



**Paula Helena Maia
Costa Mendes Freire
Ávila**

**Dispersão de elementos vestigiais na envolvente da
mina abandonada do Vale das Gatas (Sabrosa, Norte
de Portugal): implicações de ordem ambiental**



**Paula Helena Maia
Costa Mendes Freire
Ávila**

**Dispersão de elementos vestigiais na envolvente da
mina abandonada do Vale das Gatas (Sabrosa, Norte
de Portugal): implicações de ordem ambiental**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Edmundo Cardoso Fonseca, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Doutor António Ferreira Pereira de Melo
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Mário Rui Machado Leite
professor catedrático da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Prof. Doutor Manuel Carlos Serrano Pinto
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Edmundo Manuel Cardoso Fonseca
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor António Jorge Gonçalves de Sousa
professor associado com agregação do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Prof. Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Doutor José Manuel Santos Oliveira
Investigador Coordenador do Instituto Geológico e Mineiro

agradecimentos

Gostaria de expressar publicamente o meu agradecimento a todas pessoas que directa e indirectamente me apoiaram e ajudaram a levar a bom porto este “duro” trabalho.

Ao Professor Doutor Edmundo Cardoso Fonseca, pelo seu apoio, orientação e sobretudo pela “paciência” que teve comigo, a sua amizade e os “apertões” que me deu na altura certa.

Ao Investigador Coordenador Dr.Santos Oliveira, pelo estímulo e amizade com que me brindou, pela sua inquestionável ajuda e todo apoio que me deu, sempre que por ele eu “gritava”.

Ao Director do Laboratório do Instituto Geológico e Mineiro, Professor Doutor Machado Leite, pelas facilidades e apoio logístico prestados pelo Laboratório do IGM e pelas suas palavras de conforto.

Ao Professor Doutor Eduardo Silva pelo apoio prestado e esclarecimento de dúvidas.

Aos técnicos do Laboratório do IGM, a todos expresso o meu agradecimento, sem eles nada seria possível, à Eng^a Maria Eugénia Moreira pelas análises de fluorescência de RX, às Eng^a Maria Manuela Amarante e Ana Maria Botelho de Sousa pela realização dos ensaios de separação de minerais pesados por líquidos densos, ao Dr. Farinha Ramos pela realização das análises mineralógicas à microsonda electrónica, à Dr^a Maria José do Canto Machado pela realização das análises em algumas amostras de sedimentos por DCP, ao Dr. Eurico Pereira pela leitura crítica do capítulo da geologia, à Eng^a Cristina Carvalho pela sua sempre disponibilidade no apoio na área informática, ao Sr.Carlos Alberto Fernandes pela elaboração dos desenhos e pela paciência que teve comigo, ao Sr.Adriano pela sua prestimosa ajuda nos trabalhos de campo e à Sra^a D. Eva Gomes pela prontidão com que sempre atendeu os meus pedidos na requisição de bibliografia.

À Eng^a Carla Patinha do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro pelas análises das águas, algas e “coatings”, à Eng^a Amélia Paula Reis pelo apoio prestado nos esclarecimentos de estatística multivariada e à Eng^a Filipa Moreno pela bibliografia disponibilizada.

À Dr^a Fátima Santos e ao Professor Doutor Augusto Dinis, do Departamento de Botânica da Universidade de Coimbra, pelo apoio e disponibilidade demonstrada para determinação do género e espécie da alga.

Ao Eng^o Montenegro, da empresa Brigatas, pelas facilidades no terreno para a colheita de amostras e apoio prestado.

Aos amigos Luisa, Maria Eugénia, Cristina, Lurdes, Ana Maria, Maria Rosa, Luis Ferreira e tantos outros que não posso nomear para não tornar extensa a lista, a todos uma palavra de profundo agradecimento pela força que sempre me deram e que muito me ajudou a chegar ao fim desta árdua tarefa.

Ao Paulo que foi quem me aguentou nas horas de desespero transmitindo-me sempre a sua força, amor, amizade e me obrigou a andar para a frente. Ao Gonçalo e à Filipa agradeço-lhes os bons momentos que me proporcionaram e proporcionam, apesar da mãe às vezes chorar e eles não perceberem porquê, mas choraram a par comigo, numa enorme cumplicidade.

À Avó do “avião”, pela sua prontidão em vir em meu socorro nas horas de aflição e olhar pelos meninos, e ao Avô António pelas semanas que ficou sózinho na Terceira.

Aos meus pais agradeço o seu apoio e tudo o que por mim fizeram, ao meu irmão e família a sua amizade.

O Couto Mineiro do Vale das Gatas situa-se em Trás-os-Montes, nas freguesias de S. Lourenço de Riba Pinhão e Souto Maior, concelho de Sabrosa, distrito de Vila Real e possui uma área aproximada de 8 Km². A exploração deste couto mineiro, que possui 15 concessões, iniciou-se por volta de 1883, tendo os trabalhos mineiros sido suspensos em 1986. O abandono da mina, sem quaisquer medidas de controlo e reabilitação ambientais, tornou-a num foco de poluição antrópica, constituindo um factor de risco para a segurança e saúde públicas que tende a crescer em função do tempo de abandono da actividade industrial. Os factores de natureza química inscrevem-se nos de maior preocupação, uma vez que se detectaram, desde logo, situações de evidente contaminação metálica em materiais geológicos de alteração secundária (sedimentos de linhas de água e solos) e nas próprias águas provocadas, em grande medida, pelas escombrelas e outros resíduos provenientes da actividade mineira.

Para além do conhecimento que possa existir sobre as concentrações dos elementos químicos nos diversos materiais da crosta e sabendo-se que o ambiente geoquímico é um sistema continuamente dinâmico e dotado de permanente instabilidade físico-química, tornar-se-á fundamental conhecer os mecanismos que presidem às reacções de dispersão, transporte e redeposição desses mesmos elementos. Com o presente trabalho, pretendeu-se identificar e caracterizar os principais problemas ambientais provocados pela exploração mineira, em particular de alguns metais/metaloídes (Cu, Pb, Zn, Cd e As) nas várias fases químicas e mineralógicas. Para tal, recorreu-se a meios amostrais diversos, tais como: sedimentos de linhas de água, águas superficiais e de mina e material de escombrela, com recurso a metodologias de análise química total e de Extração Química Selectiva Sequencial. Para a interpretação dos resultados obtidos recorreu-se ao apoio de técnicas mineralógicas e de análise estatística (univariada e multivariada). Foi, assim, possível relacionar os padrões de distribuição dos metais indicados nos diferentes meios amostrais com processos de contaminação e dispersão desses mesmos metais, os quais participam num ciclo onde as águas adquirem o principal papel de agente de dissolução e transporte e os sedimentos o meio de retenção.

Para atingir os objectivos propostos, perfilhou-se uma estratégia de amostragem, baseada no facto de que, num possível cenário de contaminação, os sedimentos de corrente são bons indicadores das fontes poluidoras antropogénicas na medida em que revelam a presença de contaminantes que não se encontrem na forma dissolvida. Utilizando-se depois, uma amostragem de águas superficiais, material de escombrela, "coatings", carapaças ferruginosas e espécies vegetais. Neste estudo, visou-se obter a identificação, no terreno, de anomalias geoquímicas e a consequente inventariação de zonas contaminadas associadas à exploração e aos produtos dela resultantes (estéreis ou rejeitados que não possam ser considerados inertes, isto é, nos quais as condições de passividade química não são nulas). Com base nesses resultados, abordou-se a problemática relacionada com medidas de natureza ambiental tendo em vista a elaboração de estratégias de diagnóstico ambiental e o desenvolvimento de planos de acções de monitorização mais ou menos contínua.

Os principais resultados apontam no sentido de que as escombrelas surgem como principal fonte de contaminação química, afectando os vários meios amostrados, facto confirmado pelos resultados obtidos em "coatings" e em águas colhidas na ribeira de Vale das Gatas. Os teores nos elementos associados à paragénese mineral são elevados denunciando que, a maioria dos metais tem sofrido processos de remobilização química com a forte contribuição de águas ácidas; esses metais são transportados para a fase água ou formam "coatings" com coprecipitação com Fe.

A dispersão de metais existentes na região mineira de Vale das Gatas processa-se por duas vias: mecânica (comprovada pela composição químico-mineralógica dos sedimentos de corrente e pelas extensas anomalias geoquímicas identificadas) e química (comprovada pela caracterização química das águas e composição dos minerais de neoformação). O decaimento irregular dos teores anómalos, os resultados provenientes da microsonda electrónica e da extração química sequencial selectiva sugerem a prevalência da dispersão mecânica nos sedimentos de linhas de água.

abstract

The Vale das Gatas Mine is located in the province of Trás-os-Montes district of Vila Real occupying an area of approximately 8 Km². The exploitation of this mining area, which regards 15 concessions, began about 1883 and the mining works were suspended in 1986. The mine abandonment without any measures of control or environmental rehabilitation turned it in a focus of pollution constituting a risk factor for the safety and public health that tends to grow in function of the time of abandonment of the industrial activity. Factors of greater concern seem to be chemical as far as situations of evident contamination metallic in materials of secondary environment (sediments and soils) and in the waters were detected. In great extense, these were originated by existence of tailings and other mining residues.

Beyond the knowledge than can exist about the concentrations of the chemical elements in various materials of the earth's crust and taking in account that the geochemical environment is continuously a dynamic system and it is essential to know the mechanisms that govern the dispersion, transport and redeposition of those same elements. With the present work, we intend to identify and to characterize the main environmental problems that can arise from the mining exploration, namely by related with the dispersion of selected metals/metalloids (Cu, Pb, Zn, Cd and As) in some chemical and mineralogical phases. To achieve this, different media, sediments, superficial waters and tailing material, were sampled. Methods and techniques of total chemical analyses and chemical selective extraction, as well as mineralogical techniques (electron microprobe) were used; data interpretation was supported by statistical analysis. With this methodology it was possible to relate the distribution patterns of the metals in the different sample media, with the contamination and dispersion of those metals, which participate in a cycle where the waters play the main role of carriers and the sediments constitute the retention site.

To reach the proposed objectives, a sampling strategy was based on the fact that, the sediments are good indicators of the sources of pollution in a possible scenery of contamination as far as they can reveal the presence of pollutants. A regional stream sediment survey was then followed the sampling of superficial waters, tailings, coatings, shells and vegetable species. In this study it was sought to identify geochemical anomalies and the consequent delineation of polluted zones associated to the mining. More over, with the results obtained some measures were proposed having in mind the rehabilitation of the area and for the monitoring.

The results obtained demonstrate that the tailings appear to be the main source of chemical contamination, affecting different geological/biological media which is confirmed by the metals content of coatings, algae and waters collected in Vale das Gatas. The values for the elements associated to the mineral paragenesis are high. Most of the metals suffered processes of chemical remobilization with a strong contribution of the acid waters being transported by the water or forming coatings with coprecipitation with iron.

Metal dispersion in the mining area of Vale das Gatas mainly follows in two ways: mechanic (confirmed by the chemical and mineralogical composition of the sediments and for broad geochemical anomalies) and chemical (confirmed by the water and neoformation minerals composition). The irregular decay of the anomalous elements, the results of microprobe and the chemical selective extraction suggest that processes of mechanical dispersion prevail for metal dispersion in the stream sediments.

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de figuras	1
Lista de quadros	5
Lista de fotografias	9
1. Introdução	11
2. Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas	15
2.1. Localização e vias de acesso	15
2.2. Fisiografia	17
2.2.1. Relevo e declives	17
2.2.2. Solos e clima	19
2.2.3. Recursos florestais	19
2.2.4. Recursos minerais e hídricos	21
2.3. Caracterização sócio-demográfica	21
2.3.1. Povoamento concelhio	21
2.3.2. Componente sócio-económica	22
2.3.2.1. Estrutura sócio-profissional	22
2.3.2.2. Sector agro-florestal	23
2.3.2.3. Sector industrial e terciário	24
2.4. Breve história da mina	24
3. Geologia e Mineralizações	29
3.1. Enquadramento no Maciço Ibérico	29
3.1.1. Formações Câmbrias - Super Grupo Dúrico Beirão (Complexo Xisto-Grauváquico) Grupo do Douro	29
a) Formação de Bateiras	29
b) Formação de Ervedosa do Douro	31
c) Formação de Rio Pinhão	32
d) Formação de Pinhão	32
e) Formação de Desejosa	33
3.1.2. Granitóides Hercínicos	33
a) Granito de grão médio a grosseiro, de duas micas com esparsos megacrístais	34
b) Granito de grão médio a grosseiro de duas micas, porfiróide (Granito de Sabrosa-Vale das Gatas)	34
c) Granito de grão médio a fino, de duas micas, localmente, com biotite ou moscovite (Granito de Lames)	35
d) Granito de grão médio, de duas micas, às vezes porfiróide e turmalínico	36
3.1.3. Filões e Massas	36
a) Pórfiro dacítico	36
b) Anfibolitos	36
c) Aplitos, pegmatitos e aplopegmatitos	37
d) Filões de quartzo	37
3.1.4. Depósitos de Cobertura - Aluviões actuais	38
3.1.5. Fracturação	38
3.1.5.1. Fracturação NNE-SSW, rochas associadas e estruturas	38

3.1.5.2. Fracturação ENE-WSW, rochas associadas e estruturas	38
3.2. Contexto geológico local	38
3.2.1. Enquadramento geológico e estrutural do jazigo	38
3.2.2. Mineralogia e paragéneses do jazigo	40
4. Métodos e técnicas analíticas	43
4.1. Estratégia de amostragem	43
4.1.1. Sedimentos de corrente, lamas, coatings e espécies vegetais: amostragem e preparação das amostras	43
4.1.2. Águas superficiais: amostragem e preparação das amostras	46
4.2. Técnicas de análise química	51
4.2.1. Sedimentos de corrente: determinação de Cu, Pb, Zn, As, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, Cd, Bi, V, P, Cr, Ba e W por Espectrometria de Emissão por Plasma Indutivo (ICP)	51
4.2.2. “Coatings” e espécies vegetais: determinação dos teores químicos de Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr por Espectrofotometria de Absorção Atómica	51
4.2.3. “Coatings” e espécies vegetais: determinação dos teores químicos do As por Espectrofotometria de Absorção Atómica com Gerador de Hidretos	53
4.2.4. Carapaça ferruginosa de escombreira: determinação de Cu, Pb, Zn, As, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, Cd, V, P, Cr e Ba por Emissão de Plasma Condutivo (DCP)	54
4.2.5. Sedimentos de corrente: utilização da Extração Química Selectiva Sequencial na identificação das fases-suporte do Fe, Cu, Pb, Zn, Mn e As	55
4.2.5.1. Extração com acetato de amónio 1M, pH~4.5	57
4.2.5.2. Extração com Cloridrato de hidroxilamina (NH ₂ OH.HCl 0.05 M) dissolvido em HNO ₃ 0.026 M, pH~2.0	58
4.2.5.3. Extração com o Reagente de Tamm pH~3.3 no escuro	60
4.2.5.4. Extração com o Peróxido de Hidrogénio a 30 %	61
4.2.5.5. Extração com o Reagente de Tamm pH~3.3 sob radiação U.V	63
4.2.5.6. Ataque ácido do resíduo	65
4.2.6. Análise elementos maiores e vestigiais nas águas	66
4.2.6.1. Determinação do HCO ₃ ⁻	66
4.2.6.2. Determinação de Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ e SO ₄ ⁻ por Cromatografia Iónica	67
4.2.6.2.1. Soluções e reagentes	68
4.2.6.2.2. Gama de padrões	68
4.2.6.3. Determinação do Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Cr, As, Mg e Ca por Espectrofotometria de Absorção Atómica e Na e K fotometria (Fotómetro de chama).	68
4.2.6.3.1. Modo operativo	69
4.2.6.3.2. Gama de padrões	69
4.2.7. Controlo estatístico dos resultados	70
4.3. Técnicas de identificação mineralógica	72
4.3.1. Separação de minerais pesados por líquidos densos	72
4.3.2. Microsonda Electrónica	73

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas	75
5.1. Introdução	75
5.2. Estudo de elementos vestigiais em sedimentos de corrente	75
5.2.1. Utilização da Análise Estatística Univariada no estudo da distribuição dos teores nos sedimentos de corrente	77
5.2.1.1. Estatística descritiva	77
5.2.1.2. Utilização das rectas de frequências cumuladas e cartografia de teores	81
5.2.2. Utilização da Análise Estatística Multivariada no estudo da distribuição espacial dos teores	93
5.2.3. Índice de contaminação e sua cartografia	101
5.3. Estudo de elementos vestigiais em amostras de águas superficiais	114
5.3.1. Quimismo das águas superficiais	106
5.3.1.1. Elementos maiores	106
5.3.1.2. Elementos vestigiais	109
5.3.2. Utilização da análise estatística multivariada no estudo do comportamento das variáveis das águas	121
5.3.3. Índice de contaminação das águas superficiais	124
5.4. Síntese conclusiva	125
6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação	129
6.1. Introdução	129
6.2. Distribuição dos elementos vestigiais em amostras de escombrelras, lamas, coatings e espécies vegetais	129
6.2.1. Escombrelras e lamas	130
6.2.2. Coatings e carapaças ferruginosas	141
6.2.3. Espécies vegetais	143
6.3. Elementos vestigiais na envolvente da Mina do Vale das Gatas	144
6.3.1. Química da água ácida de drenagem e comportamento dos metais	144
6.3.2. Dispersão dos elementos vestigiais na área envolvente da Mina do Vale das Gatas	147
6.4. Síntese conclusiva	154
7. Processos de remediação	157
7.1. Introdução	157
7.2. Processos de remediação	158
7.2.1. Remoção dos sedimentos contaminados	158
7.2.2. Isolamento e contenção	159
7.2.2.1. Cobertura	159
7.2.2.2. Barreiras verticais	160
7.2.2.3. Barreiras horizontais	160
7.2.3. Imobilização	162
7.2.3.1. Solidificação e Estabilização	162
? Tratamento com cimento ex situ	163
? Tratamento com cimento in situ	163
? Tratamento através de microencapsulamento polímero	164
7.2.3.2. Vitrificação	164

Índice

7.2.4. Redução da toxicidade e mobilidade	166
7.2.4.1. Tratamento químico	166
7.2.4.2. Tratamento biológico	167
7.2.4.2.1. Bioacumulação	168
7.2.4.2.2. Fitorremediação	168
7.2.5. Separação física	176
7.2.6. Métodos de extracção	177
7.2.6.1. Lavagem do solo (soil washing)	177
7.2.6.2. Lavagem do solo com injeccção (soil flushing)	179
7.2.6.3. Tecnologias pirometalúrgicas	181
7.3. Medidas de remediação na Mina do Vale das Gatas	182
Conclusões Gerais	187
Referências bibliográficas	193
Anexos – resultados das análises químicas de sedimentos de linhas de água, águas superficiais, escombrelras, algas, coatlings e carapaças	205

Lista de figuras

Figura 2.1 – Localização da área de estudo

Figura 2.2 - Esboço do Couto Mineiro de Vale das Gatas com as 15 concessões

Figura 2.3 - Produções obtidas no Couto Mineiro de Vale das Gatas desde 1955 a 1984

Figura 3.1 - Geologia da região de Vila Real-Sabrosa

Figura 4.1 – Carta de amostragem de sedimentos de linhas de água

Figura 4.2 – Carta de amostragem das águas superficiais

Figura 5.1 – Variação dos teores de As e Pb ao longo da Ribeira de Vale das Gatas e do Rio Pinhão até à confluência com o Rio Douro

Figura 5.2 – Box Plot dos elementos químicos analisados

Figura 5.3 – Histogramas dos dados transformados relativos ao Cu, Zn, Pb e Ag nos sedimentos de corrente

Figura 5.4 – Histogramas dos dados transformados relativos ao As, Bi e W nos sedimentos de corrente

Figura 5.5 – Recta de frequências cumuladas do Cu (sedimentos de corrente)

Figura 5.6 – Rectas de frequências cumuladas do Pb e As (sedimentos de corrente)

Figura 5.7 – Rectas de frequências cumuladas do Zn e Ag (sedimentos de corrente)

Figura 5.8 - Recta frequência cumulada do Bi e W (sedimentos de corrente)

Figura 5.9 - Cartografia geoquímica do Cu

Figura 5.10 - Cartografia geoquímica do Pb

Figura 5.11 - Cartografia geoquímica do As

Figura 5.12 - Cartografia geoquímica do Zn

Figura 5.13 - Cartografia geoquímica da Ag

Figura 5.14 - Cartografia geoquímica do Bi

Figura 5.15 - Cartografia geoquímica do W

Lista de figuras

Figura 5.16 – Projecção das variáveis dos sedimentos de corrente no plano factorial definido pelos eixos 1 e 2

Figura 5.17 – Cartografia dos Factores Scores do componente principal 1 nos sedimentos de corrente

Figura 5.18 - Cartografia dos Factores Scores do componente principal 2 nos sedimentos de corrente

Figura 5.19 - Variação dos valores de FC, nas amostras de sedimentos de corrente localizados na ribeira do Vale das Gatas e no Rio Pinhão

Figura 5.20 – Sedimentos de corrente – cartografia do Índice de Contaminação

Figura 5.21 - Variação dos valores de IC, nas amostras de sedimentos de corrente localizados na linha de água de Vale das Gatas e no Rio Pinhão

Figura 5.22 – Diagrama de Piper da 1ª campanha de águas

Figura 5.23 – Diagrama de Piper da 2ª campanha de águas

Figura 5.24– Diagrama de Piper da 3ª campanha de águas

Figura 5.25 – Diagrama de Piper da 4ª campanha de águas

Figura 5.26 – Diagrama de Piper da 5ª campanha de águas

Figura 5.27 – Diagrama de Piper da 6ª campanha de águas

Figura 5.28 – Projecção das variáveis no plano factorial definido pelos componentes 1 e 2 nas águas superficiais

Figura 5.29 – Projecção das variáveis no plano factorial definido pelos componentes 1 e 3 nas águas superficiais

Figura 6.1 – Amostras superficiais e perfis da escombreira da Mina do Vale das Gatas

Figura 6.2 – Box Plot dos elementos químicos analisados nos materiais de escombreira

Figura 6.3 – Projecção das variáveis da escombreira no plano factorial definido pelos componentes 1 e 2

Figura 6.4 – Evolução dos diferentes metais em profundidade no perfil vertical P1

Figura 6.5 – Evolução dos diferentes metais em profundidade no perfil vertical P2

Figura 6.6 – Evolução dos diferentes metais em profundidade no perfil vertical P3

Lista de figuras

Figura 6.7 – Evolução dos diferentes metais nas subamostras da amostra 2 do perfil vertical 2

Figura 6.8 – Evolução dos diferentes metais nas subamostras da amostra 3 do perfil vertical 3

Figura 6.9 – Comparação dos teores médios do material das escombrelras e das lamas resultantes da rejeição dos finos após crivagem dos materiais estéreis

Figura 6.10 – Teores obtidos nas algas em 6 dos locais de amostragem de águas superficiais

Lista de fotografias

Foto 2.1 - Aspecto geral da panorâmica da região onde se observam os sulcos para cultivo da vinha

Foto 2.2 - Outra panorâmica da região com o Rio Pinhão ao fundo

Foto 2.3 - Vista geral da escombreira, das instalações e bairro Mineiro

Foto 2.4 - Lagoa com finos resultante das operações de britagem e crivagem das escombreiras

Foto 4.1 – Aspectos dos coatings existentes na base da escombreira

Foto 4.2 – Amostra 1 colhida na entrada da galeria da Mina A

Foto 4.3 – Amostra 2 colhida na entrada da galeria da Mina B

Foto 4.4 – Amostra 3 colhida na linha de água que drena a escombreira

Foto 4.5 – Amostra 4 colhida na entrada da galeria da Mina de Vinheiros

Foto 4.6 – Amostra 6 colhida no Rio Pinhão

Lista de quadros

Quadro 2.1- Espécies florestais do Concelho de Sabrosa (fonte: Plano Director Municipal de Sabrosa)

Quadro 2.2 - Distribuição da população presenta segundo a dimensão dos lugares (fonte: Plano Director Municipal de Sabrosa)

Quadro 2.3 - Número de activos segundo a situação na profissão por sectores de actividade (fonte: INE, 1991)

Quadro 2.4 – Produção do Couto Mineiro do Vale das Gatas entre 1960 e 1984

Quadro 4.1 – Parâmetros operacionais utilizados na análise dos metais por espectrofotometria de Absorção Atómica

