bismutinite			———	
Au nativo/electrum				———
Calcopirite				———
Covelite				———
Caulinite				—————

Figura 3.8 - Quadro paragenético representativo da mineralização aurífera de Penedono (extraído de FERREIRA *et al.*, 2010)

A presença de sulfuretos e outros minerais metálicos menores acompanham e caracterizam a mineralização em Au. A arsenopirite é o sulfureto mais comum, seguido da pirite. O bismuto e a bismutinite, esta última com uma pequena concentração de Ag, ocorrem em inclusões na arsenopirite. A calcopirite ocorre posteriormente à associação

arsenopirite/pirite. Uma primeira brechificação de arsenopirite é simultânea de uma libertação de bismuto nativo. O ouro nativo e/ou o *electrum* são introduzidos com um incremento da brechificação da arsenopirite. Esta brechificação é acompanhada por uma corrosão generalizada da arsenopirite. Contudo, na Mina de Santo António – Vieiros, é visível o *electrum* em contacto com arsenopirite automórfica não corroída, que contém bismuto incluído no bordo do grão (FERREIRA *et al.*, 2010).

3.2.2. Processamento do minério

De acordo com MATIAS *et al.* (2003), durante a primeira fase de exploração os trabalhos mineiros compreendiam:

- O processo de lavra para a exploração dos filões (abertura de poços, galerias e chaminés);
- A separação manual do material com interesse, realizada ainda dentro das galerias, proveniente do desmonte. A parte que revelava interesse era transportada para o interior em vagonetas e descarregada na torva dos grossos. Consistia numa mistura de arsenopirite, pirite, calcopirite, volframite e outros minerais, acompanhados por grandes quantidades de quartzo. O ouro ocorria em partículas muito finas;
- O transporte para o exterior das galerias do material da triagem;
- A separação do minério através de processos de fragmentação, moagem, adição de polpas e xantatos, decantação, secagem, calcinação e cianuração/cianetação.

Os concentrados auríferos eram, em seguida, submetidos a calcinação e ao processo de cianuração ou cianetação, utilizando soluções alcalinas de cianeto. O carvão activado era utilizado para a recuperação do ouro. O processo da cianuração terá causado na altura graves problemas no ambiente devido à elevada toxicidade das soluções cianídricas.

Já nos anos 70, a actividade mineira compreendia apenas o tratamento de minérios existentes em escombrelas e o ouro era obtido pelo processo de copelação. Este processo consistia em fundir o concentrado aurífero em cadinho, juntando óxido de chumbo, borato e carbonato de sódio e utilizando carvão vegetal como redutor. Os metais pobres (especialmente o chumbo) eram oxidados e adsorvidos pela “copela”,

mantendo-se o ouro no estado metálico no “botão” que separava da escória (MATIAS *et al.*, 2003).

3.2.3. Enquadramento Climático

A região onde se inserem as Minas de Penedono regista uma precipitação média anual entre os 600 e 700 mm, a zona menos chuvosa das áreas em estudo neste trabalho.

As temperaturas médias anuais não são muito elevadas, situando-se entre os 10°C e 12,5°C.

A humidade relativa registada para esta região é de 70 % a 75 % e encontra-se relacionada com a variação do valor da temperatura em sentido contrário.

A evapotranspiração verificada encontra-se entre os 450 mm e os 500 mm.

Relativamente à insolação, o valor médio anual deste parâmetro para a região de Penedono situa-se no intervalo de 2400-2500 horas.

A produtividade aquífera, relacionada com as características geológicas da região e dependente da produtividade média das formações aquíferas subterrâneas, não é superior a 50 m³/Km²/dia.

Em síntese a região de Penedono é caracterizada climaticamente por ser moderadamente chuvosa ($500 \geq P \geq 1000 \text{ mm a}^{-1}$), temperada (10 °C – 20 °C) e seca ($55 \geq \text{HR.} \geq 75$).

Este enquadramento teve como base a informação disponível no Atlas do Ambiente Digital do Instituto do Ambiente.

3.2.4. Descrição da área mineira – estado actual

A área mineira de Penedono, apresentada na Figura 3.9, encontra-se na encosta leste da Serra da Laboreira, cuja altitude máxima é de 1000 metros. Os declives são suaves e, na base da serra, corre a Ribeira da Granja, com direcção N-S, afluente do rio Torto, que por sua vez é afluente do rio Douro.

Os resíduos resultantes da actividade extractiva nas Minas de Santo António foram depositados em várias zonas da encosta referida, perto dos trabalhos mineiros.

Os acumulados formam duas áreas de escombrelas: uma maior e a cota mais elevada (A) e outra de menor dimensão a cota mais baixa (B). Estes acumulados

resultaram da deposição das polpas densas, rejeitadas no processo mineralúrgico hidrogravítico.

A escombreira B, da qual drena o efluente em estudo, é constituída por materiais estratificados de tons amarelo-laranja-azuis esverdeados e granulometria desde argila a areia fina (ABREU *et al.*, 2007).

O processo de revegetação das escombreiras tem sido difícil e a reabilitação natural muito lenta (VALENTE *et al.*, 2011d), pelo que estas se destacam facilmente na paisagem.

O efluente estudado percorre cerca de 420 metros até descarregar na Ribeira da Granja.



Figura 3.9 – Vista aérea da área em estudo de Penedono. A e B representam as escombreiras, a linha a azul claro mostra o percurso do efluente e a linha a azul mais escura representa a Ribeira da Granja (extraído de GoogleEarth®)

3.2.4.1. Intervenções de reabilitação ambiental

As Minas de Santo António de Penedono não se encontram intervencionadas a nível ambiental, no entanto, foi alvo de vários estudos a nível hidrológico,

hidrogeológico, avaliação da qualidade dos sedimentos e de identificação e caracterização das estruturas mineiras. Podem citar-se alguns trabalhos que têm sido realizados nesta área mineira, visando a sua caracterização ambiental e os processos de atenuação natural do impacte (ABREU *et al.*, 2007; VALENTE *et al.*, 2011d; GOMES, 2011).

3.3. Jales

As Minas de Jales situam-se a cerca de 6,5 km para SE da cidade de Vila Pouca de Aguiar, junto à povoação de Campo de Jales. Insere-se nos domínios da Carta Geológica de Portugal, Folha 2 à escala 1/200 000 e nas Folhas 6-D (Vila Pouca de Aguiar) e 10-B (ainda sem levantamentos). As cartas topográficas nº 74 e nº 88 abrangem a área em estudo (Figura 3.10).

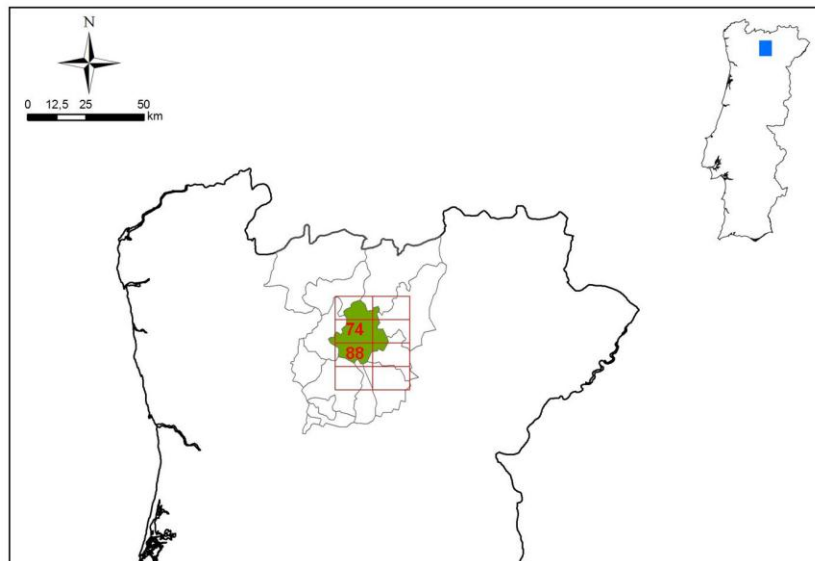


Figura 3.10 - Enquadramento da área de Jales: o rectângulo azul refere-se aos domínios da Carta Geológica de Portugal, Folha 6-D (Vila Pouca de Aguiar) e 10-B (sem levantamentos) à escala 1/50 000, representada também pelo domínio a vermelho com a identificação das respectivas cartas topográficas (escala 1/25 000). O distrito de Vila Real encontra-se delimitado a verde destaca-se o concelho de Vila Pouca de Aguiar

3.3.1. Contexto geológico-mineiro

As Minas de Jales fazem parte de uma região aurífera extensivamente trabalhada pelos Romanos, durante os séculos I e II (PORTUGAL FERREIRA, 1971).

Posteriormente, a exploração mineira em Jales foi retomada no início da década de 1930, pela Sociedade das Minas de Jales. Começaram por explorar o sistema filoneano da Gralheira e em 1933, os trabalhos de exploração foram transferidos para o filão do Campo (PORTUGAL FERREIRA, 1971).

Jales é atravessada por uma importante província auro-argentífera que abrange parte do NW da Península Ibérica (PEREIRA., 2006), sendo a região aurífera explorada mais importante da época.

Aqui ocorrem mineralizações auríferas primárias do tipo filoneano, estudadas por vários autores, que associam as ocorrências em Jales à zona de cisalhamento dúctil de Peneda-Borralha-Gralheira (sin-D₃) (NORONHA E RAMOS, 1993) e a um alinhamento N20°E, subparalelo à grande falha D4 de Penacova-Régua-Verin (CABRAL, 1993; NORONHA E RAMOS, 1993).

Tal como se pode verificar no mapa geológico (Figura 3.11), os filões mineralizados encontram-se numa área onde afloram rochas sedimentares do tipo *flysch* do Grupo do Douro (ante-Ordovícico), sobre a qual se sobrepõem em discordância quartzitos do Ordovícico e micaxistos siliciosos. Também granitos hercínicos sintectónicos de duas micas, grão grosseiro a médio por vezes porfiróide (Granito de Jales) afloram em grande parte da área, contactando com as formações metassedimentares referidas (PORTUGAL FERREIRA, (1971); NEIVA E SILVA (1987); SANTOS OLIVEIRA E ÁVILA (1995); PEDROSA et al. (1998); MARQUES E PEDROSA (1999); ROSA E ROMBERGER (2003); PEREIRA, (2006)).

Relativamente aos trabalhos mineiros, foram explorados dois jazigos auríferos: o da Gralheira constituído por um filão com direcção N75°W de 2,7 km de comprimento (PEDROSA *et al.* 1998) e o de Jales constituído pelos filões auríferos de Campo e de Desvio.

O filão de Campo apresenta uma direcção N25°-30°E no seio do Granito de Jales (PEDROSA *et al.* 1998), mas a 85-110 metros do contacto com os xistos, roda para N45°-55°E e no seio do micaxisto N70°-85°E (PEREIRA, 2006). A inclinação do filão encontra-se entre 70°-85°WNW e tem uma extensão de cerca de 1,7 km (PEDROSA *et al.* 1998). A sua morfologia e possança são muito variáveis, chegando a atingir 1 metro (PORTUGAL FERREIRA, 1971). O filão de Desvio que corresponde a uma estrutura companheira do filão do Campo preenchendo uma fractura de tracção de direcção N55°-64°E e inclinação 60°-82°NW (PEDROSA *et al.* 1998).

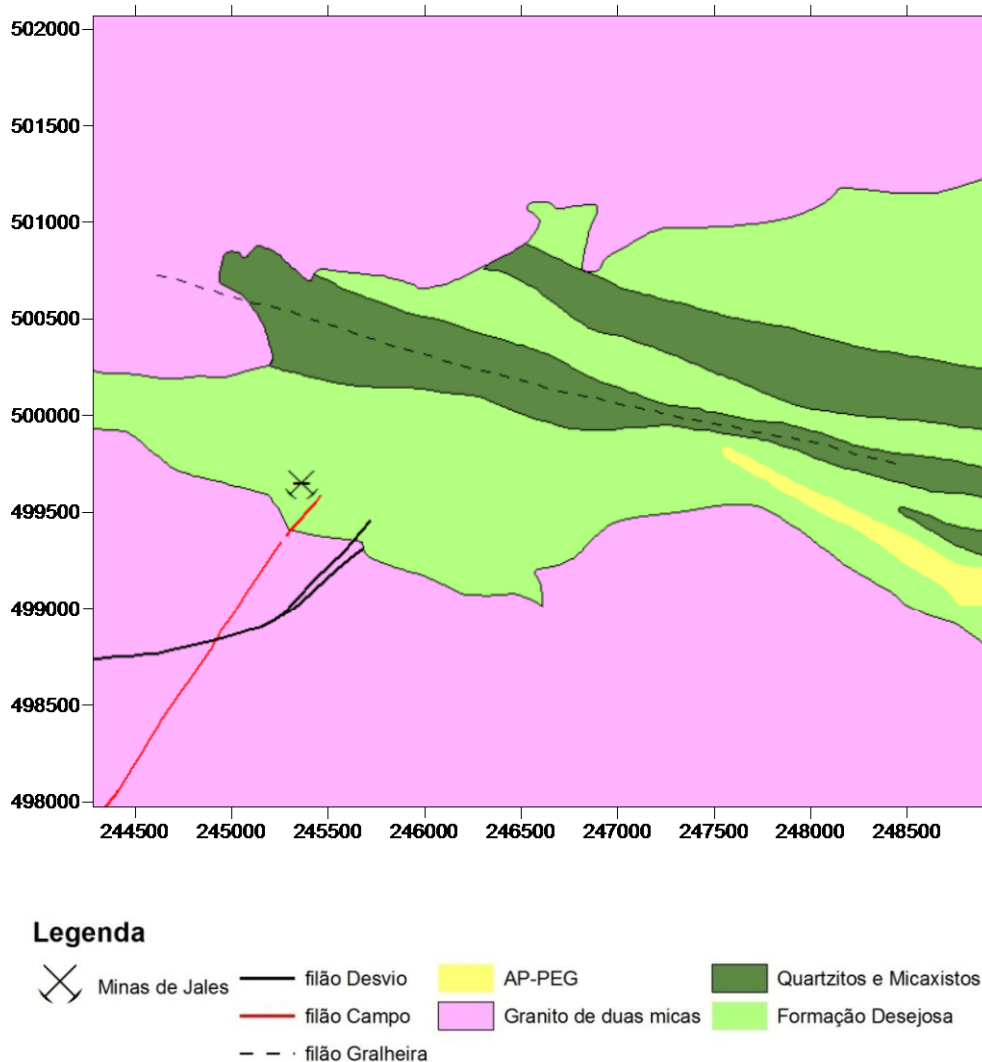


Figura 3.11 - Mapa geológico da área envolvente da Mina de Santo António de Penedono. Baseado em SANTOS OLIVEIRA e ÁVILA (1995). Projecção em sistema de coordenadas Hayford-Gauss, Datum Lisboa, Fuso 29N

A paragénese dos jazigos filoneanos do Campo e Gralheira foram estudados por vários autores tais como PORTUGAL FERREIRA, (1971); COTELO DE NEIVA (1986); NEIVA E SILVA, (1987); NEIVA E NEIVA (1990), PEDROSA *et al.*, (1998) e ROSA E ROMBERGER (2003). Todos estes autores referem que o mineral dominante é o quartzo, e que existem outros silicatos como a moscovite, sericite e clorite e em menor quantidade microclina e albite. A turmalina, magnetite, fluorite, calcite, siderite, dolomite, apatite, ferberite e scheelite também estão presentes no cortejo de minerais.

Dos sulfuretos existentes, os mais abundantes são a arsenopirite e a pirite, existindo também apreciáveis quantidades de blenda, calcopirite, e galena. Em menor quantidade existem outros sulfuretos como a pirrotite, bismutinite, marcassite e

lollingite. Verifica-se também a presença de sulfossais como pearcite, tetraedrite, tenantite, bournonite, jamesonite NEIVA E SILVA, (1987).

O ouro e o *electrum* ocorrem em inclusões nativas em sulfuretos e sulfossais, em intercrescimento com a blenda, calcopirite, galena e freibergite e também em finos veios ao longo de fracturas na arsenopirite, pirite e outros sulfuretos. A prata ocorre na galena e noutros sulfossais.

ROSA E ROMBERGER (2003), apresentam a sequência paragenética geral referente às áreas do Campo e Gralheira (Figura 3.12).

	Estádio I	Estádio II	Estádio III	Estádio IV	Estádio V
ALTERAÇÃO					
Moscovite			-----		
Microclina					
Clorite					
Calcite					
Siderite					
Ilite					
GANGA	Preto	Cinzento	Recristalizado	Comb	
Quartzo					
Adulária					
Apatite		-----			
Turmalina		-----			
MINÉRIO					
Pirrotite		-----			
Lollingite		-----			
Arsenopirite		-----			
Pirite		-----			
Scheelite		---			
Marcassite		-----			
Esfarelite			-----		
Calcopirite			-----		
Galena			-----		
Tetraedrite			-----		
Freibergite			-----		
Electrum		----	-----		
Bismuto			-----		

Figura 3.12 - Quadro paragenético de Jales. Extraído e adaptado de ROSA E ROMBERGER (2003)

O *Estádio I*, representado por quartzo negro estéril, tem uma textura em fita devido à intensa deformação dúctil. Este estágio foi acompanhado por alteração de biotite e clorite a moscovite, e alteração de plagioclase ígnea a moscovite e microclina.

O *Estádio II* é o estágio dos sulfuretos de Fe-As, caracterizado por pirrotite primitiva, lolingite, arsenopirite tardia e pirite. A lolingite é rara uma vez que foi sendo substituída por arsenopirite, com a lolingite a ocorrer como inclusões neste sulfureto. Estes sulfuretos ocorrem em quartzo cinzento e localmente com adularia. A scheelite e marcassite em pequenas concentrações podem estar relacionadas com este estágio. O *Estádio III* é o dos metais base, caracterizado por brechificação dos sulfuretos de Fe-As primitivos e a recristalização do quartzo ao longo das fracturas. Os sulfuretos de metais base e a clorite foram depositados ao longo dessas fracturas e como matriz de brechas. A clorite também substituiu a moscovite. O *Estádio IV* é definido pela deposição de quartzo *comb* estéril ao longo de fracturas frágeis. O *Estádio V* é caracterizado pela cristalização de pequenas quantidades de calcite, siderite e ilite.

3.3.2. Processamento do minério

LANCASTRE (1966), o director técnico das Minas de Jales e PORTUGAL FERREIRA (1971), fazem uma descrição dos métodos de processamento do minério, desde a saída da mina até separação dos concentrados finais. Baseado nestes dois autores, o minério era tratado da forma descrita de seguida.

Após a saída do “tal qual” da mina, o material é sujeito a processos de fragmentação, granulação e moagem reduzindo assim o seu calibre até 100 malhas (mesh). A este calibre encontra-se liberto não só o ouro não associado aos sulfuretos (ouro livre) como também os próprios sulfuretos, procedendo-se na concentração sequente à flutuação integral dos sulfuretos e do ouro liberto.

Posteriormente procedia-se à concentração do ouro livre e dos sulfuretos por flutuação em espumas utilizando o xantato e a soda cáustica como reagentes colectores e regulador, respectivamente. O ouro, a prata e o chumbo eram recuperados num estágio final por calcinação e processos hidrometalúrgicos dos concentrados, decorrendo estas operações noutros locais do país.

Os estéreis são lançados na escombreira, sendo os concentrados espessados e secos, após o que seguem para a calcinação.

Deste processo industrial resultou a acumulação de materiais “estéreis” numa grande escombreira que, à data do encerramento da mina, continha 5 milhões de toneladas de resíduos formados por materiais finos (mais de 60% têm granulometria

inferior a 80 mesh), compostos essencialmente por quartzo, feldspatos e micas e com teores importantes de alguns metais pesados.

3.3.3. Enquadramento Climático

Os dados relativos a este ponto foram extraídos do Atlas do Ambiente. A região onde se inserem as Minas de Jales regista uma precipitação entre os 1000 e os 1200 mm médios anuais.

As temperaturas médias anuais registam-se, tal como em Penedono, entre os 10 °C e os 12,5 °C.

A humidade relativa média registada para esta região ronda os 75 % a 80 %.

A taxa de evapotranspiração situa-se entre os 600-700 mm.

A insolação na região de Jales é a maior dos três locais estudados, rondando as 2600-2700 horas de radiação solar incidente.

Tal como Valdarcas e Penedono, Jales encontra-se no Maciço Hespérico, a região do escoamento superficial por excelência. Também aqui a produtividade aquífera não excede os 50 m³/Km²/dia.

Concluindo, a região de Jales é classificada em termos de clima como uma zona chuvosa ($1000 \geq P \geq 1200$ mm), temperada (10 °C – 20 °C) e húmida (75 % a 90 %).

Este enquadramento teve como base a informação disponível no Atlas do Ambiente Digital do Instituto do Ambiente.

3.3.4. Descrição da área mineira – estado actual

A área das Minas de Jales situa-se numa zona de planalto, a cerca de 800 metros de altitude. Com declives pouco acentuados, a região apresenta diversas linhas de água, cuja maioria conflui para a Ribeira da Peliteira, afluente do rio Tinhela.

A escombreira de Jales, resultante da acumulação de resíduos da exploração, ocupa uma área de cerca de 100.000 m² e é o elemento mais marcante da paisagem local (Figura 3.13). A nordeste desde acumulado de resíduos encontra-se a entrada da galeria da mina, através do qual escapa o efluente de fundo de mina. Actualmente, este efluente encontra-se inserido numa unidade de tratamento de tipo passivo.

A unidade de tratamento consiste numa bacia de recepção/tratamento à saída da galeria da Mina de Jales do qual sai um canal que a liga a uma bacia primária de

neutralização e arejamento; posteriormente, uma outra conduta faz a ligação com um leito de macrófitas (*Typhas e Juncus*); um novo canal conduz o efluente desta última bacia até ao ponto de descarga: a Ribeira da Peliteira.

As imagens seguintes mostram a evolução do local. A primeira imagem data de 2004 e mostra a fase inicial da reabilitação ambiental; na segunda imagem, obtida em 2010, é já visível a revegetação da escombreira e as bacias de macrófitas com efluente.



Figura 3.13 – Vista aérea da evolução do processo de reabilitação da área mineira de Jales: a imagem superior foi captada em 2004 e a imagem inferior em 2010 (extraído de GoogleEarth®)

3.3.4.1. Intervenções de reabilitação ambiental

A região das Minas de Jales foi sujeita a dois projectos de reabilitação ambiental, a cargo da empresa EDM, SA (www.edm.pt):

- entre 2002-2003 foi executado o *Projecto e Obra de Recuperação Ambiental da Escombreira*, que pretendeu resolver problemas como a instabilidade geotécnica e erosiva, contaminação de solos, águas e aluviões, poluição eólica, impacte visual e desordem urbanística e paisagística;

- entre 2005-2006 foi executado o *Projecto e Obra de Instalação de Unidade de Tratamento de Efluentes* que consistiu na construção de uma bacia de recepção/tratamento à saída da galeria da Mina de Jales, construção de canal entre a bacia de recepção e a bacia de neutralização e arejamento, construção de bacia primária de neutralização e arejamento, construção de conduta entre a bacia primária e leito de macrófitas e construção de um leito de macrófitas (*Typhas* e *Juncus*).

É visível, na Figura 3.14, os diversos órgãos que constituem este sistema de tratamento.



Figura 3.14 – Saída do efluente (a) e após intervenção (b), onde se destaca uma cascata de arejamento e o início do canal de neutralização. *Wetlands*, órgãos de tratamento biológico

4. Instabilidade da drenagem ácida – condicionantes no processamento das amostras

Quando se trata de amostras provenientes de efluentes mineiros, os cuidados a ter quer durante a colheita, quer durante os processos analíticos, são muito importantes para assegurar a fiabilidade/veracidade dos resultados.

A drenagem proveniente de minas abandonadas e inactivas é frequentemente descarregada em bacias hidrográficas ou em cursos de água naturais, não contaminados. Quando se verifica esta situação, as condições físicas e químicas alteram-se e os metais provenientes da drenagem ácida são transformados através de processos químicos e biológicos. A mistura entre estes tipos de águas causa diluição e neutralização da acidez assim como a formação de colóides de ferro (KIMBALL *et al.*, 1995; BUFFLE E LEPPARD, 1995a, 1995b; KIMBALL E CHURCH, 1997).

Tal como referem VALENTE *et al.* (2011e), as amostras de drenagem ácida são tipicamente instáveis devido à presença de material coloidal como os óxidos e hidróxidos de ferro e de bactérias, que induzem transformações físicas e químicas que podem afectar os resultados analíticos.

Os métodos analíticos utilizados para a análise de efluentes mineiros com características de drenagem ácida são semelhantes aos utilizados na análise de outras águas naturais. No entanto, há características das amostras que condicionam a análise, podendo haver a necessidade de se adaptarem alguns métodos.

Estudos prévios (VALENTE, 1996; VALENTE, 2004; VALENTE *et al.* (2011e, 2011b)) indicam que as amostras de drenagem ácida geradas a partir de jazigos muito

ricos em sulfuretos de ferro (pirite e pirrotite) são aquelas que podem colocar maiores dificuldades de caracterização. No presente estudo, este caso é representado pelo efluente de Valdearcas. VALENTE (2004) refere que a matriz complexa, a elevada acidez e força iónica e a observação de uma grande discrepância na gama de concentrações dos diversos elementos neste efluente, são as características que tornam a generalidade dos métodos analíticos susceptíveis a interferências e a outros efeitos de matriz.

Assim, há um conjunto de condicionantes aos quais se deve atender no momento de planear e executar um plano de monitorização. Referem-se, neste contexto, os seguintes aspectos:

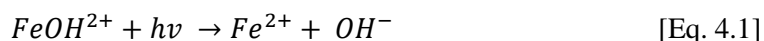
- hora e condições de colheita;
- momento e tipo de filtração;
- selecção de parâmetros e métodos analíticos mais adequados.

Em seguida, discutem-se alguns destes condicionalismos, tendo em conta a natureza das amostras em causa – águas de drenagem ácida.

4.1. Momento e condições de colheita

O período do dia em que se efectua a recolha das amostras pode ser um factor influenciador dos resultados das análises de alguns parâmetros. Em ambientes de drenagem ácida, o ferro é um dos elementos mais susceptíveis às reacções biológicas e fotoquímicas, tal como indicam MCKNIGHT *et al.* (1988, 2001), STUMM (1992), ERCILLA *et al.* (2009).

A fotorredução do ferro envolve a absorção de radiação ultravioleta (UV) (fotões com comprimentos de onda entre 360 e 450 nm) pelas espécies de ferro férrico, resultando ferro ferroso e radicais hidroxilo (MCKNIGHT *et al.*, 2001; ERCILLA *et al.*, 2009). Este processo é descrito pela [Eq. 4.1], onde $h\nu$ representa o fotão:



A fotorredução de ferro férrico (Fe^{3+}) dissolvido e óxidos-hidróxidos de ferro é um importante processo que afecta a especiação redox e o transporte de ferro dissolvido em sistemas ácidos e ricos em metais. Os baixos valores de pH aumentam a produção de ferro ferroso (Fe^{2+}) dissolvido por fotorredução, isto porque a re-oxidação do Fe^{2+} por radicais hidroxilo é suprimida e a taxa de re-oxidação microbiana de Fe^{2+} é também

lenta (MCKNIGHT *et al.*, 2001). MCKNIGHT *et al.* (2001) apresenta um gráfico (Figura 4.1) relativo à evolução da concentração de Fe^{2+} ao longo do dia.

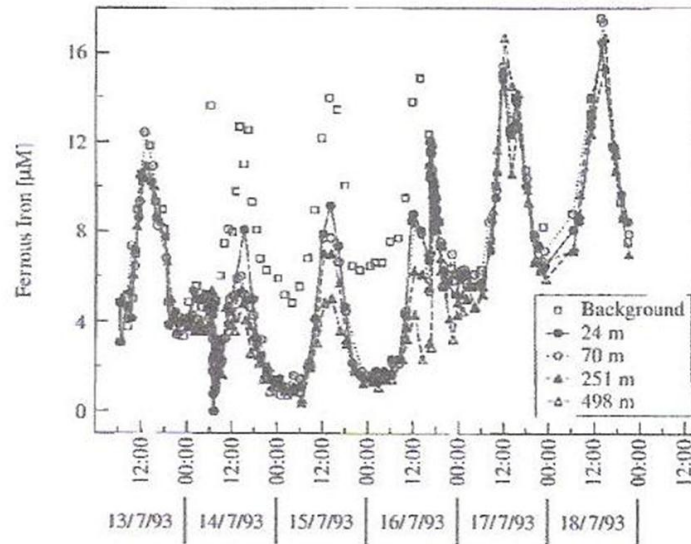


Figura 4.1 – Comportamento da concentração de ferro ferroso num efluente ao longo de vários dias (extraído de MCKNIGHT *et al.* (2001))

Verifica-se que a concentração de ferro ferroso nos diferentes pontos de amostragem aumenta durante a parte da manhã através da fotorredução de óxidos e hidróxidos de ferro presentes no leito do efluente. A fotorredução diminui durante a segunda metade do dia, uma vez que se esgota o fornecimento dos óxidos de ferro.

4.2. Filtração de amostras

A filtração das amostras é um procedimento clássico essencial à determinação de espécies químicas em solução.

Amostras de água que contenham material coloidal são sistemas instáveis. Em condições ambientais, a composição coloidal de uma água de superfície pode ser vista como o resultado de um estado constante de *inputs* e *outputs* que ocorrem continuamente através de acções físicas, químicas e microbianas (BUFFLE E LEPPARD, 1995a).

Os colóides apresentam tipicamente dimensões entre 1 nm e 1 µm, constituindo uma gama contínua de tamanhos que se situam entre os sólidos suspensos (> 1 µm) e os constituintes em solução (< 1 nm) (BUFFLE E LEPPARD, 1995a; KIMBALL *et al.*, 1995).

É universalmente aceite que apenas os materiais que passam através de uma membrana de 0,45 μm fazem parte da fase dissolvida (APHA, 1995; ASTM, 1995). No entanto, autores como DANIELSSON (1982), HOROWITZ *et al.* (1992), HALL *et al.* (1996), HOROWITZ *et al.* (1996), KIMBALL *et al.* (1995), discutem esta definição através dos seus estudos.

HOROWITZ *et al.* (1992) realizaram um trabalho de investigação sistemático sobre tipos de membranas para filtração. Deste estudo concluíram que o tipo e diâmetro do filtro utilizado, método de filtração, volume de amostra processada, concentração e distribuição granulométrica de sedimentos suspensos, concentração de colóides e elementos-traço associados e concentração de matéria orgânica, são factores que influenciam as concentrações de elementos-traço dissolvidos.

STUMM (1992), baseado no estudo de BUFFLE (1991), indica as principais razões pelas quais a técnica de filtração pode causar alguns erros, influenciando negativamente os resultados. Para o caso das águas de drenagem ácida seleccionam-se os seguintes:

1. As partículas mais pequenas que o poro do filtro podem ficar retidas na malha da membrana;
2. As partículas coloidais mais pequenas que o poro do filtro podem associar-se a partículas de maiores dimensões;
3. Pode verificar-se coagulação no volume de amostra e/ou no filtro, uma vez que os processos de filtração em membranas de reduzidas dimensões são muito demorados. A coagulação de metade das partículas ocorre num período de horas ou dias, dependendo das condições químicas, por isso, a filtração deve ser feita o mais rapidamente possível após a colheita da amostra.

Também KIMBALL *et al.* (1992) referem que em sistemas ricos em ferro, até membranas de 0,1 μm podem permitir que colóides de ferro as atravessem e sejam analisados como parte constituinte da fase dissolvida. Nestes sistemas, os colóides podem agregar metais tóxicos, apresentando uma importante influência no que respeita ao seu transporte.

Com base nestes e outros estudos verifica-se que a utilização da malha de filtração padrão (0,45 μm) pode não ser a mais adequada para a separação da fase particulada da fase dissolvida da amostra.

4.3. Cromatografia Iónica – Algumas limitações

Em águas naturais, o anião sulfato, assim como outros aniões (nitrato, nitrito, fluoreto, cloreto, brometo e fosfato), são frequentemente analisados com recurso ao método da Cromatografia Iónica. Este método tem as vantagens de ser multiparamétrico, o que o torna rápido, de possuir um limite de detecção baixo, permitindo a análise de aniões com baixas concentrações, e de ser independente dos efeitos de matriz.

No caso das águas de drenagem ácida, é comum a concentração do sulfato ser bastante maior do que a dos restantes aniões, dada a assinatura sulfatada que está na sua origem. Ora, tal característica obriga a diluições muito elevadas da amostra para proceder à sua análise por cromatografia iónica. No entanto, este procedimento tem uma limitação que pode condicionar o uso do equipamento: a diluição pode provocar um aumento do valor de pH e fazer precipitar alguns compostos que não são estáveis nesses valores, como por exemplo o ferro, que podem posteriormente colmatar a coluna de cromatografia.

Uma das formas de ultrapassar esta limitação é diluir a amostra em meio ácido. Neste caso deve assegurar-se a utilização de ácido *suprapur* (como o HNO_3 *suprapur Merck*, 65 %), sabendo-se no entanto que tal impede a determinação de outros aniões eventualmente interessantes (neste caso impede-se a análise das espécies de azoto).

Para além disto, a referida discrepância de concentrações que tipicamente se observa nestas amostras entre o sulfato e outros aniões faz com que se perca a vantagem da rapidez do método cromatográfico. Com efeito, dada a diluição necessária para a análise do sulfato, perde-se o sinal para as restantes espécies, obrigando à realização de um novo ciclo analítico.

Actualmente existem métodos de limpeza das amostras que utilizam membranas de troca iónica, como os cartuchos *RP-Guard* (6.1011.020) da Metrohm (Metrohm, 2000) e *OnGuard-H* da Dionex (NEELE *et al.*, 2002). Ainda assim, esta não é a solução ideal, uma vez que estas membranas têm uma capacidade limitada de remoção de cationes e para além disso podem promover o desenvolvimento de interferências relacionadas com a formação de complexos (VALENTE, 2004). Adicionalmente, o uso destes cartuchos aumenta muito significativamente o custo da análise.

Por estes motivos, e também dada a gama de concentrações em causa, revela-se mais adequado analisar o ião sulfato através do método da Turbidimetria (Standard

Methods 4500E), cuja concentração mínima detectada é de aproximadamente 1 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$.

4.4. Limitações da medição *in situ* do potencial redox

Em ambientes de drenagem ácida, o eléctrodo de medição de potencial redox (*Eh*) tem dificuldades em atingir o equilíbrio, de modo a obter uma medição electroquímica estável e fiável deste parâmetro. SIGG (2000), mostra que os pares redox presentes no meio em estudo e que fornecem uma resposta electroquímica, são insuficientes para estabelecer um potencial estável. Refere também que entre os pares redox, o par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ é o par que mais influencia esta medição, devido à troca de electrões num eléctrodo em taxa suficiente, especialmente em pH ácido.

Por este motivo, de acordo com VALENTE (2004), as condições redox do ambiente podem ser mais adequadamente conhecidas recorrendo ao estudo da especiação redox, por exemplo do ferro (análise do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nas amostras).

O ferro é um elemento característico das AMD, apresentando geralmente valores muito elevados. A sua presença deve-se sobretudo à solubilização de sulfuretos de ferro como a pirite e a pirrotite.

Este elemento interfere nas características físico-químicas do meio em estudo (efluente) condicionando processos como as reacções oxidação-redução, precipitação e adsorção. As condições Eh-pH do meio são responsáveis pelas alterações que ocorrem ao nível deste elemento (ferro), nomeadamente no que diz respeito ao seu estado de valência, isto é, de acordo com a evolução das condições Eh-pH do meio o ferro pode estar representado sob a forma de ferro ferroso (Fe^{2+}) ou ferro férrico (Fe^{3+}).

Na Figura 4.2 podem observar-se os domínios de estabilidade do ferro para diferentes condições Eh-pH. O rectângulo vermelho indica o domínio ocupado pelos valores Eh-pH das amostras estudadas em Valdearcas.

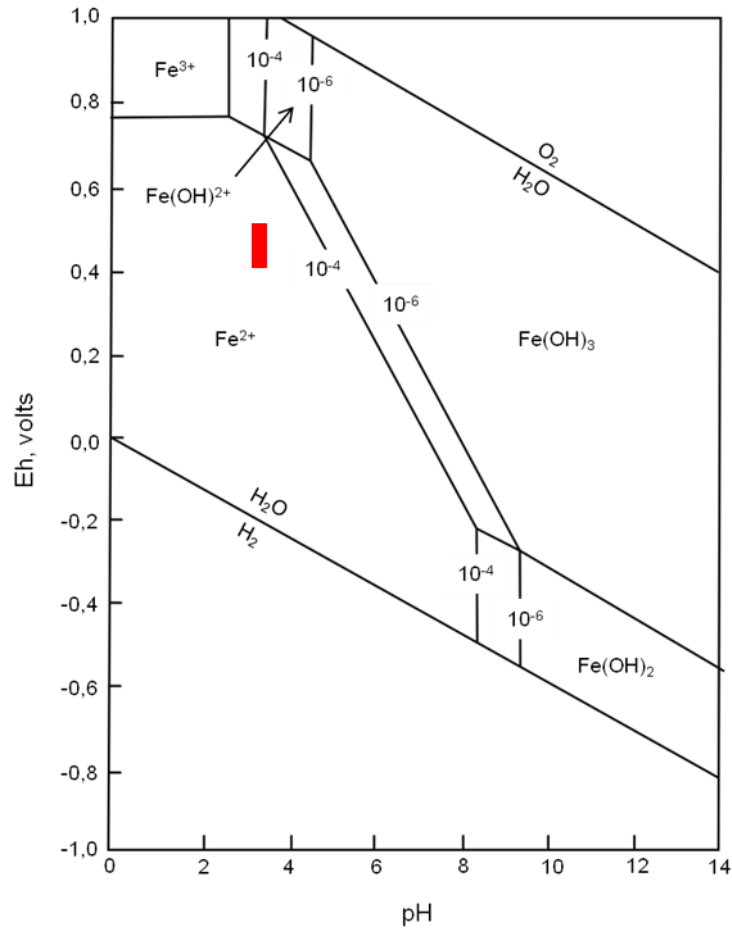


Figura 4.2 – Diagrama de estabilidade das espécies de ferro em função do Eh e pH a 25°C e 1 atm (extraído de GARRELS E CHRIST (1990))

4.5. Acidez

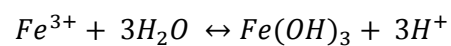
Muitos trabalhos dedicados ao estudo da drenagem ácida limitam-se à medição do valor de pH *in situ*, sem proceder à determinação laboratorial da acidez. No entanto, estas águas ficam melhor caracterizadas com este parâmetro, que traduz a quantidade de base necessária para neutralizar a solução.

O potencial químico gerador de impacto ambiental, associado às AMD, é, em grande parte, determinado pelo seu conteúdo metálico. A acidez origina o elevado potencial de solubilização, que se traduz na presença em solução de elementos metálicos e metalóides, os quais se integravam na estrutura cristalina dos minerais da paragénese instabilizada.

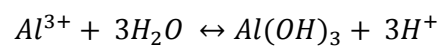
Este método representa assim um complemento da informação revelada pelo pH, uma vez que reflecte a contribuição dos metais (principalmente do ferro, alumínio e manganésio) para a geração de acidez (VALENTE, 2004). As seguintes reacções

apresentadas são as principais reacções de hidrólise responsáveis pela geração de acidez nos efluentes:

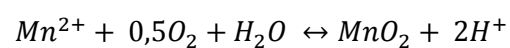
Hidróxidos de ferro [Eq. 4.2]



Hidróxidos de alumínio [Eq. 4.3]



Óxidos de manganésio [Eq. 4.4]



5. Metodologia

A planificação dos trabalhos de campo e laboratoriais foi uma das fases mais importantes deste trabalho, tendo em conta a complexidade dos sistemas em análise.

Iniciou-se com a recolha de informação bibliográfica sobre os sítios mineiros seleccionados, nomeadamente no que respeita às condições hidrológicas e hidrográficas, características climáticas, paragéneses exploradas, tipos de processamento dos materiais, entre outros aspectos.

Paralelamente foram estudadas técnicas de recolha de amostras, assim como as metodologias de análise mais adequadas.

5.1. Trabalhos de campo: Planificação da amostragem

No que respeita ao programa de amostragem, isto é, aos tipos de amostra e aos seus locais de recolha, foram tidos em conta alguns aspectos, que se apresentam de seguida.

Definiram-se estações como pontos fixos de recolha de amostras, independentemente da sua natureza. Definiram-se 4 estações para cada sítio em estudo, de acordo com seguintes premissas:

- 1) A primeira estação deveria estar o mais próximo possível da fonte do efluente;
- 2) A última estação deveria localizar-se na confluência ou próximo da confluência do efluente com o curso de descarga;

- 3) As restantes estações localizarem-se entre os pontos referidos anteriormente de forma o mais possível equidistantes, ou em locais que possam ser representativos do efluente.

É necessário ter em conta que as condições de acesso ao efluente, determinadas por exemplo pelo relevo, são fortes condicionantes do plano de amostragem.

5.1.1. Localização das estações de amostragem

De acordo com as condições apresentadas no ponto anterior, apresentam-se de seguida as localizações esquemáticas das estações definidas para cada local-chave (Figuras 5.1, 5.2 e 5.3).

Em Valdarcas foram colhidas amostras de efluente em cada uma das estações representadas esquematicamente na figura seguinte.