Quadro 4.2 – Parâmetros utilizados para a determinação do As por AAS-HG

Quadro 4.3 - Sequência das fases extraídas durante a EQSS

Quadro 4.4 – Valores da reprodutibilidade para os elementos analisados

Quadro 4.5 - Índice de Fiabilidade da Extracção (%)

Quadro 4.6 – Percentagem dos minerais pesados determinados em algumas amostras de sedimentos de corrente e escombreira da Mina do Vale das Gatas

Quadro 5.1 - Teores médios de elementos químicos seleccionados em sedimentos de corrente (médias aritméticas das concentrações)

Quadro 5.2 - Estatística descritiva do conjunto dos dados de sedimentos de corrente (199 amostras)

Quadro 5.3 - Estatística descritiva do conjunto dos dados de sedimentos de corrente (199 amostras) após logaritmização dos mesmos

Quadro 5.4 – Valores característicos das distribuições dos elementos Cu, Pb, As, Zn, Ag, Bi e W

Quadro 5.5 – Eixos retidos após a logaritmização dos dados de sedimentos de corrente. De acordo com (AJAYI, 1981), retiveram-se as variáveis cujos pesos são iguais ou superiores a 0.5

Quadro 5.6 – Comparação dos valores dos sedimentos (Mina do Vale das Gatas) com os valores críticos e de intervenção vigentes na Norma Canadiana

Lista de quadros

Quadro 5.7 - Metais em solos poluídos no Reino Unido e Alemanha (Alloway,1993)

Quadro 5.8 - Proposta para concentrações máximas aceitáveis de elementos traço considerados como fitotóxicos em solos agrícolas, em ppm (Salomons et al, 1995)

Quadro 5.9 – Média dos teores dos elementos maiores em águas superficiais

Quadro 5.10 – Variação dos teores dos elementos maiores em águas superficiais nas 6 campanhas

Quadro 5.11 – Valores de pH determinados nas 6 campanhas de águas superficiais

Quadro 5.12 - Teores de Fe (ppb) em águas superficiais

Quadro 5.13 - Teores de Cu (ppb) em águas superficiais

Quadro 5.14 - Teores de Pb (ppb) em águas superficiais

Quadro 5.15 - Teores de Zn (ppb) em águas superficiais

Quadro 5.16 - Teores de Mn (ppb) em águas superficiais

Quadro 5.17 - Teores de Cd (ppb) em águas superficiais

Quadro 5.18 - Teores de Co (ppb) em águas superficiais

Quadro 5.19 - Teores de Ni (ppb) em águas superficiais

Quadro 5.20 - Teores de As (ppb) em águas superficiais

Quadro 5.21 – Eixos retidos após a logaritmização dos dados de amostras das águas superficiais

Quadro 5.22 – Valores do índice de contaminação determinados para as águas superficiais

Quadro 5.23 – Síntese dos elementos pertencentes à mineralização nas águas superficiais nas 6 campanhas efectuadas, comparação com os VMR da água para consumo humano e rega (Decº Lei 236/98)

Quadro 6.1 - Estatística descritiva do conjunto dos dados de escombreira (61 amostras)

Quadro 6.2 - Estatística descritiva do conjunto dos dados escombreira (61 amostras) após logaritmização dos mesmos

Quadro 6.3 – Eixos retidos após a logaritmização dos dados das escombreiras. Retiveram-se as variáveis cujos pesos são iguais ou superiores a 0.5 (AJAYI, 1981)

Quadro 6.4 – Teores determinados numa amostra mista do perfil P2

Lista de quadros

Quadro 6.5 – Teores determinados numa amostra mista do perfil P3

Quadro 6.6 – Variação dos teores dos “coatings” colhidos em três épocas distintas

Quadro 6.7 – Teores determinados nas amostras de águas colhidas no mesmo local e estação do ano do que as amostras de “coatings” do quadro 6.6

Quadro 6.8 – Teores determinados nas amostras de carapaças ferruginosas colhidas na base da escombreira

Quadro 6.9 - Composição mineralógica das carapaças ferruginosas da Mina do Vale das Gatas

Quadro 6.10 – Teores médios determinados nas amostras de algas colhidas juntamente com as 6 campanhas de águas superficiais

Quadro 6.11 – Concentrações medianas em algas determinadas na Noruega e Alemanha

Quadro 6.12 – Metais nos diferentes meios amostrais (sob influência mineira e fora dela)

Quadro 6.13 - Composição mineralógica da fracção densa dos sedimentos de Vale das Gatas

Quadro 6.14 – pH, condutividade e teores dos diferentes metais das água de escorrência

Quadro 6.15 – Mobilidade relativa e disponibilidade dos elementos vestigiários

Quadro 6.16 - Resultados da extracção química sequencial selectiva em duas amostras de sedimentos de corrente localizados no Rio Pinhão

Quadro 7.1 – Mecanismos de fitoremediação

1.Introdução

A exploração de jazigos a céu aberto encontra, em Portugal, testemunhos da época romana. Foi, no entanto, com a Revolução Industrial, que a exploração de recursos passou a abranger grandes áreas, por forma a satisfazer as crescentes necessidades de obtenção de matérias primas.

Actualmente, as minas transformaram-se num fardo bastante incómodo, na medida em que se vem adquirindo consciência da gravidade que está associada ao impacte ambiental provocado pela indústria de extracção mineira. De facto, o abandono de uma mina, após anos de exploração, origina uma série de complicações ambientais de origem antropogénica que afecta severamente todo o ecossistema, pondo em perigo a saúde humana, particularmente em áreas onde existam zonas agrícolas ou onde o abastecimento doméstico de águas é afectado.

Entende-se hoje, que as minas inactivas e abandonadas se caracterizam como locais sensíveis em termos ambientais, na medida que podem constituir fontes de impacte químico, físico e paisagístico para as áreas envolventes. Os solos, águas e ecossistemas que aí se desenvolvem podem ser particularmente afectados (THORNTON, 1983; FÖRSTNER and WITTMANN, 1981; ALLOWAY, 1993; APPELO and POSTMA, 1994; MOLDAN and CERNY, 1994; ROSS, 1996; MARCUS, 1997).

Dentro das actividades industriais, a mineira contribui de forma significativa para a contaminação do meio ambiente, especialmente devido aos resíduos que são eliminados nos processos metalúrgicos sem serem tratados previamente. Os desperdícios daquela actividade contêm elevadas concentrações de metais pesados e representam uma fonte de poluição durante um longo período de tempo, mesmo após o termino da extracção mineira (DAVIES, 1980, 1983). Os processos da deposição incoerente dos detritos em escombrelas, favorecem as reacções químicas. Existindo sulfuretos com elevados teores em ferro as reacções de oxidação produzem águas ácidas de drenagem (SALOMONS, 1995) que proporcionam a mobilização de grandes quantidades de elementos poluentes que só são parcialmente adsorvidos por fases secundárias (DINELLI et. al, 2001).

A actividade mineira pode ser responsável por vários tipos distintos de ataques ao equilíbrio ambiental que vão do impacte físico e paisagístico aos impactes de natureza hidroquímica, geoquímica e biogeoquímica. Os efeitos mais graves, em termos de nocividade ambiental, relacionados com as actividades de exploração mineira podem-se traduzir pela forte probabilidade de ocorrência de concentrações químicas anormalmente elevadas dos denominados metais pesados nos sedimentos, solos, aluviões e, em especial, nas águas que ocorrem nas áreas de influência desses locais. Destes meios amostrais há que reter que os principais motivos de preocupação relacionados com o presumível impacte provocado pela indústria mineira residem, de facto, numa possível afectação dos padrões de qualidade dos solos e da água (THORNTON, 1983b; FÖRSTNER and WITTMANN, 1983; BARRADAS, 1992; ALLOWAY, 1993; APPELO and POSTMA, 1994).

1.Introdução

Os impactes provocados pela exploração mineira tendem a agravar-se consideravelmente ao longo do tempo nas minas abandonadas e afectam gravemente áreas com extensões geográficas consideráveis, se não se tomarem medidas mitigadoras e de protecção. A utilização de material da escombreira como fonte de matéria prima para a construção e conserto de estradas, contribui para a ampliação da contaminação por metais pesados, devido à disseminação dos elementos poluentes por uma maior área.

Para além do conhecimento que possa existir sobre as concentrações dos elementos químicos nos diversos materiais da crosta, admitindo que o ambiente geoquímico é um sistema continuamente dinâmico, tornar-se-á fundamental conhecer os mecanismos que presidem às reacções de dispersão, transporte e redeposição desses mesmos elementos. A dispersão geoquímica é condicionada pelo tipo de litologia e paragénese minerais presentes existentes, sejam as originais do jazigo seja mesmo as de neoformação geradas no decorrer de processos que ocorrem nas interfaces de oxidação/redução e de hidrólise/precipitação ou coprecipitação (SANTOS OLIVEIRA et al., 2000).

Os metais pesados, com relevância para um longo cortejo de que se destacam o As, Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, Mn e certos aniões, como nitratos, nitritos, sulfatos, fosfatos, etc., incluem-se nos atributos de factores químicos dotados de maior periculosidade. Todos os elementos químicos apontados, devido à sua estrutura atómica, possuem genericamente elevada reactividade bioquímica, assumindo papel determinante nos processos metabólicos dos seres vivos e afigurando-se responsáveis por algumas catástrofes ecológicas dado que podem registar processos significativos de bioacumulação e ter consequências deletérias na cadeia alimentar, até ao próprio Homem. A sua presença no meio hídrico de zonas mineiras pode estar directamente relacionada com fenómenos de lixiviação de escombrelas e outros materiais extraídos das minas. O calibre muito fino em que, por vezes, esses produtos se encontram, devido, em grande parte, à fragmentação operada na oficina de tratamento de minérios, acelera, em geral, os processos de dissolução e lixiviação (SANTOS OLIVEIRA et al., 2000).

Este tipo de problemas adquirem, naturalmente, graus mais elevados de gravidade nas áreas com minas em fase de abandono definitivo onde não houve, muitas vezes, as necessárias acções controladoras nem uma tomada de medidas mitigadoras, inseridas num plano pré-estabelecido de fecho da mina. Aí, como não existiu qualquer tipo de controlo sobre a evolução das características do meio, será de esperar que a actuação continuada dos processos de alteração, ao longo de anos, tenha induzido mecanismos que levaram à ocorrência de concentrações cumulativamente anómalas.

É no âmbito de toda esta problemática de minas abandonadas, que o presente trabalho (realizado na Mina do Vale das Gatas abandonada desde 1986) se propõe dar um contributo para o estudo do impacte ambiental provocado por esta exploração, que se situa em plena região vitívnicola demarcada.

O principal e fundamental objectivo deste estudo, diz respeito à investigação do provável impacte, de natureza química mas também de natureza mecânica, que a actividade mineira possa ter provocado no ambiente, devido a possível contaminação das águas, sedimentos de corrente e espécies vegetais por exposição a metais pesados tóxicos originados pela exploração.

1.Introdução

Para atingir o objectivo que nos foi proposto, adoptou-se uma estratégia que se baseou e apoiou em duas etapas sequenciais. Numa primeira fase, procedeu-se à caracterização global da área envolvente ao couto mineiro, com a finalidade de detectar focos de contaminação existentes. Utilizou-se como meio amostral os sedimentos de corrente, visto estes serem bons indicadores das fontes poluidoras naturais e antropogénicas (FERREIRA DA SILVA, 1995).

A segunda fase consistiu na investigação de pormenor realizada junto da mina e da escombreira existente nas proximidades, visto ter sido o local que se apresentou como sendo o que possuía maiores níveis de contaminação química. Os meios amostrais utilizados, nesta fase, foram as águas superficiais, material das escombreiras, “coatings”, carapaças ferruginosas e as algas que povoam a entrada das galerias.

Da exploração da mina resultou cerca de 1 milhão de toneladas de escombreiras. Embora sendo à partida “estéreis”, as escombreiras possuem ainda teores consideráveis de metais, tendo sido estes transportados para jusante contaminando sedimentos e solos. Actualmente labora no local uma empresa que utiliza os estéreis para a construção de obras públicas. Consequência da actividade da empresa, o volume inicial das escombreiras tem sido reduzido e resultou uma barragem de lamas, também com metais. As escombreiras surgem, assim, como a principal fonte de contaminação química.

Na sequência de uma linha de investigação em que se utilizou uma metodologia multidisciplinar (geoquímica de sedimentos e hidroquímica, combinada com técnicas químicas de extracção selectiva e de mineralogia e o recurso ao apoio de técnicas matemáticas de tratamento de dados) expressaram-se as associações químicas dominantes entre os vários metais pesados e as suas ligações às fases mineralógicas presentes.

A interpretação dos resultados baseou-se numa análise comparada entre:

- ? A análise dos metais em vários meios amostrais na influência directa da escombreira;
- ? Os teores dos mesmos metais em locais estrategicamente posicionados;
- ? Estudos mineralógicos.

e permitiu concluir que a dispersão se processa por duas vias:

- ? Mecânica, atestada pela composição químico-mineralógica dos sedimentos e pelas extensas anomalias encontradas.
- ? Química, confirmada pela caracterização química das águas e pela composição de minerais de neoformação.

1.Introdução

O cálculo do índice de contaminação, parâmetro que adquire significado quando aplicado em estudos ambientais, e o facto de estarmos em presença de processos dinâmicos e actuais em termos de dispersão de elementos, recomenda um olhar atento para a necessidade de acções correctivas na zona.

2. Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro do Vale das Gatas

2.1. Localização e vias de acesso

A área em estudo, localiza-se nas freguesias de S. Lourenço de Riba Pinhão e Souto Maior, do concelho de Sabrosa, distrito de Vila Real província de Trás-os-Montes e Alto Douro (Fig 2.1).

A zona é servida pela estrada 323 que liga Vila Real a Sabrosa, sendo o acesso possível também mais a norte pela IP4 (Fig 2.2).

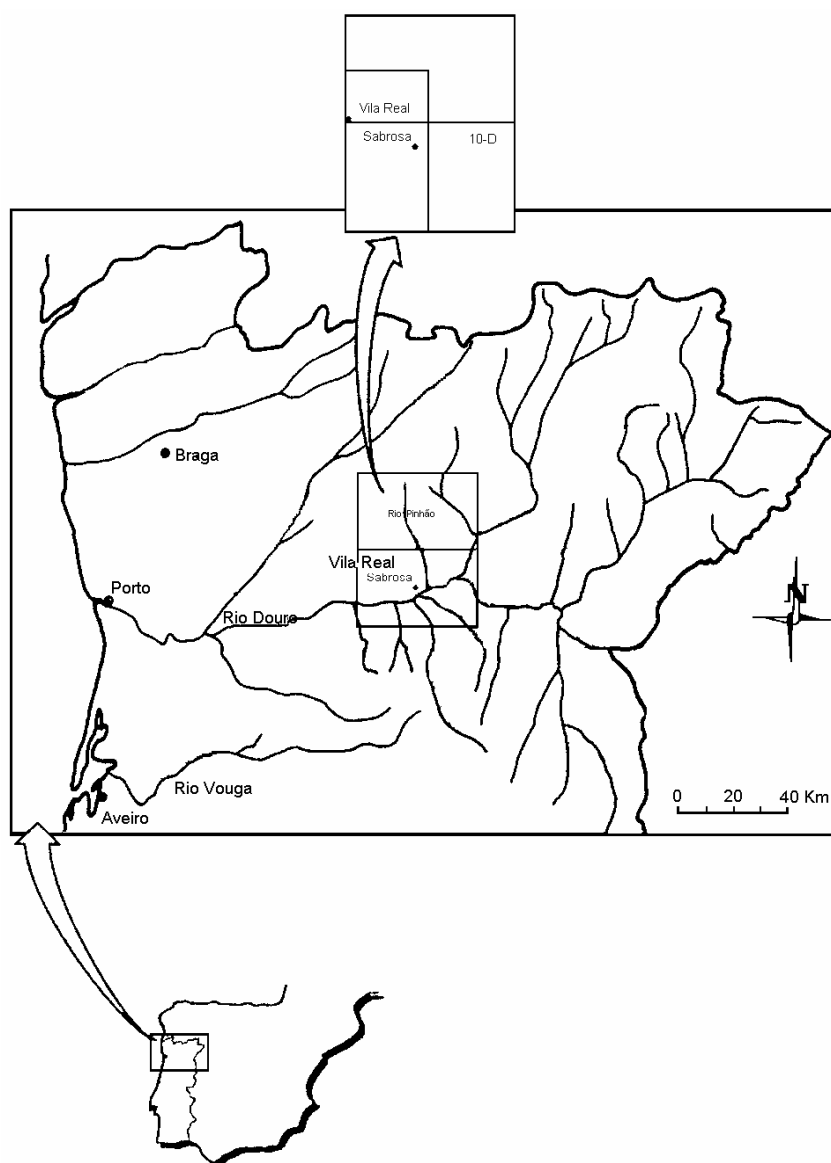


Figura 2.1 – Localização da área de estudo

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas

O Couto Mineiro do Vale das Gatas inclui 15 concessões: Codeceira, Vinheiros, Delgada, Prainelas, Prainelas nº1, Cebolas, Coelheira, Granjal, Codeceira nº2, Vinheiros nº3, Cebolas nº2, Pontinha nº2, Vinheiros nº2, Pontinha nº3 (figura 2.2), ocupando uma área de aproximadamente 8 Km². Os primeiros trabalhos mineiros iniciaram-se por volta de 1883 com o concessão da Delgada e, em 1962, foi constituído o Couto Mineiro requerido pela Companhia Mineira do Norte. Em 1986 foi encerrada a exploração mineira.

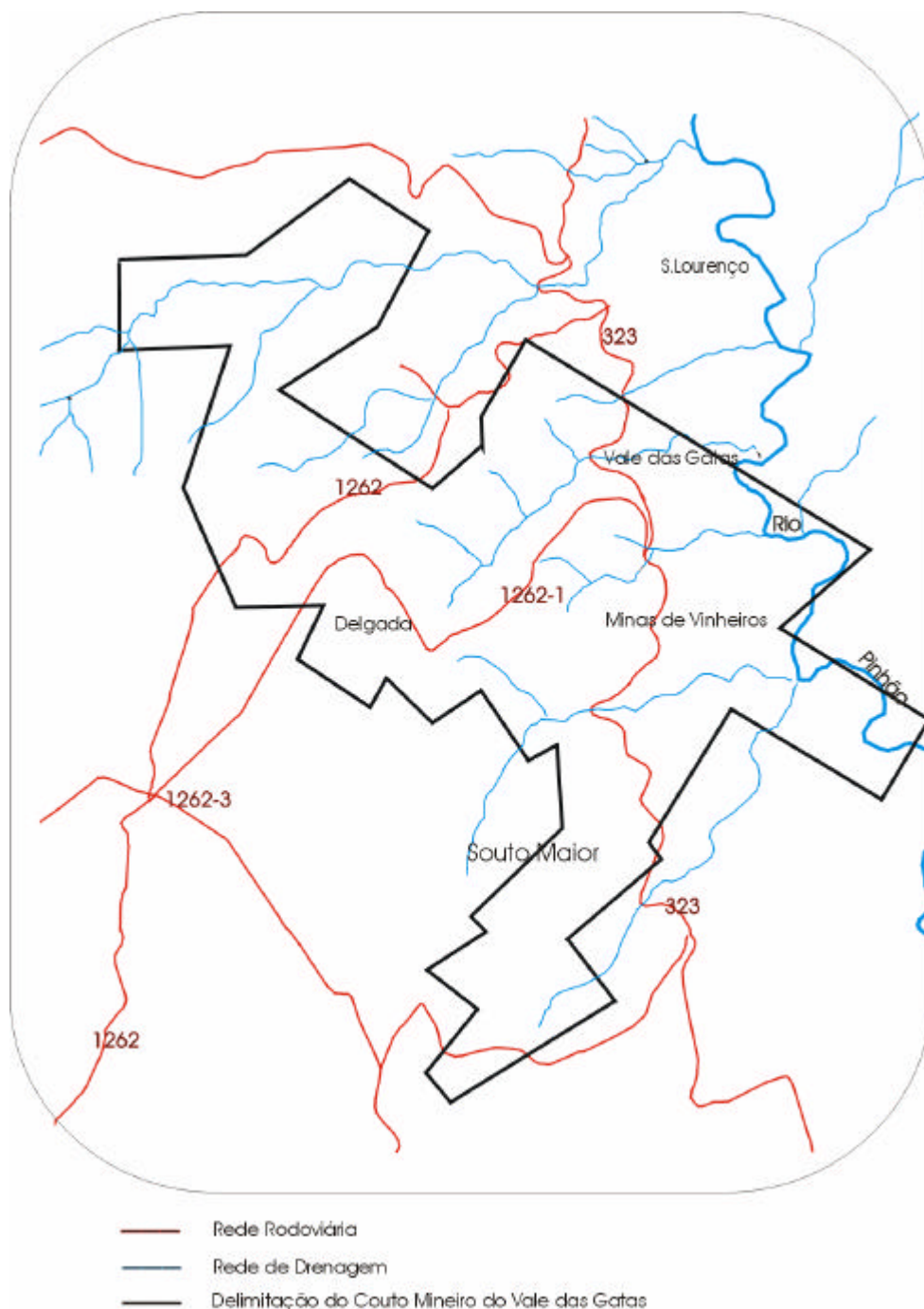


Figura 2.2 - Esboço do Couto Mineiro de Vale das Gatas com as 15 concessões

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas

A concessão da Codeceira localizada em Vale das Gatas junto à lavaria, onde se situam as minas A e B e a mina de Vinheiros, cobre a parte mais importante do jazigo, essencialmente constituído por um sistema principal de filões com a direcção geral NO-SE, onde a volframite é o minério mais abundante, existindo também cassiterite, scheelite, vários sulfuretos e sulfossais de prata, aparecendo galena com bastante frequência. O quartzo, a fluorite e a moscovite são os minerais mais abundantes que suportam a mineralização (VILELA DE MATOS, 1992).

O Rio Pinhão situa-se na margem direita da área em questão, nasce próximo da povoação de Raiz do Monte à cota de 1134m e conflui com o Rio Douro na Vila do Pinhão à cota de 70 m (ALENCOÃO, 1998).

2.2. Fisiografia

2.2.1. Relevo e declives

As altitudes diminuem de norte para sul e de poente para nascente, isto é, no sentido dos Rios Douro e Pinhão. A razão deste acidentado relevo tem relação directa com os múltiplos cursos de água que sulcam todo o concelho, formando diversas encostas que descem das cumeadas de separação das várias sub-bacias que compõem a rede hidrográfica do mesmo. É essencialmente nos troços finais das linhas de água que se encontram os vales encaixados, com fortes declives longitudinais, sendo nessas áreas de maior declive que se localizam predominantemente as Vinhas do Douro. As fotos 2.1 e 2.2 mostram alguns aspectos do cultivo da vinha bem como o relevo da região.



Foto 2.1 - Aspecto geral da panorâmica da região onde se observam os sulcos para cultivo da vinha

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas



Foto 2.2 - Outra panorâmica da região com o Rio Pinhão ao fundo

A área em estudo, situa-se a leste da zona planáltica que separa as bacias dos Rios Corgo e Pinhão e corresponde a uma depressão, orientada NNW-SSE, que constitui parte da bacia do Rio Pinhão que se encontra profundamente encaixado com a maior parte do seu leito escavado em xistos.

Sobranceira a esta superfície planáltica e na área envolvente aparece uma outra a cotas mais elevadas, correspondente aos afloramentos de rochas graníticas. A transição entre estas duas superfícies faz-se de um modo brusco e nítido com um forte declive.

Existe nesta zona uma bipolarização de rochas xistosas e rochas graníticas, a mancha xistosa aparece-nos como uma superfície mais ou menos aplanada fazendo-se aí a incisão profunda de vales apertados de que se destacam as principais linhas de água – Douro, Tua, Pinhão, Távora, Têdo, Ribeira de Tanha, Ribeira de Ceira. Este entalhamento dos cursos de água revela-se na escassez de aluviões presentes na área, explicada pela erosão remontante.

As características da rede hidrográfica, assim como da densidade de drenagem, estão condicionadas pela natureza dos terrenos e acidentes tectónicos das áreas atravessadas, encontrando-se os recursos hídricos estritamente associados à geologia da região.

A rede de drenagem mostra um controlo estrutural e litológico, sendo a rede subsidiária, constituída por linhas de água muito curtas e desenvolvendo-se perpendicularmente à clivagem xistosa, com orientação N20-30E, enquanto a rede principal se talha paralelamente à clivagem em fracturas a ela associadas com orientação N60-70W, (SOUSA, 1982).