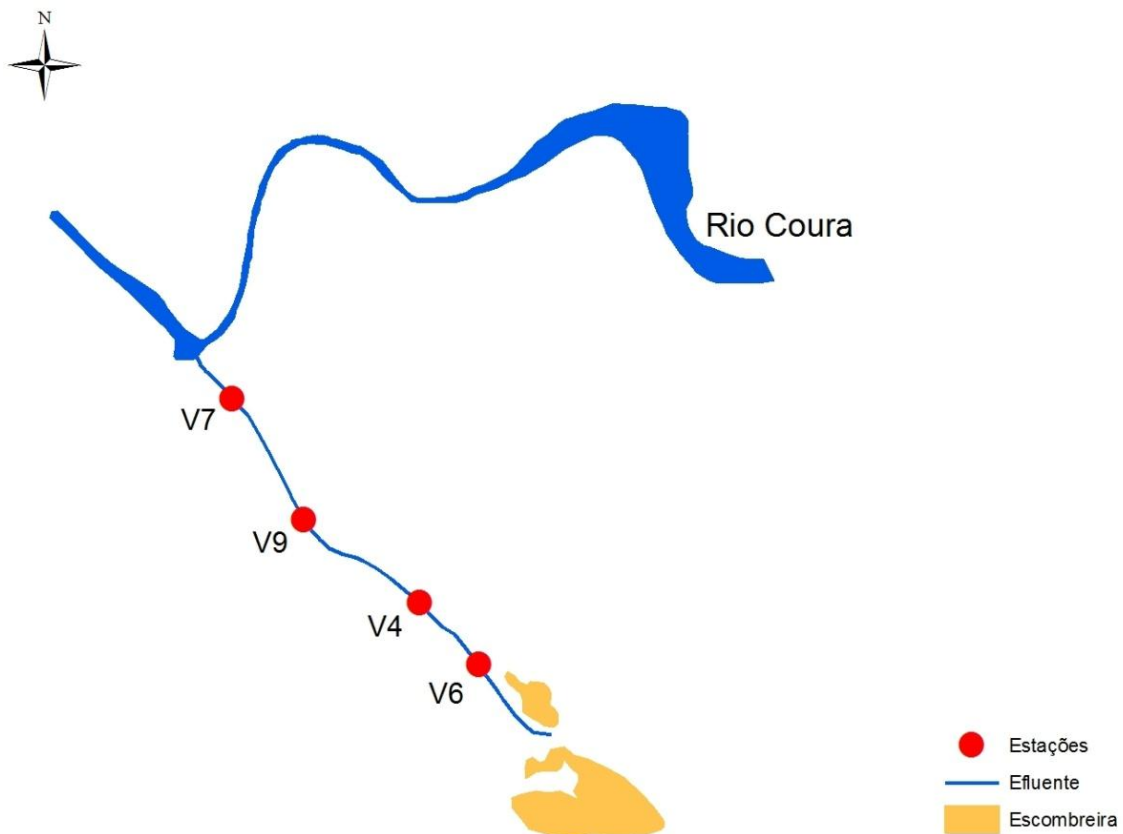


Figura 5.1 – Esquemática dos locais de amostragem no efluente de Valdarcas

Em Penedono (Figura 5.2), PB1 é um local de emergência de efluente na escombreira, enquanto PB4 já se situa após a sua confluência na Ribeira da Granja.

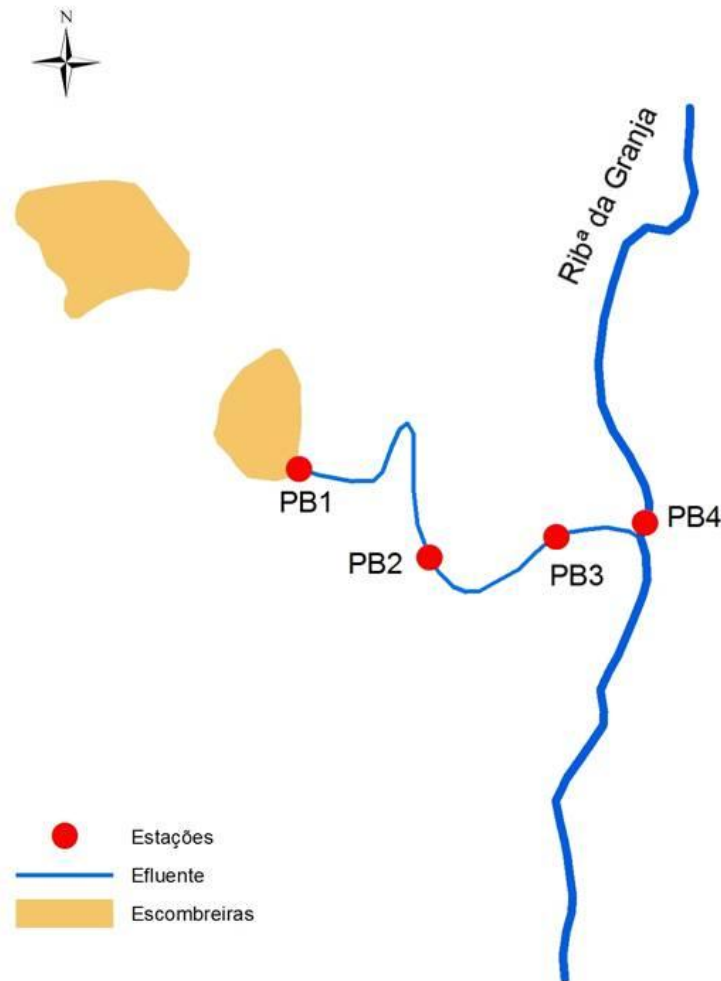


Figura 5.2 - Esquemática dos locais de amostragem no efluente de Penedono

Jales é um caso particular. O efluente provém directamente da galeria, e não de escombreira como nos locais anteriores, e encontra-se inserido na estação de tratamento, pelo que as condições para a localização das estações tiveram de ser adaptadas à situação existente.

A primeira colheita foi realizada o mais próximo possível da saída da galeria, neste caso, na bacia de recepção do efluente (SM). Definiu-se uma estação (CF) antes da primeira wetland. A terceira estação (WS) foi localizada logo após o leito de macrófitas. Finalmente, definiu-se uma última estação (WF) na confluência do efluente com a Ribeira da Peliteira.

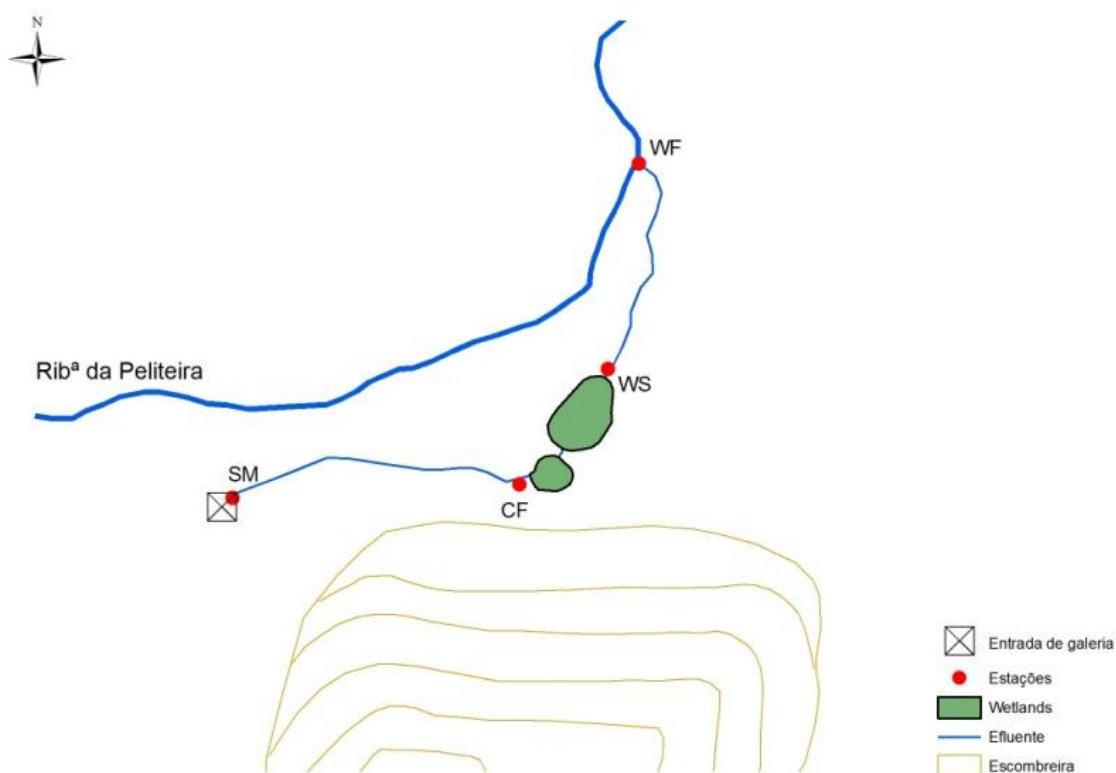


Figura 5.3 - Esquematização dos locais de amostragem no efluente de Jales

5.1.2. Colheita de amostras

A determinação de procedimentos de amostragem, tanto quanto possível reprodutíveis, é uma condição fundamental no caso de efluentes ácidos de matriz complexa, que possuem sólidos em suspensão e espécies químicas instáveis (VALENTE, 2004). A padronização dos procedimentos torna-se ainda mais importante quando se pretende estabelecer comparações entre diferentes efluentes com características de drenagem ácida. Assim, determinaram-se as seguintes condições:

- Colheita de amostras realizada durante o período da manhã;
- Recolha porção superficial do escoamento;
- Quantidade de amostra recolhida fixada em 2 L;
- Além do ponto anterior, fez-se a recolha de 250 mL de amostra filtrada no local com seringa e disco filtrante com membrana 0,45 μm .
- Recolha do efluente em recipiente de polietileno de alta densidade (frascos *Kartel*), preparados de acordo com a norma ASTM 5245 (ASTM, 1992);

- Após a recolha, as amostras foram transportadas para o laboratório refrigeradas e protegidas da luz solar.

Houve o cuidado de se tomarem medidas durante a colheita das amostras, como a utilização de luvas e a lavagem dos frascos com água ultra-pura antes da recolha do efluente (*Standard Methods* 1060A), para evitar contaminações que poderiam alterar os resultados das análises posteriores.

5.1.2.1. Medição de parâmetros expeditos

Além da recolha das amostras, em cada estação foram efectuadas medições de alguns parâmetros expeditos: pH, condutividade eléctrica (CE), potencial redox (*Eh*), oxigénio dissolvido e temperatura (Tabela II).

Tabela II – Métodos e eléctrodos/sondas utilizadas na medição de parâmetros em campo

Parâmetros	Métodos de referência	Eléctrodo/sonda
pH	<i>Standard Methods 4500H⁺ B</i>	pH/ATC eléctrodo <i>Triode</i> ref. 91-07W
Temperatura (°C)	<i>Standard Methods 2550 B</i>	
Condutividade Eléctrica (CE)	<i>Standard Methods 2510 B</i>	<i>Sonda DuraProbe</i> ref. 0133030 Tetracon 96
Potencial de Redox (<i>Eh</i>)	<i>Standard Methods 2580 B</i>	Eléctrodo de Pt Ag/AgCl, ref. 96.78
Oxigénio Dissolvido	<i>Standard Methods 4500 G</i>	Sonda ORION mod. 08310MD

As medições foram efectuadas com recurso ao equipamento multiparamétrico *Orion Star 5*, calibrado em laboratório com soluções padrão, no dia anterior às campanhas ou no próprio dia de recolha.

5.1. Trabalhos de laboratório: Preparação de amostras, técnicas de amostragem e análise

Dada a instabilidade de algumas amostras avaliou-se a necessidade de adoptar alguns procedimentos que têm como principal objectivo preservar as características originais da amostra e de as preparar para as análises químicas posteriores.

5.1.1. Pré-tratamento de amostras

Imediatamente após a chegada ao laboratório, as amostras filtradas no campo (0,45 μm) foram acidificadas com HNO_3 , 65 % *suprapur Merck*. Com este procedimento pretende-se atingir um $\text{pH} < 2$ e assim preservar as amostras, limitando as reacções de precipitação durante o armazenamento, para posterior análise de metais (*Standard Methods* 3010B).

Da amostra de efluente recolhida tal e qual, foram filtrados 250 mL para cada uma das seguintes porosidades: 0,45 μm , 0,2 μm e 0,05 μm . Posteriormente, as filtrações foram também acidificadas, do mesmo modo que as amostras filtradas no campo. Este procedimento foi executado no próprio dia da recolha das amostras.

Todas as amostras foram armazenadas em condições de refrigeração a uma temperatura inferior a 4°C.

O processo de pré-tratamento das amostras foi realizado no Laboratório de Águas da Universidade do Minho.

5.2.1.1. Filtrações

De modo a avaliar se a presença de material de dimensão coloidal tem influência nos resultados das análises de metais, principalmente de ferro, este metal foi analisado em amostras sujeitas a diferentes tipos de filtração. A Tabela III descreve as características dos filtros usados nos ensaios.

Tabela III – Características dos filtros utilizados

Porosidade (μm)	Diâmetro (mm)	Composição	Marca	Ref ^a de catálogo	Ref ^a do ensaio
0,45	25	Acetato de celulose	Gemma Medical	Gemma FJ25AC45	0,45c 0,45L
0,20	25	Acetato de celulose	Macherey-Nigel	Chromafil CA-20/25	0,2L
0,05	47	Misto (ésteres de acetato)	Millipore	Millipore VMWP04700	0,05L

Os ensaios 0,45c e 0,45L serviram ainda testar a diferença entre a filtração efectuada no campo (no momento da colheita) e efectuada no laboratório, algumas horas após a colheita.

5.2.2. Métodos analíticos

Os métodos laboratoriais utilizados encontram-se indicados na Tabela IV para amostras de efluente e na Tabela V para o material em suspensão.

Tabela IV – Estudo físico-químico do efluente: Parâmetros analisados e respectivos métodos

Método	Parâmetros
Volumetria	Acidez/Alcalinidade
Gravimetria	Sólidos Suspensos Totais (SST)
Cromatografia Iónica	Fluoreto (F ⁻), Cloreto (Cl ⁻), Nitrito (NO ₂ ⁻), Brometo (Br ⁻), Nitrato (NO ₃ ⁻), Fosfato (PO ₄ ³⁻)
Turbidimetria	Sulfato (SO ₄ ²⁻)
Espectrofotometria de Ultra-Violeta-Visível	Fe ²⁺ ; Fe ³⁺
Espectrometria de Absorção Atómica - Método de Chama; - Método de Forno de Grafite.	<i>Teores totais:</i> Fe <i>Teores dissolvidos:</i> Fe

Tabela V – Métodos para caracterização do material em suspensão resultante da filtração

Método	
Observação em lupa binocular	-
Difracção de Raios X	-
Microscópio Electrónico de Varrimento (MEV)	Electrões Secundários (ES)

À excepção dos parâmetros analisados pelo método da Cromatografia Iónica e Espectrometria de Absorção Atómica, todas as restantes análises foram realizadas num prazo de 24 horas após a colheita das amostras.

5.2.2.1. Ensaios de acidez/alcalinidade

Os ensaios de acidez têm como objectivo quantificar a capacidade de reacção da amostra com uma base forte a um determinado valor de pH.

O método de referência utilizado para a determinação da acidez foi o 2310B e para a alcalinidade o 2320B (ambos do *Standard Methods*).

5.2.2.2. Gravimetria

O método da gravimetria (*Standard Methods* 2540 D) utilizado para determinar a quantidade de sólidos suspensos totais (SST) na amostra, tem como princípio filtrar a amostra através de um filtro padrão de fibra de vidro e o resíduo retido no filtro é seco até peso constante a uma temperatura entre 103 e 105 °C.

O valor dos sólidos suspensos totais é calculado através da seguinte expressão:

$$SST (mg) = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{volume de amostra filtrado (ml)}} \quad [\text{Eq. 5.1}]$$

onde:

A: peso do filtro + resíduo seco (mg)

B: peso do filtro (mg)

Para a filtração utilizou-se 250 mL de cada uma das amostras.

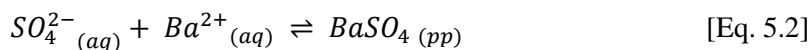
5.2.2.3. Cromatografia Iónica

A cromatografia iónica, utilizada para determinação da concentração de aniões em solução, utilizou o método S-9 (METROHM, 2003), associado ao equipamento utilizado. Este método determina a concentração dos aniões presentes na amostra através da detecção da condutividade após supressão química.

As condicionantes associadas a este método na análise de águas de drenagem ácida foram desenvolvidas no Capítulo 4.

5.2.2.4. Turbidimetria

Neste método, tal como explica o *Standard Methods*, o ião sulfato (SO_4^{2-}) é precipitado, meio com ácido acético, com cloreto de bário, formando cristais de sulfato de bário [Eq. 5.2] de tamanho uniforme.



A absorvância de luz da suspensão de sulfato de bário é medida pelo equipamento (turbidímetro) e a concentração do ião sulfato é determinada por comparação das leituras de uma curva padrão.

O método de referência utilizado foi o 4500E (*Standard Methods*).

5.2.2.5. Microscópio Electrónico de Varrimento

O Microscópio Electrónico de Varrimento (MEV) permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm).

O princípio do MEV consiste num feixe de electrões que “varre” a área da amostra que se pretende analisar, formando a imagem. A interacção entre o feixe de electrões e a amostra produz vários tipos de sinais como os electrões secundários (ES), os electrões retrodifundidos (ER) e os raios X.

Os ES, utilizados na observação do material em suspensão, são electrões de baixa energia emitidos pela amostra em resultado de colisões entre o feixe de electrões incidente com os átomos da amostra (MARTINS, 2005; COSTA *et al.*, 2009). A observação em ES constitui o modo de operação mais corrente em MEV, devido à eficiência e ao baixo ruído do seu sistema de detecção, que permite a obtenção de imagens de boa qualidade em condições de varrimento rápido (COSTA *et al.*, 2009). A emissão de electrões secundários está confinada a uma pequena área perto da zona de impacto do feixe de electrões, permitindo uma maior resolução da imagem que se deseja obter (MARTINS, 2005). Pelo facto de estes electrões serem de baixa energia, as imagens obtidas apresentam alta resolução revelando detalhes topográficos (COSTA *et al.*, 2009). Para se tornarem condutoras, as amostras são revestidas com carbono ou com ouro.

5.2.2.6. Espectrometria de Absorção Atómica

As análises de metais por Espectrometria de Absorção Atómica, efectuadas no *Laboratório de Análises Ambientais e de Controlo da Qualidade* do LNEG, foram desenvolvidas com o apoio da Eng^a Filomena Mouro, técnica do laboratório, e da Eng^a Maria Ascensão Trancoso, directora do laboratório.

Este trabalho foi realizado no âmbito de um estágio realizado no LNEG cujo objectivo era a aprendizagem do método de Espectrometria de Absorção Atómica com

chama e com câmara de grafite. O estágio realizou-se nos períodos de 2 a 7 de Agosto de 2010 e de 21 a 25 de Março de 2011.

1. Princípio do Método

A Espectrometria de Absorção Atómica (EAA) é uma técnica analítica para análise de elementos que se baseia na absorção por átomos livres do elemento, geralmente no estado fundamental, da radiação da linha de ressonância característica, proveniente de uma fonte de radiação primária do elemento.

De forma sumária a EAA funciona da seguinte forma: a radiação (luz) emitida por uma fonte de radiação primária (lâmpada de cátodo oco) com comprimento de onda, característico do elemento de interesse, é absorvida pelos átomos, na forma de vapor atómico do elemento que foi produzido pelo atomizador (atomização). De acordo com o tipo de atomizador usado (chama ou forno de grafite) assim se podem analisar elementos com concentrações na ordem dos mg/L por Espectrometria de Absorção Atómica com Chama (FAAS); ou em concentrações na ordem dos µg/L por Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica (ETAAS) também conhecida por Espectrometria com Forno de Grafite. A quantidade radiação absorvida por esses átomos permite determinar a concentração do elemento na amostra.

O uso de fontes de radiação adequadas e, conseqüentemente a selecção cuidadosa dos comprimentos de onda, permitem a determinação quantitativa do elemento em causa, independentemente da presença de outros elementos distintos (CSUROS e CSUROS, 2002).

2. Equipamento

O equipamento de espectrometria de absorção atómica é constituído pelos seguintes componentes:

Fonte de radiação primária

Os átomos absorvem radiação luminosa (luz) com discretos comprimentos de onda emitidos por uma fonte de radiação primária (lâmpada) que contenha no seu átomo do elemento pretendido. Quando a lâmpada está ligada, ocorre a ionização do gás raro

de enchimento da lâmpada (geralmente árgon) que adquirem energia cinética e vão fazer “libertar” átomos do elemento existentes no cátodo. A estes átomos do elemento é fornecida energia que os faz entrar em estados de excitação. Quando o átomo excitado regressa ao estado fundamental, emite energia luminosa com comprimento de onda característico do elemento em análise. Assim, cada elemento analisado requer uma fonte de radiação separada. As fontes de radiação mais comuns são as lâmpadas de cátodo oco (HCL – *Hollow Cathode Lamp*) e as lâmpadas de descarga sem eléctrodos (EDL – *Electrodeless Discharge Lamps*) (CSUROS e CSUROS, 2002).

Sistema de atomização com chama

A fim de ocorrer o processo de absorção, os átomos individuais devem ser produzidos a partir da amostra, que começa como uma solução.

O sistema de atomização com chama é constituído por dois elementos: o nebulizador e o queimador (onde se produz a chama).

A função do nebulizador é aspirar e pulverizar a amostra em análise para a chama, a uma velocidade constante. Forma-se um aerossol da solução a analisar, constituído por pequenas gotículas que entram numa câmara de nebulização. A amostra nebulizada é misturada com o combustível e o oxidante antes de ser introduzida na chama. Apenas as gotículas mais finas da amostra nebulizada entram na chama; as gotículas maiores são rejeitadas através de um dreno. O queimador, através do qual ocorre combustão dos gases, é constituído em titânio, geralmente, fornecendo grande resistência às elevadas temperaturas e à corrosão (CSUROS e CSUROS, 2002).

A função da chama é evaporar o solvente, decompor e dissociar moléculas e produzir átomos no estado fundamental para absorção da radiação emitida pela fonte de radiação primária. Todas as chamas requerem um combustível e um comburente (oxidante).

As chamas mais utilizadas na absorção atómica são as constituídas por misturas de ar-acetileno e óxido nitroso (N_2O)-acetileno. No caso do ar-acetileno, o acetileno é o combustível e o ar é o oxidante. As temperaturas de trabalho são entre 2130 °C e 2400 °C. No caso das chamas de óxido nitroso (N_2O)-acetileno, o acetileno é o combustível e o óxido nitroso é usado como um oxidante. A temperatura desta chama assume valores entre 2600 a 2800 °C.

A chama recomendada para cada elemento está disponível em livros de referência ou em manuais de aplicação emitidos pelo fabricante do equipamento (CSUROS e CSUROS, 2002).

Existem dois tipos de queimadores, de acordo com o tipo de chama: queimador de 5 cm utilizado para ambas as chamas de ar-acetileno e queimador de 10 cm que apenas pode ser usado nas chamas C_2O_2 -Ar.

Sistema óptico dispersivo (monocromador)

A função do monocromador é isolar uma única linha do espectro de análise. A luz da fonte deve estar focada na célula de amostra e dirigida ao monocromador na fenda de entrada e depois dirigida à rede de difracção através da qual ocorre dispersão (CSUROS e CSUROS, 2002).

Detector

O detector mede a intensidade da luz e transfere essa informação para um sistema de leitura, convertendo os fótons de luz num sinal eléctrico que pode ser amplificado. (CSUROS e CSUROS, 2002; MOURO, 2008). É formado por um fototubo multiplicador, também conhecido como fotomultiplicador.

Sistema de aquisição e processamento de dados

Os equipamentos de EAA estão equipados com um sistema capaz de recolher os dados obtidos, assim como um sistema capaz de processar esses dados através de funções de cálculo.

A Figura 5.4 mostra de forma simplificada a composição e funcionamento do equipamento de EAA.

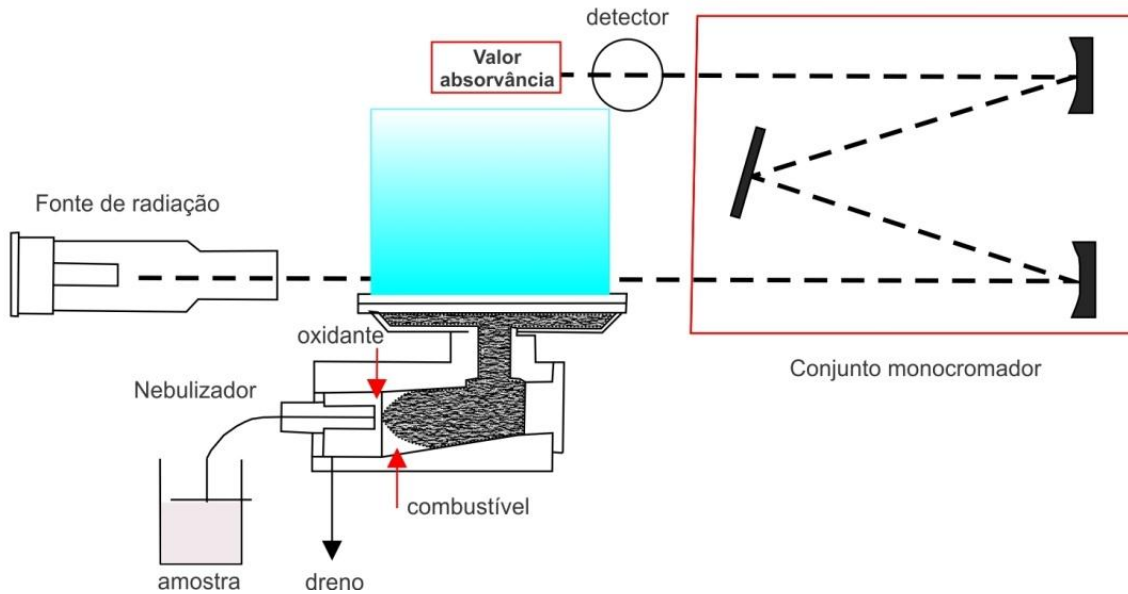


Figura 5.4 – Esquema representativo da composição e funcionamento do equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica

3. Calibração do Equipamento de EAA

Para a calibração analítica do equipamento de espectrometria de absorção atômica deve recorrer ao método da curva de calibração. Para eliminar efeitos de matriz das amostras pode-se usar o método de adição padrão. Note-se que o método de adição padrão não corrige interferências positivas.

Método da curva de calibração

No processo de calibração com uma resposta linear, o sinal analítico é directamente proporcional à quantidade de substância a analisar. Normalmente, a curva é construída através da aplicação do método dos mínimos quadrados, cujo critério é tomar os valores das constantes (declive e ordenada na origem) que minimizam o quadrado da diferença entre os valores de y experimentais e os valores de y calculados usando a equação de partida (MOURO, 2008).

4. Programa de garantia de qualidade

Um programa de garantia de qualidade inclui todas as técnicas operacionais e actividades de controlo de qualidade desenvolvidas para cumprir os requisitos de

qualidade, assegurando que os resultados apresentam as características metrológicas adequadas à aplicação pretendida (ROSA *et al.*, 2005).

O fluxograma seguinte mostra as acções em que consiste o controlo de qualidade, que considera as seguintes acções:

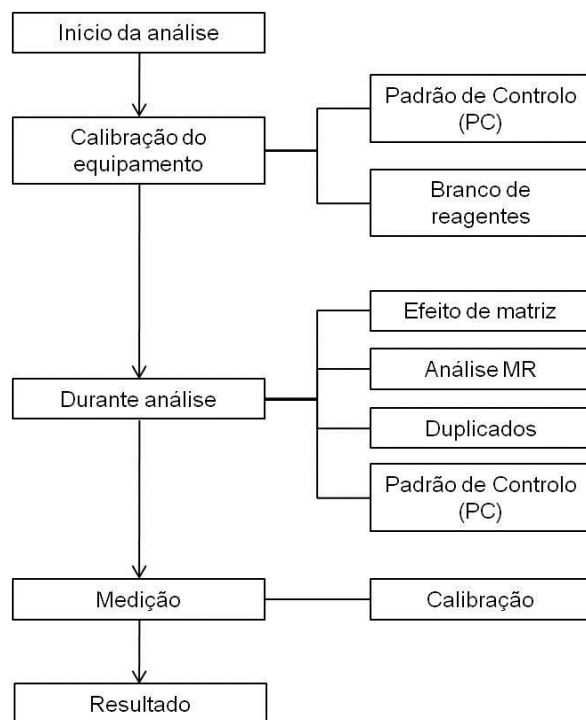


Figura 5.5 – Fluxograma do Programa de Contolo de Qualidade (extraído e adaptado de Rosa *et al.*, (2005) e Mouro (2008))

Calibração do equipamento

A estabilidade do equipamento de EAA é verificada através de um padrão de calibração de cerca de 0,100 de absorvância. São efectuadas 10 medições de absorvância deste padrão, com um intervalo de 3 segundos. Assim é calculado o desvio padrão relativo, RSD, através da equação:

$$RSD = \frac{s}{\bar{C}} \quad [\text{Eq. 5.3}]$$

em que:

s: desvio padrão

\bar{C} : valor médio da concentração

Considera-se que o equipamento está estável quando $RSD \leq 2\%$.

Segue-se a acção de calibração do método do método da curva de calibração. Este método é realizado antes de se iniciar a análise das amostras. O seu objectivo é garantir que o equipamento funciona correctamente constituindo assim uma das etapas mais importantes do processo de análise. A função de calibração é construir uma curva de referência que relaciona o sinal de absorvância obtido em EAA com a concentração de analito (MOURO, 2008). A curva de calibração é calculada através de soluções de concentração conhecida cujos valores devem cobrir a faixa de trabalho usada ou indicada. Essas soluções são conhecidas como soluções padrão e apresentam uma concentração exacta de uma substância conhecida e que servirá de referência na determinação das concentrações da mesma substância na amostra (MOURO, 2008). Assim, as diferentes soluções da curva de calibração são medidas pelo equipamento e os resultados obtidos terão de traduzir cada uma das concentrações envolvidas.

Paralelamente analisam-se também soluções denominadas “branco de calibração” corresponde ao meio de preparação dos padrões de calibração. Para cada elemento foi estabelecido um valor de aceitação máximo para este branco, tendo em conta cartas de controlo de cada elemento. Caso o branco de calibração exceda esse valor é necessário proceder a uma nova preparação dos padrões de calibração, uma vez que se considera que ocorreram contaminações (MOURO, 2008). Estas são constituídas apenas pelo solvente adicionado aos padrões.

A curva de calibração linear cujas concentrações são determinadas em função da concentração do analito é calculada por regressão linear, com base nos seus pares ordenados (concentração, absorvância) e constituída por um branco e soluções padrão de diferentes concentrações (ROSA *et al.*, 2005; MOURO, 2008).

Estabilidade da função calibração (Padrão de controlo)

A estabilidade da função calibração é avaliada através da análise de uma solução padrão do elemento em estudo, designada por padrão de controlo (PC), preparada a partir de uma solução padrão principal independente da usada na preparação dos padrões de calibração. Sempre que possível o padrão de controlo deve ter uma concentração situada próximo do centro da gama de trabalho, região na qual os erros são menores. Durante o trabalho o padrão de controlo foi medido logo após a calibração analítica do equipamento e entre cada conjunto de 5 amostras. No caso dos elementos

analisados em chama de ar/acetileno, aceitam-se erros relativos inferiores a $\pm 5\%$ em relação à concentração nominal de padrão (ROSA *et al.*, 2005; MOURO, 2008).

Nos casos em que as medições do padrão de controlo apresentam desvios superiores aos estabelecidos, interrompe-se a análise e tomam-se as medidas correctivas necessárias, repetindo-se a calibração do equipamento. Repetem-se as medições das amostras analisadas desde a última amostra em que o padrão de controlo cumpriu os critérios de aceitação (MOURO, 2008).

Branco de reagentes

A avaliação de contaminações provenientes da decomposição das amostras realizou-se através da análise de ensaios de branco de reagentes que caso sejam elevados podem afectar seriamente a qualidade dos resultados, particularmente quando se trabalha próximo do limite de quantificação do método. Geralmente recomenda-se que o branco de reagentes corresponda a pelo menos 5% dos ensaios por cada lote a amostras. O valor de branco de reagentes estabelecido como aceitável depende do elemento em estudo (ROSA *et al.*, 2005; MOURO, 2008).

Estabeleceu-se aceitar valores de branco de reagentes que simultaneamente não excedam os limites das respectivas cartas de controlo e o módulo da diferença entre os valores de absorvância dos ensaios em branco de calibração e dos brancos de reagente, não excedam 0,003 unidades de absorvância.

Efeito de matriz

O efeito de matriz pode ser diagnosticado através de ensaios de recuperação em que as soluções de amostra são reforçadas com quantidades conhecidas de analito.

Os resultados obtidos foram avaliados através do cálculo da percentagem de recuperação. Utilizaram-se os dados obtidos e a concentração nominal do padrão adicionado, através da seguinte expressão:

$$\% \text{ Recuperação} = [(A_{adic} - A)/P_{adic}] \times 100 \quad [\text{Eq. 5.4}]$$

em que:

A: valor da amostra inicial

A_{adic} : amostra reforçada

P_{adic} : concentração do padrão adicionado

Note-se que as concentrações da amostra e das amostras fortificadas devem estar enquadradas na gama da curva de calibração. Valores de taxas de recuperação entre 90 % e 110 %, correspondem a efeitos de matriz mínimos e que o método da curva de calibração é adequado à determinação dos elementos analisados nestas condições (ROSA *et al.*, 2005). Caso contrário seria necessário usar o método de adição de padrão para calibrar o equipamento. Prepararam-se pelo menos duas adições, escolhidas de modo a que a adição mais elevada seja, no máximo, cerca do dobro do valor de concentração expectável para a amostra, sem exceder a gama de linearidade da curva de calibração. Descontam-se os brancos de reagentes ao valor de absorvância das amostras e calcula-se a função de calibração linear usando como zero de calibração o valor de absorvância da solução da amostra (MOURO, 2008).

Material de referência

O uso de Materiais de Referência Certificados (MRCs) constitui uma forma de avaliar a qualidade de um método analítico.

Os MRCs são produzidos por entidades de credibilidade reconhecida.

Nas análises utilizaram-se dois MRC: 1643e para elementos-traço nas águas e o BCR 715 para efluentes industriais.

Após a análise de um MRC o valor obtido é comparado com o valor certificado e situar-se dentro do intervalo de incerteza do MRC. Caso isso não aconteça deve-se tentar encontrar as causas dos desvios e tentar eliminá-las.

A aceitação/rejeição dos desvios entre os valores experimentais obtidos e os valores que constam nos certificados devem obedecer a critérios objectivos.

Duplicados

Os ensaios em duplicado consistem na preparação, independente, de dois ensaios da mesma amostra, fornecendo informação adequada sobre a homogeneidade das amostras em estudo, o modo como decorrem as fases prévias de preparação das amostras e o estado de descontaminação do material usado (RIBEIRO, 2006).

A coerência dos resultados é avaliada através da expressão:

$$\% \textit{Afastamento} = [(C_1 - C_2)/((C_1 + C_2)/2)] \quad [\text{Eq. 5.5}]$$

em que:

C_1 e C_2 : concentrações das duas preparações independentes da mesma amostra.

Para este ensaio aceitou-se um afastamento entre duplicados $\leq 10\%$.

6. Propriedades hidroquímicas dos efluentes

Este capítulo apresenta a caracterização físico-química das águas de drenagem ácida, baseada nos procedimentos metodológicos referidos no Capítulo 5.

O efluente de Valdearcas foi alvo de diversos estudos ao longo dos últimos anos, nomeadamente no que respeita à sua caracterização e evolução ao longo do tempo (VALENTE, 1996; VALENTE, 2004; VALENTE E LEAL GOMES., 2009; ALVES *et al.*, 2011). Nestes trabalhos verificou-se a dificuldade na caracterização físico-química do efluente, relacionada com a variabilidade que este apresenta ao longo do tempo e ao longo do seu percurso. Esta instabilidade prende-se com o controle que a paragénese do depósito primário exerce sobre o efluente.

Os efluentes serão abordados individualmente com o objectivo de se descrever as suas propriedades, sendo posteriormente analisados em conjunto, estabelecendo-se comparações.

6.1. Efluente de Valdearcas

Na Tabela VI encontram-se as leituras dos parâmetros expeditos do efluente de Valdearcas, medidos directamente no campo, com o dispositivo multiparamétrico apresentado anteriormente (Capítulo 5).

Os dados que servem de referência a esta caracterização são os da Campanha 1.

Tabela VI – Resultados das leituras de campo de diferentes parâmetros do efluente de Valdarcas: Campanha 1 – Abril 2009; Campanha 2 – Março 2011 e Campanha 3 – Abril 2011

Parâmetros	Local de Amostragem	pH	Condutividade (µS/cm)	Temperatura (°C)	Eh (mV)	Oxigénio dissolvido (mg/L)
Campanha 1	V ₆	3,16	1988	18,0	437,6	*
	V ₄	3,22	1705	15,7	443,8	5,76
	V ₉	3,04	1487	11,6	481,5	6,17
	V ₇	3,28	1003	9,2	510,7	6,9
Campanha 2	V ₆	3,30	2420	15,7	*	3,77
	V ₄	3,19	2100	13,7	*	5,57
	V ₉	3,16	1635	12,7	*	7,33
	V ₇	3,25	1105	12,6	*	7,35
Campanha 3	V ₆	2,98	1681	*	*	*
	V ₄	3,13	2239	*	*	*
	V ₇	3,13	555	*	*	*

* não foi medido

O efluente de Valdarcas é caracterizado por baixos valores de pH, cujos registos nunca ultrapassaram os 3,30. Tendo sido as Campanhas 1 e 2 realizadas aproximadamente na mesma altura do ano, com condições climáticas similares, seria de esperar que os valores registados nas duas campanhas se mantivessem próximos. Verifica-se, no entanto, que os valores se alteraram, assim como a relação de valores entre as estações. Enquanto na Campanha 1 um valor mais elevado de pH precede um valor mais baixo, na Campanha 2 as estações localizadas no início e no final do efluente são as que registam valores superiores. A campanha 3 é aquela que genericamente indicou valores de pH mais baixos. Apesar destas oscilações, todas as medições se encontram no intervalo]3; 3,3[.

A condutividade eléctrica (CE) é um parâmetro associado à mineralização do efluente, frequentemente relacionado com o pH, numa relação inversa (JIMÉNEZ *et al.*, 2009). Em todas as campanhas nota-se uma diminuição da CE ao longo do percurso do efluente.

Contrariamente ao parâmetro anterior, o oxigénio dissolvido tende a aumentar à medida que se avança no efluente, indicando maior taxa de oxigenação ao longo do mesmo.

O parâmetro Eh apenas foi medido na Campanha 1, pelo que não se poderá inferir qualquer comentário relativamente à sua evolução temporal; apenas se pode referir quanto à evolução espacial que o valor deste parâmetro aumenta ao longo do efluente.

Na Tabela VII apresenta-se o valor de acidez determinado na Campanha 1 – Abril 2009. Verifica-se uma diminuição deste parâmetro ao longo do espaço, o que indica uma diminuição da concentração de espécies causadoras deste efeito – os metais.

Tabela VII – Valor de acidez determinado em cada uma das estações do efluente de Valdarca (Campanha 1 – Abril 2009)

Estação	Acidez (mg/L CaCO ₃)
V6	852
V4	816
V9	641
V7	355

Relativamente aos aniões analisados, exclui-se da discussão o brometo, fosfato e nitrito por se encontrarem abaixo do limite de detecção do método.

O anião mais abundante é o sulfato, ultrapassando as centenas de mg/L, seguido do fluoreto, cloreto e nitrato que poucas vezes ultrapassam uma dezena de mg/L.

Analisando o diagrama triangular (Figura 6.1) onde se encontra representada a relação entre os principais aniões analisados, constata-se o carácter fortemente sulfatado do efluente. Este facto deve-se à alteração dos sulfuretos em escombreira e posterior concentração no efluente.

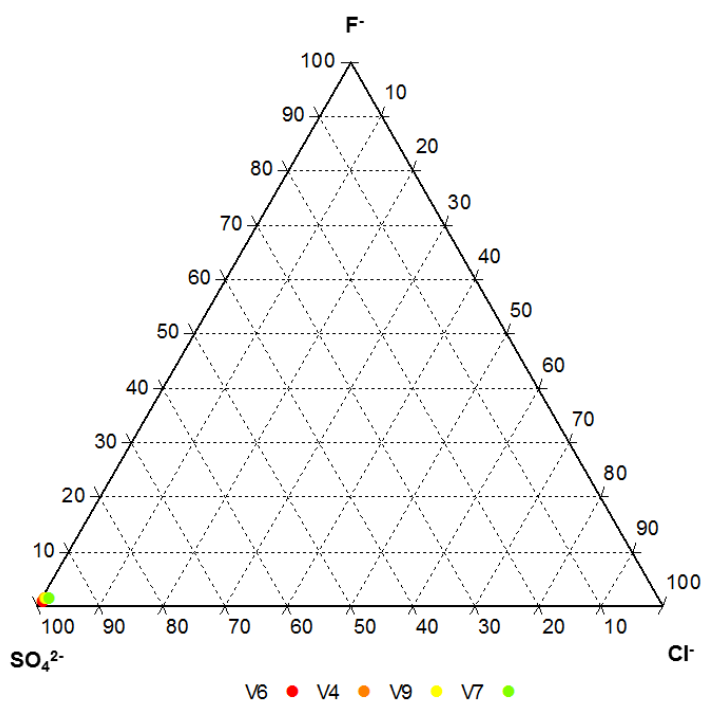


Figura 6.1 - Diagrama triangular das concentrações relativas dos aniões Cl⁻, F⁻ e SO₄²⁻ nas diferentes estações do efluente de Valdarca (Campanha 1 – Abril 2009)

Analisando isoladamente o teor de sulfato nas diferentes estações (Figura 6.2), verifica-se uma diminuição do valor deste parâmetro ao longo do efluente, ou seja, há uma atenuação da contaminação por sulfato. Esta atenuação relaciona-se com dois factores: efeito de diluição e fixação do sulfato em neoformações, como a jarosite e a schwertmannite, identificadas em trabalhos anteriores (VALENTE, 2004; VALENTE E LEAL GOMES, 2009).

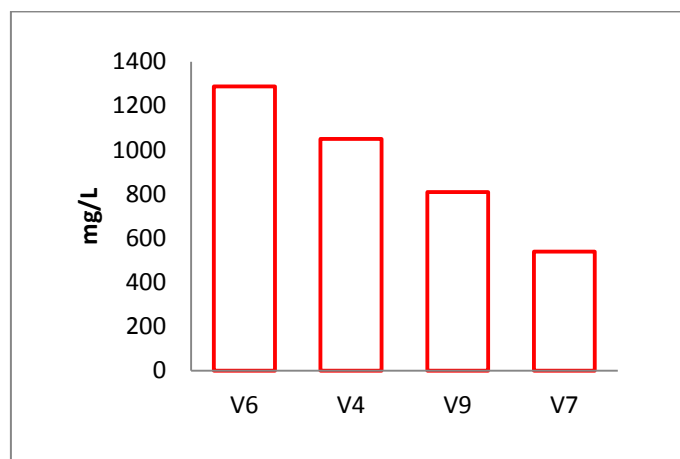


Figura 6.2 – Concentração do ião sulfato nas diferentes estações do efluente de Valdearcas (Campanha 1 – Abril 2009)

Sendo este o efluente que apresenta maior quantidade de material em suspensão visível efectuou-se a determinação de sólidos suspensos totais (SST) das amostras recolhidas na 1ª Campanha (Abril 2009).