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas

2.2.2. Solos e clima

O concelho de Sabrosa, onde se localiza o Couto Mineiro do Vale das Gatas, está ocupado por floresta com várias espécies arbóreas, existindo também uma ocupação agrícola correspondendo a áreas cultivadas e a terrenos que comportaram outrora agricultura, mas que de momento estão abandonados podendo ser facilmente reconvertidos.

Os solos são, nesta região, dos seguintes tipos (VILELA DE MATOS, 1991):

- ? Leptosolos (com espessuras inferiores a 50 cm), são os mais abundantes e podem derivar quer de granitos quer de xistos, ser ácidos, ricos em matéria orgânica e ser câmbricos com horizontes A, B, C;
- ? Cambissolos e paracambissolos, são mais profundos e de maior desenvolvimento, ocorrem quer em granitos quer em xistos;
- ? Antrossolos, devidos à actividade humana, localizam-se junto ao Rio Pinhão, preferencialmente em terrenos xistentos;
- ? Fluvisolos, são formados por aluviões com características não ácidas.

As observações de campo permitiram constatar que as áreas degradadas e as manchas florestais dominam nas zonas mais elevadas do concelho, desenvolvendo-se as áreas agrícolas essencialmente abaixo da cota 400 m ou em zonas de planalto e de vale junto a linhas de água. As áreas privilegiadas de Produção Vinícola abrangem toda a zona abaixo da cota dos 400 m com exposição a sul.

A zona insere-se numa região sub-atlântica, caracterizada por temperaturas médias superiores a 14°C e precipitação que varia entre 600 e 1000mm e pelas geadas que ocorrem desde finais de Novembro a princípios de Março, AGROCONSULTORES E COBA (1991). Acima dos 450/500m de altitude, onde a temperatura média varia entre os 12.5° e os 14°C e a precipitação varia entre os 800mm e 1000mm, ocorrem as geadas de fins de Outubro a meados de Abril.

Considerando a ocupação da terra e segundo VILELA DE MATOS (1991), nas zonas mais elevadas verifica-se rotação bienal de centeio/batata e pastagem nos meses frios, enquanto que no verão a alternância é feita entre o milho e produtos hortícolas, por outro lado nas zonas mais baixas cultiva-se a vinha, olival, fruta e culturas de regadio.

2.2.3. Recursos florestais

Os espaços florestais constituem áreas bastante representativas na zona de estudo, existindo várias zonas ecológicas que englobam as regiões com diferentes altitudes, assim:

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas

- ? as regiões com altitude inferior a 400 m (nível basal situado nos vales dos Rios Pinhão e Douro) estão ocupadas com matos característicos de ambientes secos e aqui abundam o Sobreiro, Azinheira, Pinheiro Bravo, Pinheiro Manso e o Carvalho Lusitano;
- ? a zona que engloba o território situado entre os 400 e os 700m (nível submontano situado em níveis intermédios das encostas das bacias dos Rios Pinhão e Douro) é rica em Bétula, Castanheiro, Pinheiro Bravo, Pinheiro Manso, Carvalho Lusitano, Carvalho Negral, Carvalho Roble e Teixo;
- ? a terceira zona considerada é a que engloba as zonas de altitude entre os 700 e os 1000m (nível montano, da qual faz parte o maciço montanhoso existente na área) e aí pode encontrar-se matos com características de zonas húmidas e espécies como a Bétula, Castanheiro, Carvalho Negral e Teixo;
- ? a pequena área acima dos 1000m (nível altimontano) está ocupada exclusivamente por terrenos improdutivos com matos característicos de zonas altas, é utilizada para a pastorícia de caprinos.

Constata-se, que cerca de 48,5% da área do concelho estimada em aproximadamente 160 km², se encontra afectada ao uso florestal, sendo considerada área florestal toda a superfície arborizada, cobertas por matos e áreas improdutivas. A área arborizada corresponde a cerca de 19.5% da área total do concelho (taxa de arborização=19.5%) e a 40.2% da ocupação total, quanto à área ocupada por matos representa 21% relativamente à área concelhia.

O quadro 2.1 apresenta as espécies florestais do concelho de Sabrosa e sua ocupação por área.

Quadro 2.1- Espécies florestais do Concelho de Sabrosa (fonte: Plano Director Municipal de Sabrosa)

Espécies/classes	Área ocupada (ha)	Área concelhia (%)	Área ocupada por espécie (%)	% Área c/ vocação Florestal (por espécie)
Resinosas	1920	12	24.7	61.6
Eucaliptos	160	1	2.1	5.1
Mistos	400	2.5	5.2	12.5
Folhosas	240	1.5	3.1	7.7
Maquis	240	1.5	3.1	7.7
Folhosas Ribeirinhas	160	1	2.1	5.1
Matos	3360	21	43.2	-----
Improdutivos	1260	8	16.5	-----
TOTAL	7760	48.5	100	100

Maquis - manchas florestais compostas por espécies como o Sobreiro, Azinheira, Carvalho Português e Medronheiro

Manchas de Folhosas Ribeirinhas – manchas constituídas por espécies como Amieiro, Freixo e Salgueiro

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas

2.2.4. Recursos minerais e hídricos

O concelho de Sabrosa, onde se situa o Couto Mineiro do Vale das Gatas é maioritariamente ocupado por granitos e xistos, predominando as formações ante ordovícicas do Complexo Xisto Grauváquico (xistos, grauvaques, conglomerados e quartzitos). Sendo os xistos rochas impermeáveis, constata-se na zona onde eles afloram uma fraca infiltração das águas pluviais e uma rede hidrográfica muito densa.

Relativamente aos terrenos graníticos, como a rocha é mais permeável que o xisto, a rede hidrográfica é no geral menos densa apresentando-se com uma configuração menos sinuosa e mais rectilínea, consequência das várias falhas originadas por acidentes tectónicos onde os cursos de água se infiltram.

Quanto às áreas formadas por aluviões, que são originados nos depósitos modernos de cobertura, localizam-se nas margens do Rio Pinhão a norte de Sabrosa, pelas suas características, constituem formações geológicas de alta aptência para a exploração agrícola, onde os solos são mais evoluídos.

No que diz respeito aos Recursos Minerais, a única exploração no concelho de Sabrosa é o Couto Mineiro do Vale das Gatas, situado nas freguesias de S.Lourenço de Ribapinhão e Souto Maior, ocupa uma área aproximada de 825 hectares e é rico em volfrâmio e estanho, encontrando-se actualmente em lavra suspensa autorizada (Fig.2.2).

2.3. Caracterização sócio-demográfica

2.3.1. Povoamento concelhio

Os estudos realizados, nomeadamente em Sabrosa, detectaram uma situação demográfica bastante delicada, motivada pelo intenso fluxo migratório, sendo um dos concelhos que apresenta decréscimos populacionais mais elevados nos últimos 50 anos.

O povoamento de Sabrosa é determinado por três conjuntos de factores:

- ? Orografia versus acessibilidade, visto que parte considerável dos aglomerados (Sabrosa, S.Martinho de Anta e Vilarinho de S.Romão) se desenvolveram em áreas aplanadas de cumeada ou meia encosta;
- ? Pedologia versus agricultura intensiva, porque parte importante dos aglomerados como Torre e Parada de Pinhão, S.Lourenço de Ribapinhão, Souto Maior e Sobrados, se situam junto aos melhores solos agrícolas associados a linhas de água;
- ? Pedologia versus vinicultura, correspondendo à zona sul do concelho, onde os aglomerados são função da actividade produtiva do Vinho do Porto e do Douro;

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas

O quadro 2.2 resume a distribuição da população segundo a dimensão dos lugares.

Quadro 2.2 - Distribuição da população presente segundo a dimensão dos lugares (fonte: Plano Director Municipal de Sabrosa)

Classe de lugares	Isolados	<100	100-200	201-500	501-1000	1001-2000	TOTAL
1961 (população)	291(3.2%)	837(9.3%)	877(9.8%)	4593(51.3%)	837(9.3%)	837(9.3%)	837(9.3%)
1961(nºde lugares)	-----	14	6	16	14	14	14
1991 (população)	307(4.9%)	832(13.3%)	2202(35.1%)	832(13.3%)	1894(30.2%)	832(13.3%)	832(13.3%)
1991(nºde lugares)	-----	15	14	15	6	15	15

Verificou-se que sendo Sabrosa um concelho com povoamento concentrado, a diminuição da população não se tem traduzido na sua concentração nos lugares de maior povoamento, antes pelo contrário, não se efectuam movimentos intra-concelhios, mas existe uma efectiva saída da população para fora do concelho. A média do concelho em 1991 é de 48hab/Km², o que significa que a grande maioria das freguesias tem menos de 50hab/Km².

2.3.2. Componente sócio-económica

2.3.2.1. Estrutura sócio-profissional

No que respeita à distribuição da população pelos diferentes sectores de actividade, constata-se o elevado peso do sector primário, agricultura e pesca (58% da população), repartindo-se o restante da população entre os sectores secundário (18% da população) e terciário, com vantagem para este último que quase atinge os 24%.

O quadro 2.3 mostra o número de activos por sector de actividade, referente a 1991, já que dados mais recentes não se encontram disponíveis. No entanto, consulta realizada na autarquia permitiu verificar que os dados apresentados não se alteraram substancialmente.

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas

Quadro 2.3 - Número de activos segundo a situação na profissão por sectores de actividade (fonte: INE, 1991)

População residente empregada segundo o sector de actividade económica				
Sector Primário	Sector Secundário		Sector Terciário	
1612	504			
			Serviços de natureza social	Serviços relacionados com actividade económica
			250	413
População residente com actividade económica, empregada segundo a situação na profissão				
Patrão	Trabalhador por conta própria	Trabalhador não remunerado	Trabalhador por conta de outrem	
221	1115	452	941	
População empregada segundo grupos de profissões				
Quadros dirigentes da Função Pública e Directores de empresas – 70				
Profissões intelectuais e científicas – 38				
Profissões técnicas intermédias – 73				
Empregados administrativos – 69				
Pessoal serviços protecção e segurança – 232				
Agricultura e pesca – 1490				
Produção industrial e artesãos – 331				
Operadores de instalações industriais – 64				
Trabalhadores não qualificados da agricultura, indústria, comércio e serviços – 406				
Forças armadas – 6				

2.3.2.2. Sector agro-florestal

A área agro-florestal ocupa quase 90% da área total das explorações, sendo 61% terras agrícolas enquanto que as terras com matos e floresta não atingem os 30%. Tem-se constatado no grupo das culturas temporárias, uma diminuição acentuada da cultura da batata, cereais para grão e das leguminosas para grão, enquanto que as culturas de forragem tiveram um aumento substancial. No grupo das culturas permanentes observou-se um acréscimo de vinha e do olival, por oposição aos frutos secos, frescos e citrinos. Relativamente aos animais, houve um forte incremento no número de caprinos e um ligeiro aumento de suínos, os ovinos decresceram.

Quanto à estrutura fundiária, verificou-se que dominam as pequenas e médias explorações. Assim das 2160 explorações agrícolas existentes no concelho de Sabrosa, cerca de 88% têm menos de 3 hectares (37% da área total que é de 5mil hectares), em contrapartida as explorações com mais de 10 hectares representam 3% do total das explorações existentes e abarcam mais de 40% da área total.

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas

A população agrícola concelhia representa cerca de 75% da população total residente no entanto 64% dos produtores individuais têm outras actividades remuneradas para além da exploração, cerca de 20% encontra essa outra fonte no sector agro-florestal, 13% reparte-se pela indústria, construção civil e comércio e os restantes exercem essa actividade noutras áreas.

2.3.2.3. Sector industrial e terciário

No sector industrial o leque de empresas é muito reduzido quer na indústria extractiva quer na transformadora. Por exemplo, em 1989, existiam 9 registos na indústria transformadora e apenas 1 na indústria extractiva, sendo que, nesta última, em 1982, os efectivos rondavam as 203 pessoas, tendo sido reduzido o número em 1989, para apenas 22 pessoas. Actualmente, a única actividade de indústria extractiva está suspensa.

No sector terciário, verificou-se uma evolução positiva durante a década de 80, registando-se, em 1989, 26 estabelecimentos e 93 trabalhadores. Os sectores que mais contribuíram para a criação de emprego foram: Bancos e seguros, comércio e restaurantes, construção civil e obras públicas.

2.4. Breve história da mina

Os primeiros trabalhos na Mina do Vale das Gatas tiveram o seu início por volta do ano de 1883, sendo a Mina da Delgada a primeira a ser concessionada (Relatórios da Direcção Regional de Economia do Norte). Ao longo dos anos os trabalhos foram-se desenvolvendo, mas é só em 1962 que o Couto Mineiro do Vale das Gatas é constituído, abrangendo 15 concessões (Codeceira, Vinheiros, Delgada, Prainelas, Prainelas nº1, Cebolas, Coelheira, Granjal, Codeceira nº2, Vinheiros nº3, Cebolas nº2, Pontinha nº2, Vinheiros nº2, Pontinha nº3) nas freguesias de S.Lourenço de Riba Pinhão e Souto Maior, ocupando um área de aproximadamente 8 Km².

As concessões Codeceira (em Vale das Gatas), onde se situam as minas A e B e Vinheiros com a mina de Vinheiros (Fig.2.2), cobrem a parte mais importante do jazigo, que é essencialmente constituído por um sistema principal de filões com a direcção geral NO-SE, de ganga quartzosa, mineralizados pela volframite, nalguns casos com altíssimos valores. Podem distinguir-se diversos períodos na exploração destas minas:

- ? de 1923 até início da 2ª Guerra Mundial;
- ? período da 2ª Guerra Mundial, altura com elevadas produções e em que a cotação esteve muito elevada, até meados de 1944, data em que paralizou a lavra;
- ? Período da guerra da Coreia com elevadas produções, até fins de 1947;
- ? Período pós-guerra da Coreia, com retoma de produções normais;

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas

- ? uma última época, mais recente, na qual a empresa detentora da concessão da mina realizou grandes investimentos tendo em vista a sua modernização.

Relativamente às produções (toneladas de minério extraído) verificadas até 1984, estas apresentam-se resumidas no quadro 2.4

Quadro 2.4 – Produção do Couto Mineiro do Vale das Gatas entre 1960 e 1984

Ano	Produção (Ton)	Ano	Produção (Ton)
1955	417,317	1970	63,292
1956	357,634	1971	93,480
1957	310,428	1972	113,424
1958	2,150	1973	106,900
1959	28,768	1974	60,600
1960	96,350	1975	64,000
1961	138,750	1976	47,100
1962	90,086	1977	38,585
1963	74,817	1978	50,418
1964	54,762	1979	55,548
1965	47,590	1980	27,947
1966	52,455	1981	40,960
1967	69,945	1982	59,330
1968	73,750	1983	32,048
1969	61,379	1984	57,781

Segundo (CERVEIRA, 1979) o teor médio de 4Kg/T, em concentrado de volframite a 73% de WO_3 é uma constante do jazigo.

A Figura 2.3 ilustra as produções atingidas no Couto Mineiro de Vale das Gatas entre os anos de 1955 e 1984, permitindo verificar a existência de várias flutuações nas produções alcançadas.

O minério extraído era tratado em instalações no local procedendo-se, basicamente, à concentração do produto economicamente útil, designado por mistos de volframite, scheelite e cassiterite, em mesas hidrogravíticas, seguida de ensaios de flutuação, separação magnética e separação electroestática, até ao apuramento final dos concentrados que consistia na separação de volframite e mistos de cassiterite e scheelite, sendo de seguida secos e crivados em separadores magnéticos. Também na lavaria foi montada uma instalação para o tratamento dos sulfuretos residuais tendo em vista obter concentrados económicos de prata, com recurso a processos de ustulação, lixiviação e fusão (ALMEIDA e AMARANTE, 1993).

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas

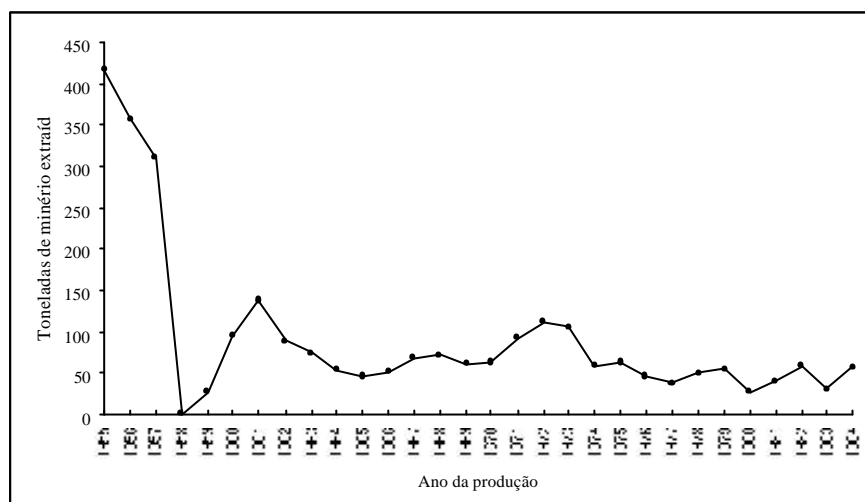


Figura 2.3 – Produções obtidas no Couto Mineiro de Vale das Gatas desde 1955 a 1984

Os estéreis resultantes das diferentes operações de concentração da oficina de preparação mecânica de minérios eram essencialmente de três tipos:

- ? estéreis graúdos (granulometrias compreendidas entre 2,5 e 6 mm)
- ? estéreis médios (granulometrias compreendidas entre 1 e 2,5 mm)
- ? estéreis finos (granulometrias compreendidas entre 0 e 1 mm)

Os estéreis graúdos eram recuperados, de imediato, por dragagem e empilhados para venda como inertes para a construção civil (gravilhas), ao mesmo tempo que os estéreis médios eram recuperados por enxaguamento e armazenados para venda como areias finas e médias (Relatório interno da Direcção Regional de Economia do Norte).

Após o fecho da mina ficaram depositadas no local escombreiras com mais de 1 milhão de toneladas. Actualmente, labora na área uma empresa que aproveita, os estéreis da escombreira para a construção civil, após operações de lavagem e crivagem dos materiais, com rejeição dos finos que são depositados ao lado numa “lagoa de finos”.

Nas fotos 2.3 e 2.4 apresentam-se alguns aspectos do Couto Mineiro e da lagoa de finos resultante das operações de britagem e crivagem das escombreiras levadas a cabo pela Empresa Brigatas, actualmente a laborar na zona.

2.Caracterização da região envolvente ao Couto Mineiro de Vale das Gatas



Foto 2.3 - Vista geral da escombeira, das instalações e bairro Mineiro



Foto 2.4 - Lagoa com finos resultante das operações de britagem e crivagem das escombeiras

3.Geologia e Mineralizações

3.1. Enquadramento no Maciço Ibérico

Considerando a zonalidade paleogeográfica e tectónica definida para o Maciço Ibérico da Cadeia Hercínica (LOTZE, 1945; JULIVERT et al., 1974), o sector em estudo localiza-se na Zona Centro Ibérica (ZCI) a SW do bordo da Sub-Zona Galiza Média-Trás os Montes (RIBEIRO, 1974 e RIBEIRO et.al., 1979), entre o bordo sul da antiforma granítica Vila Real-Carviçais e o bordo Norte da extensão granítica Lamego-Escalhão, situado a norte do Sulco Carbonífero Dúrico-Beirão.

A Zona Centro Ibérica, constitui o domínio central do orógeno onde ocorre plutonismo importante. No caso desta região o plutonismo integra-se no grande arco Monção-Vila Real-Moncorvo, paralelo e a NE do cisalhamento designado por Vigo-Régua, sendo também importantes as estruturas NNE-SSW e ENE-WSW que permitiram a instalação de granitóides (VILELA DE MATOS, 1991). Ocorrem ainda rochas metassedimentares, do Complexo Xisto Grauváquico (CXG) e do Ordovícico-Silúrico, que são o testemunho do geossinclinal individualizado desde o Câmbrico. Aos domínios peribatolíticos podem estar associados jazigos de (W-Sn), que são normais na ZCI (VILELA DE MATOS, 1991).

A figura 3.1 apresenta a geologia da região de Vila Real-Sabrosa, onde se individualizam as formações metassedimentares do Complexo Xisto Grauváquico e as rochas granitóides hercínicas.

3.1.1. Formações Câmbricas - Super Grupo Dúrico Beirão (Complexo Xisto-Grauváquico) Grupo do Douro

As rochas metassedimentares do CXG integram-se no chamado “grupo do Douro”, (SOUSA, 1982), que é constituído por diversas formações distribuídas pelo Vale do Douro. Assim, (SOUSA e SEQUEIRA 1989), considerando os diferentes litótipos e estruturas sedimentares, definiu as Formações de Bateiras, de Ervedosa do Douro, de Rio Pinhão, de Pinhão e de Desejosa.

A maior parte do CXG, ocorre a sul do desligamento esquerdo ENE-WSW que passa em Vila Real, não se observando contactos com o Ordovícico

a) Formação de Bateiras

Constitui a unidade estratigráfica mais antiga do Grupo e de um modo genérico poderia ser dividida em dois membros: um Membro Inferior, individualizado pela presença de xistos negros (exclusivos) em intercalações com metagrauvaques e filitos e um Membro Superior, identificado pela ocorrência de níveis calcários a que se sobrepõem espessos metagrauvaques com intercalações filitosas.

3.Geologia e Mineralizações

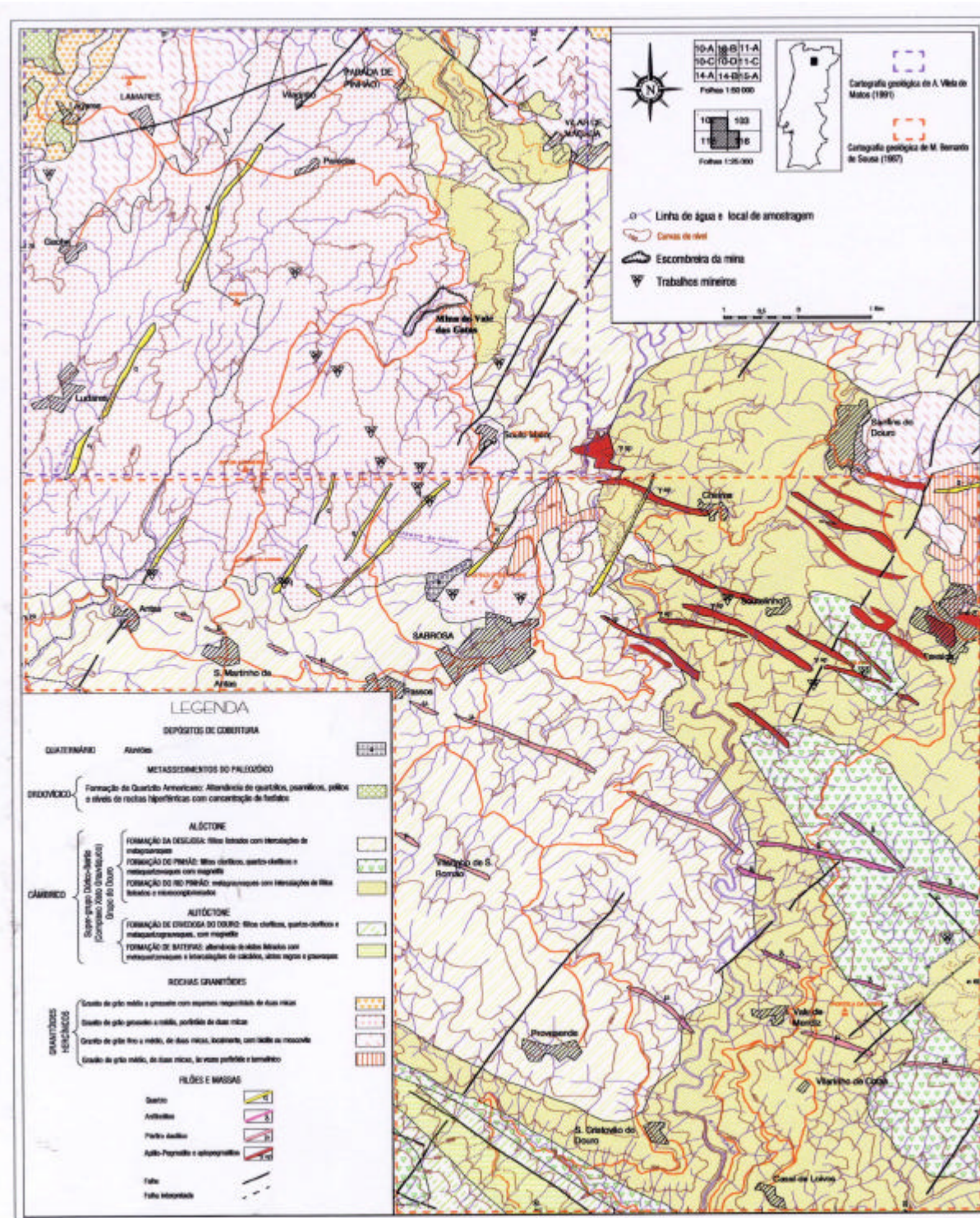


Figura 3.1 - Geologia da região de Vila Real - Sabrosa

3.Geologia e Mineralizações

Na formação de Bateiras destacam-se os seguintes tipos petrográficos: (SOUSA, 1982)

- ? metagrauvaques, conglomerados, microconglomerados de base, de um modo geral são rochas esbranquiçadas, quartzíticas - associação mineralógica: quartzo + moscovite + clorite + biotite + albite ? calcite + apatite + esfena + pirite;
- ? metagrauvaques (Membro Inferior e Superior) que são rochas de coloração cinzenta-azulada - associação mineralógica: quartzo + clorite + plagioclase (albite) ? biotite ? ; minerais acessórios: apatite ? zircão ? esfena ? ilmenite ? leucoxena ? pirite);
- ? filitos negros grafitosos, são xistos de cor negra intensa, por vezes, com pirite visível - associação mineralógica: quartzo + grafite + clorite + moscovite (sericite) + albite (rara); minerais acessórios: pirite + turmalina + ilmenite (rara);
- ? filitos cinzentos, onde se englobam alternâncias filito a quartzo-filíticas cinzento-negras - associação mineralógica: quartzo (predominando nas bandas filíticas) + moscovite (predominando nas bandas filíticas) + clorite + + biotite + albite (rara); minerais acessórios: ilmenite (leucoxena-esfena) + pirite + turmalina + zircão + manchas de óxido de ferro;
- ? calcários, rochas de cor cinzenta escura, azulada, alternando com bandas filíticas (SOUSA, 1982).

b) Formação de Ervedosa do Douro

A passagem entre a Formação de Bateiras e a Formação de Ervedosa do Douro é feita quando os filitos escuros, listrados, do topo da Formação de Bateiras (alternâncias finas filito/metagrauvaque) passam a uma sucessão finamente estratificada de cor verde onde existe menos quantidade de filitos, mantendo-se a de metagrauvaques.