As amostras com maior quantidade de SST são a V6 e V4, correspondentes às duas estações mais próximas do foco de contaminação, com 46 mg/L e 24 mg/L, respectivamente. A quantidade de SST diminui com o afastamento da escombreira para 19 mg/L em V9 e 13 mg/L em V7.

Na Tabela VIII apresenta-se o resultado da análise efectuada a um conjunto seleccionado de metais. O metal mais abundante é o ferro, o que se justifica pela abundância dos sulfuretos de ferro pirite e pirrotite na paragénese do jazigo (Capítulo 3). O arsénio apresenta-se abaixo do limite de quantificação do método. Como refere VALENTE (2004), a propósito do estudo da alterabilidade dos resíduos mineiros da escombreira de Valdearcas, a arsenopirite apresenta-se relativamente preservada. Este facto deverá limitar, a mobilização do As para o meio aquático, explicando o baixo teor deste elemento no efluente. Para os metais quantificados verifica-se uma diminuição do teor ao longo do percurso do efluente. Esta atenuação natural poderá dever-se à

retenção, por precipitação de óxidos-hidróxidos e adsorção nas superfícies dos minerais de drenagem ácida.

Tabela VIII – Concentração de metais nas diferentes estações do efluente de Valdearcas (Campanha 1 – Abril 2009)

	Al (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	As (mg/L)	Fe (mg/L)
V6	29	0.39	27.00	<0,026	410,32
V4	31	1.11	20.70	<0,026	393,2
V9	26	0.88	22.60	<0,026	176,89
V7	10	0.47	10.30	<0,026	79,33

A Figura 6.3 mostra a especiação redox deste elemento e a sua variação ao longo do sistema amostrado.

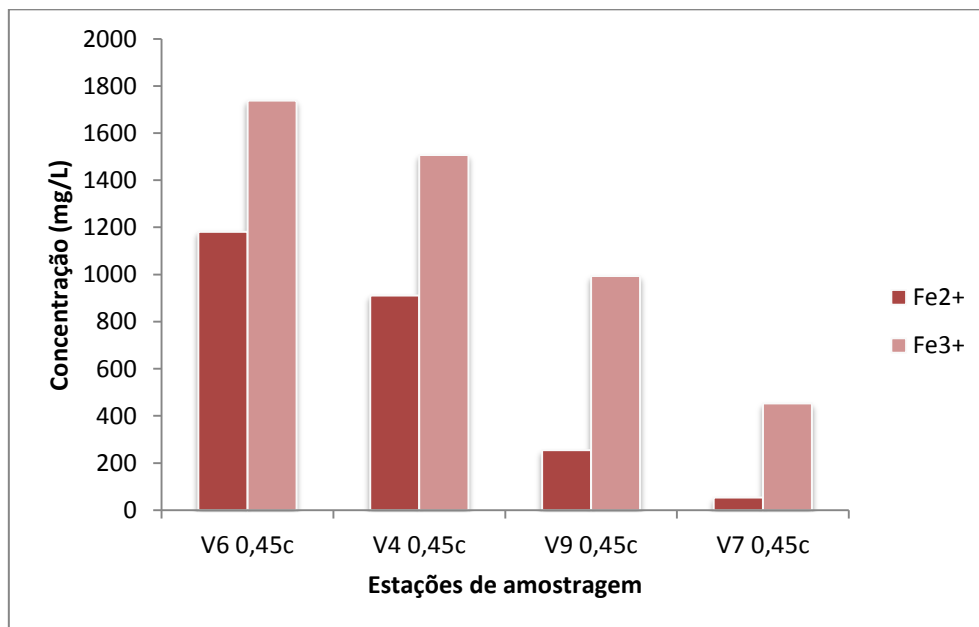


Figura 6.3 – Especiação redox do ferro e a variação da sua concentração ao longo do sistema (Campanha 1 – Abril 2009)

Verifica-se uma predominância de Fe^{3+} em todas as amostras. No entanto, o comportamento deste par redox é semelhante ao longo do efluente: há uma diminuição gradual da sua concentração à medida que as estações se afastam do foco de contaminação. Esta diminuição indica a ocorrência de reacções de oxidação e de fenómenos de precipitação do ferro ao longo do ribeiro do Poço Negro. Assim, em V7, local mais afastado da emergência do efluente (V6), este apresenta-se mais oxidado e

liberto de parte do ferro, entretanto precipitado. Os resultados indicam uma remoção superior a 70% de ferro entre V6 e V7.

6.2. Efluente de Penedono

Os valores dos parâmetros medidos em campo relativos ao efluente de Penedono encontram-se na Tabela IX.

Não foi possível efectuar a medição do oxigénio dissolvido em todas as estações deste efluente, pelo que este parâmetro não será avaliado.

Tabela IX - Resultados das leituras de campo de diferentes parâmetros do efluente de Penedono (Maio 2009)

Parâmetros	Local de Amostragem	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Eh (mV)	Oxigénio dissolvido (mg/L)
<i>Penedono</i>	PB1	2,84	1506	28	525,7	*
	PB2	3,91	1081	26,5	425,7	4,41
	PB3	3,77	1133	15,1	455,5	*
	PB4	6,75	96	16,3	247,6	*

* não foi medido

Aqui, o pH aumenta ao longo do efluente desde os 2,84 até 3,77. Importa recordar que a estação PB4 não se encontra no efluente, mas sim no curso de água (Ribeira da Granja) no qual o efluente descarrega. Desta forma, o valor de pH em PB4 é superior (6,75) devido ao efeito de diluição do efluente, não apresentando assim características de drenagem ácida.

A condutividade eléctrica é mais elevada na estação mais próxima ao foco de contaminação, apresentando 1506 $\mu\text{S}/\text{cm}$, verificando-se uma diminuição na estação seguinte (PB2). Nota-se um ligeiro aumento deste parâmetro na última estação do efluente, relativamente à estação anterior. Tal como seria de esperar, a estação PB4 apresenta baixa condutividade eléctrica, distinguindo-se claramente dos valores do efluente.

Os valores de Eh apresentam o mesmo comportamento que a condutividade eléctrica ao longo deste curso.

A acidez (Tabela X) foi medida nas três primeiras estações, uma vez que apresentavam valores de pH ácido. Já a estação PB4 apresenta um valor de pH muito

próximo da neutralidade. Este parâmetro apresenta uma diminuição de valores à medida que as estações se afastam do foco de contaminação.

Tabela X - Valor de acidez determinado em cada uma das estações do efluente de Penedono

Estação	Acidez (mg/L CaCO ₃)	Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)
PB1	504	-
PB2	409	-
PB3	407	-
PB4	-	17,38

Em Penedono os valores de fosfato encontram-se abaixo do limite de detecção do equipamento. O brometo e o nitrito apenas foram detectados na amostra PB4 referente à Ribeira da Granja.

À semelhança do que se passa em Valdearcas, este efluente também apresenta um carácter sulfatado. A excepção pertence a PB4, que apresenta uma concentração deste anião inferior à determinada nas estações anteriores, justificado pelo facto de desta estação se aproximar do fundo regional, relativamente à água superficial.

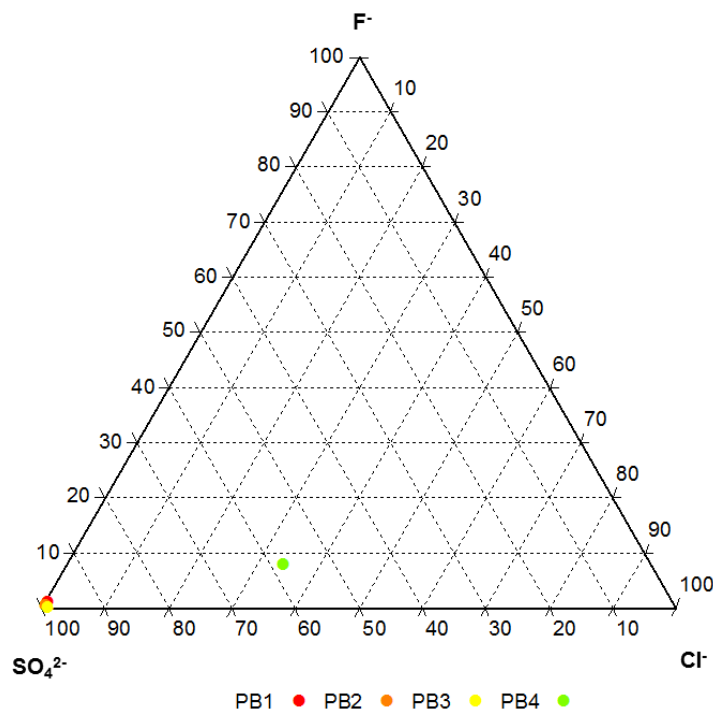


Figura 6.4 – Diagrama triangular das concentrações relativas dos aniões Cl⁻, F⁻ e SO₄²⁻ nas diferentes estações do efluente de Penedono

No que diz respeito apenas ao ião sulfato, este apresenta um teor mais baixo na base da escombreira, aumentando posteriormente em PB2 e voltando a diminuir em PB3. O aumento do valor de sulfato registado em PB2 deve-se à existência de uma zona de acumulação de resíduos após a estação PB1, sendo que, as águas que dela advêm, drenam para o efluente em estudo contribuindo para o aumento do valor de sulfato verificado (Figura 6.5).

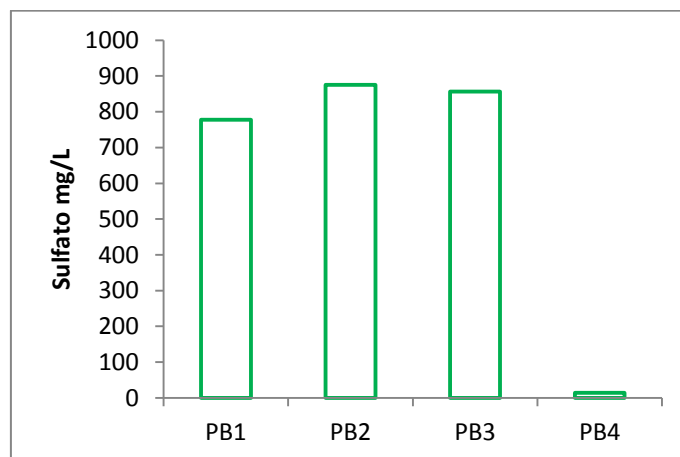


Figura 6.5 – Concentração do ião sulfato nas diferentes estações do efluente de Penedono

O arsénio não foi determinado neste efluente, com excepção do local PB4, onde apresenta teor <0.021 mg/L. No entanto, devido à abundância de arsenopirite na paragénesis (Capítulo 3), é de esperar que em Penedono o arsénio em PB1 seja mais elevado do que em Valdearcas, ao contrário do ferro que assume valores muito inferiores neste efluente (Tabela XI). De um modo geral, os teores dos metais aumentam na estação PB2 pela mesma razão que justifica o aumento do teor de sulfato nesta estação.

Tabela XI - Concentração de metais nas diferentes estações do efluente de Penedono

	Al (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	As (mg/L)	Fe (mg/L)
PB1	19	2.17	10.50	nd	26,44
PB2	29	2.41	28.30	nd	$<3,39$
PB3	26	2.38	22.70	nd	$<3,39$
PB4	<2.32	<0.37	0.10	0,021	$<3,39$

6.3. Efluente de Jales

Na tabela seguinte apresentam-se os dados relativos aos parâmetros de campo do efluente de Jales (estação de tratamento).

Tabela XII - Resultados das leituras de campo de diferentes parâmetros do efluente de Jales (Julho 2009)

Parâmetros	Local de Amostragem	pH	Condutividade (µS/cm)	Temperatura (°C)	Eh (mV)	Oxigénio dissolvido (mg/L)
<i>Jales</i>	SM	6,17	575	15,1	26,0	0,48
	CF	6,40	605	16,4	-17,8	1,13
	WS	6,90	522	24,5	105,6	5,33
	WF	6,13	212,4	14,0	172	5,84

O pH medido à saída da galeria (bacia de recepção) apresenta já um valor próximo da neutralidade (6,17), aumentando gradualmente antes da bacia primária de neutralização e arejamento e após a passagem pelo leito de macrófitas. Já no fim do tratamento do efluente, antes da sua descarga na Ribeira da Peliteira, o pH baixa para um valor equivalente ao valor registado à saída da galeria.

A tendência geral do valor da condutividade eléctrica ao longo do efluente é de diminuição, embora se verifique uma ligeira subida deste valor antes da chegada à bacia primária de neutralização e arejamento.

O oxigénio dissolvido aumenta ao longo do efluente. À saída da galeria (SM), este valor é muito baixo (0,48 mg/L) justificado pelas condições de confinamento do efluente dentro da mina.

O valor de Eh tende a aumentar ao longo do efluente, com a excepção da estação CF que apresenta um valor negativo. Esta divergência de valores é explicada de acordo com a dificuldade de medição do Eh em sistemas de drenagem ácida, tal como foi referido no Capítulo 4.

Neste efluente determinou-se a alcalinidade (Tabela XIII), uma vez que os valores de pH se encontram muito próximos da neutralidade. Este parâmetro diminui à medida que avança no efluente, sendo que na última estação relativa à confluência com a Ribeira da Peliteira a alcalinidade admite uma descida muito significativa.

Tabela XIII - Valor de alcalinidade determinado em cada uma das estações do efluente de Jales

Estação	Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)
SM	127,8
CF	118,2
WS	94,75
WF	14,14

Acompanhando o que se passa em Valdarcas e Penedono, também em Jales se verifica o carácter sulfatado do efluente (Figura 6.6).

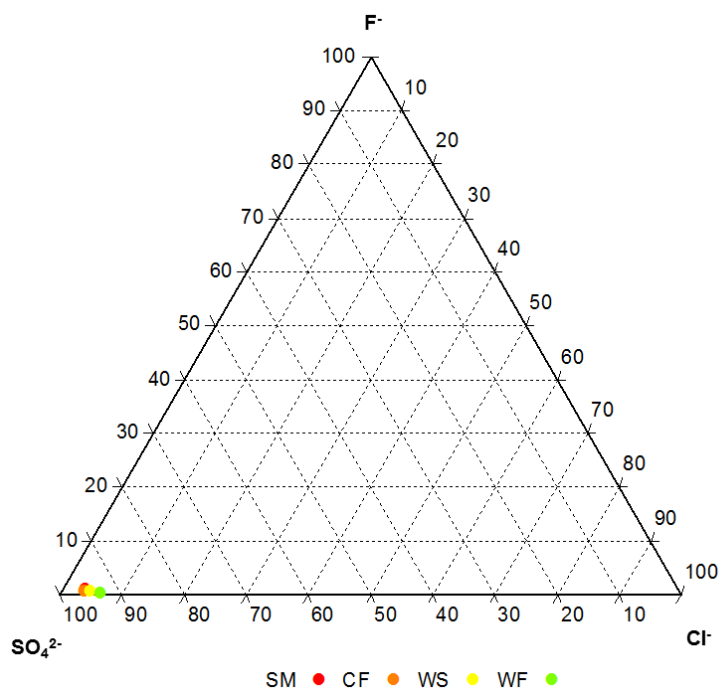


Figura 6.6 – Diagrama triangular das concentrações relativas dos aniões Cl⁻, F⁻ e SO₄²⁻ nas diferentes estações do efluente de Jales

Aqui, as concentrações de sulfato (Figura 6.7) são muito inferiores, comparadas com Valdarcas e Penedono (efluentes não tratados). A subida do valor de sulfato na estação CF relaciona-se com o processo de neutralização por contacto com a brita calcária [Eq. 6.1].

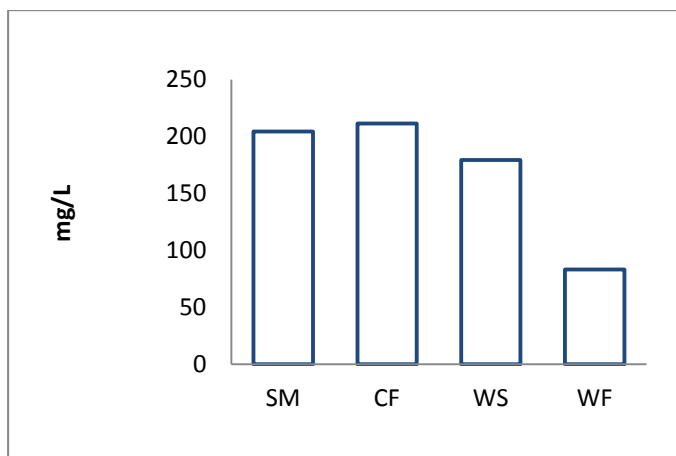
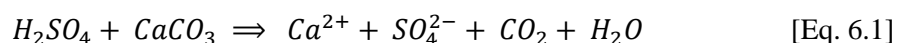


Figura 6.7 - Concentração do ião sulfato nas diferentes estações do efluente de Jales



Desta forma se justifica o aumento de sulfato da estação SM para CF.

Este processo justifica também o já descrito aumento de condutividade eléctrica.

Apesar do tratamento a que está sujeito, manifesta-se a presença de As no efluente (Tabela XIV), mobilizado a partir da abundante arsenopirite. VALENTE *et al.*, (2011b; 2011a) demonstraram o forte enriquecimento dos produtos ocreos formados no processo de neutralização do efluente em metais, principalmente em arsénio. Genericamente, os metais diminuem a sua concentração ao longo do sistema de tratamento do efluente.

Tabela XIV - Concentração de metais nas diferentes estações do efluente de Jales

	Al (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	As (mg/L)	Fe (mg/L)
SM	<2,32	0,23	3,43	7,9	68
CF	<2,32	0,18	3,32	2,7	49
WS	<2,32	0,17	1,70	0,024	0,064
WF	<2,32	1,42	1,91	0,021	0,23

6.4. Valdarcas, Penedono e Jales – aspectos comparativos

Os valores de pH registados em cada uma das estações de amostragem revelam a clara distinção que existe entre os três efluentes (Figura 6.8). Valdarcas é o efluente com

pH mais baixo ($\text{pH} \approx 3$) enquanto em Jales os valores registados encontram-se acima de 6. Penedono apresenta valores intermédios e com uma maior variação relativamente aos restantes casos.

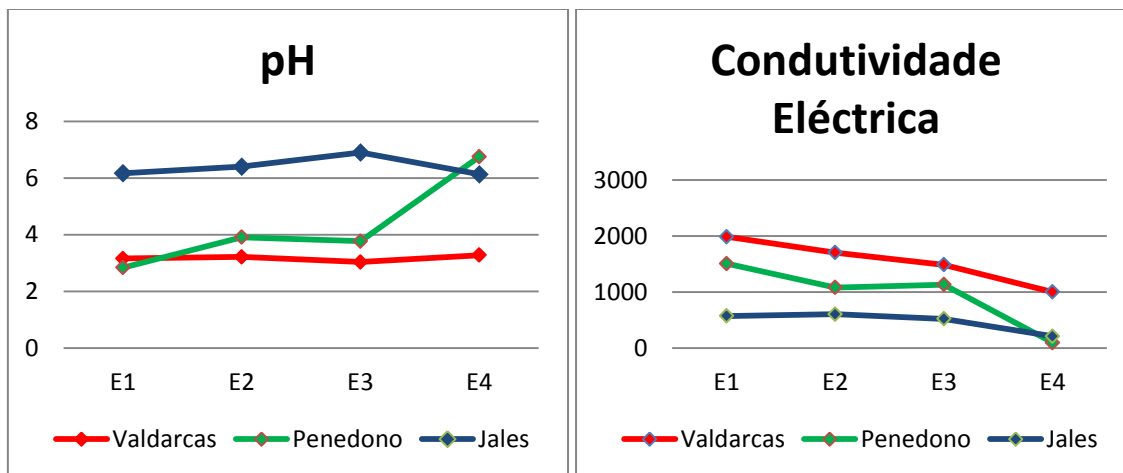


Figura 6.8 – Gráfico comparativo dos valores de pH medidos em cada uma das estações dos efluentes estudados. Note que E1 representa a estação mais próxima da fonte de contaminação e E4 a estação mais afastada.

Os valores de condutividade eléctrica obtidos variam em proporção inversa dos valores de pH (Figura 6.8). Valdarcas, com valores de pH mais baixos, apresenta os valores de condutividade eléctrica mais elevados. Já Jales, efluente com pH oposto, regista a condutividade eléctrica mais baixa. Penedono continua a mostrar o seu carácter intermédio em comparação com os restantes efluentes.

Tal como se verificou no ponto anterior, todos os efluentes apresentam um carácter fortemente sulfatado, embora com diferentes concentrações, justificado pela alteração dos minerais de sulfuretos mais abundantes nas paragénese exploradas ou pelo processo de tratamento do efluente, no caso de Jales.