Nalguns domínios aparecem, com frequência, intercalações de níveis de metaquartzovaques e/ou quartzo-filitos mais espessos. Existem alguns níveis de magnetite nesta formação (SOUSA, 1982).

Os termos pelíticos presentes na Formação são essencialmente filitos e quartzo-filitos de cor verde, cloríticos, bastante duros - associação mineralógica: clorite + quartzo + moscovite ? biotite + albite; minerais acessórios: ? magnetite ? pirite ? turmalina ? ilmenite;

Os termos psamíticos são fundamentalmente metagrauvaques, metaquartzovaques e até quartzitos impuros, geralmente apresentam tons claros e são muito duros - associação mineralógica: quartzo + clorite + moscovite ? biotite + albite ? calcite; minerais acessórios: zircão, turmalina, esfena, opacos (magnetite, pirite), (SOUSA, 1982).

c) Formação de Rio Pinhão

A passagem à Formação de Rio Pinhão, identifica-se com relativa facilidade quando se verifica um aumento progressivo e rápido de termos metagrauváquicos (em bancadas de 20-25 cm de espessura) e que em poucos metros passam a bancadas espessas de metagrauvaques que vão já caracterizar a Formação de Rio Pinhão (SOUSA, 1982).

A base da formação, como se observa na estrada de Pinhão para Sabrosa, consta de uma sucessão de bancadas centimétricas (10-20 cm) de metagrauvaques e/ou metaquartzovaques, alternando com intercalações filíticas finas. Cerca de 70 a 80 metros a partir da base as bancadas tornam-se mais espessas, atingindo espessuras de 70 cm a 1 metro, esporadicamente mais espessas. Geralmente entre as bacadas de metagrauvaques há intercalações de xistos listrados com espessuras muito menores, pelo que esta unidade tem um carácter francamente grauvacóide.

Intercalados na unidade ocorrem níveis de microconglomerados e conglomerados cuja posição dentro da Formação pode variar.

Do ponto de vista petrográfico, os metagrauvaques desta Formação são rochas de cor cinzenta-escura, mais raramente de tons claros e de granulometria relativamente fina. Nos microconglomerados e conglomerados, os clastos são geralmente de granulometria fina e são essencialmente de quartzo e, mais raros, de filitos- associação mineralógica: quartzo + clorite + moscovite + albite ? biotite ? calcite; minerais acessórios: esfena + apatite ? turmalina ? ilmenite (leucoxena) + pirite. (SOUSA, 1982).

d) Formação de Pinhão

A passagem à Formação de Pinhão, considera-se quando se perde o carácter metagrauváquico, geralmente com uma tonalidade cinzenta escura, e se passa a uma sucessão de cor verde, finamente estratificada, semelhante à Formação de Ervedosa, caracterizada por uma ritmicidade constituída pela alternância de leitos psamíticos (quartzosos) e pelíticos (filitos), que correspondem ao par metaquartzovaque-filito clorítico.

Os finos leitos de metaquartzovaques, bastante duros, ficam salientes quando actuados pela erosão, e o conjunto forma, por vezes, cristas típicas na paisagem. Estes leitos quartzosos apresentam, de forma muito constante, típicas estruturas de laminação oblíqua. No conjunto sequencial, bastante homogéneo, poderão observar-se algumas intercalações de bancadas de metagrauvaques mais espessas.

Salienta-se na Formação a existência de dois conjuntos de leitos psamíticos (quartzosos) e pelíticos (filitos), em que se nota uma fina impregnação de cristais de magnetite, bastante persistente. Por vezes a magnetite concentra-se ao longo de alguns finos leitos paralelos à estratificação e aparece disseminada, quer nos leitos psamíticos quer nos filíticos (SOUSA, 1982).

Do ponto de vista petrográfico distinguem-se na Formação de Pinhão os termos fundamentalmente quartzosos e os termos filíticos.

Os termos quartzosos são predominantemente metaquartzovaques e quartzitos impuros, mais raramente matagrauvaques, possuem raros cristais de plagioclase e finas palhetas de

3.Geologia e Mineralizações

clorite e moscovite, como acessórios existem opacos muito finos, pirite ? magnetite, turmalina, zircão, esfena e apatite.

Relativamente aos termos filíticos, são xistos verdes cloríticos e quartzo-filitos.

associação mineralógica: quartzo + clorite + moscovite (sericite) + biotite ? albite;

minerais acessórios: ilmenite ? pirite ? magnetite (SOUSA, 1982).

e) Formação de Desejosa

A passagem à Formação de Desejosa, é definida quando a sucessão do Pinhão dá lugar a uma sequência predominantemente pelítica de cor escura, onde se intercalam leitos psamíticos milimétricos e centimétricos esbraquiçados, que lhe conferem um aspecto listrado e marcada monotonia. Esta passagem observa-se bem na estrada Pinhão-Sabrosa.

A base da Formação de Desejosa inicia-se por finas alternâncias de filitos de coloração escura (ardosíferos) com finos leitos milimétricos a centimétricos esbranquiçados (quartzosos). A granulometria é muito fina (siltítica), detectando-se estratificação graduada nos termos quartzosos com passagem progressiva aos filitos escuros (SOUSA, 1982).

Para o topo da formação, observam-se também algumas bancadas metagrauváquicas, por vezes carbonatadas, que se intercalam na sequência dos filitos listrados. Os metagrauques são feldspáticos, os clastos são essencialmente de quartzo e plagioclase (albite) e a matriz tem como constituintes principais quartzo, clorite, moscovite e ? calcite. Alguns termos são muito quartzosos. Os filitos podem ser classificados como filitos sericíticos-cloríticos e quartzo-sericítico-cloríticos, a granulometria é muito fina.

associação mineralógica: quartzo ? clorite ? sericite (mica branca) ? biotite + albite;

minerais acessórios: ilmenite + leucoxena + zircão + apatite + turmalina. (SOUSA, 1982)

3.1.2. Granitóides Hercínicos

As rochas graníticas que afloram na zona bordejam as Formações do Grupo do Douro e integram-se na antifforma denominada, antifforma de Vila-Real-Carviçais. Genericamente, são granitos orogénicos sin a tardi-orogénicos-tectónicos.

Os granitos da região intruem em rochas metassedimentares do CXG e do Ordovícico-Silúrico. Cartografaram-se diversos tipos de granitos de duas micas, alguns com textura isotrópica e outros com textura anisotrópica, podendo ser porfiróides (VILELA DE MATOS, 1991). SOUSA (1982), atribuíram a designação de granito de Sabrosa a um plutão, com continuidade cartográfica para NW, que foi designado mais tarde por VILELA DE MATOS (1991) de granito de Vale das Gatas.

Na área em estudo os granitos que ocorrem são de duas micas, em que a moscovite predomina sobre a biotite, a granulometria é variável, desde o grão grosseiro até ao grão fino, podendo ocorrer fácies com textura porfiróide e não porfiróide.

a) Granito de grão médio a grosseiro, de duas micas com esparsos megacristais

Este granito constitui um plutão alongado na direcção NW-SE, contém encraves pelíticos de tamanho variável (centimétrico a pluridecamétrico), e está normalmente muito alterado. No bordo SE, conserva ainda painéis sub-horizontais e de reduzida espessura de xistos e quartzitos Ordovícico-Silúricos. Nestes domínios, as rochas metassedimentares evidenciam metamorfismo de contacto e o granito tem mais biotite.

Este plutão é interceptado, na sua bordadura, por filões do granito de Lames e é atravessado por dois diques sub-verticais de pórfiro riolítico. Ocorrem pegmatitos e aplitos em filões de possança métrica e em bolsadas, que são mais frequentes nos domínios em que aparecem os xistos e na proximidade dos pórfiros riolíticos.

Este granito é de entre os granitos porfiróides, o que evidencia maior tamanho dos megacristais de microclina. Os sistemas de fracturas NNE-SSW raramente são preenchidos por enchimento quartzoso e também não foram observados filões mineralizados ou indícios de explorações mineiras (VILELA DE MATOS, 1991).

O quartzo apresenta-se em cristais xenomórficos e globulares. O feldspato potássico, que é a microclina, ocorre em megacristais hipidiomórficos, encontrando-se alguns rodeados por pequenas moscovites, como inclusões contém cristais de plagioclase, biotite e quartzo goticular. A plagioclase ocorre em cristais idiomórficos e hipidiomórficos, a biotite aparece quase sempre moscovitizada, sendo a moscovite mais abundante que a biotite (VILELA DE MATOS, 1991).

b) Granito de grão médio a grosseiro de duas micas, porfiróide (Granito de Sabrosa-Vale das Gatas)

Esta fácies forma um afloramento E-W, e dispõe-se também em afloramentos descontínuos, associando-se quase sempre com o granito moscovítico, ou intruindo os metassedimentos, contém encraves metassedimentares.

A principal característica deste granito é o desenvolvimento de megacristais de feldspato potássico (microclina) que geralmente mostram orientação planar, a par de alguma deformação da matriz. Apresenta inclusões de pequenos cristais de plagioclase com bordos corroídos, denotando feldspatização potássica, contendo também quartzo e mais raramente moscovite e biotite. Por vezes há substituição da microclina por moscovite, e a sua mineralogia caracteriza-se pela presença de quartzo, microclina-pertite, oligoclase-albite, moscovite e biotite, como acessórios tem turmalina (rara), apatite, ilmenite (leucóxena), zircão e rútilo.

No conjunto trata-se de um granito regional que mostra enriquecimento em feldspato potássico, sendo um granito calco-alcálico a aluminoso (SOUSA, 1982).

Segundo VILELA DE MATOS (1991) este granito constitui um plutão alongado NW-SE, que intrui em rochas metassedimentares do Complexo-Xisto-Grauváquico e do Ordovícico-Silúrico, a sul e leste, afectadas por metamorfismo regional nas zonas da biotite e clorite; a presença de porfiroblastos de andaluzite e agregados de biotite, não afectados pela xistosidade, evidencia metamorfismo de contacto induzido pelo granito numa faixa de

3.Geologia e Mineralizações

bordadura que raramente ultrapassa os 500m. Junto a estes domínios há, normalmente, um enriquecimento em biotite, por parte do granito. Nos contactos ocorrem, algumas vezes, filões de quartzo, aplito-pegmatitos e granitos de duas micas de grão fino. Numerosos pegmatitos e aplitos distribuem-se nas proximidades dos contactos com as rochas metassedimentares ou em domínios em que estas constituem encraves no Granito de Vale das Gatas.

O plutão granítico de Vale das Gatas é afectado por famílias de fracturas com orientações preferenciais. Algumas destas fracturas foram preenchidas por quartzo e aplito-pegmatito que serviram de suporte a mineralizações de W, Sn e sulfuretos, estando muitas delas integradas no Couto Mineiro de Vale das Gatas. O domínio mais mineralizado situa-se a norte e a oeste da povoação de Souto Maior e a rede filoniana tem como encaixante o granito de Vale das Gatas e os xistos e grauvaques do CXG. (VILELA DE MATOS, 1991).

Estudos realizados (VILELA DE MATOS, 1991) em profundidade (Mina A e Mina da Vinheiros) confirmam a precocidade do preenchimento das fracturas por fluídos portadores da mineralização, relativamente ao sistema NE-SW preenchido por quartzo, por vezes brechóide. À superfície, a atitude dos filões é variável dado o aproveitamento que os fluídos mineralizados fazem das diferentes fracturas presentes em zonas muito deformadas.

c) Granito de grão médio a fino, de duas micas, localmente, com biotite ou moscovite (Granito de Lames)

O granito de grão médio a fino, de duas micas e anisotrópico de Lames, constitui um plutão que tem orientação NNW-SSE a norte e NE-SW a sul, o que lhe permite drenagem das águas pluviais para a bacia do Rio Pinhão. Este plutão contacta, na sua maior extensão, com o granito de Vale das Gatas.

Localmente observam-se encraves de metassedimentos que denunciam os efeitos de metamorfismo térmico. Os contactos, quase sempre intrusivos, estão, por vezes, marcados por filões de quartzo. Exibe geralmente deformação materializada pela orientação das micas e estiramento dos grãos de quartzo.

Muitas vezes, passa lateralmente a um granito moscovítico com a mesma granulometria, verificou-se que a moscovitização da biotite foi um fenómeno quase total (VILELA DE MATOS, 1991).

O granito de Lames é um granito rico em pegmatitos e aplitos geralmente localizados na bordadura do plutão. Localmente contém encraves de rochas metassedimentares, é um granito não porfiróide, com textura anisotrópica, de duas micas, de grão médio a fino e quase sempre com turmalina dispersa ou constituindo bandas orientadas.

Neste granito, como minerais essenciais ocorrem, quartzo, feldspato potássico, plagioclase, biotite e moscovite, Como minerais acessórios há apatite, zircão, ilmenite, pirite, rútilo, e minerais fosfatados (VILELA DE MATOS, 1991).

d) Granito de grão médio, de duas micas, às vezes porfiróide e turmalínico

Espacialmente este granito anda associado com o granito de Sabrosa, os afloramentos principais situam-se entre Favaios e Alijó e a W de S. Mamede de Riba Tua, numa disposição geral NW-SE. Esta fácies é considerada como uma fácies de bordadura do granito de Sabrosa, evidenciando aspectos que mostram tratar-se de um granito bastante diferenciado. Como características individualizantes anotam-se aspectos de greisenização, desenvolvimento de moscovite, turmalina e apatite. Raros e pequenos fenocristais de microclina, juntamente com biotite associadas aos minerais de moscovite sugerem uma transição com o granito de Sabrosa.

A albitização da plagioclase é comum. Há geração de moscovite tardia (moscovitização), com presença de duas moscovites (uma bem desenvolvida outra em palhetas finas). Muitas das mineralizações de W-Sn da região parecem relacionar-se com este tipo de granito (SOUSA e SEQUEIRA 1989).

3.1.3. Filões e Massas

a) Pórfiro dacítico

Peenchem fracturas de orientação NW-SE, paralelas à foliação da 1ª fase de deformação, existindo dois extensos filões mais ou menos paralelos com espessuras que podem atingir os 5 metros. O filão mais a sul situa-se na zona de Vilarinho de S. Romão e o outro em S. Martinho de Anta, onde é cortado pelo granito de Sabrosa.

É um pórfiro dacítico metamorfizado, apresentando-se segundo dois aspectos, nalguns afloramentos assemelha-se a um gnaisse com os fenocristais de plagioclase dispostos segundo a foliação, noutros locais adquire o aspecto de um pórfiro foliado, mas de granulometria mais fina, apresentando-se muito fracturado.

A matriz é formada por cristais finamente cristalizados de quartzo, moscovite e plagioclase, definindo textura lepidoblástica. Os cristais da matriz, sobretudo, moscovite bordejam os cristais de quartzo e plagioclase. A apatite ocorre em cristais bem desenvolvidos que atingem a dimensão de 1 mm, arredondados e alongados segundo a foliação. Como acessórios encontram-se zircão, ilmenite, leucoxena e outros opacos (SOUSA, 1982).

b) Anfíbolitos

Associados aos pórfiros dacíticos (ocorrendo em filões paralelos e por vezes conjuntamente no mesmo filão) afloram rochas anfíbolíticas, aparecendo frequentemente em grandes blocos soltos. São rochas duras, densas, cinzento-esverdeadas.

Apresentam-se constituídos por tremolite-actinolite, disposta em rosetas, definindo alinhamentos. Outras vezes a anfíbola dispõe-se em feixes agregados e alinhados.

3.Geologia e Mineralizações

Abundantes opacos essencialmente de ilmenite (+ leucoxena) formam também alinhamentos. A plagioclase ocorre em cristais bem desenvolvidos, o quartzo encontra-se finamente cristalizado. Como acessórios encontram-se zircão, apatite e esfena (SOUSA, 1982).

c) Aplitos, pegmatitos e aplopegmatitos

São relativamente numerosos estes filões, encontrando-se sobretudo numa associação preferencial com o granito moscovítico turmalínico e com o granito de Sabrosa. Neste sector, os filões exibem um andamento NW-SE, sendo a sua implantação preponderante nos metassedimentos junto á bordadura dos granitos. Encontram-se também filões e massas menos desenvolvidas no interior nos granitos referidos.

Na bordadura norte da carta 10D são predominantemente filões aplíticos, com lentículas de pegmatitos, mas ocorrem também algumas massas pegmatíticas, geralmente de maiores dimensões. A implantação destes filões e massas induz moscovitização e turmalinização no contacto com os xistos e greisenização e turmalinização nos granitos.

Para além da mineralogia principal aos aplitos, ocorrem como minerais acessórios berilo, granada, ilmenite, turmalina, cassiterite, columbite-tantalite e escassa magnetite e pirite. Os pegmatitos são bastante grosseiros, geralmente homogéneos, sobretudo os que coexistem com os aplitos, alguns encontram-se zonados com núcleos de quartzo, zonas de microclina e quartzo e mais externamente, maior abundância de moscovite e microclina. Os minerais principais são o quartzo em várias gerações (branco-leitoso e fumado, cristais zonados, filonetes que atravessam os feldspatos), microclina, albite e moscovite. Como acessórios encontram-se a turmalina, apatite, rútilo, zircão, cassiterite, ilmenite, columbite-tantalite, granada, biotite, topázio, volframite, fluorite, arsenopirite, pirite e blenda. Alguns dos pegmatitos foram explorados para cassiterite (SOUSA, 1982).

d) Filões de quartzo

No domínio xistento são escassos os filões de quartzo, mas são sobretudo as fracturas NE que revelam preenchimento quartzoso. Mais raros são os filões NW-SE.

No domínio granítico têm, geralmente andamento NE-SW, sendo relativamente abundantes na zona de Sabrosa, onde muitos foram explorados para minério (W) e se enquadram no Couto Mineiro de Vale das Gatas. Predominam sobretudo na proximidade da interface das rochas metassedimentares e graníticas e no interior dos granitos. São filões NW-SE a WNW-ESE, N-S a NNE-SSW, por vezes mineralizados em volframite, cassiterite, pirite e correspondem a algumas das explorações abandonadas, (SOUSA e SEQUEIRA 1989).

A paragénese, nestes filões, é muito variável (cassiterite, volframite, scheelite, sulfuretos, carbonatos, molibdenite); os jazigos são acompanhados por fenómenos de alteração greisenização, albitização, turmalinização, sericitização e silicificação, e a distribuição é por vezes zonal (RIBEIRO et al., 1979).

3.Geologia e Mineralizações

3.1.4. Depósitos de Cobertura

Aluviões actuais

São muito reduzidos os aluviões existentes nesta zona. Na margem esquerda do Rio Pinhão, os vales são cavados, o contacto granito-xisto forma um abrupto muito pronunciado, sendo os restos da superfície muito reduzidos, pelo que praticamente não existem zonas aluvionares, estas são preservadas apenas a cotas mais elevadas, na margem direita do rio, nas proximidades do contacto granito-xisto onde o desnível é menos acentuado e onde se preserva uma zona aplanada relativamente extensa com afloramentos geralmente inexistentes ou fracos, (SOUSA, 1982).

3.1.5. Fracturação

3.1.5.1. Fracturação NNE-SSW, rochas associadas e estruturas

Esta região é afectada por um sistema de fracturas NNE-SSW, sendo a Falha de Vila Real a estrutura mais importante com esta atitude (CLAVEROL et.al., 1988). É constituída por frágeis alinhamentos esquerdos que evidenciam sucessivas reactivações. A Falha de Vila Real atinge extensão longitudinal de 500 Km, esta extensão acrescida dos dados existentes relativamente à geotermia geoquímica realizada em algumas águas minerais relacionadas com a falha (Chaves, Vidago, Pedras Salgadas, Carvalhal e S.Pedro do Sul), permite a especulação de grandes profundidades (base da crosta e parte superior do manto) para a Falha de Vila Real (VILELA DE MATOS, 1991).

3.1.5.2. Fracturação ENE-WSW, rochas associadas e estruturas

Observa-se também, nesta região, um sistema de fracturas ENE-WSW, com uma extensão de vários Km, que atravessa toda a área. Por vezes estão preenchidos por magmas de diferentes tipologias. São considerados cisalhamentos semi-dúcteis esquerdos que têm como referencial o de Traguntia-Penalva do Castelo, (FIGUEIROLA e PARGA, 1968; MACEDO e PORTUGAL FERREIRA, 1981; VILELA DE MATOS e PORTUGAL FERREIRA, 1989). Mineralizações estano-volframíticas ocupam algumas destas fracturas tendo como suporte o quartzo ou o pegmatito-aplito.

3.2. Contexto geológico local

3.2.1. Enquadramento geológico e estrutural do jazigo

As minas do Vale das Gatas pertencem a um conjunto de veios de quartzo mineralizados essencialmente por volframite e sulfuretos, com alguma cassiterite e scheelite, que se

3.Geologia e Mineralizações

situam a cerca de 4Km a norte de Sabrosa e localizam-se dentro da província tungstóstanífera da Zona Centro Ibérica. Localmente o granito de Vale das Gatas é afectado por famílias de fracturas que se distribuem segundo direcções preferenciais, algumas delas foram preenchidas por quartzo e aplito-pegmatitos que serviram de suporte a mineralizações de estanho e volfrâmio. O domínio mais mineralizado situa-se a norte e a oeste da povoação de Souto Maior (Fig. 3.1).

Este conjunto de veios ocorre no flanco sul do antiforma que se estende por Mondim de Basto-Vila Real-Moncorvo, e está na dependência espacial e genética de um leucogranito de duas micas que, nesta zona, apresenta uma foliação e megacristais resultantes de uma feldspatização microclínica tardia (BRINK, 1960; PEREIRA e CRUZ, 1980). A idade isotópica deste granito é de ? 300 MA, tendo-se instalado durante a 3ª fase de deformação regional (RIBEIRO et al., 1982). O antiforma é constituído por xistos metamórficos do CXG e por um batólito granítico compósito. As formações metassedimentares do antiforma pertencem ao Complexo Xisto Grauváquico de idade Pré-Cambrica Superior e constituem uma unidade flyshóide de xistos argilosos e grauvaques nela se intercalando quartzitos, conglomerados e calcários, com níveis dispersos de calco-silicatados. O metamorfismo regional é da zona das clorites passando no exocontacto com o granito à zona da andaluzite (GASPAR, 1982).

Segundo MERINO (1981) os xistos metamórficos do CXG têm idade provável câmbrica tratando-se de uma unidade flyshóide, contendo xistos argilosos e grauvaques mais ou menos siliciosos com alguns níveis dispersos de rochas calco silicatadas de espessura reduzida. O batólito granítico reúne vários tipos petrográficos, na área em que se situam as minas. O granito é de grão médio a grosseiro, porfiróide e de duas micas.

Estruturalmente, existem dois alinhamentos para os campos filonianos; um constituído pelos filões de Prainelas, Delgada e Coelheira; o outro pela faixa que constitui as Minas A, B, Rebolais e Vinheiros (RIBEIRO et al., 1979). O alinhamento de Prainelas- Delgada-Coelheira tem direcção N10°W e é subvertical; o segundo alinhamento, no qual se situam as Minas do Vale das Gatas tem uma atitude aproximada de N35°W, 40° SW . A deformação da foliação do granito nestes alinhamentos, permitiu concluir ao referido autor, que o alinhamento de Prainelas- Delgada-Coelheira representa um cisalhamento direito, enquanto o de Vale das Gatas constitui um cisalhamento esquerdo e cavalgante (RIBEIRO et al., 1979; PEREIRA e CRUZ, 1980; MERINO, 1981).

As mineralizações estariam na dependência de movimentos ao longo de duas zonas de cisalhamento que geram falhas de tracção e são originados pela 3ª fase de deformação segundo (NORONHA et al., 1979).

Segundo RIBEIRO e RAMOS (1979) e PEREIRA e CRUZ (1980) a zona de cisalhamento de Prainelas-Delgada não tem um papel muito importante no controlo das mineralizações, uma vez que as fendas que resultam do cisalhamento são do tipo Riedel e por isso os filões que as ocupam são de fraca possança, e por outro lado, as paragénese minerais que foram detectadas nestas estruturas correspondem a temperaturas moderadas, onde raramente se encontra mineralização associada ao quartzo, as mineralizações em volframite e sulfuretos são pobres.

A falha de cisalhamento Vale das Gatas-Saudel tem uma importância considerável no controlo das mineralizações (PEREIRA e CRUZ, 1980; BAPTISTA, R., 1981), uma vez que o

3.Geologia e Mineralizações

jazigo de Vale das Gatas parece estar na dependência dos movimentos existentes nessa estrutura, quer em relação à génese do filão principal, quer no que diz respeito à existência e ao preenchimento das fendas que são paralelas ao filão. Os filões cartografados instalam-se em fendas sub-paralelas com possanças variáveis, quase todas, referíveis a fendas de tracção.

Segundo PEREIRA e CRUZ (1980), a importância deste cisalhamento reside na maior capacidade das fendas de tracção albergarem grandes massas mineralizadas. As temperaturas dos fluidos mineralizantes também se mantiveram mais elevadas durante as acções mineralizantes, sendo frequente pegmatitos e greisens a enquadrar os filões; se os primeiros são estéreis, os segundos comportam importantes mineralizações em cassiterite, volframite e scheelite. É aqui que se localizam os filões mais ricos e possantes do Couto Mineiro, o centro de gravidade do filão, parece situar-se na Mina A, onde é mais possante e rico (PEREIRA e CRUZ, 1980).

Estudos realizados por VILELA DE MATOS (1991) na Mina A e Mina B apontam para a precocidade do preenchimento das fracturas por fluídos portadores de mineralizações em relação ao sistema NE-SW preenchido por quartzo por vezes brechóide.

3.2.2. Mineralogia e paragénese do jazigo

As rochas encaixantes, mostram nos contactos diferentes aspectos de alteração (greisenização, silicificação das corneanas, sericitização das plagioclases) que é mais extensa nos metassedimentos, com destruição da anisotropia e aquisição de textura granular, podendo apresentar sulfuretos e scheelite (VILELA DE MATOS, 1991).

Para GASPAR e BOWLES (1985) o jazigo mineral é afectado por fenómenos de alteração hidrotermal: greisenização, albitização, turmalinização, sericitização e silicificação, com distribuição por vezes zonada. A paragénese mineral do jazigo foi estudada por diversos autores e segundo GASPAR e BOWLES (1985):

- ? A cassiterite (SnO_2) é o primeiro minério a cristalizar, apesar de pouco abundante, ocorrendo em cristais idiomórficos, quase sempre fracturados ou parcialmente corroídos por quartzo, mica e volframite, minerais em que estão inclusos.
- ? A volframite (Fe,MnWO_4) é o minério mais abundante e pode ocorrer quer em cristais alongados próximo dos encostos, quer em massas associadas aos sulfuretos, ou ainda, disseminada pelo filão; aparece mais raramente em “stockwerks”. O tungsténio concentra-se preferencialmente nas zonas em que o filão é menos possante (VILELA DE MATOS, 1991) . A volframite aparece maioritariamente mais próxima do termo hübnerite (MnWO_4), estando o termo ferberite (FeWO_4) presente em menor quantidade, tomando então os cristais de volframite uma forma mais maciça e um crescimento zonado.
- ? A scheelite (CaWO_4) é relativamente abundante substituindo, por vezes, a volframite e ocupando zona apreciáveis dos seus cristais.

3. Geologia e Mineralizações

- ? A arsenopirite (FeAsS) é, dos sulfuretos existentes, o mais frequente e antigo mostrando uma intensa fracturação colmatada pelos sulfuretos ou minerais das gangas mais jovens.
- ? A pirite (FeS_2) ocorre em diversas gerações e formas, parte dela resulta da decomposição hidrotermal da pirrotite. Veios de pirite anisotrópica cortam cristais de arsenopirite.
- ? A pirrotite (Fe_{1-x}S) sofreu quase toda ela decomposição hidrotermal passando a pirite e bandas de cristais de marcassite. Ocorre ainda como exsolução na blenda.
- ? A calcopirite (CuFeS_2), ocorre sob várias formas, predominando os intercrescimentos e as exsoluções orientadas ou inclusões na blenda. É muitas vezes acompanhada por pirrotite e mais frequentemente por estanita.
- ? A blenda (ZnS) tem sempre exsoluções de calcopirite, pirrotite e estanita.
- ? A estanita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), para além das formas de ocorrência já referidas aparece raramente em cristais maclados cortando a blenda. Pode substituir a cassiterite.
- ? A galena (PbS) é um dos últimos sulfuretos a cristalizar, parecendo haver mais do que uma geração, uma de cristais idiomórficos e sem inclusões ou exsoluções de sulfossais, outra xenomórfica com inúmeras inclusões ou exsoluções, principalmente de sulfossais de $\text{Bi}+\text{Ag}+\text{Pb}$, com algum Cu . Os sulfossais identificados são a matildite, pavonite e neyite.

4.Métodos e técnicas analíticas

4.1. Estratégia de amostragem

Pretende-se proceder, neste estudo, à avaliação de um local outrora objecto de exploração para minérios de estanho e volfrâmio.

A estratégia adoptada neste estudo apoiou-se em duas etapas principais e sequenciais:

- ? Caracterização geoquímica geral da área à volta do centro mineiro de Vale das Gatas com a finalidade de delinear todos os focos de contaminação mineira existentes;
- ? Investigação de pormenor realizada junto da mina, que foi o local onde se determinou a anomalia mais significativa, com o objectivo de estudar os mecanismos de transferência química associados à actividade mineira.

Relativamente à primeira etapa colheram-se cerca de 200 amostras de sedimentos de linhas de água com uma densidade de amostragem aproximada de 1 amostra/ Km^2 (Fig. 4.1). Na segunda etapa, adoptou-se uma estratégia de amostragem com base na selecção de 7 pontos, três na influência directa da Mina de Vale das Gatas, dois na influência da Mina de Vinheiros e dois situados no Rio Pinhão representando o fundo geoquímico (Fig. 4.2). Nestes pontos de colheita das águas superficiais, colheram-se também amostras de sedimentos, algas, coatings e carapaças ferruginosas quando existiam.

Esta estratégia teve como objectivo efectuar um reconhecimento que nos possibilitasse visualizar os padrões de distribuição dos elementos químicos considerados no estudo e identificar possíveis áreas de risco com base dos níveis de contaminação demonstrados pelos sedimentos e águas superficiais.

4.1.1. Sedimentos de corrente, lamas, coatings e espécies vegetais: amostragem e preparação das amostras

Um dos meios amostrais seleccionados foram os sedimentos de corrente, visto serem bons indicadores de fontes poluidoras naturais. Como metodologia de partida, numa primeira fase, efectuaram-se análises em cerca de 20 amostras de sedimentos de corrente, com o objectivo de se fazer uma primeira avaliação do espectro químico existente nos materiais sólidos amostrados e também visando definir a fracção granulométrica a utilizar. As amostras foram peneiradas a duas granulometrias distintas, <80 mesh e < 200 mesh, de modo a concluir em qual das duas classes granulométricas se verificariam maiores contrastes nas concentrações dos elementos potencialmente mais nocivos. Foi com base neste pressuposto que se adoptou, nos estudos consequentes pela granulometria - 200 mesh.

4. Métodos e técnicas analíticas

Com a finalidade de avaliar o grau e a distância da dispersão dos elementos químicos contaminantes planeou-se uma primeira e mais vasta campanha de amostragem de sedimentos, que se estendeu ao longo da ribeira da Mina do Vale das Gatas até à sua confluência com o Rio Pinhão com um passo amostral de 50 metros, seguindo-se depois a colheita também de sedimentos de corrente amostrados para jusante da influência mais directa da mina, predominantemente ao longo do Rio Pinhão, segundo um passo amostral maior do que no caso anterior (cerca de 100 metros) até à confluência com o Rio Douro.

Amostraram-se um total de cerca de 200 sedimentos de corrente (Fig.4.1), colhidos no leito das linhas de água a uma profundidade de 15 cm, depois de se proceder a uma limpeza do local de colheita da amostra. A amostragem foi efectuada procurando obter um conjunto de amostras representativas de toda a rede de drenagem.

As amostras de sedimentos (perfazendo cada cerca de 5-6 Kg) assim como as de material da escombreira (cerca de 7-10 Kg), foram secas em estufa a uma temperatura constante de 50°, homogeneizadas e peneiradas a -200 mesh. Sublinha-se que, previamente foi retirada a cada amostra depois de seca e tal qual, cerca de 1 Kg para posteriormente se proceder à separação e identificação dos minerais pesados por microsonda electrónica.

Levou-se a cabo uma colheita de materiais da escombreira, executada de forma selectiva em perfis que atingiram profundidades de cerca de 4 metros, tendo em vista determinar os teores de Cu, Pb, Zn, As, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, Cd, Bi, V, P, Cr, Ba e W e a sua possível contribuição na contaminação da ribeira de Vale das Gatas e do Rio Pinhão.

Colheram-se 61 amostras das quais 26 superficiais (a uma profundidade de 15 cm), e as restantes segundo três perfis verticais espaçados de 50 em 50 cm. Os perfis atingiram uma profundidade de cerca de 450 cm.



Foto 4.1 – Aspectos dos coatings existentes na base da escombreira

4. Métodos e técnicas analíticas

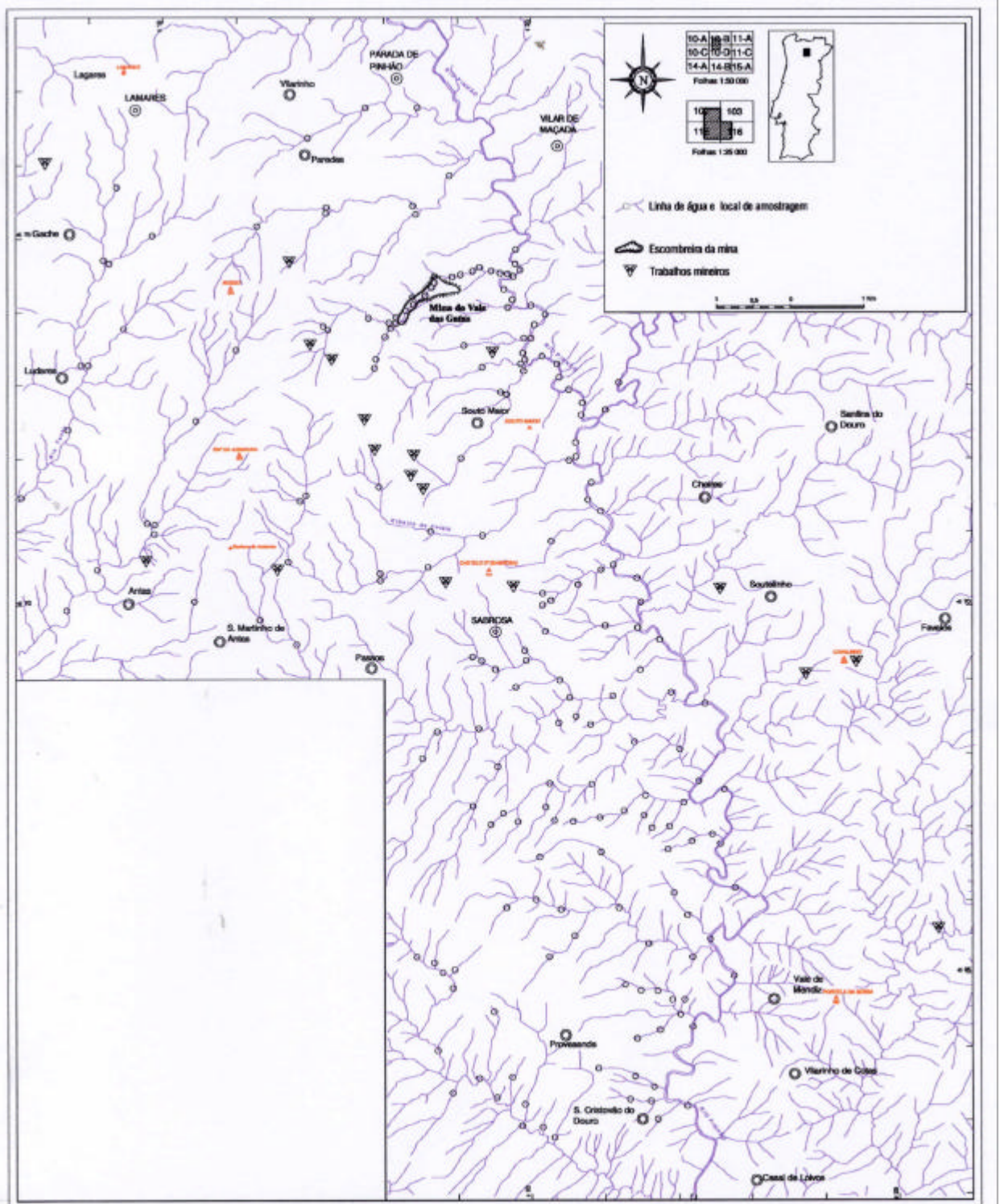


Figura 4.1 - Carta de amostragem dos sedimentos de linhas de água

4. Métodos e técnicas analíticas

Relativamente aos “coatings” (precipitados de Fe), colheram-se três amostras na linha de água que drena a escombreira e que é um troço afectado por água ácida de drenagem. Na foto 4.1 podemos ver um pormenor dos “coatings” existentes na linha de água de Vale das Gatas.

Procedeu-se também à colheita de uma amostra, designada por “carapaça” visto tratar-se de um material proveniente da lixiviação da escombreira afectada pela água ácida de drenagem.

As amostras de “coatings” foram lavadas, raspadas e secas na estufa a 40°C. As carapaças ferruginosas foram secas também a 40°C e moídas com pilão para desagregar, sendo posteriormente submetidos a estudos mineralógicos e microanalíticos à Microsonda Electrónica Camebax.

Igualmente se efectuou uma colheita de três amostras de lamas que se encontravam numa pequena “lagoa de finos”. Estas lamas são provenientes das operações de lavagem e crivagem dos materiais estéreis da escombreira sendo os finos resultantes que são rejeitados depositados na referida “lagoa de finos”.

Com o objectivo de avaliar os riscos de contaminação devidos ao material particulado e sedimentos finos na superfície das algas que “povoam” as águas à saída das galerias da mina, (alga que pertence ao género Chlorophyta e à espécie *Microspora Tumidula Hazen*), procedeu-se à sua limpeza, lavando-as cuidadosamente em água desmineralizada para se retirarem todos os resíduos. Em seguida as algas foram secas a 35°C e desagregadas para posterior ataque químico.

4.1.2. Águas superficiais: amostragem e preparação das amostras

A escolha dos pontos de amostragem baseou-se do facto de que as águas superficiais que são afectadas por Drenagem Ácida das Minas (DAM) deverem ser alvo de remediação, a fim, de se poder obter uma melhoria significativa na qualidade dos ecossistemas existentes na área envolvente.

A formação das DAM normalmente está associada à actividade mineira de paragénese metálicas, a sua origem deve-se a reacções químicas e a processos de oxidação que se desencadeiam nas escombreiras onde existe acumulação de minério. A química da água de drenagem é controlada pela geologia do depósito e difere consoante a sua paragénese, isto é, com a abundância dos sulfuretos e dos minerais que os neutralizam (BETHKE, 1996).

A amostragem de águas foi realizada maioritariamente em locais sob influência da mina (Fig.4.2). As amostras A1(foto 4.2) e A2 (foto 4.3) localizam-se na boca das Minas A e B, a amostra A3 (foto 4.4) na linha de água de Vale das Gatas drenando a escombreira de rejeitados lá existente. A amostra denominada água de escorrência foi colhida mesmo na base da escombreira, as amostras A4 (foto 4.5) e A5 foram colhidas respectivamente na saída da galeria da Mina de Vinheiros e, finalmente as amostras A6 (foto 4.6) e A7 foram colhidas no Rio Pinhão a jusante dos locais mineiros a fim de se avaliar a extensão de possíveis contaminações.

4.Métodos e técnicas analíticas

A amostragem foi efectuada em frascos de polietileno descartáveis de 1000 ml, havendo sempre o cuidado de se fazer uma lavagem prévia dos mesmos com a água a amostrar, com o objectivo de se evitarem possíveis contaminações. Colheu-se um litro de água, tendo as amostras sido conservadas a baixa temperatura para melhor se preservarem. No local de amostragem foram determinados o pH, condutividade e temperatura.



Foto 4.2 – Amostra 1 colhida na entrada da galeria da Mina A

4.Métodos e técnicas analíticas



Foto 4.3 – Amostra 2 colhida na entrada da galeria da Mina B



Foto 4.4 – Amostra 3 colhida na linha de água que drena a escombreira

4. Métodos e técnicas analíticas



Foto 4.5 – Amostra 4 colhida na entrada da galeria da Mina de Vinheiros



Foto 4.6 – Amostra 6 colhida no Rio Pinhão

4.2. Técnicas de análise química

4.2.1. Sedimentos de corrente: determinação de Cu, Pb, Zn, As, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, Cd, Bi, V, P, Cr, Ba e W por Espectrometria de Emissão por Plasma Indutivo (ICP)

Com base numa técnica de análise química multielementar, todas as amostras de sedimentos de corrente foram tratadas com recurso a um método de decomposição ácida, consistindo na digestão de 0.5 g de amostra com 3 ml de uma solução de HCl-HNO₃-H₂O a 95°C durante uma hora. Após decomposição o volume de solução foi completado até 10 ml com água desmineralizada (ACME LAB - Canadá). O método analítico utilizado foi o da Espectrometria de Emissão por Plasma Indutivo (ICP), tendo sido analisado um cortejo de 32 elementos químicos dos quais fazem parte, alguns com importância potencial do ponto de vista ambiental, tais como: Cu, Pb, Zn, As, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, Cd, Bi, V, P, Cr, Ba e W.

4.2.2. “Coatings” e espécies vegetais: determinação dos teores químicos de Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr por Espectrofotometria de Absorção Atómica

As análises dos “coatings” e das espécies vegetais foram realizadas no Laboratório de Geoquímica da Universidade de Aveiro, com recurso à Espectrofotometria de Absorção Atómica, cujo conceito foi introduzido em 1955 por Walsh (VIETS and O’LEARY, 1992).

A determinação dos teores químicos do Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr foi efectuada empregando uma chama ar/acetileno e como fonte de radiação, lâmpadas de cátodo oco PHOTRON. A construção das curvas de calibração envolveu um conjunto de cinco soluções padrão e de um branco. O teor de cada elemento analisado, expresso pela média aritmética de três leituras, é determinado por comparação com a respectiva curva de calibração. No quadro 4.1, estão descritos os parâmetros operacionais utilizados:

Quadro 4.1 – Parâmetros operacionais utilizados na análise dos metais por espectrofotometria de Absorção Atómica

Metal	Parâmetros operacionais			
	Comprimento de onda	Corrente da lâmpada (mA)	Fenda (nm)	Condições da chama (oxidante/fuel) (ml/min)
Cu	324,7	4	0,5	13,1 1,48
Pb	217,0	4	1,0	13,1 1,48
Zn	213,9	3	0,5	13,1 1,48
Mn	279,5	5	0,2	13,1 1,48
Co	240,7	10	0,2	13,1 1,48
Ni	232,0	5	0,2	13,1 1,48
Cr	357,9	6	0,2	13,2 1,80
Cd	228,8	3	0,5	13,1 1,48
Fe	248,3	6	0,2	13,1 1,48

4. Métodos e técnicas analíticas

Esta técnica, também ela, como a maioria requer a dissolução das amostras, daí que a determinação dos “teores totais” dos metais nos sedimentos tenha sido precedida de decomposição química envolvendo uma mistura de três ácidos segundo o método descrito por (LECOMTE and SONDAG; 1980).

Descreve-se, de seguida, sumariamente o método da determinação dos “teores totais”.

A. Modo operativo

Pesou-se com rigor 0.5 g de amostra para um copo de teflon, adicionaram-se em seguida 3ml de HCl (37%), 2ml de HNO₃ (65%) e 1ml de HF (40%), tendo-se levado a mistura à secura a uma temperatura média de 100°C. Quando seco, retomou-se o resíduo com HCl 7M, transferiu-se a solução para balões volumétricos de 25ml e completou-se o volume com HCl 7M, separou-se por centrifugação o resíduo insolúvel e filtrou-se o sobrenadante, que será a solução final para análise.

B. Preparação da gama de padrões

Partindo de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni e Cr, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com HCl 7M.

A partir da solução intermédia, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos

P2 - com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos

P3 - com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos

P4 - com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos

P5 - com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos

Para tal, pipetou-se 0.5 ml, 1 ml, 2ml, 6ml e 10 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 100 ml e completou-se com HCl 7M.

Para a análise dos teores de Cd preparou-se uma gama de padrões com concentrações de 0.1 ppm, 0.2 ppm, 0.3 ppm, 0.4 ppm e 0.5 ppm de Cd, pipetando respectivamente 0.2 ml, 0.4 ml, 0.6 ml, 0.8 ml e 1ml da solução intermédia para balões volumétricos de 100 ml e completando o volume com HCl 7M.

C. Preparação dos reagentes

Para preparar a solução de HCl 7 M diluiu-se 1167 ml de HCl (37%) em água desmineralizada. Seguidamente, após agitação, completou-se com água desmineralizada até fazer o volume de 2000 ml.

4.2.3. “Coatings” e espécies vegetais: determinação dos teores químicos do As por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos

O As é um elemento com abundância crustal relativamente baixa, cerca de 2 ppm (ROSE et al., 1979), pelo que a sua determinação exige métodos analíticos mais sensíveis.

Uma vez que a Espectrofotometria de Absorção Atômica clássica não permite a quantificação de limites de detecção muito baixos, recorreu-se à técnica da Absorção Atômica com Gerador de Hidretos (REIS, A.P.,1997). No sistema que é acoplado ao aparelho o As é reduzido à forma de hidreto que é quimicamente mais estável, sendo elevado o tempo de residência da nuvem de vapor da amostra na chama, o que vai permitir a detecção de mais baixas concentrações.

Para a determinação dos teores químicos de As tanto nos “coatings” como nas algas, recorreu-se ao Espectrofotómetro Varian SpectrAA-10 Plus com o gerador de hidretos acoplado VGA-76. Para a construção da curva de calibração, recorreu-se a cinco soluções padrão com concentrações variando entre os 6 ppb e os 40 ppb de As e a um branco. O quadro 4.2 mostra os parâmetros usados nas determinações dos teores de As.

Quadro 4.2 – Parâmetros utilizados para a determinação do As por AAS-HG

Condições operacionais para a determinação do As por AAS-HG	
Comprimento de onda	193.7 nm
Fenda	1.0 nm
Corrente da lâmpada	8.0 mA
Condições da chama (oxidante/fuel)	3.5 ml/min 1.5 ml/min.
Contentor ácido	HCl 7M
Contentor alcalino	0.6% NaBH ₄ ; 0.5% NaOH e 10% KI

A. Modo operativo

A solução que foi utilizada para a determinação do As, foi a anteriormente preparada para análise do Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr por Espectrofotometria de Absorção Atômica. No processo anterior retomou-se o resíduo com HCl 7M e completou-se o volume também com HCl 7M, com a finalidade de preparar uma solução onde fosse possível realizar a determinação de todos os elementos.