No que respeita à acidez, este parâmetro é superior em Valdarcas mostrando a grande contribuição da hidrólise do ferro presente na paragénese dos materiais acumulados em escombreira nas propriedades do efluente. Tal como nos dados anteriores, Jales é o efluente que apresenta as características opostas a Valdarcas, caracterizando-se através de valores de alcalinidade. Mais uma vez, em Penedono os valores de acidez inserem-se entre os destes dois efluentes.

Assim, pode concluir-se que o efluente de Valdarcas é o que apresenta valores mais críticos no que toca a contaminação, nomeadamente pH, acidez e sulfato. Em Jales, uma vez que o efluente já se encontra inserido numa estação de tratamento, as

características apresentadas são as mais próximas da neutralidade. Penedono mostra um carácter intermédio relativo aos restantes efluentes estudados. Deve no entanto notar-se que relativamente aos metais, Jales e Penedono poderão colocar maiores problemas ambientais. O ferro predomina em Valdarcas, enquanto o arsénio, elemento com maior significado ambiental, assume teores mais relevantes em Jales e provavelmente em Penedono. A monitorização deste elemento justifica-se pois em campanhas futuras.

7. Estabilidade químico-mineralógica e efeitos de filtração

A qualidade dos resultados analíticos depende de procedimentos que assegurem a estabilidade das amostras (VALENTE, 2004). As características dos efluentes de drenagem ácida, abordadas no capítulo 5, atribuem a estes sistemas grande instabilidade quer durante o período de armazenamento, quer durante a análise química.

Assim, e de modo a avaliar a estabilidade das amostras, monitorizaram-se parâmetros como o pH e o teor de ferro presente em amostras sujeitas a filtração com diferentes porosidade de membrana.

7.1. Evolução do pH ao longo do tempo

No laboratório efectuou-se a monitorização do pH ao longo do tempo das amostras não sujeitas filtração. Este acompanhamento foi efectuado nas amostras de Valdarcas e Penedono, por serem sistemas não intervencionados. As medições foram efectuadas com o equipamento multiparamétrico utilizado nas medições de campo.

No gráfico seguinte pode-se acompanhar a evolução dos valores de pH das amostras de Valdarcas ao longo de 26 dias.

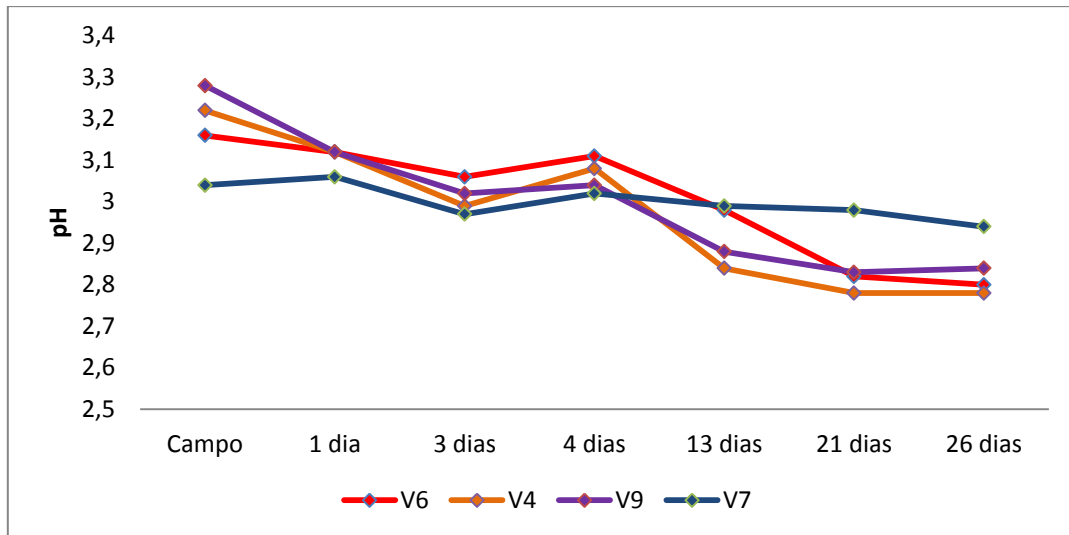
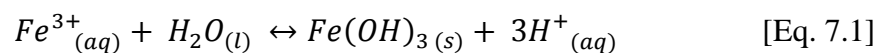


Figura 7.1 - Evolução do valor de pH nas amostras de Valdearcas, medidas no laboratório ao longo do tempo

Os valores de pH das amostras de Valdearcas não são constantes ao longo do tempo. Verifica-se que nenhum dos valores medidos no laboratório é igual ou superior ao pH medido em campo. No geral há uma tendência decrescente ao longo do tempo, embora oscilante. Verifica-se que a amostra V7 é a que apresenta uma maior estabilidade do pH, variando apenas em 0,12, enquanto as restantes variam entre 0,36 e 0,45 (V6 e V9, respectivamente).

Esta variação poderá relacionar-se com o teor de Fe^{2+} na amostra e com o seu estado de equilíbrio, isto é, o Fe^{2+} tem tendência para oxidar, passando a Fe^{3+} , tal como se pode verificar no diagrama de estabilidade do ferro (diagrama Eh-pH) no Capítulo 4. Na sequência da precipitação do Fe^{3+} tem-se a produção de iões H^+ , de acordo com a equação seguinte:



As amostras relativas ao efluente de Penedono também foram sujeitas ao mesmo procedimento de monitorização. As respectivas medições apresentam-se na Figura 7.2.

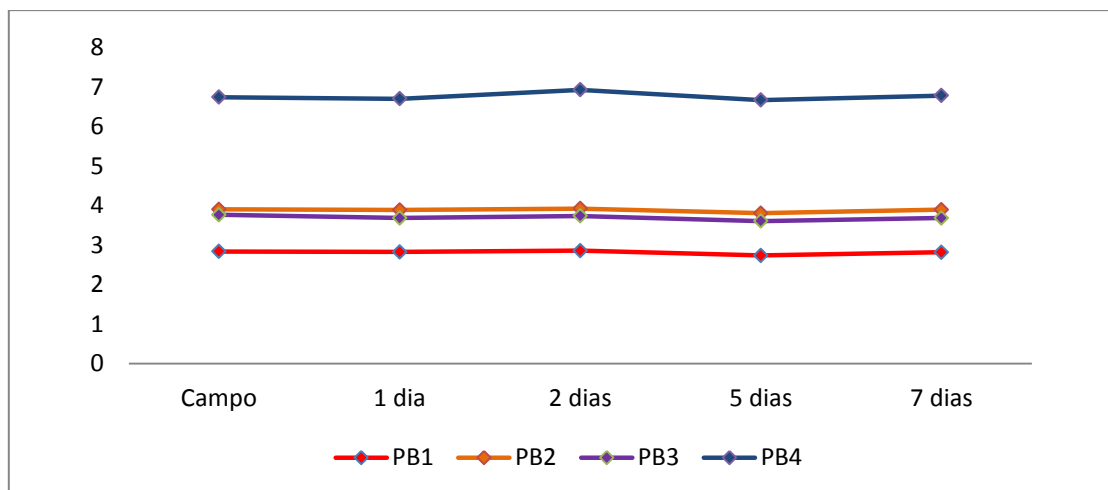


Figura 7.2 - Evolução do valor de pH nas amostras de Penedono, medidas no laboratório ao longo do tempo

Neste caso, o pH mantém-se praticamente constante ao longo do tempo, variando no máximo 0,26 (em PB4). Como não se verificou nenhuma alteração significativa nos valores registados, as medições foram suspensas após 7 dias. Este comportamento estável explica-se pela baixa concentração de ferro destas amostras, contrariamente ao verificado no efluente de Valdarças.

7.2. Efeitos da filtração nas amostras

A filtração das amostras é um procedimento pré-analítico utilizado para a determinação de espécies químicas em solução. No Capítulo 4 abordou-se este tema, indicando as dificuldades que ele suscita, principalmente associado às águas de drenagem ácida. As características deste tipo de drenagem, particularmente no que respeita à presença e composição de colóides, podem influenciar os resultados analíticos para os elementos em solução.

7.2.1. Padrão de distribuição do ferro

Os efeitos dos diferentes tipos de filtro e o comportamento das amostras sujeitas a filtração no campo (c) *versus* laboratório (L), na concentração de ferro “dissolvido”, foram estudados em amostras com matrizes distintas – efluente de Valdarças e de Jales.

➤ **Efluente de Valdarcas**

Na Tabela XV apresentam-se os locais de amostragem usados neste ensaio (ver Figura 5.1).

Tabela XV- Propriedades gerais da amostra e dos locais de amostragem em Valdarcas. *V4 e V7: n=24, V6: n=16

Local	Descrição	Amostra		Média do local (amostragem mensal – 2 anos*)		
		pH	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	Fe (mg/L)
V6	Base da escombreira	2,98	1681	3,09	2124	573,8
V4	Troço principal do ribeiro	3,13	2239	3,12	1419	182,8
V7	Junto à confluência	3,13	555	3,10	866	48,63

A Figura 7.3 mostra o padrão de comportamento do teor de ferro nas várias fracções filtradas.

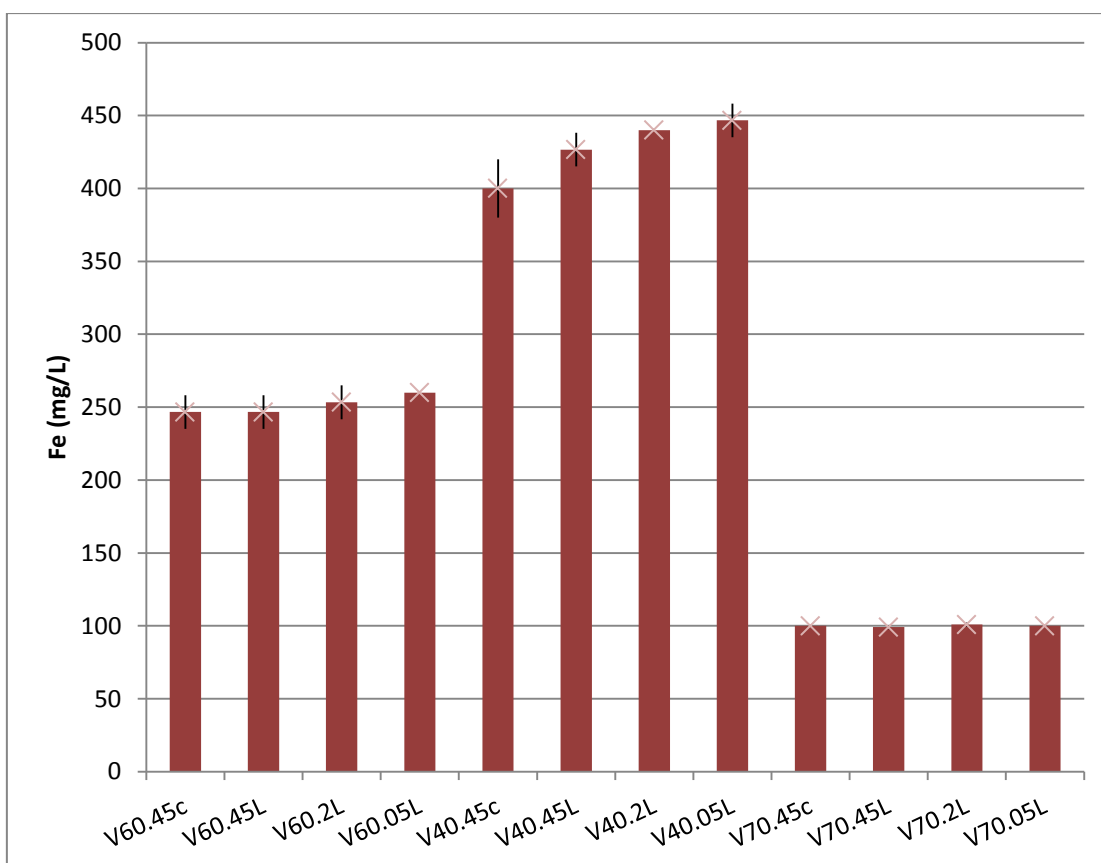


Figura 7.3 - Concentração de ferro dissolvido em diferentes fracções filtradas (média de três réplicas por cada ensaio; a barra de erro apresenta $\pm 1\text{DP}$). Colheita efectuada em Abril de 2011

Os resultados desta análise sugerem que os teores obtidos nas amostras filtradas no laboratório não diferem significativamente dos obtidos com a filtração em campo. A maior diferença observa-se no local de amostragem com o teor mais elevado de ferro – V4. Aqui verifica-se um aumento de concentração de ferro “dissolvido”, de acordo com a sequência 0,45c – 0,45L – 0,2L – 0,05L. Ensaio realizados numa campanha anterior (Março de 2011) confirmam a semelhança de resultados entre o filtrado no campo e no laboratório, embora a amostra V4 revele uma tendência diferente. Com efeito, a Figura 7.4 indica um teor ligeiramente menor no filtrado no laboratório.

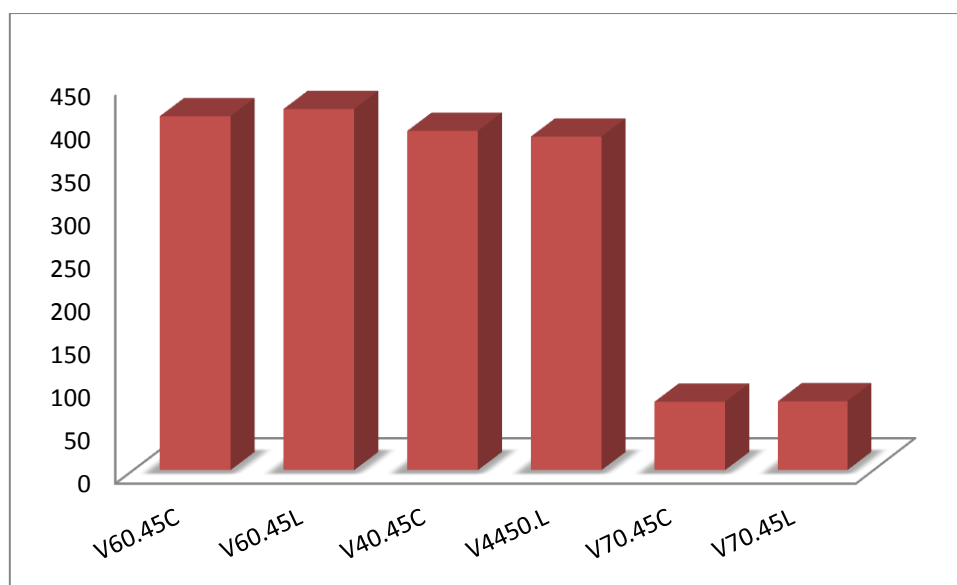


Figura 7.4 - Concentração de ferro dissolvido em filtrados no campo e no laboratório com filtro-seringa 0,45 µm (amostras sujeitas a digestão antes da análise). Colheita efectuada em Março 2011

No conjunto, estes resultados podem sugerir a discussão dos seguintes aspectos:

- heterogeneidade e instabilidade geoquímica das amostras;
- artefactos relacionados com as condições de filtração.

O primeiro factor apontado relaciona-se especialmente com a presença de colóides de dimensão nanométrica que, passando pelos filtros, podem contribuir para uma sobrevalorização do teor de ferro dissolvido nalgumas amostras. Adicionalmente, a desadsorção de ferro ou mesmo a dissolução de colóides, dada a baixa gama de pH em causa, podem proporcionar o aumento de ferro “dissolvido” observado entre o campo e o laboratório. De acordo com VALENTE (2004), de entre os locais estudados, V4

caracteriza-se pela maior instabilidade geoquímica e conseqüentemente pela maior quantidade de material coloidal, o que pode concorrer para a heterogeneidade da amostra.

O segundo aspecto tem sido apontado por diversos autores como responsável por diferenças significativas nos teores de metais dissolvidos obtidos por diferentes laboratórios (HOROWITZ *et al.*, 1992; CIDU E FRAU, 2008; MORRISON E BENOIT, 2001; DUPRÉ *et al.*, 1999; VIGNATI *et al.*, 2006). Para além da eventual contaminação introduzida pelo filtro, contam-se entre os artefactos de filtração mais significativos os seguintes:

- adsorção de solutos e colóides,
- colmatação do filtro com redução da porosidade efectiva.

Enquanto a contaminação das amostras se traduz num aumento de concentrações, estes dois artefactos resultam numa diminuição da concentração de metal "dissolvido". No caso da colmatação, à medida que a filtração progride, verifica-se a retenção de partículas cada vez menores, o que pode reduzir significativamente o teor de metal no filtrado. De acordo com MORRISON E BENOIT (2001), para o caso do ferro esta redução pode ser de pelo menos 5% da concentração original. A este propósito KARLSSON *et al.* (1993) verificaram que em resposta à acumulação sucessiva de sólidos na superfície de um filtro de 0,40 µm e 47 mm de diâmetro, este passou a ter a eficiência correspondente a uma porosidade de 0,015 µm após filtração de 100 mL de amostra com 100 mg/L de sólidos. Por outro lado, DANIELSSON (1982) refere que alguns filtros usados em rotinas laboratoriais têm a capacidade de reter partículas de dimensão inferior à do respectivo poro.

Embora seja um assunto controverso, sujeito a grande discussão bibliográfica, parece ser consensual que o material do filtro, o seu diâmetro e o volume de amostra filtrada, bem como as características da amostra, principalmente quanto ao teor, natureza e granulometria do material suspenso, influenciam a magnitude com que este efeito se pode manifestar (LAXEN e CHANDLER, 1982; DANIELSSON, 1982; HOROWITZ *et al.*, 1992, 1996).

No presente trabalho manteve-se constante o volume de amostra filtrada – 60 mL, por cada réplica, sem substituição de filtro.

As membranas Millipore, usadas nos ensaios 0,05L, são referidas pela sua resistência à colmatação (MORRISON E BENOIT, 2001), o que possibilita a filtração de volumes maiores de amostra, comparativamente com os filtros-seringa. Por outro lado, vários trabalhos demonstraram que as membranas Millipore retêm uma gama alargada de tamanhos, incluindo partículas de dimensão inferior à respectiva porosidade, mas por outro lado deixam passar partículas maiores (MORRISON E BENOIT, 2001).

Assim, um efeito conjunto que integre a colmatação dos filtros-seringa, a capacidade das membranas Millipore para deixar passar partículas maiores, o tipo de filtração (feito com vácuo nos ensaios 0,05L) e a natureza da amostra podem contribuir para o padrão observado no gráfico da Figura 7.3. O efeito da natureza das amostras parece justificar-se pelo facto da maior diferença entre os filtrados se observar em V4 e a menor em V7. Assim, esta diferença de resultados parece correlacionar-se directamente com o teor em partículas coloidais e inversamente com a estabilidade geoquímica do ambiente de amostragem.

Apesar disto, a diferença observada entre os vários ensaios não foi tão significativa quanto seria de esperar, atendendo ao conhecimento anterior acerca deste efluente (VALENTE, 2004) e aos dados disponíveis na bibliografia, quer sobre águas de drenagem ácida, quer sobre a eficiência dos processos de filtração.

Por exemplo, HOROWITZ *et al.* (1992), HALL *et al.* (1996), MORRISON E BENOIT (2001) entre outros, referem e demonstram a susceptibilidade dos resultados de ferro face aos artefactos de filtração. Por sua vez, VALENTE E LEAL GOMES (2009), KUMPULAINEN *et al.* (2008), SCHEMEL *et al.* (2000) referem a instabilidade das amostras de drenagem ácida, demonstrando a sua alteração ao longo do tempo proporcionada pelos colóides de ferro. No entanto, os resultados obtidos nestes ensaios parecem indicar que não houve agregação de colóides e subsequente precipitação durante o transporte para o laboratório, pois não se observou a respectiva diminuição do ferro “dissolvido” entre os dois ensaios (0,45c e 0,45L).

Na verdade, os resultados não parecem conclusivos quanto à composição das diferentes fracções filtradas. Aspectos como a turbulência, caudal e velocidade, condições meteorológicas e colonização por algas no momento da colheita podem ter influência no padrão de distribuição dos metais entre a fase aquosa e suspensa. A amostragem que gerou os resultados apresentados fez-se na ausência de precipitação e em condições de estabilidade atmosférica. Sugere-se pois a realização de ensaios

idênticos, mas em condições de maior turbulência, por exemplo durante e na sequência de um episódio de precipitação intensa.

➤ Efluente de Jales

Na Tabela XVI apresentam-se os locais de amostragem usados nestes ensaios e os respectivos dados de campo (ver Figura 5.2).

Tabela XVI – Propriedades gerais da amostra e dos locais de amostragem em Jales

Local	Descrição	pH	Condutividade (µS/cm)
SM	Obra de entrada da estação – saída da galeria	6,17	575
CF	Fim do canal de neutralização	6,40	605
WF	Saída da estação de tratamento	6,13	212,4

Trata-se de amostras com características distintas do ensaio anterior, pois embora originalmente representem um sistema com drenagem ácida, são colhidas já no seio do sistema de tratamento, e portanto foram sujeitas a neutralização. A gama de concentrações de ferro é mais baixa do que em Valdarças, onde a abundância de sulfuretos de ferro (pirite e pirrotite) proporcionou a dominância deste metal na água.

Os gráficos da Figura 7.5 mostram o padrão de comportamento do ferro nas várias frações filtradas. Neste ensaio analisam-se os filtrados no campo e no laboratório (0,45c, 0,45L) com os mesmos filtros-seringa e no laboratório com as membranas Millipore (0,05L).