B. Preparação da gama de padrões

Partindo de soluções padrão de 1000 ppm de As (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução padrão intermédia de 10 ppm de As (solução A1), pipetando 1 ml de solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se o volume com HCl 7M.

A solução A2, prepara-se com 0.1 ppm (100 ppb) de As, pipetando 1 ml da solução A1 para um balão de 100 ml completando com HCl 7M.

A partir da solução A2, preparou-se a seguinte série de padrões:

4. Métodos e técnicas analíticas

- P1 - com 6 ppb de As
- P2 - com 8 ppb de As
- P3 - com 10 ppb de As
- P4 - com 20 ppb de As
- P5 - com 40 ppb de As

Para tal, pipetou-se respectivamente 3 ml, 4 ml, 5ml, 10ml e 20 ml da solução A2 para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7M.

C. Preparação dos reagentes

Para preparar a solução de borohidreto de sódio que é bombada através do sistema a partir do contentor alcalino, dissolveu-se em 500 ml de água desmineralizada 3g de borohidreto de sódio (NaBH_4), 2.5 g de hidróxido de sódio (NaOH) e 50g de iodeto de potássio (KI).

Para preparar a solução de HCL 7 M diluiu-se 1167 ml de HCl (37%) em água desmineralizada. Seguidamente, após agitação completou-se com água desmineralizada até prefazer o volume de 2000 ml.

4.2.4. Carapaça ferruginosa de escombreira: determinação de Cu, Pb, Zn, As, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, Cd, V, P, Cr e Ba por Emissão de Plasma Condutivo (DCP)

A espectrometria de emissão por plasma condutivo permite a obtenção de vários elementos vestigiais em solos e sedimentos, esta metodologia associa a um ataque triácido efectuado em recipiente fechado, as técnicas do padrão interno e do tampão de ionização.

O plasma utilizado é do tipo de corrente contínua, constituído por dois ânodos de grafite e um cátodo de tungsténio protegido por cerâmicas. Estes encontram-se envolvidos por uma atmosfera de argon, fazendo-se a produção do plasma mediante a aplicação de uma tensão de cerca de 20000 volts entre o cátodo e o ânodo da parte de trás, a qual ionizando a coluna de argon entre os electrodos torna-a condutora (CANTO MACHADO, 1987).

Para padrão interno foi escolhida a platina em virtude de possuir um potencial de excitação intermédio, relativamente ao dos elementos a dosear, e de não existir na natureza em quantidades importantes.

Foi analisado um cortejo de 22 elementos químicos (Fe, Ba, P, Cu, Cr, Ag, B, Zn, Sb, Pb, Sn, Ni, V, Mn, Be, Mo, As, W, Co, Y, Cd e Nb) dos quais fazem parte, alguns com importância potencial do ponto de vista ambiental, tais como: Cu, Pb, Zn, As, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, Cd, V, P, Cr, Ba e W.

A. Modo operativo

Para o ataque das amostras adoptou-se o seguinte procedimento:

4. Métodos e técnicas analíticas

Pesou-se 5?0.01g da amostra num copo de teflon, adicionou-se 10 ml de água destilada e 10 ml de HClO_4 e introduziu-se na estufa a 140°C durante 12 h, findo o tempo deixou arrefecer-se e juntou-se 20 ml de HCl e 2 ml de HF , introduzindo-se novamente na estufa a 85°C durante 12h, passou-se o conteúdo dos teflons para balões de 100ml, os quais continham 10 ml de uma solução de $\text{LiCl} + \text{Pt}$ (400 g de $\text{LiCl} + 0.5$ g de Pt/l), completou-se o volume com água destilada (CANTO MACHADO, 1987).

4.2.5. Sedimentos de corrente: utilização da Extração Química Selectiva Sequencial na identificação das fases-suporte do Fe, Cu, Pb, Zn, Mn e As

Tendo os elementos químicos diferentes mobilidades, as suas dispersões e fixações secundárias serão necessariamente distintas, associando-se, em geral, essa redeposição a minerais supergênicos de neoformação e a certas fases minerais preferenciais. Estudos desta índole recorrem frequentemente às denominadas técnicas de extração química selectiva sequencial (EQSS). Embora tenham tido inicialmente maior aplicação em estudos de prospecção geoquímica, no ambiente secundário, estas técnicas começam a ter aceitação crescente em estudos ambientais.

Segundo (CARDOSO FONSECA et al., 1999), durante os processos de alteração superficial os minerais primários sofrem uma dispersão mecânica, até que a decomposição do próprio mineral permite que se verifique a libertação dos elementos vestigiais, cuja mobilidade é definida, a partir desse momento, pela estabilidade química das espécies que foram dissolvidas. Os elementos vestigiais podem estar inclusos na rede de minerais primários e secundários, adsorvidos nos óxidos de ferro e manganés, nas argilas ou associados a matéria orgânica.

A remobilização dos metais é condicionada pela sua libertação da rede mineral e também pela ligação do metal à sua fase suporte. Assim, numa amostra, para além de se estimar o seu teor total com a finalidade de estabelecer o grau de contaminação existente, é também muito importante conhecer as suas fases suportes a fim de se poder avaliar o seu potencial tóxico. A extração sequencial é utilizada para se estudar a distribuição dos elementos vestigiais nas diferentes fases das amostras.

A técnica da Extração Sequencial, que tem vindo a ser investigada, nos últimos anos, com certo sucesso por diversos autores (CHESTER and HUGES, 1967; ROSE and SUHR, 1971; CHAO and THEOBALD, 1976; HOFFMAN, S.J. et al., 1979; SONDAG, F., 1981; CARDOSO FONSECA, 1982; TIPPING et al., 1985; CARDOSO FONSECA and MARTIN, 1986; CARDOSO FONSECA et al., 1992), baseia-se na dissolução selectiva das diferentes fases da amostra através da utilização de uma série de reagentes de crescente agressividade. Estes reagentes permitem separar, sob condições bem determinadas e controladas, as fases apresentadas no quadro 4.3 e às quais se podem associar preferencialmente certos elementos químicos.

4. Métodos e técnicas analíticas

Quadro 4.3 - Sequência das fases extraídas durante a EQSS

ORDEM	REAGENTES (agressividade crescente)	FASES EXTRAÍDAS
1º passo	Acetato de Amónio pH~4.5	Catiões de troca Carbonatos de Zn, Pb, Cu
2º passo	Cloridrato de Hidroxilamina pH~2.0	Óxidos e hidróxidos de Mn
3º passo	Reagente de Tamm no escuro pH~3.3	Amorfos de Fe
4º passo	Peróxido de Hidrogénio a 30%	Matéria Orgânica e Sulfuretos
5º passo	Reagente de Tamm sob UV pH~3.3	Óxidos e hidróxidos cristalinos de Fe
6º passo	Ataque triácido (3HCL+2NO ₃ +1HF)	Residuo mineral silicatado

No presente trabalho o método adoptado para a extracção das fases suporte foi o referido por (CARDOSO FONSECA; 1982) no qual se utilizaram os seguintes reagentes da sequência (Quadro 4.3):

- ? Acetato de amónio (AcNH₄ 1 M a pH~4.5);
- ? Cloridrato de hidroxilamina (0.05 M NH₂OH.HCl dissolvido em HNO₃ 0.026 M e pH~2.0);
- ? Reagente de Tamm no escuro (0.175 M (NH₄)₂C₂O₄-0.1 M H₂C₂O₄, pH~3.3);
- ? Peróxido de hidrogénio (H₂O₂ 30%) sendo a retoma feita com acetato de amónio a pH~4.5;
- ? Reagente de Tamm sob radiações ultra violeta (0.175 M (NH₄)₂C₂O₄-0.1 M H₂C₂O₄, pH~3.3);
- ? Mistura ácida (3 ml HCl + 2 ml HNO₃ + 1 ml HF)

Analisaram-se por Espectrofotometria de Absorção Atómica com Chama, os teores de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn e As extraídos por cada reagente da sequência nas várias etapas de extracção, em duas amostras de sedimentos de corrente situados no Rio Pinhão das quais se conhecia a mineralogia.

4.2.5.1. Extração com acetato de amónio 1M, pH~4.5

Adsorvidos à superfície das partículas, existem iões que se designam por catiões de troca e que constituem uma pequena fracção do teor total nas amostras (CARDOSO FONSECA et al.; 1999). A libertação dos metais retidos nos locais de troca é promovida por troca iónica com catiões como, por exemplo, o NH_4^+ . Vários autores têm utilizado o acetato de amónio (AcNH_4 1 M com pH 4.5) devido ao poder complexante do acetato, prevenindo a readsorção ou precipitação dos iões metálicos que se libertam durante a extração (URE, 1996).

A. Modo operativo

Pesou-se rigorosamente 0.5 g de amostra num tubo de centrifuga, ao qual se adicionou 20 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 M a pH~4.5 (o valor do pH foi ajustado adicionando ácido acético à solução de acetato de amónio). O tubo foi colocado num agitador mecânico horizontal, durante 10 horas de agitação contínua, finda a qual se centrifugou e filtrou o sobrenadante. Levou-se a evaporar o sobrenadante e ao resíduo da evaporação adicionou-se 10 ml de HCl 7 M, transferindo-se a solução para balões de 25 ml completando-se o volume com HCl 7 M (solução de análise).

B. Preparação dos padrões

Partindo de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni e Cr, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com HCl 7M.

A partir da solução intermédia, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos

P2 - com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos

P3 - com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos

P4 - com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos

P5 - com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos

Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se com HCl 7M.

Para a análise dos teores de Cd preparou-se uma gama de padrões com concentrações de 0.1 ppm, 0.2 ppm, 0.3 ppm, 0.4 ppm e 0.5 ppm de Cd, pipetando respectivamente 0.1 ml, 0.2 ml, 0.3 ml, 0.4 ml e 0.5 ml da solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completando o volume com HCl 7M.

Para a determinação dos teores de As, partiu-se de soluções padrão de 1000 ppm de As (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução padrão intermédia de 10 ppm de As (solução A1), pipetando 1 ml de solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-

4. Métodos e técnicas analíticas

se o volume com HCl 7M. A solução A2, prepara-se com 0.1 ppm (100 ppb) de As, pipetando 1 ml da solução A1 para um balão de 100 ml completando com HCl 7M.

A partir da solução A2, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 6 ppb de As

P2 - com 8 ppb de As

P3 - com 10 ppb de As

P4 - com 20 ppb de As

P5 - com 40 ppb de As

Para tal, pipetou-se respectivamente 3 ml, 4 ml, 5ml, 10ml e 20 ml da solução A2 (100 ppb) para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7M.

C. Preparação de reagentes

Para preparar a solução de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 M, foi necessário dissolver 77.08g de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ num copo com cerca de 800 ml de água desmineralizada com ajuda de um agitador magnético. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 ml, agitou-se e completou-se o volume com água desmineralizada. Em seguida ajustou-se o valor pH para 4.5 com a adição de ácido ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$).

4.2.5.2. Extração com Cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0.05 M) dissolvido em HNO_3 0.026 M, pH~2.0

CHAO (1972), baseado no diferente comportamento dos óxidos de manganés e de ferro em condições de redução e dissolução ácida, desenvolveu um método de extração selectiva dos óxidos de Mn consistindo no ataque da amostra com uma solução de cloridrato de hidroxilamina numa solução de HNO_3 . Nestas condições os óxidos de Mn cristalinos dissolvem-se rapidamente sem praticamente afectar os óxidos de Fe.

A. Modo operativo

Ao resíduo da extração com o acetato de amónio 1 M, adicionou-se 20 ml de cloridrato de hidroxilamina 0.05 M numa solução de ácido nítrico (HNO_3 0.026 M).

Colocou-se o tubo num agitador mecânico, durante 10 horas de agitação contínua à temperatura ambiente, finda a qual se centrifugou e filtrou o sobrenadante para um copo de teflon, guardando-se o resíduo da centrifugação para os passos seguintes.

Levou-se à secura o copo a uma temperatura de 50° C até à evaporação completa da solução. Ao resíduo resultante da evaporação adicionou-se 2 ml de HNO_3 (65%) e uma vez mais se deixou evaporar até à secura.

Ao novo resíduo que foi obtido adicionou-se 10 ml de HCl 7 M, mantendo o copo de teflon sempre na placa de aquecimento até o resíduo se dissolver completamente. Transferiu-se a solução para um balão de 25 ml e completou-se o volume com HCL 7 M para ser possível as determinações do As (solução de análise).

4. Métodos e técnicas analíticas

Procedeu-se à destruição do cloridrato de hidroxilamina porque a sua presença na chama ar/acetileno provoca má reprodutibilidade dos resultados analíticos (CARDOSO FONSECA and MARTIN, 1986).

O resíduo guardou-se para o passo seguinte.

B. Preparação dos padrões

Partindo de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni e Cr, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com HCl 7M.

A partir da solução intermédia, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos

P2 - com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos

P3 - com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos

P4 - com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos

P5 - com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos

Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7M.

Para a determinação dos teores de Cd preparou-se uma gama de padrões com concentrações de 0.1 ppm, 0.2 ppm, 0.3 ppm, 0.4 ppm e 0.5 ppm de cd, pipetando respectivamente 0.1 ml, 0.2 ml, 0.3 ml, 0.4 ml e 0.5 ml da solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completando o volume com HCl 7M.

Para a determinação dos teores de As, partiu-se de soluções padrão de 1000 ppm de As (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução padrão intermédia de 10 ppm de As (solução A1), pipetando 1 ml de solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se o volume com HCl 7M. A solução A2, prepara-se com 0.1 ppm (100 ppb) de As, pipetando 1 ml da solução A1 para um balão de 100 ml completando com HCl 7M.

A partir da solução A2, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 6 ppb de As

P2 - com 8 ppb de As

P3 - com 10 ppb de As

P4 - com 20 ppb de As

P5 - com 40 ppb de As

Para tal, pipetou-se respectivamente 3 ml, 4 ml, 5ml, 10ml e 20 ml da solução A2 para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7M.

C. Preparação de reagentes

Para preparar a solução de HNO_3 0.026 M diluiu-se 3.6 ml de HNO_3 (65%) em cerca de 1000 ml de água desmineralizada num balão volumétrico de 2000 ml, agitou-se e completou-se o volume com água desmineralizada.

Para preparar a solução de cloridrato de hidroxilamina 0.05 M, utilizou-se um balão de 2000 ml onde se dissolveu 6.949 g de cloridrato de hidroxilamina em cerca de 1000 ml de HNO_3 0.026 M, agitou-se e completou-se o volume com HNO_3 0.026 M.

4.2.5.3. Extração com o Reagente de Tamm pH~3.3 no escuro

O reagente de Tamm (mistura de ácido oxálico e oxalato de amónia) é usado desde há bastante tempo na extração dos óxidos de ferro (CARDOSO FONSECA, 1981). A acção redutora deste reagente é catalizada pela luz, variando de um ataque relativamente fraco no escuro, até uma dissolução muito forte sob radiação U.V. Quando a reacção decorre no escuro, são dissolvidas as formas amorfas de ferro (CARDOSO FONSECA et al., 1999).

A. Modo operativo

Ao resíduo da extração com o cloridrato de hidroxilamina 0.05 M, adicionou-se 40 ml de reagente de Tamm. Colocou-se o tubo, protegido da luz, num agitador mecânico, durante 10 horas de agitação contínua, finda a qual se centrifugou e filtrou o sobrenadante para um balão de 50 ml completando-se o volume com reagente de Tamm.

Transferiu-se a solução para um copo de 250 ml ao qual se adicionou 20 ml de aqua régia colocando-o numa placa de aquecimento a 120°C ($\sim 100^\circ\text{C}$ para o As) até à evaporação da solução. Ao resíduo da evaporação adicionou-se 3 ml de H_2O_2 30% e deixou-se evaporar até à secura.

Ao novo resíduo que foi obtido adicionou-se 10 ml de HCl 7 M (de modo a também se determinar o As), mantendo o copo sempre na placa de aquecimento até o resíduo se dissolver completamente. Transferiu-se a solução para um balão de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7 M (solução de análise). O resíduo guardou-se para o passo seguinte.

B. Preparação dos padrões

Partindo de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni e Cr, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com HCl 7 M.

A partir da solução intermédia, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos

P2 - com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos

4. Métodos e técnicas analíticas

P3 - com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos

P4 - com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos

P5 - com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos

Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7 M.

Para a determinação dos teores de Cd preparou-se uma gama de padrões com concentrações de 0.1 ppm, 0.2 ppm, 0.3 ppm, 0.4 ppm e 0.5 ppm de Cd, pipetando respectivamente 0.1 ml, 0.2 ml, 0.3 ml, 0.4 ml e 0.5 ml da solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completando o volume com HCl 7 M.

Para a determinação dos teores de As, partiu-se de soluções padrão de 1000 ppm de As (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução padrão intermédia de 10 ppm de As (solução A1), pipetando 1 ml de solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se o volume com HCl 7M. A solução A2, prepara-se com 0.1 ppm (100 ppb) de As, pipetando 1 ml da solução A1 para um balão de 100 ml completando com HCl 7M.

A partir da solução A2, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 6 ppb de As

P2 - com 8 ppb de As

P3 - com 10 ppb de As

P4 - com 20 ppb de As

P5 - com 40 ppb de As

Para tal, pipetou-se respectivamente 3 ml, 4 ml, 5ml, 10ml e 20 ml da solução A2 para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7M.

C. Preparação de reagentes

Para preparar o reagente de Tamm diluiu-se 25.2g de ácido oxálico $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e 49.8g de oxalato de amónio $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ num copo com cerca de 1000 ml de água desmineralizada, utilizando um agitador mecânico. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 2000 ml e completou-se o volume com água desmineralizada.

Para preparar a solução de aqua régia, misturaram-se 750 ml de HCl (37%) e 250 ml de HNO_3 (65%) num balão volumétrico de 1000 ml.

Para preparar o HNO_3 4 N diluiu-se 554 ml de HNO_3 (65%) num balão volumétrico de 2000 ml com cerca de 1000 ml de água desmineralizada. Agitou-se e completou-se o volume com água desmineralizada.

4.2.5.4. Extração com o Peróxido de Hidrogénio a 30 %

O peróxido de hidrogénio é o reagente que mais facilmente dissolve a parte da fracção humificada que retem os elementos vestigiais (CARDOSO FONSECA, 1981; CARDOSO FONSECA et al., 1999), e é também muito utilizado na extração de sulfuretos. Após

4. Métodos e técnicas analíticas

evaporação completa do reagente, o resíduo é tratado com acetato de amónio 1 M de modo a evitar que os metais libertados sejam reabsorvidos pelas argilas.

Segundo resultados obtidos por CARDOSO FONSECA (1981), o peróxido de hidrogénio-acetato de amónio, destrói completamente ou quase os sulfuretos mais comuns (galena, blenda e calcopirite).

A. Modo operativo

Ao resíduo da extração com o reagente de Tamm no escuro, adicionou-se 5 ml H_2O_2 30%. Acrescentou-se 2 a 3 gotas de etanol a cada amostra, aguardando 10 minutos após os quais se colocaram os tubos num bloco de alumínio apropriado, que se manteve numa placa de aquecimento a 60°C até à evaporação completa da solução. Esta operação repetiu-se três vezes de modo a evitar reacções violentas.

A cada tubo foram adicionados 20 ml de H_2O_2 30%, deixando a solução evaporar por completo, registando-se os diferentes tempos de evaporação.

Ao resíduo da evaporação adicionou-se 10 ml de AcNH_4 1 M a $\text{pH} \sim 4.5$ e colocaram-se os tubos no agitador mecânico pelo período de 1 hora.

Após a agitação, centrifugou-se e filtrou-se o sobrenadante para copos de teflon que se colocaram numa placa de aquecimento a 50°C até à evaporação completa do acetato de amónio. Ao resíduo da evaporação adicionou-se 10 ml de HCl 7M, transferindo-se a solução para balões de 25 ml e completando-se o volume com HCl 7M (solução de análise).

Toda esta sequência de operações foi repetida até à destruição da matéria orgânica e dos sulfuretos.

B. Preparação dos padrões

Partindo de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni e Cr, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com HCl 7 M.

A partir da solução intermédia, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos

P2 - com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos

P3 - com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos

P4 - com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos

P5 - com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos

Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7 M.

4. Métodos e técnicas analíticas

Para a determinação dos teores de Cd preparou-se uma gama de padrões com concentrações de 0.1 ppm, 0.2 ppm, 0.3 ppm, 0.4 ppm e 0.5 ppm de Cd, pipetando respectivamente 0.1 ml, 0.2 ml, 0.3 ml, 0.4 ml e 0.5 ml da solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completando o volume com HCl 7 M.

Para a determinação dos teores de As, partiu-se de soluções padrão de 1000 ppm de As (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução padrão intermédia de 10 ppm de As (solução A1), pipetando 1 ml de solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se o volume com HCl 7M. A solução A2, prepara-se com 0.1 ppm (100 ppb) de As, pipetando 1 ml da solução A1 para um balão de 100 ml completando com HCl 7M.

A partir da solução A2, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 6 ppb de As

P2 - com 8 ppb de As

P3 - com 10 ppb de As

P4 - com 20 ppb de As

P5 - com 40 ppb de As

Para tal, pipetou-se respectivamente 3 ml, 4 ml, 5ml, 10ml e 20 ml da solução A2 para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7M.

4.2.5.5. Extração com o Reagente de Tamm pH~3.3 sob radiação U.V.

Sob radiações U.V. são extraídas as formas amorfas e cristalinas do ferro. Alguns sulfuretos podem ser parcialmente dissolvidos sob a radiação U.V.

A. Modo operativo

Ao resíduo da extração com o peróxido de hidrogénio, adicionou-se 40 ml de reagente de Tamm. Colocou-se o tubo sob uma lâmpada de radiação U.V. com uma potência de 300W durante 10 horas, agitando a solução periodicamente de maneira a favorecer a reacção, após o que se centrifugou e filtrou o sobrenadante para um balão volumétrico de 50 ml, completando o volume com reagente de Tamm. A solução foi transferida para um copo de 250 ml juntando-se-lhe 20 ml de aqua régia. Colocou-se o copo numa placa de aquecimento a 120°C (~100°C para o As) até à evaporação da solução. Ao resíduo da evaporação adicionou-se 3 ml de H₂O₂ 30% e deixou-se evaporar até à secura.

Ao novo resíduo que foi obtido adicionou-se 10 ml de HCl 7 M (para ser possível também a determinação do As), mantendo o copo sempre na placa de aquecimento até o resíduo se dissolver completamente. Transferiu-se a solução para um balão de 50 ml e completou-se o volume com HCL 7 M (solução de análise). O resíduo guardou-se para o passo seguinte.

B. Preparação dos padrões

Partindo de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e

4. Métodos e técnicas analíticas

de 50 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni e Cr, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com HCl 7 M.

A partir da solução intermédia, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos

P2 - com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos

P3 - com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos

P4 - com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos

P5 - com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos

Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7 M.

Para a determinação dos teores de Cd preparou-se uma gama de padrões com concentrações de 0.1 ppm, 0.2 ppm, 0.3 ppm, 0.4 ppm e 0.5 ppm de Cd, pipetando respectivamente 0.1 ml, 0.2 ml, 0.3 ml, 0.4 ml e 0.5 ml da solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completando o volume com HCl 7 M.

Para a determinação dos teores de As, partiu-se de soluções padrão de 1000 ppm de As (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução padrão intermédia de 10 ppm de As (solução A1), pipetando 1 ml de solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se o volume com HCl 7M. A solução A2, prepara-se com 0.1 ppm (100 ppb) de As, pipetando 1 ml da solução A1 para um balão de 100 ml completando com HCl 7M.

A partir da solução A2, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 6 ppb de As

P2 - com 8 ppb de As

P3 - com 10 ppb de As

P4 - com 20 ppb de As

P5 - com 40 ppb de As

Para tal, pipetou-se respectivamente 3 ml, 4 ml, 5ml, 10ml e 20 ml da solução A2 para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7M.

C. Preparação de reagentes

Para preparar o reagente de Tamm diluiu-se 25.2g de ácido oxálico $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e 49.8g de oxalato de amónio $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ num copo com cerca de 1000 ml de água desmineralizada, utilizando um agitador mecânico. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 2000 ml e completou-se o volume com água desmineralizada.