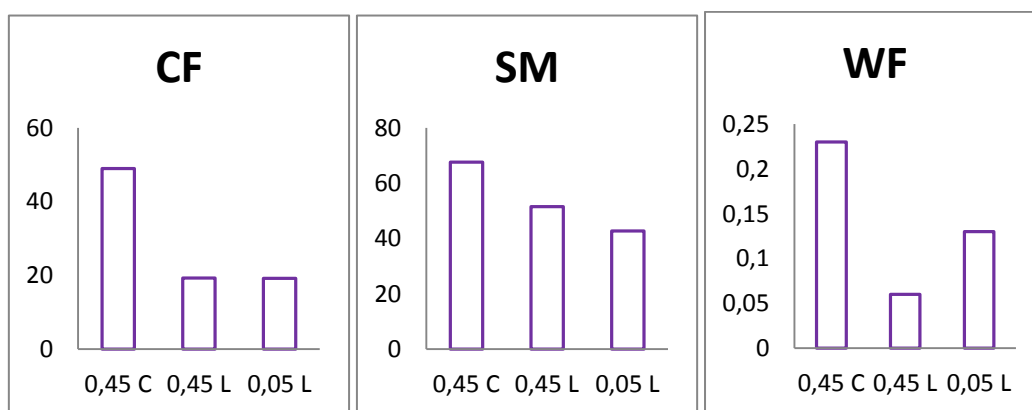


Figura 7.5 - Concentração de ferro dissolvido em filtrados no campo (0,45 c) e no laboratório a (0,45L e 0,05L) para as estações CF, SM e WF

Os resultados destes ensaios mostram que mesmo para diferentes gamas de concentração, o teor mais elevado obtém-se no filtrado no campo. Os filtrados no laboratório geraram valores idênticos e inferiores.

Este padrão, diferente do obtido em Valdarças, sugere que estas amostras sofrem alteração nas 24 horas que se seguem à colheita. Durante o transporte e processamento no laboratório verifica-se a oxidação do ferro e a formação de colóides que são depois retidos pelos filtros. A diminuição observada pode também dever-se à agregação de colóides já existentes e à precipitação. O ferro precipitado adere às paredes do frasco de armazenamento não sendo contabilizado na análise.

Na amostra WF, o filtrado com a membrana Millipore 0,05 µm sugere um comportamento idêntico ao detectado em Valdarças. Este aumento inesperado do filtrado 0,45L para 0,05L pode indicar o efeito de artefactos de filtração.

7.3. Caracterização do material em suspensão

Nas amostras com maior teor de ferro, logo previsivelmente com maior tendência para a presença de material coloidal (efluente de Valdarças), procedeu-se à caracterização do material retido nas operações de filtração. Esta caracterização pretende pôr em evidência as propriedades composicionais, mineralógicas e morfológicas do material em suspensão. Seleccionaram-se para esta análise três locais - V6, V4 e V7, sucessivamente mais afastados do foco de contaminação mineira – a escombeira. A Figura 7.6 mostra o aspecto do efluente em cada local de recolha.

Estas imagens ilustram a intensa deposição de produtos ocre nas superfícies de escorrência do efluente.

A Figura 7.7 mostra o resultado da operação de filtração a pressão reduzida efectuada com as membranas Millipore de 0,05 µm. Nos três locais estudados verifica-se uma abundante quantidade de partículas de cor amarela ferruginosa.

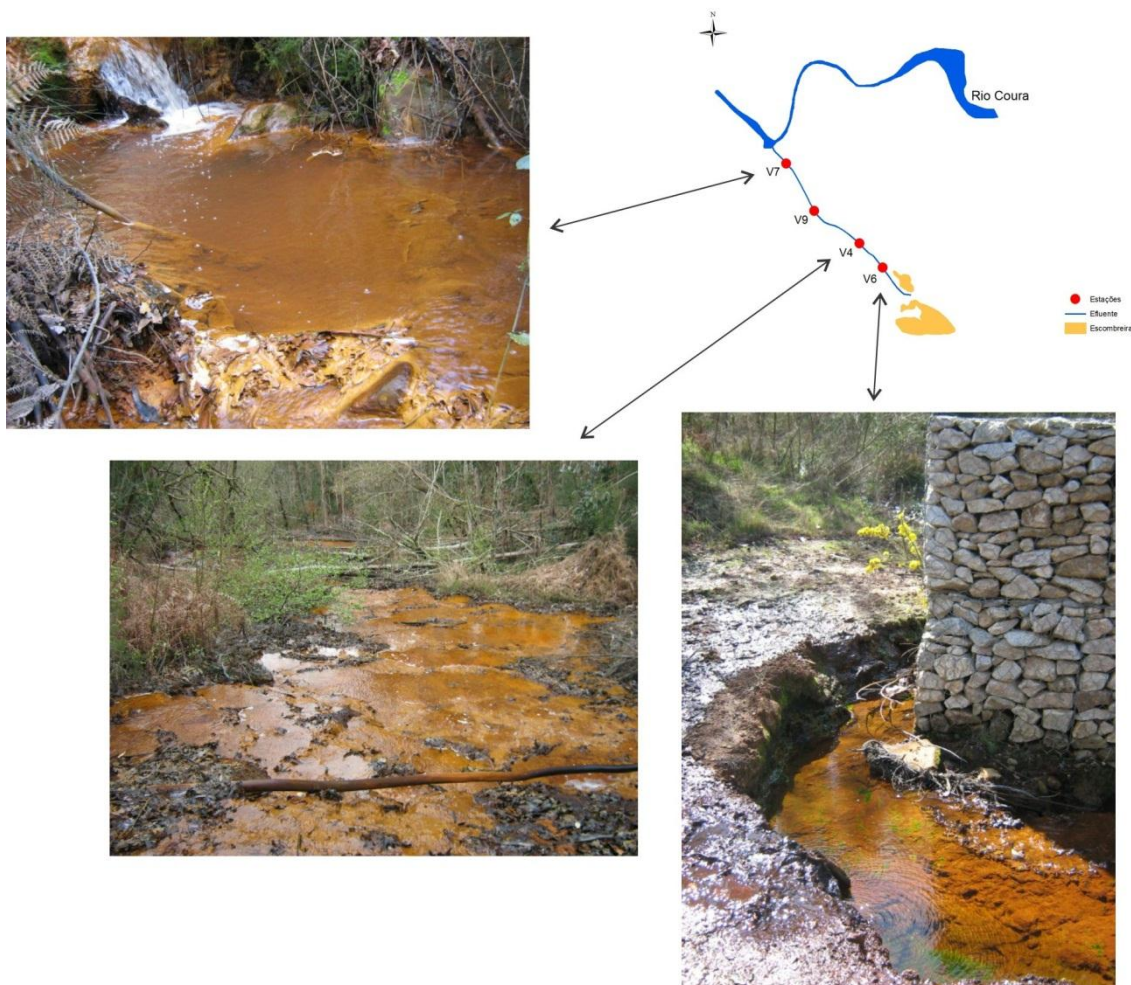


Figura 7.6 - Aspecto do efluente em cada um dos locais de recolha (V6, V4 e V7) - Valdarcas

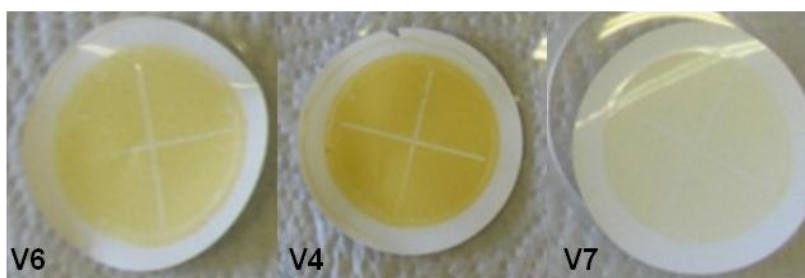


Figura 7.7 – Imagem representativa do aspecto das membranas Millipore de 0,05 µm após filtração a pressão reduzida

A maior quantidade de material suspenso, testemunhada pela intensidade da cor, ocorre em V4 e V6. É no local mais afastado da escombreira (V7), e onde se verificam as condições mais oxidantes do efluente, que é menor a quantidade de partículas retidas.

A análise difractométrica do material retido não permitiu a identificação de qualquer espécie mineral. Para isso contribui a pequena quantidade de material

disponível para análise, associada à baixa ou mesmo ausência de cristalinidade da maior parte das partículas. Assim, a composição do material infere-se a partir da análise efectuada em MEV.

Esta análise indica que o material em suspensão não difere significativamente nos três locais estudados (Figura 7.8), sendo constituído maioritariamente por partículas de natureza mineral e em menor quantidade partículas biológicas.

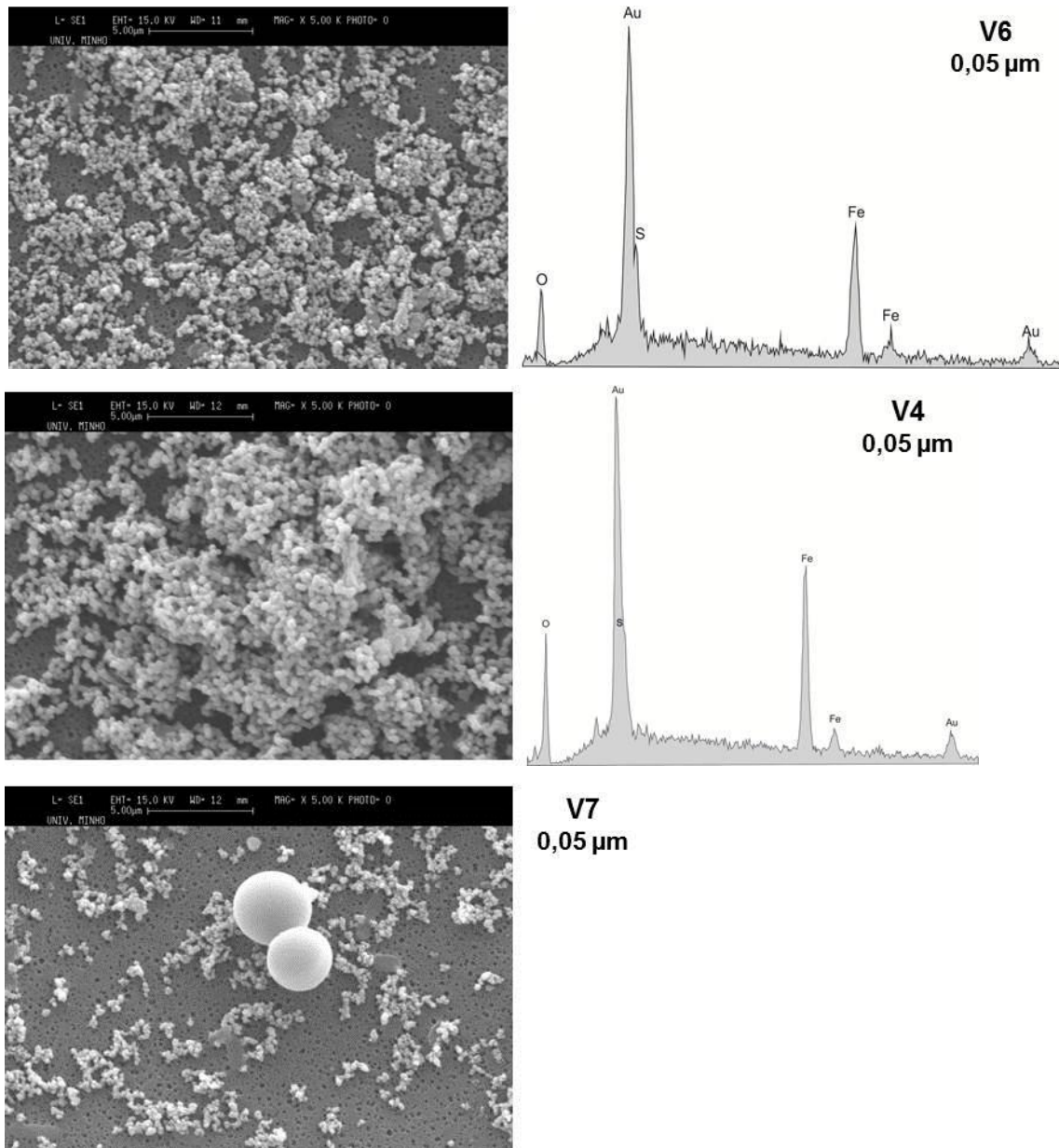


Figura 7.8 – Imagens de MEV-ES e respectivo espectro EDS dos agregados esferoidais que constituem o material em suspensão

A monotonia composicional e morfológica que caracteriza o material suspenso é pois apenas quebrada em V4 pela presença de alguns agregados de schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) e de sulfato de ferro (espécie não identificado).

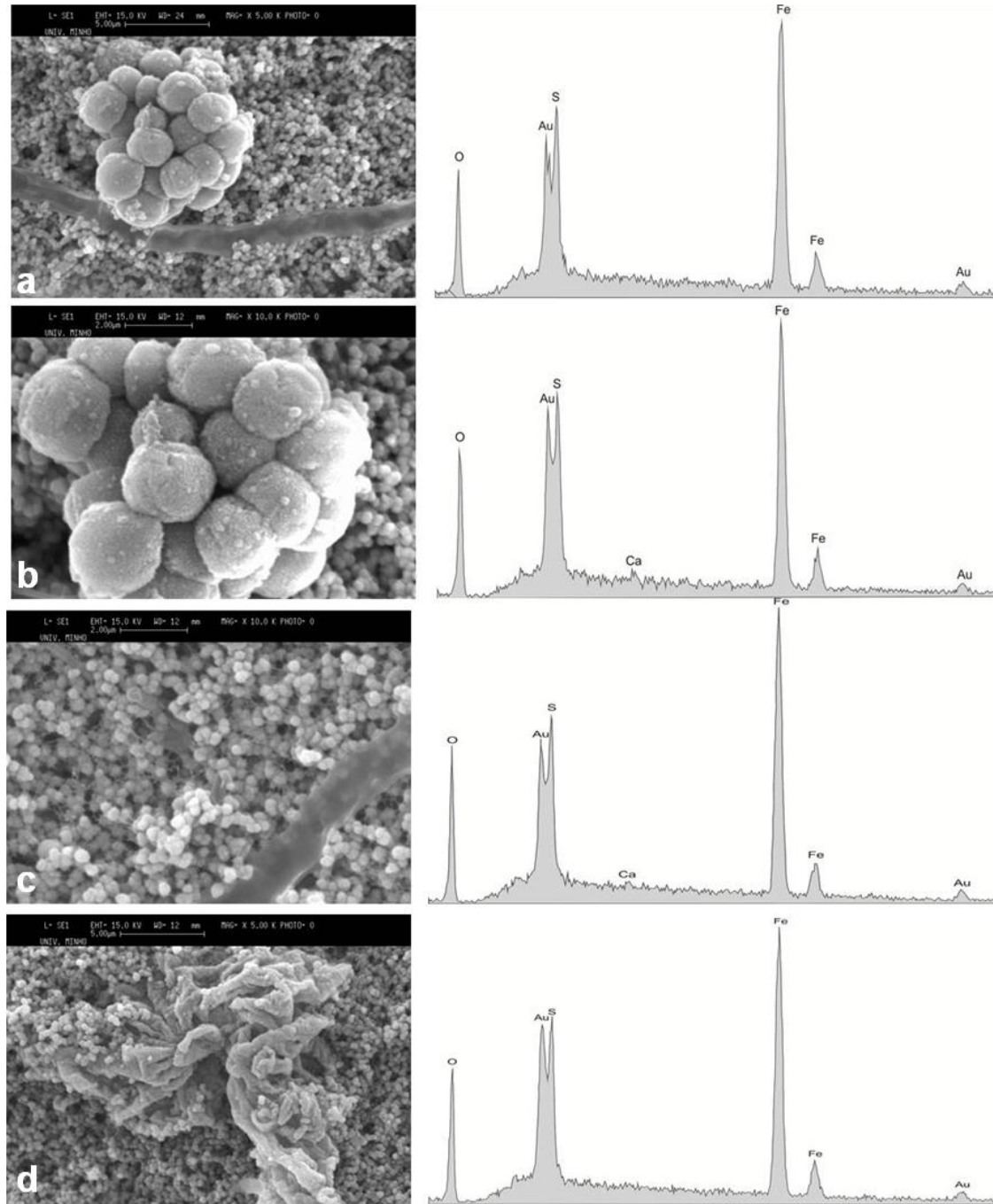


Figura 7.9 – Imagens de MEV-ES e respectivo espectro EDS do material retido em V4: a) Agregado de schwertmannite e filamento de alga e espectro da matriz; b) Pormenor do agregado de schwertmannite com morfologia em espículo espectro das esferas grandes; c) Agregado de schwertmannite e filamento de alga; d) Partícula de composição sulfatada de forma indefinida

Assim, tendo em conta as observações do filtrado efectuadas em MEV podem apontar-se as seguintes tendências:

- nos três locais estudados predominam partículas esféricas com diâmetro variável entre 0,1 e 0,6 μm ;

- a composição das partículas é essencialmente a de um óxido-hidróxido de ferro, detectando-se em alguns casos a presença de enxofre e mais raramente indícios de cálcio;

- as partículas de natureza biológica apresentam morfologias filamentosas e esféricas, correspondendo predominantemente a algas acidófilas e a algumas bactérias;

- a presença do hidróxi-sulfato schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) foi detectada apenas em V4; a identificação deste mineral é sugerida pelo hábito em espículo (Figura 7.9b); ocorrem aqui também outras partículas de composição sulfatada, mas com forma indefinida (Figura 7.9d).

Nota-se a ausência de partículas de natureza silicatada, tais como os minerais de argila (principalmente a caulinite – $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_4$), e de outros minerais de neoformação como por exemplo a jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), que se sabe que ocorrem nos precipitados acumulados na superfície de escorrência do efluente (VALENTE *et al.*, 2009; ALVES *et al.*, 2011). Esta ausência poderá relacionar-se com as condições de estabilidade meteorológica e hidrológica que se verificavam no momento da colheita. A maior quantidade e diversidade de material suspenso ocorrem em V4, onde, de acordo com VALENTE (2004), se verificam as condições de maior instabilidade geoquímica.

8. Conclusão

As questões associadas aos sistemas de drenagem ácida são bastante complexas, na medida em que estes apresentam uma grande heterogeneidade espacial e temporal, bem como instabilidade químico-mineralógica. Desta forma, a sua monitorização pode ser dificultada, principalmente na presença de elevados teores de ferro e de material em suspensão.

Este estudo revelou a utilidade de efectuar a filtração das amostras no campo devido à instabilidade provocada pela presença de material coloidal que altera as características das amostras durante o seu transporte até ao laboratório onde serão processadas. A oxidação do ferro e a formação de colóides durante o transporte podem ser retidos pelos filtros, alterando as características da amostra. Pode também haver agregação de colóides já existentes na amostra, promovendo a sua precipitação, como se observou pela adesão de material ocre nas paredes dos recipientes de colheita, não sendo contabilizado posteriormente na análise.

Conclui-se também acerca da necessidade de adequar os métodos de filtração, uma vez que os artefactos de filtração podem afectar os resultados obtidos através da adsorção de solutos e colóides e/ou devido à colmatção do filtro com redução da porosidade efectiva. Para minimizar estes efeitos deve assegurar-se, tanto quanto possível, homogeneidade de procedimentos, nomeadamente quanto ao volume de amostra filtrada por cada membrana ou disco filtrante.

A caracterização efectuada pôs em evidência a distinção hidroquímica e geoquímica dos três efluentes. Em Valdearcas, o problema de contaminação situa-se em termos de acidez e sulfato. Aqui o metal mais abundante é o ferro, elemento

relativamente pouco nefasto em termos de toxicidade. No entanto, a adsorção de metais e metalóides mais poluentes, como o arsénio, na superfície de produtos precipitados a partir das águas de drenagem ácida pode ser um problema, tanto mais que podem ocorrer fenómenos de ressuspensão e de desadsorção em condições de instabilidade hidrológica e geoquímica. Já em Penedono, embora o valor de acidez seja menor, a natureza tóxica dos elementos potencialmente em solução é merecedora de uma monitorização mais frequente. Em Jales, apesar do tratamento a que o efluente é submetido, o arsénio é um poluente a considerar, principalmente devido à sua fixação nas lamas resultantes do processo de neutralização. Este enriquecimento metálico nos sólidos pode limitar uma eventual reutilização dos ocres e desencadear dificuldades na gestão de resíduos, principalmente no momento de lhes dar um destino final.

Sugere-se que para uma melhor compreensão da evolução das características dos locais estudados sejam realizadas campanhas de amostragem frequentes, contemplando pelo menos as quatro estações do ano, admitindo assim a possível influência das condições meteorológicas nas propriedades dos efluentes e na própria estabilidade das amostras.

Com base no estudo realizado sugere-se ainda que para otimizar o plano de monitorização e assegurar uma gestão adequada do esforço analítico, os parâmetros a analisar sejam seleccionados com base no conhecimento da paragénesis dos jazigos. Para isso, deve atender-se às espécies minerais mais reactivas, à sua proporção relativamente a minerais potencialmente neutralizadores e à susceptibilidade à alteração.