Para preparar a solução de aqua régia, misturaram-se 750 ml de HCl (37%) e 250 ml de HNO_3 (65%) num balão volumétrico de 1000 ml.

4. Métodos e técnicas analíticas

Para preparar o HNO_3 4 N diluiu-se 554 ml de HNO_3 (65%) num balão volumétrico de 2000 ml com cerca de 1000 ml de água desmineralizada. Agitou-se e completou-se o volume com água desmineralizada.

4.2.5.6. Ataque ácido do resíduo

O ataque ácido ao resíduo é utilizado com a finalidade de dissolver os minerais de silicatos e argilas mais resistentes.

A. Modo operativo

Ao resíduo da extracção com o reagente de Tamm sob radiação U.V., que se transferiu para copos de teflon que de seguida foram colocados numa estufa a 50°C , adicionou-se 3 ml de HCl (37%), 2 ml de HNO_3 (65%) e 1 ml de HF (40%). O resíduo foi retomado com 10 ml de HCl 7 M (também para as determinações do As), de seguida centrifugou-se e filtrou-se o sobrenadante para frascos de 50 ml (solução de análise).

B. Preparação dos padrões

Partindo de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni e Cr, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com HCl 7 M.

A partir da solução intermédia, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos

P2 - com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos

P3 - com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos

P4 - com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos

P5 - com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos

Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com de HCl 7 M.

Para a determinação dos teores de Cd preparou-se uma gama de padrões com concentrações de 0.1 ppm, 0.2 ppm, 0.3 ppm, 0.4 ppm e 0.5 ppm de Cd, pipetando respectivamente 0.1 ml, 0.2 ml, 0.3 ml, 0.4 ml e 0.5 ml da solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completando o volume com HCl 7 M.

Para a determinação dos teores de As, partiu-se de soluções padrão de 1000 ppm de As (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução padrão intermédia de 10 ppm de As (solução A1), pipetando 1 ml de solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se o volume com HCl 7M. A solução A2, prepara-se com 0.1 ppm (100 ppb) de As, pipetando 1 ml da solução A1 para um balão de 100 ml completando com HCl 7M.

4. Métodos e técnicas analíticas

A partir da solução A2, preparou-se a seguinte série de padrões:

- P1 - com 6 ppb de As
- P2 - com 8 ppb de As
- P3 - com 10 ppb de As
- P4 - com 20 ppb de As
- P5 - com 40 ppb de As

Para tal, pipetou-se respectivamente 3 ml, 4 ml, 5ml, 10ml e 20 ml da solução A2 para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7M.

4.2.6. Análise elementos maiores e vestigiais nas águas

Antes de quaisquer análises químicas, filtrou-se 500 ml de amostra através de um filtro Millipore 0.45 μm , utilizando unidades de filtração Sterifil “Millipore”.

As determinações analíticas dos teores de Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Co, Ni e Cr foram efectuadas após concentração das amostras, uma vez que a gama de teores em que estes metais se encontram nas águas superficiais é inferior aos limites de detecção das técnicas analíticas.

4.2.6.1. Determinação do HCO_3^-

Utilizou-se o método aconselhado pela ASTM D513-82, que permite a determinação da concentração total do dióxido de carbono dissolvido e dos iões hidrogenocarbonato e carbonato.

A quantidade de $\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^-$ é determinada por titulação com ácido a pH 8.3, a quantidade de HCO_3^- é determinada por titulação com ácido até ao ponto de viragem a pH 4.5, os pontos de viragem são detectados por potenciometria.

A. Modo operativo

Pipetar 50 ml de água para um copo de titulação, adicionar três gotas do indicador laranja de metileno à solução pipetada. Se a solução adquirir coloração, determina-se o valor do HCO_3^- titulando com ácido standard até a coloração rosada desaparecer por completo. O ponto de viragem é determinado por comparação com o ponto de viragem standard da solução tampão.

B. Soluções e reagentes

- ? H_2SO_4 0.05 M; a solução de ácido sulfúrico 0.05 M foi preparada a partir de uma solução normalizada Titrisol 0.05 mol./l (0.1 N).

C. Cálculo das espécies carbonatadas

O cálculo das espécies carbonatadas foi efectuado a partir da seguinte fórmula:

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ mg/l} = (\text{Volume gasto}) \cdot 61.0171$$

Paralelamente foi efectuada uma medição de controlo utilizando-se um método proposto pela ASTM (1984) e que consiste numa titulação potenciométrica de um volume de 100 ml de solução com HCl 0.04 N (a normalidade da solução ácida foi controlada utilizando carbonato de sódio anidro), até atingir o valor de pH 4.5.

O cálculo da $[\text{HCO}_3^-]$ foi efectuado empregando a fórmula:

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ mg/l} = (2440/S) \cdot (V_2 - V_1)$$

em que:

S = volume de amostras em ml

V_2 = mililitros de HCl 0.04 N necessários para efectuar a viragem a 8.3

V_1 = mililitros de HCl 0.04 N necessários para efectuar a viragem a 4.5

4.2.6.2. Determinação de Cl^- , NO_3^- e SO_4^- por Cromatografia Iónica

A determinação dos aniões foi efectuada pelo método instrumental denominado Cromatografia iónica, técnica aceite e aconselhada como método padrão pela ASTM (1984) e pela EPA (1984).

SMALL et al. (1975) introduziu o termo “Ion Chromatography” para descrever um sistema de cromatografia de alta pressão no qual eram usadas colunas de troca iónica, colunas supressoras e um detector de condutividade para a determinação de aniões e catiões em meio aquoso.

Mais tarde introduziu-se um novo processo de atenuação da condutividade do eluente (condutividade de fundo) a partir da utilização de supressores de membrana, eliminando assim a necessidade de colunas supressoras com a inconveniente regeneração de resinas.

Mais recentemente, a designação de cromatografia iónica foi alargada à generalidade dos métodos para determinação de iões utilizando sistemas de alta pressão (mesmo sem o uso dos sistemas de supressão) recorrendo aos mais variados sistemas de detecção (COLVOS et al., 1981; NAKATA et al., 1985, KARCHER and KRULL, 1987; VONK, 1984).

Para a determinação dos aniões, utilizou-se como eluente uma solução de NaHCO_3 -2.8 mmol dm^{-3} / Na_2CO_3 -2.25 mmol dm^{-3} .

4. Métodos e técnicas analíticas

4.2.6.2.1. Soluções e reagentes

- ? H_2SO_4 –1 N : Adicionar, com cuidado, 111 ml de ácido sulfúrico concentrado a 600 ml de água, deixar arrefecer e diluir a 4 litros de água desmineralizada;
- ? Solução de NaHCO_3 - 2.8 mmol dm^{-3} / Na_2CO_3 - $2.25 \text{ mmol dm}^{-3}$ Eluente): dissolver 0.4704g de bicarbonato de sódio (0.0028 M NaHCO_3) e 0.4770g de carbonato de sódio ($0.00225 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$) em água desmineralizada e diluir para 2 litros;
- ? Solução regeneradora do supressor (H_2SO_4 25mM) : adicionar, com cuidado, 50 ml de H_2SO_4 1N a 600 ml de água desmineralizada, deixar arrefecer a solução e diluir a 4 litros com água desmineralizada;

4.2.6.2.2. Gama de padrões

As soluções 1000 ppm das espécies aniônicas foram preparadas a partir dos respectivos sais sódicos.

- ? Solução padrão de cloretos ($1.00\text{ml}=1.00\text{mg}$ de Cl): secar 3g de cloreto de sódio (NaCl) durante 1 hora a 600°C , deixar num excicador a arrefecer, dissolver 1.6484g do sal em água destilada e diluir para um litro com água desmineralizada;
- ? Solução padrão de nitratos ($1.00\text{ml}=1.00\text{mg}$ de NO_3^-): secar 2g de nitrato de sódio (NaNO_3) à temperatura de 150°C durante 24 horas, de seguida, dissolve-se 1.3707 g do sal em água destilada e dilui-se para um litro com água desmineralizada;
- ? Solução padrão de sulfatos ($1.00\text{ml}=1.00\text{mg}$ de SO_4^{2-}): secar 3g de sulfato dissódico (Na_2SO_4) durante 1 hora a 105°C , deixar num excicador a arrefecer, dissolver 1.4790g do sal em água destilada e diluir para um litro com água desmineralizada;
- ? Soluções intermédias de 100 ppm: pipetar 10 ml de cada uma das soluções-padrão de 1000 ppm para um balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com água desionizada.

4.2.6.3. Determinação do Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Cr, As, Mg e Ca por Espectrofotometria de Absorção Atômica e Na e K por fotometria (Fotómetro de Chama).

Os elementos Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Co, Ni e Cr foram analisados por Espectrofotometria de Absorção Atômica após uma pré-concentração utilizando um liofilizador. Utilizou-se para o efeito um liofilizador Christ Alpha 1-4 com controlador LCD-1M. O resíduo obtido, após desidratação da amostra por sublimação sob condições de vácuo, foi retomado com HNO_3 (65%).

4. Métodos e técnicas analíticas

Os teores de As foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica com gerador de hidretos sem concentração prévia das amostras, uma vez que os baixos limites de detecção do método permitem a análise directa deste elemento nas águas (após acidificação da amostras com HCl).

O Ca e o Mg foram também analisados por Espectrofotometria de Absorção Atômica, utilizando chama acetileno/protóxido de azoto. O Na e o K foram analisados por fotometria - Fotómetro de Chama da Jenny PFP7.

4.2.6.3.1. Modo operativo

Para determinar a componente dissolvida as amostras foram, como anteriormente referido, filtradas por filtros Millipore 0.45 μm , e acidificadas com HNO_3 a pH 2.0 e imediatamente analisadas.

4.2.6.3.2. Gama de padrões

A- Gama de padrões multielementar para determinação de elementos vestigiais

Para a gama de padrões utilizada para as análises, partiu-se de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni e Cr, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com HCl 7M.

A partir da solução intermédia, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos

P2 - com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos

P3 - com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos

P4 - com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos

P5 - com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos

Para tal, pipetou-se 0.5 ml, 1 ml, 2ml, 6ml e 10 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 100 ml e completou-se com HCl 7M.

Para a análise dos teores de Cd preparou-se uma gama de padrões com concentrações de 0.1 ppm, 0.2 ppm, 0.3 ppm, 0.4 ppm e 0.5 ppm de Cd, pipetando respectivamente 0.2 ml, 0.4 ml, 0.6 ml, 0.8 ml e 1ml da solução intermédia para balões volumétricos de 100 ml e completando o volume com HCl 7M.

Para as soluções padrão utilizadas na determinação dos teores de As, partiu-se de uma solução padrão de 1000 ppm de As (Spectrosol BDH) preparou-se uma solução padrão intermédia de 10 ppm de As (solução A1), pipetando 1 ml de solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se o volume com HCl 7M.

A solução A2, prepara-se com 0.1 ppm (100 ppb) de As, pipetando 1 ml da solução A1 para um balão de 100 ml completando com HCl 7M.

4. Métodos e técnicas analíticas

A partir da solução A2, preparou-se a seguinte série de padrões:

P1 - com 6 ppb de As

P2 - com 8 ppb de As

P3 - com 10 ppb de As

P4 - com 20 ppb de As

P5 - com 40 ppb de As

Para tal, pipetou-se respectivamente 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml da solução A2 para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com HCl 7M.

B - Gama de padrões para determinação do Na e K

Partindo da solução padrão de 1000 ppm de Na e K (Spectrosol) prepararam-se as soluções de 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm e 10 ppm, pipetando-se respectivamente 0.2 ml, 0.4 ml, 0.6 ml, 0.8 ml e 1 ml da solução inicial para balões volumétricos de 100 ml e completou-se o volume com água desmineralizada.

C - Gama de padrões para determinação do Ca e Mg

Partindo da solução padrão de 1000 ppm de Ca (Spectrosol) prepararam-se as soluções de 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm e 50 ppm, pipetando-se respectivamente 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml e 5 ml da solução inicial para balões volumétricos de 100 ml e completou-se o volume com água desmineralizada.

Para o Mg preparou-se uma solução intermédia de 100 ppm a partir da solução padrão de 1000 ppm de Mg (Spectrosol), pipetando 10 ml de solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se o volume com água desmineralizada.

A partir da solução intermédia de 100 ppm, preparou-se a seguinte série de padrões, 0.25 ppm, 0.5 ppm, 3 ppm, 5 ppm e 10 ppm, pipetando-se respectivamente 0.25 ml, 0.5 ml, 3 ml, 5 ml e 10 ml da solução inicial para balões volumétricos de 100 ml e completou-se o volume com água desmineralizada.

4.2.7. Controlo estatístico dos resultados

O controlo estatístico dos resultados que foram obtidos efectuou-se calculando a reprodutibilidade, isto é, quantificando o erro analítico introduzido no resultado da análise. Neste caso utilizou-se o método de GARRETT (1969, 1973), visto que ele permite efectuar o controlo estatístico dos resultados partindo do conhecimento da variância analítica (S^2_A),

$$S^2_A = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(x_{i1} - x_{i2})^2}{2}$$

x_{i1} – é o logaritmo do valor da análise de rotina

4. Métodos e técnicas analíticas

x_i^2 – é o logaritmo do valor da análise dupla

N – é o número de análises duplas

Conhecendo o valor da variância, pode calcular-se o valor da reprodutibilidade analítica (R) para um nível de significância $P_{0.05}$

$$R(\%) = \frac{1.96 * S_A}{x_b} * 100$$

em que:

R – reprodutibilidade analítica

S_A – desvio padrão

X_b – média dos logaritmos dos valores dos duplicados

Se os valores de R foram inferiores a 5% o método é perfeitamente reprodutível, valores situados entre 5% e 25% indicam-nos um método reprodutível e valores acima de 25% significam que estamos na presença de um método não reprodutível.

Os valores de reprodutibilidade analítica para os elementos Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Cd, Bi, V, P, Cr e W, em sedimentos de linhas de água, situaram-se entre os 0.4 e 9% para um nível de significância de $P_{0.05}$ (Quadro 4.4).

Quadro 4.4 – Valores da reprodutibilidade para os elementos analisados

Elemento	R(%)	Elemento	R(%)
Cu	2.2	As	3.2
Pb	6.7	Cd	3.7
Zn	0.9	Bi	7.6
Ag	5.8	V	3.4
Ni	3.1	P	0.5
Co	8.1	Cr	4.3
Mn	0.5	W	4.9
Fe(%)	4.0	--	--

Em relação à extração química sequencial determinou-se o “Índice de Fiabilidade”, o qual representa uma medida de eficácia de extração da sequência química. O “Índice de Fiabilidade” é estimado comparando o somatório das concentrações obtidas nas diferentes fases de extração e o teor do elemento obtido por decomposição total (CARDOSO FONSECA and MARTIN, 1986).

4. Métodos e técnicas analíticas

Quadro 4.5 - Índice de Fiabilidade da Extração (%)

Amostra	Índice de Fiabilidade					
	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	As
VG120	90	89	86	72	88	95
VG121	94	82	83	73	84	107

Os valores obtidos variam entre os 70% e 107%, e são da mesma ordem de grandeza dos obtidos por FILIPEK and OWEN (1979) e CARDOSO FONSECA and MARTIN, (1986).

4.3. Técnicas de identificação mineralógica

4.3.1. Separação de minerais pesados por líquidos densos

No Laboratório do Instituto Geológico e Mineiro efectuaram-se separações em líquidos densos para a determinação da percentagem de minerais pesados em algumas amostras de sedimentos e escombreliras, para posterior análise mineralógica.

O primeiro passo realizado foi a lavagem da amostra para eliminar todas as lamas existentes. Após lavagem a amostra foi seca ao ar livre. Em seguida colocaram-se, aproximadamente, 50g de amostra num copo de vidro de 250 ml ao qual se junta cerca de 100 ml de bromofórmio (CHBr_3) com densidade de 2.81. Agita-se a solução e deixa-se repousar de modo a obter uma separação entre os minerais leves e pesados. Após esta separação, os minerais pesados são secos e pesados.

No quadro 4.6 indicam-se os resultados obtidos

Quadro 4.6 – Percentagem dos minerais pesados determinados em algumas amostras de sedimentos de corrente e escombreliras da Mina do Vale das Gatas

Amostra	% Minerais Pesados
E - 3B (escombrelira)	0.45
E - 5 (escombrelira)	1.51
E - 10 A (escombrelira)	0.72
E - 14 A (escombrelira)	1.02
VG - 120 (sedimento)	0.46
VG - 121 (sedimento)	1.80
VG - 121 (sedimento)	2.07
VG - 123 (sedimento)	1.26

4.3.2. Microsonda Electrónica

No Laboratório do IGM, procedeu-se ao estudo com a Microsonda Electrónica Camebax, da constituição mineralógica de minerais pesados de alguns concentrados de amostras provenientes de sedimentos e escombrelras da região de Vale das Gatas.

Nesta técnica o que é importante é que a superfície a analisar esteja perfeitamente plana, os riscos de polimento da amostra e outras imperfeições originam variações de intensidade, causadas por absorções anómalas, que atingem o detector.

Os minerais são montados num anel de plástico com a dimensão das amostras que entram na sonda, cerca de 25 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Seguidamente faz-se a colagem com araldite líquida do material a analisar, leva-se a secar à estufa retirando-se de seguida o anel de plástico. Posteriormente procede-se ao desgaste com esmeril até uma espessura de 30 μ m e, em seguida, a um polimento com abrasivo diamantado com passagens sucessivas (durante 30 minutos) com diamante de 6 μ , 3 μ , 1 μ , em pratos com panos abrasivos duros ou papéis abrasivos.

As amostras são limpas com álcool numa tina de ultrassons para se obter um bom desengorduramento.

É necessário proceder ao revestimento da superfície da amostra, a fim de assegurar um contacto eléctrico à massa para escoar as cargas introduzidas pelo feixe electrónico. A camada de metalização, com alguns nm de espessura é depositada por vaporização e pulverização catódica, sendo os materiais utilizados, o carbono (fio de grafite) ou o ouro.

A análise qualitativa pretende saber quais os elementos presentes no ponto de impacto do feixe electrónico, e a análise feita com espectrómetros de dispersão de comprimentos de onda requer genericamente a operação nas seguintes condições: tensão de 15 Kv para minerais silicatados ou óxidos e 20 Kv para minerais sulfuretados.

A análise é feita com o sistema de energia dispersiva EDS onde, para detectar elementos maiores presentes na amostra se utiliza uma velocidade de varrimento rápida ou média, enquanto, que para detectar elementos traço se deve utilizar velocidades de varrimento lentas.

A determinação da concentração mássica dos elementos constituintes dum ponto determinado da amostra, constitui o objectivo da análise quantitativa, o que se faz é transformar “counts” de raio-x (intensidades) em percentagens. Normalmente utiliza-se uma tensão de excitação de 15 Kv para analisar os elementos maiores nos minerais silicatados e óxidos, para a análise de minerais sulfuretados utiliza-se uma tensão de excitação de 20 Kv.

A intensidade da corrente de feixe utilizada é de 20 nA para a análise de elementos maiores em minerais silicatados ou sulfuretados, para análise de elementos traço deve utilizar-se intensidades mais elevadas, cerca de 50-100 nA.

4. Métodos e técnicas analíticas

Quanto aos padrões utilizados, recorre-se a padrões naturais que são obtidos a partir de cristais o mais perfeito possível, sem zonamento visível. A vantagem dos padrões minerais com composição próxima da do mineral a analisar é de minimizar os efeitos da correcção de matriz.

Assim quando se analisam minerais silicatados ou óxidos convém utilizar como padrões silicatos ou óxidos, dispõe-se para isso de uma grelha de padrões oxigenados para análise de elementos maiores, se se pretender analisar minerais sulfuretados pode utilizar-se uma grelha de padrões sulfuretados.

A análise química quantitativa necessita do conhecimento da composição do padrão e das concentrações de todos os elementos presentes. Por vezes a composição dos padrões oxigenados, vem expressa em termos de percentagens em peso dos óxidos dos elementos presentes, nesse caso tem que se proceder à transformação das percentagens em peso dos óxidos em percentagens em peso dos elementos.

Convém sempre ter presente que quando se pretende analisar um elemento, deve escolher-se um padrão que contenha o elemento a analisar em concentração superior à que se admite na amostra. Assim na relação $\frac{I_{amostra}}{I_{padrão}} > 1.0$ qualquer erro de medição de intensidades vem multiplicado por um factor < 1 , se por outro lado, o padrão contiver uma concentração no elemento analisado inferior à da amostra, qualquer erro de leitura vem multiplicado por um factor > 1 .

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

5.1. Introdução

Uma exploração mineira desordenada, ou exercida sem o devido acompanhamento, pode causar grandes perturbações de ordem ambiental na área da exploração. Situações de certa nocividade evidenciam-se nas minas onde não existiu qualquer preocupação com a gestão ambiental ou não foram tomados em conta princípios de desenvolvimento sustentável. Os impactes químicos serão, por certo, os mais importantes e preocupantes, visto existir a possibilidade de contaminação de solos, sedimentos, águas e espécies vegetais. Segundo SALOMONS (1995), o impacte no ambiente circundante é, geralmente, significativo e os problemas, mesmo que localizados, apresentam-se com um carácter multiforme determinado pelo tipo de mineralização existente e pelos processos que foram aplicados durante a exploração (MOORE and LUOMA, 1990).

O Couto Mineiro do Vale das Gatas, outrora explorado para minérios de estanho e volfrâmio, contendo na sua paragénese minerais de sulfuretos, foi o alvo seleccionado para investigar possíveis fontes de contaminação e os seus impactes na envolvente.

A estratégia adoptada, neste estudo, dividiu-se em duas etapas. Num primeiro passo, procedeu-se à caracterização geral da área, à volta do Couto Mineiro do Vale das Gatas, tendo em vista a delineação de todos os focos de contaminação possivelmente existentes. Em seguida, passou-se à interpretação e selecção das anomalias geoquímicas, nomeadamente junto da mina, numa perspectiva de investigação dos mecanismos de transferência química associados à exploração mineira.

5.2. Estudo de elementos vestigiais em sedimentos de corrente

Estudos anteriores realizados na região, numa perspectiva de prospecção mineira, tinham já evidenciado a ocorrência de alguns metais com concentrações elevadas (Sn, Zn, W, Pb), sendo a maioria dessas anomalias atribuídas a trabalhos mineiros realizados em diversos locais (SANTOS OLIVEIRA, 1984, 1985). A caracterização que desenvolvemos em torno da área do Couto Mineiro de Vale das Gatas confirmou resultados anteriores, permitindo visualizar indícios de impactes químicos originados pela exploração mineira. No quadro 5.1 apresentam-se sumariamente os principais resultados obtidos nos sedimentos de corrente, divididos estrategicamente nos seguintes grupos (Fig.4.1):

- ? sedimentos nas imediações da mina (colhidos na ribeira do Vale das Gatas, nas imediações da antiga lavaria);
- ? sedimentos passíveis de ter sofrido menor influência da mina e localizados em posição mais afastada (tomados no rio Pinhão);

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

? sedimentos de “fundo geoquímico”, isto é, provenientes de áreas sem influência mineira aparente.

Estes dados podem ser ainda comparados com teores médios determinados nas rochas predominantes na área de estudo.

Quadro 5.1 - Teores médios de elementos químicos seleccionados em sedimentos de corrente (médias aritméticas das concentrações)

Teores médios	ppm Cu	ppm Pb	ppm Zn	ppm Ag	ppm Ni	ppm Co	ppm Mn	% Fe	ppm As	ppm Cd	ppm Bi	ppm V	ppm P	ppm Cr	% Ti	ppm W
Amostras Rib. V. das Gatas	451	2088	446	51.5	9	5	435	2.6	3268	5.6	260	17	1609	18	0.02	795
Amostras do Rio Pinhão	87	207	137	6.8	19	10	328	2.5	404	1.3	23	30	500	31	0.07	112
Amostras de fundo	67	51	94	0.6	21	11	439	2.6	78	0.4	4	25	800	29	0.05	11
<i>R. graníticas (dados internos, IGM)</i>	6	23	67	<0.2	7	6	180	--	~11	~0.5	--	9	1460	--	--	4
<i>R. metasedimentares (dados internos, IGM)</i>	28	16	96	<0.2	21	10	475	4.5	80	~0.5	--	--	466	268	--	5

Numa primeira avaliação dos resultados (Quadro 5.1), verificou-se a existência de teores anómalos de Cu, Pb, Zn, Ag, As, Cd, Bi e W nos sedimentos da ribeira de Vale das Gatas, quando comparados com os valores do fundo geoquímico, atingindo-se, para alguns dos elementos, a gama dos milhares de ppm. Recorde-se que minerais portadores destes elementos se encontram na paragénese, como por exemplo, a calcopirite, arsenopirite, galena, blenda, sulfossais de prata, bismutinite, volframite, cassiterite e scheelite. A existência destes valores anómalos é ainda visível para jusante das fontes poluidoras, associando-se à influência de outros trabalhos da exploração mineira. Na figura 5.1 tomam-se, como exemplos, os decaimentos do As e do Pb, ao longo das amostras da ribeira do Vale das Gatas e Rio Pinhão.