BIBLIOGRAFIA

- ABREU, M. M.; Matias, M. J.; Magalhães, M. C. F.; Basto, M. J. (2007)** – *Potencialidades do Pinus pinaster e Cytisus multiflorus na fitoestabilização de escomboreiras na mina de ouro de Santo António (Penedono)*; Revista de Geociências Agrárias, p. 335-349
- AKCIL A. E KOLDAS S. (2006)** - *Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies*; Journal of Cleaner Production, 14, Elsevier; p.1139-1145
- ALPERS, C.N.; NORDSTROM, D.K.; BURCHARD, J.M. (1992)** – *Compilation and interpretation of water-quality and discharge data for acidic mine waters at Iron Mountain, Shasta County, California, 1940-91*. US Geol Survey, Water Resources Invest Rept. 91-4160.
- ALVES, R.; VALENTE, T.; SEQUEIRA BRAGA, M.; LEAL GOMES, C. (2011)** - *Mineralogical composition and metals retention in the fine-fraction streambed sediments of an AMD affected system*. In: “Mine Water – Managing the Challenges” (Eds. Rüde, Freund & Wolkersdorfer), IMWA 2011, Aachen, Germany, p. 569-574
- APHA (1995)** – *Standard Methods for the examination of water and wastewater*; 19th edição, 1074 p.
- ASTM (1995)** – *Annual Book of ASTM Standards*; 10.01, Water(I), 814 p.
- ASTM (1992)** – *D 5425-92 - Standard practice for cleaning laboratory glassware, plasticware and equipment used in microbiological analysis*; ASTM Committee on Standards, American Society for Testing and Materials, 5 p.
- BLANCHARD, R. (1976)** - *Interpretation of Leached Outcrops*; Nevada Bureau of Mines – Bulletin 66

- BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; JAMBOR, J. L.; WEISENER, C. G. (2007)** – *The Geochemistry of Acid Mine Drainage*; Treatise on Geochemistry, 9, p. 149-204
- BUCKLEY, A. N.; WALKER, W. (1988)** - *The surface composition of arsenopyrite exposed to oxidizing environments*; Appl.Surf. Sci. 35, p. 227–240.
- BUFFLE, J.; LEPPARD, G.G. (1995a)** – *Characterization of aquatic colloids and macromolecules. I. Structure and behavior of colloidal material*; Environmental Science & Technology, 29, p. 2169-2175.
- BUFFLE J.; LEPPARD, G.G. (1995b)** – *Characterization of aquatic colloids and macromolecules. II. Key role of physical structures on analytical results*; Environmental Science & Technology, 29, p. 2176-2184.
- CABRAL, J. (1993)** - *Neotectónica de Portugal Continental*. Dissertação de Doutoramento. Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências de Lisboa.
- CASTELO BRANCO J. M. (2003)** - *O Campo Mineiro de Penedono (Viseu, Portugal). Trabalhos de Prospeção e Estado Actual do Conhecimento do Potencial das Mineralizações*; “A Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos”, 2; Coimbra: Imprensa da Universidade; p. 45-57
- CIDU, R.; FRAU, F. (1998)** – *Distribution of trace elements in filtered and non filtered aqueous fractions: Insights from rivers and streams of Sardinia (Italy)*; Applied geochemistry, 24, p. 611-623
- COELHO J. M. (1990)** - *Os “Skarns” cálcicos, pós-magmáticos, mineralizados em scheelite do Distrito Mineiro de Covas V. N. de Cerveira, (Norte de Portugal)*; Tese de Doutoramento em Geologia, Universidade do Porto; 328 p.
- CONDE L. N., PEREIRA V., RIBEIRO A., THADEU D. (1971)** - *Jazigos Hipogénicos de Estanho e Volfrâmio*; I Congresso Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica, Livro Guia Excursão nº7; Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos; Lisboa; p. 42-47

- COTELO DE NEIVA, J. M. (1986)** – *Mineralizações Auríferas de Jales – Filões do Campo e Desvio*. Relatório não publicado para a Administração das Minas de Jales, Lda
- COSTA, C.; CARVALHO, P. A.; BORDADO, J. C.; NUNES, A. (2009)** – *Estudo de argamassas de base cimentítica por microscopia electrónica de varrimento*; *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 21, nº3/4, p. 31-35
- CRAIG J.; VAUGHAN D. J. (1991)** - *Compositional and Textural Variations of the Major Iron and Base-metal Sulphide Minerals*, In: Gray, Bowyer, Castle (Eds.) *Sulphide Deposits: Their Origin and Processing*; Institution of Mining and Metallurgy
- CSUROS, M.; CSUROS, C. (2002)** – *Environmental sampling and analysis for metals*; Lewis Publishers, USA, 372 p.
- DANIELSSON, L. G. (1982)** - *On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters*. *Water Resources*, 16, p. 179-182
- DEER W. A.; HOWIE R. A.; ZUSSMAN J. (1992)** - *Minerais Constituintes das Rochas – Uma Introdução*; Fundação Calouste Gulbenkian
- DUPRÉ, B.; VIERS, J.; DANDURAND, J.; POLVE, M.; BENEZETH, P.; VERVIER, P.; BRAUN, J. (1999)** - *Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions*; *Chemical Geology*, 160, p. 63–80.
- ERCILLA, M. D.; PAMO, E. L.; ESPAÑA, J. S. (2009)** – *Photoreduction of Fe(III) in Acidic Mine Pit Lake of San Telmo (Iberian Pyrite Belt): Field and Experimental Work*; *Springerl, Aquatic Geochemistry*, 15, nº3, p. 391-419
- FAVAS, P. (1999)** – *Impacte Ambiental de Minas Abandonadas: O exemplo das Minas de Vale das Gatas (Sabrosa – Vila Real)*; Tese de Mestrado em Geociências, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, 462 p.

- FERREIRA, N.; PEREIRA E.; CASTRO P.; RODRIGUES J. (2010)** - *Paragem 9 (extra): Minas de Ouro, Penedono; In: Evolução e Estrutura da Zona de Cisalhamento Dúctil Malpica-Lamego. Livro Guia da Excursão pós-congresso, Rodrigues B. C. e Pamplona J. (Eds), VIII Congresso Nacional de Geologia, Braga, p. 50-60*
- FERREIRA, N.; SOUSA M. B. (1994)** - *Notícia Explicativa da Folha 14-B (Moimenta da Beira), escala 1: 50 000; Departamento de Geologia, Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa; 53 p.*
- FERREIRA N., SOUSA M. B., ROMÃO J. C. (1987)** - *Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000, Folha 14-B Moimenta da Beira; Direcção Geral de Geologia e Minas, Serviços Geológicos de Portugal*
- GARRELS R. M.; CHRIST, C. L. (1990)** - *Solutions, minerals and equilibria; Jones and Bartlett Publishers, Boston, 450 p.*
- GOMES M. E. P, ANTUNES I. M. H. R., NEIVA A. M. R., PACHECO F. A. L., SILVA P. B. (2009)** – *Geochemistry of minerals, waters and weathering from the Fonte Santa mine area (NE of Portugal); In: VII Congresso Ibérico e X Congresso Nacional de Geoquímica, Soria; p. 251-259*
- GOMES P. (2011)** – *Processos de reabilitação ambiental em escombrelas de minas abandonadas – estudo de casos. Tese de Mestrado, Universidade do Porto, 108 p.*
- GUILBERT, J. M.; PARK, C. F. (1986)** - *The Geology of Ore Deposits; W. H. Freeman and Company*
- HALL, G. E. M.; BONHAM-CARTER, G. F.; HOROWITZ, A. J.; LUM, K.; LEMIEUX, C.; QUEMERAIS, B.; GARBARINO, J. R. (1996)** – *The effect of using 0,45 µm filter membranes on ‘dissolved’ element concentrations in natural waters; Applied Geochemistry, 11, p.243-249*

- HOROWITZ, A. J.; ELRICK, K. A.; COLBERG, M. R. (1992)** – *The effect of membrane filtration artifacts on dissolved trace element concentrations*; Water Research, 26, nº6, p. 753-763
- HOROWITZ, A. J.; LUM, K. R. ; GARBARINO, J. R.; HALL, G. E. M.; LEMIEUX, C.; DEMAS, C. R. (1996)** – *The effect of membrane filtration on dissolved trace element concentrations*; Water, Air and Soil Pollution, 90, p. 281-294
- JIMÉNEZ, A.; AROBA, J.; TORRE, M. L.; ANDUJAR, J. M.; GRANDE, J. A. (2009)** - *Model of behaviour of conductivity versus pH in acid mine drainage water, based on fuzzy logic and data mining techniques*; Journal of Hydroinformatics, 11, p. 147-153
- KARLSSON, S.; PETERSON, A.; HÅKANSON, L.; LEDIN, A. (1994)** – *Fractionation of trace metals in surface water with screen filters*; Science Total Environment, 149, nº3, p.215-223
- KELLY, M. (1991)** - *Mining and the Freshwater Environment*; Elsevier Science Publishers L^{td}
- KELLEY, B. C.; TUOVINEN, O. H. (1988)** – *Microbiological oxidations of minerals and mine tailings*; In: Win Salomons & Ulrich Forstner (Eds.). *Chemistry and Biology of Solid Waste; Dredged Material and Mine Tailings*; Springer-Verlag; p. 33-53
- KIMBALL, B. A.; CALLENDER, E.; AXTMANN, E. V. (1995)** - *Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, Upper Arkansas River, Colorado, USA*; Applied Geochemistry, 10, p. 285-306
- KIMBALL, B. A.; CHURCH, S. E. (1997)** – *Effects of colloidal iron and aluminum on the transport and transformation of metals in rivers affected by mine drainage*; Proceedings of the U. S. Geological Survey (USGS) Sediment Workshop
- KLEIN, C. e HURLBUT, C. S. (1985)** - *Manual of Mineralogy*; 20ª edição; John Wiley & Sons; 596 p.

KRAUSKOPF, K. B. (1979) – *Introduction to geochemistry*; MacGraw-Hill International Series in the Earth and Planetary Sciences, 617 p.

KUMPULAINEN, S.; VON DER KAMMER, F.; HOFMANN, T. (2008) – *Humic acid adsorption and surface charge effects on schwertmannite and goethite in acid sulphate waters*; Water Research, 42, p. 2051–2060.

LANCASTRE, S. M. (1966) – *As Minas de Jales*; Boletim de Minas, 3, nº4, p. 177-190

LAXEN, D.P.H.; CHANDLER, I.M. (1982) – *Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwaters*; Analytical Chemistry, 54, pp. 1350-1355.

LIMA, M. F. (1996) – *Caracterização e Estratégias de Valorização Sustentável de Ocorrências Geológicas com Importância Patrimonial*; Tese de Mestrado em Ciências do Ambiente, Universidade do Minho, 220 p.

LOTTERMOSER, B. (2010) – *Mine wastes – characterization, treatment and environmental impacts*; Springer, Berlin, 400 p.

MARQUES, J. M. E; PEDROSA, M. Y. (1999) – *Mina de Jales: uma abordagem da Hidrogeologia Ambiental*; Geólogos, Departamento Geologia da Universidade do Porto, 5, p. 47-56

MARTINS, N.M. (2005) – *A Microscopia Electrónica de Varrimento na Caracterização de Materiais*; Estágio da Licenciatura em Engenharia de Materiais, Universidade do Minho

MATIAS M. J., ABREU M. M., SANTOS OLIVEIRA J. M., MAGALHÃES M. C., BASTO M. J., ÁVILA P., JOAQUIM C. (2003); *Avaliação preliminar dos impactos ambientais resultantes da exploração e abandono da mina de ouro de Santo António – Penedono*; Memórias e Notícias Nº2 (Nova Série); Publicações do Departamento de Ciências da Terra e do Museu Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra; p. 301-314

- MCKNIGHT, D.; KIMBALL, B.A.; BENCALA, K.E. (1988)** – *Iron photoreduction and oxidation in an acidic Mountain Stream*; Science, 240, p. 637-640.
- MCKNIGHT, D. M.; KIMBALL, B. A.; RUNKEL, R. L. (2001)** – *pH dependence of iron photoreduction in a rocky mountain stream affected by acid mine drainage*; Hydrological Processes, 15, p. 1979-1992
- METROHM (2000)** – IC Metrodata 761, PC software, versão 1.1. Metrohm AG
- METROHM (2003)** – Metrosep RP-Guard, pre-column. [Consultado Julho 2011], Disponível em [www:<URL: http://products.metrohm.com/ >](http://products.metrohm.com/)
- MORRISON, M.; BENOIT, G. (2001)** – *Filtration artifacts caused by overloading membrane filters*; Environmental Science and Technology, 35, p. 3774-3779
- MOURO, F. (2008)** - *Validação de Metodologias Analíticas para a Caracterização e Valorização de Lamas com Alumínio*, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- NEIVA, A. M. R.; SILVA, M. M. V. G. (1987)** - *Metassomatic alterations of country schist at the Jales gold-silver quartz vein wall (Portugal)*; Memórias e Notícias N°103; Publicações do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra; p. 33-47
- NEIVA, J. M. C.; NEIVA, A.M.R. (1990)** – *The gold area of Jales (Northern Portugal)*; Terra Nova, 2, p. 243-254
- NEELE, J.; CLEVEN, R.; VAN DE WIEL, H. (2002)** – *Matrix effects in the determination of low anion concentrations using suppressed IC*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 82, p. 13-22.
- NORDSTROM, D.K.; ALPERS, C.N. (1999)** – *Geochemistry of acid mine waters*. In: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits* (Eds. G.S. Plumlee & M.J. Logsdon), Society of Economic Geologists, Littleton, CO, p. 133-160.

- NORONHA, F.; RAMOS, J. M. F. (1993)** – *Mineralizações auríferas primárias no norte de Portugal. Algumas Reflexões*; Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe, 18, p. 133-146
- NORONHA, F.; RIBEIRO, M. A.; MARTINS, H. C.; LIMA, J. (1998)** - *Carta Geológica de Portugal, Folha 6-D (Vila Pouca de Aguiar), escala 1/50 000*; Serviços Geológicos de Portugal
- OLIVEIRA J. M. S., ÁVILA P. F. (1995)** - *Avaliação do impacto ambiental químico provocado por uma exploração mineira. Um caso de estudo na Mina de Jales*; Estudos, Notas e Trabalhos – Tomo 37, Instituto Geológico e Mineiro, p. 25-50
- PAGÉS VALCARLOS, J. L. (1993)** – *Las alteraciones ambientales en sistemas naturales provocadas por la minería metálica*; Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe, 18, p. 289-306
- PEREIRA, E. (2006)** – *Notícia Explicativa da Carta Geológica de Portugal, Folha 2, escala 1/200 000*; Serviços Geológicos de Portugal
- PEREIRA, E.; RIBEIRO, A.; CARVALHO, G.; NORONHA, F.; FERREIRA, N.; MONTEIRO, J. H. (1989)** - *Carta Geológica de Portugal - Folha 1, escala 1/200 000*; Serviços Geológicos de Portugal
- PEREIRA, E.; RIBEIRO, A.; GASPARE DE CARVALHO; NORONHA, F.; FERREIRA, N.; MONTEIRO, J. H. (1989)** - *Carta Geológica de Portugal, Folha 1, escala 1/200 000*; Serviços Geológicos de Portugal
- PEDROSA M. Y., MACHADO M. J. C., PEREIRA A. P. (1998)** - *Hidroquímica da Mina de Jales*; Comunicações IGM – Actas do V Congresso Nacional de Geologia; Volume 84(2), Instituto Geológico e Mineiro; p. 66-69

PORTUGAL FERREIRA, M.P. (1971) – *Jazigos uraníferos portugueses, Jazigos de Au-Ag- Sulfuretos do norte de Portugal*; I Congresso Hispano – Luso - Americano de geologia económica. Livro – Guia nº 5. D-G de Minas e Serviços Geológicos; p. 46-54

RIBEIRO, C. M. (2005) – *Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho NW Portugal*: contribuição para a reconstituição paleoambiental da região; Mestrado em Ciências do Ambiente, Universidade do Minho; 182 p.

RIBEIRO, A.; MARQUES, F.; MUNHÁ, J.; CASTRO, P.; PEREIRA, E.; MEIRELES, C.; RIBEIRO, M. A.; PEREIRA, D.; NORONHA, F.; FERREIRA, N. (2001) – *Carta Geológica de Portugal - Folha 2, escala 1/200 000*; Serviços Geológicos de Portugal

ROSA D. R. N. & ROMBERGER S. B. (2003) - *Isotopic constrains on the classification of the Jales Au District (Northern Portugal)*; “A Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos”, 2; Imprensa da Universidade; Coimbra; p.31-43

ROSA, M. C.; NOGUEIRA, C. A.; TRANCOSO M. A. (2005) - *Programa Da Garantia Da Qualidade Aplicado À Determinação De Metais Em Lamas Industriais*, 1ª Conferência Nacional – MEDIR MAIS E MELHOR SPMet (Sociedade Portuguesa de Química), Lisboa, Portugal

SABATER, S.; CAMBRA, J.; CATALAN, J.; GUASCH, H.; IVORRA, N.; ROMANÍ, A. (2003) – *Structure and function of benthic algal communities in an extremely acid river*; Journal of Phycology, 39, p. 481-489

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, p. 25-50.

- SANTOS OLIVEIRA, J. M.; FARINHA, J.; MATOS, J. X.; ÁVILA, P.; ROSA, C.; CANTO MACHADO, M. J.; DANIEL, F. S.; MARTINS, L.; MACHADO LEITE, M. R. (2002)** – *Diagnóstico Ambiental das Principais Áreas Mineiras Degradadas do País*; Boletim de Minas, 39, nº2, p. 67-85; Instituto Geológico e Mineiro
- SCHEMEL, L. E.; KIMBALL, B. A.; BENCALA, K. E. (2000)** – *Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado*; Applied Geochemistry, 15, nº7, p.1003-1018
- SIGG, L. (2000)** - *Redox potential measurements in natural waters: significance, concepts and problems. In: Redox: Fundamentals, Processes and Applications* (Eds. J. Schuring; H.D. Schulz; W.R. Fischer; J. Bottcher & W.H.M. Duijnisveld), Springer, pp. 1-12.
- SILVA T., FIGUEIREDO M. O. (2010)** – *Secondary iron sulphates in AMD: a minerochemical analysis on jarosite supporting the valorization of its geoenvironmental contribution*; Geophysical Research Abstracts, 12, EGU2010-8973
- SOUSA M. B.; RAMOS J. M. F. (1991)** - *Características geológico-estruturais e químico-mineralógicas das jazidas auríferas da região de Penedono-Tabuaço (Viseu, Portugal)*; Estudos, Notas e Trabalhos – Tomo 33; Direcção-Geral de Geologia e Minas; Porto; p. 71-96
- STUMM, W. (1992)** - *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural system*; John Wiley & Sons, Inc., New York, 428 p.
- VALENTE, T. (1996)** - *Evolução Geológica e Geoquímica em Sistemas Actuais Desequilibrados por Intervenções Extractivas – Exemplos do Minho (Portugal): O Couto Mineiro de Valdarcas*; Universidade do Minho; Tese de Mestrado em Ciências do Ambiente; 202 p.

- VALENTE T. (2004)** - *Modelos de caracterização de impacte ambiental para escombreliras reactivas: equilíbrio e evolução de resíduos de actividade extractiva*; Universidade do Minho; Tese de Doutoramento; 301 p.
- VALENTE, T.; ANTUNES, M.; BRAGA, M.A.; PAMPLONA, J. (2011a)** - *Geochemistry and mineralogy of ochre-precipitates formed as waste products of passive mine water treatment*; *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11, p. 103-106.
- VALENTE, T.; ANTUNES, M.; SEQUEIRA BRAGA, M.; PRUDÊNCIO, I.; MARQUES, R.; PAMPLONA, J. (2011b)** (online first) - *Mineralogical attenuation for metallic remediation in a passive system for mine water treatment*; *Environmental Earth Sciences*
- VALENTE, T.; FERREIRA, M.; LEAL GOMES, C. (2011c)** - *Application of Fuzzy Logic to Qualify the Environmental Impact in Abandoned Mining Sites*; *Water, Air & Soil Pollution*, 207, p. 303 – 315
- VALENTE, T. GOMES, P.; PAMPLONA, J. (2011d)** – *Natural remediation of mine waste-dumps. Mapping the evolution of vegetation cover in distinctive geochemical and mineralogical environments*, *Geophysical Research Abstracts*, 13, EGU2011 – 4230; EGU General Assembly 2011
- VALENTE, T.; GUISE, L. M.; LEAL GOMES, C. A. (2011e)** - *Instability of AMD samples and evolution of ochre precipitates under laboratory conditions*; *Geochemistry; Exploration, Environment, Analysis*, 11, p. 71-77
- VALENTE, T.; LEAL GOMES, C. (2007)** – *The role of two acidophilic algae as ecological indicators of acid mine drainage sites*; *Journal of Iberian Geology*, 33(2), p. 283-294

VALENTE, T.; LEAL GOMES, C. (2009) - *Fuzzy modelling of acid mine drainage environments using geochemical, ecological and mineralogical indicators*; Journal of Environmental Geology, 57, nº 3, p. 653-663

VIGNATI, D. A. L.; LOIZEAU, J. L.; ROSSÉ, P.; DOMINIK, J. (2006) – *Comparative performance of membrane filters vs. high-surface area filtration cartridges for the determination of element concentrations in freshwater systems*; Water Research, 40, p. 917-924

YOUNGER, P., BANWART, S. A. E HEDIN, R. S. (2002) - *Mine Water. Hydrology, Pollution, Remediation*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 441 p.