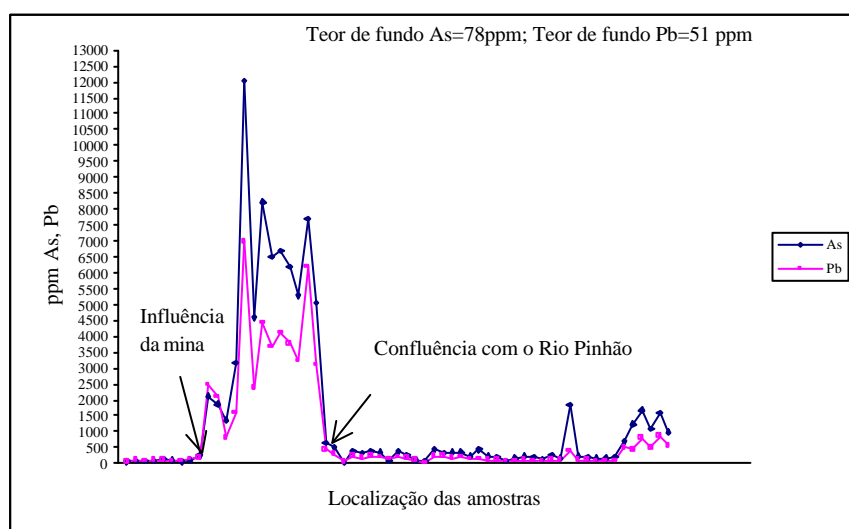


Figura 5.1 – Variação dos teores de As e Pb ao longo da ribeira de Vale das Gatas e do Rio Pinhão até à confluência com o Rio Douro

5.2.1. Utilização da Análise Estatística Univariada no estudo da distribuição dos teores nos sedimentos de corrente

5.2.1.1. Estatística descritiva

Quando da interpretação de um conjunto de dados numéricos (geoquímicos ou outros) deve utilizar-se, numa primeira fase, a estatística descritiva a fim de se aferir sobre o comportamento das variáveis em estudo. A análise descritiva feita aos dados geoquímicos englobou o cálculo da média e mediana (parâmetros de comportamento central), variância (medida de dispersão). Construíram-se os histogramas e os “box-plots” para a representação gráfica das populações de dados.

O quadro 5.2 reproduz os parâmetros estatísticos básicos dos elementos Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Cd, Bi, Cr e W obtidos em 199 amostras de sedimentos de corrente colhidas em toda a área envolvente da mina. Verificou-se que os elementos Cu, Pb, Zn, Ag, As, Bi e W apresentam valores médios muito diferentes dos valores medianos e uma dispersão elevada à volta dos valores médios. Esses mesmos elementos apresentam intervalos elevados, entendendo-se como intervalo a diferença entre os valores máximo e mínimo.

Quadro 5.2 - Estatística descritiva do conjunto dos dados de sedimentos de corrente (199 amostras)

Elemento (ppm)	Média	Mediana	Min.	Máx.	Variância	Intervalo
Cu	114.11	53	11	1241	39749.2	1230
Pb	311.75	41	11	6980	892496.3	6969
Zn	142.79	92	32	1210	29029.7	1178
Ag	7.65	0.4	0.3	123.3	548.4	123
Ni	19.43	20	2	40	73.4	38
Co	10.17	11	2	39	19.5	37
Mn	413.38	363	70	1536	38278.0	1466
Fe	2.56	2.65	0.71	4.62	0.42	3.91
As	504.44	58	2	12037	2356101	12035
Cd	1.21	0.4	0.2	15.4	5.9	15.2
Bi	36.91	3	3	811	15059.9	808
Cr	28.01	29	6	51	98.5	45
W	120.57	4	2	2095	126996.9	2093

Os dados das várias populações estão representados graficamente nos diagramas de extremos e quadris ou “box-plots” (Figura 5.2) que permitem uma mais fácil visualização dos valores mínimos, máximos e das medianas dos diferentes elementos.

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

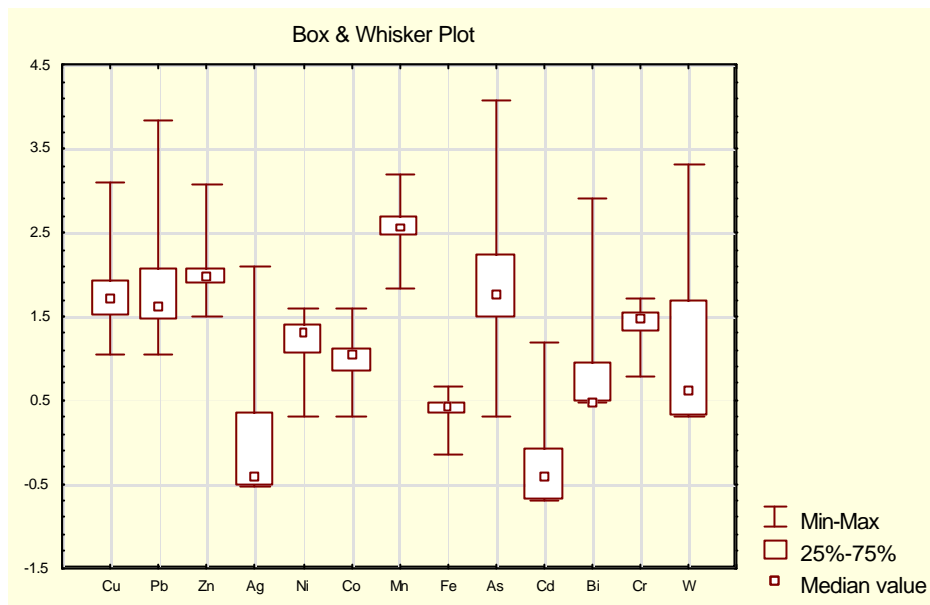


Figura 5.2 – Box Plot dos elementos químicos analisados

A fim de atenuar a assimetria dos valores obtidos para os elementos da mineralização (Cu, Pb, Zn, Ag, As, Bi e W) procedeu-se à logaritmização desses mesmos dados uma vez que este procedimento reduz o peso dos teores anómalos no cálculo dos parâmetros estatísticos. O quadro 5.3 resume os resultados obtidos.

Quadro 5.3 - Estatística descritiva do conjunto dos dados de sedimentos de corrente (199 amostras) após logaritmização dos mesmos

Elementos (ppm)	Média	Mediana	Min.	Máx.	Variância	Intervalo
Cu	1.79	1.72	1	3	0.17	2.1
Pb	1.84	1.61	1	4	0.35	2.8
Zn	2.03	1.97	1.5	3.1	0.07	1.6
Ag	-0.02	-0.40	-0.5	2.1	0.52	2.6
As	1.93	1.76	0.3	4	0.48	3.8
Bi	0.83	0.48	0.5	2.9	0.34	2.4
W	1.04	0.60	0.3	3.3	0.79	3.0

Por outro lado, através da construção de histogramas é possível determinar-se o tipo de distribuição seguida pelas populações. Nas figuras 5.3 e 5.4 apresentam-se os histogramas dos vários elementos químicos, após transformação logarítmica dos dados. A sua observação aponta para a existência de populações lognormais com excesso de fortes teores para o Cu, Pb, As, Zn e Bi. Quanto ao W e Ag os histogramas não são muito conclusivos.

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

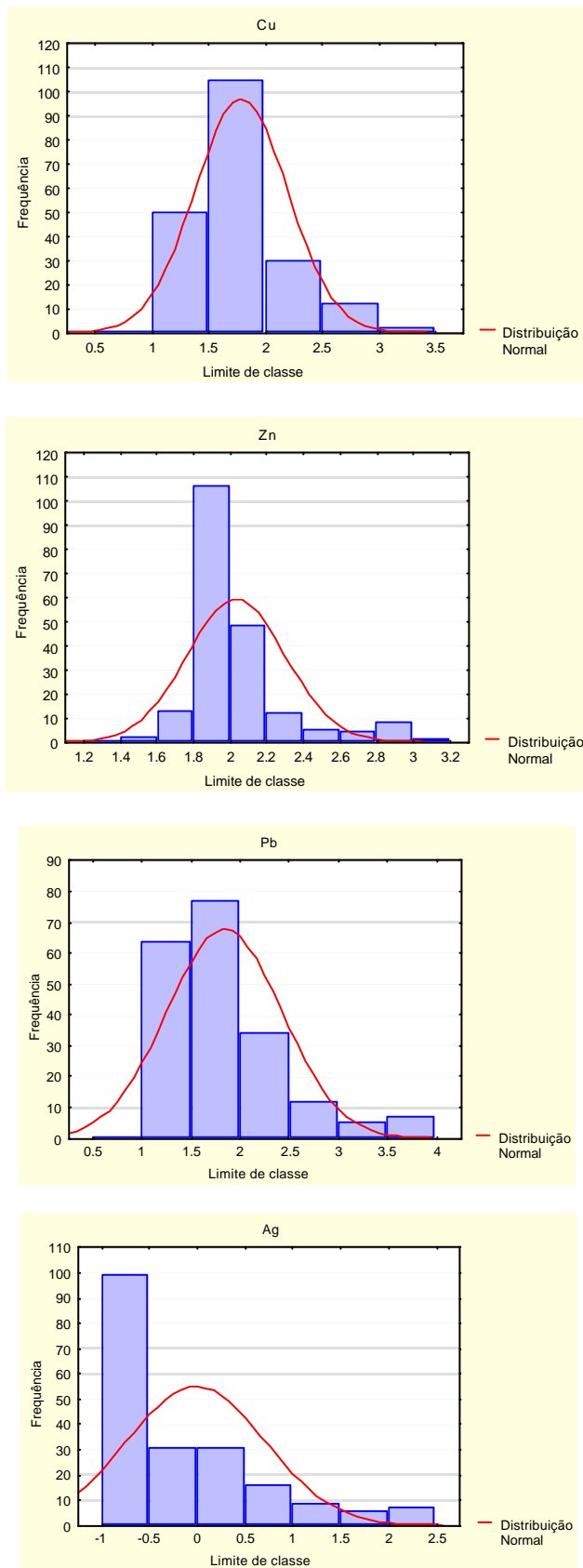


Figura 5.3 – Histogramas dos dados transformados relativos ao Cu, Zn, Pb e Ag nos sedimentos de corrente

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

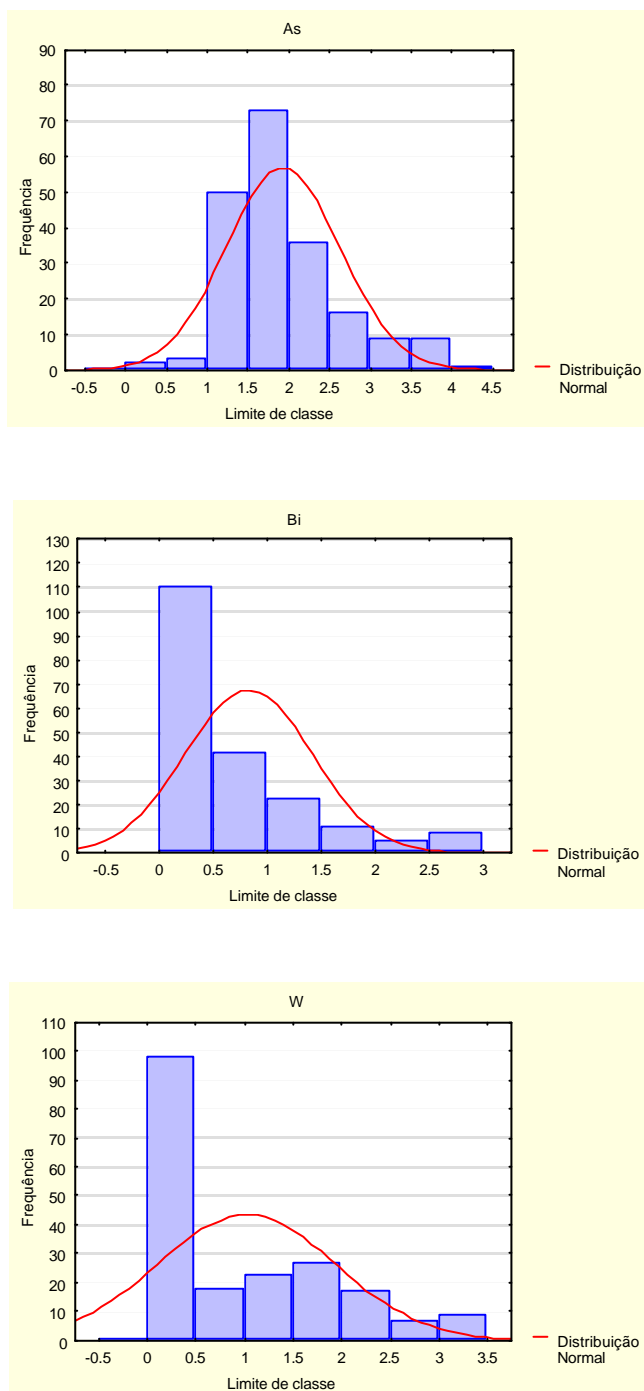


Figura 5.4 – Histogramas dos dados transformados relativos ao As, Bi e W nos sedimentos de corrente

5.2.1.2. Utilização das rectas de frequências cumuladas e cartografia de teores

Com a finalidade de calcular os valores característicos das populações (fundo e patamar de anomalia) construíram-se rectas de frequências cumuladas para os elementos Cu, Pb, Zn, Ag, As, Bi e W (elementos da paragénese) segundo processos perfilhados por numerosos autores (AHRENS, 1954; TENNANT and WHITE, 1959; LEPELTIER, 1969; SINCLAIR, 1974;1976; MIESCH, 1981). O traçado das rectas de frequências cumuladas foi precedido do agrupamento dos dados num número adequado de classes por forma a facilitar a sua construção. A escolha do intervalo de classe foi feita em função da amplitude do universo estatístico considerado. O processo cumulativo utilizado foi efectuado a partir dos valores mais elevados para os mais baixos, correspondendo a classe de 100% aos mais baixos o que permitiu a sua eliminação, se necessário, sem interferir no cálculo do fundo geoquímico e patamar de anomalia.

O tratamento estatístico dos dados, permitiu diferenciar vários tipos de rectas tradutoras da presença de diferentes distribuições: lognormal com excesso de fortes teores e lognormal com de excesso de fracos teores. Nas figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam-se as rectas de frequências cumuladas referentes ao Cu, Pb, Zn, Ag, As, Bi, e W. Os resultados sugerem que:

- ? o Cu, Pb, Zn, Ag, As e Bi seguem uma distribuição lognormal com excesso de fortes teores;
- ? o W segue uma distribuição lognormal com excesso de fracos teores.

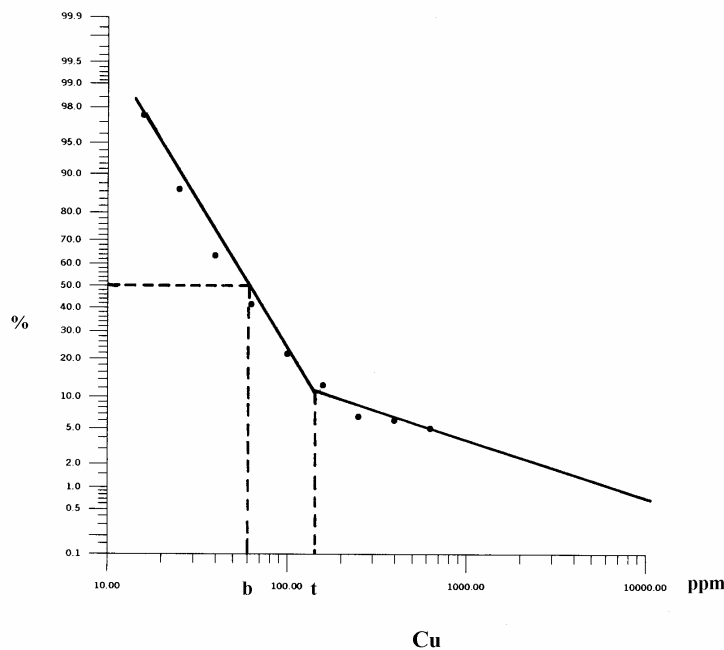


Figura 5.5 – Recta de frequências cumuladas do Cu (sedimentos de corrente)

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

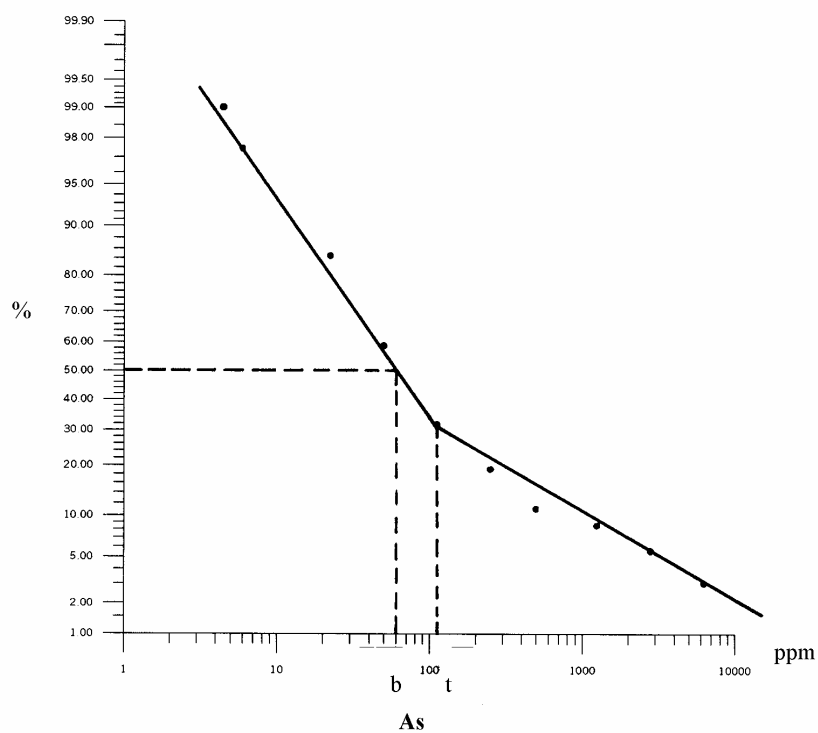
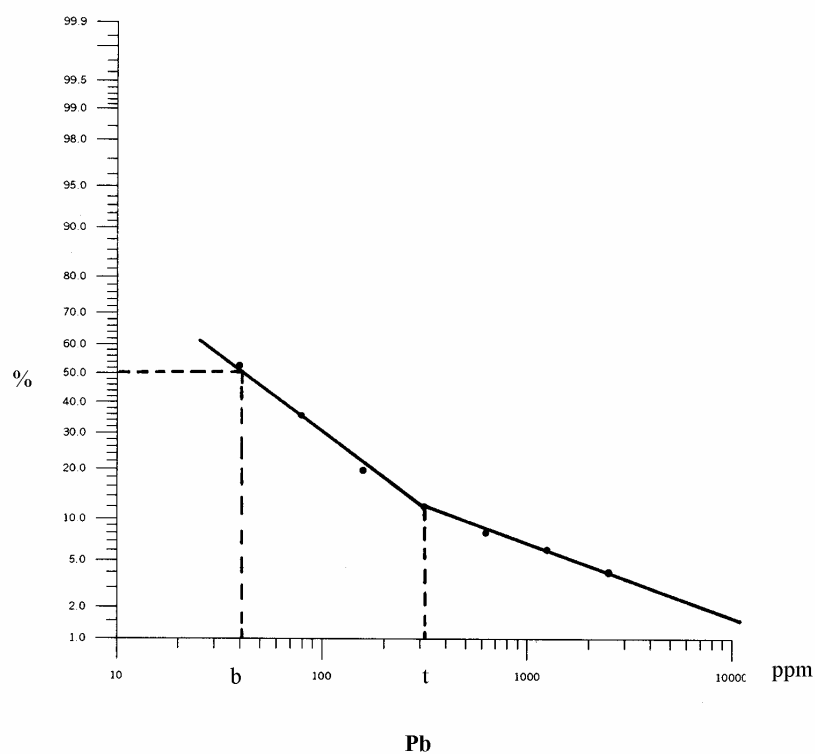


Figura 5.6 – Rectas de frequências cumuladas do Pb e As (sedimentos de corrente)

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

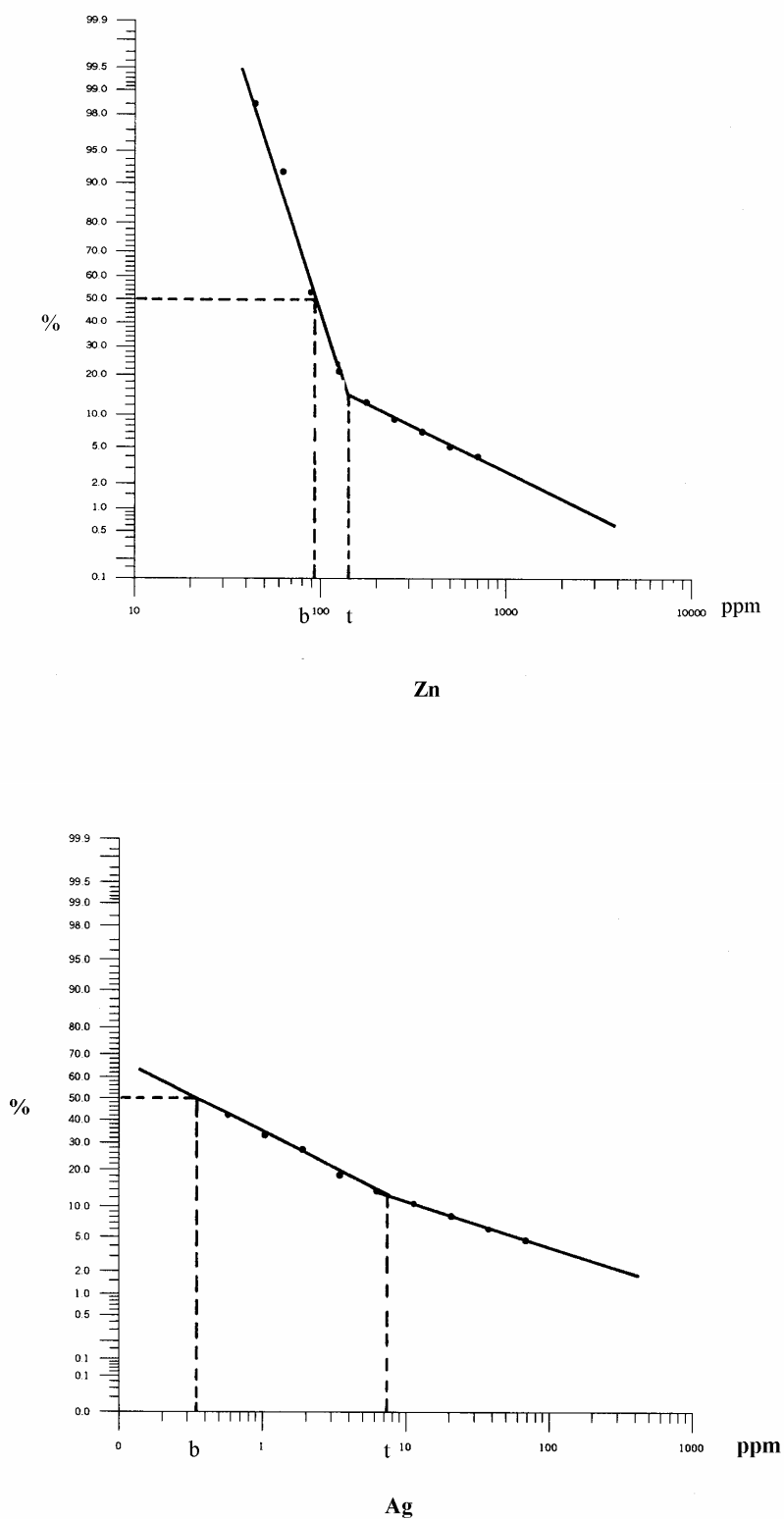


Figura 5.7 – Rectas de frequências cumuladas do Zn e Ag (sedimentos de corrente)

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

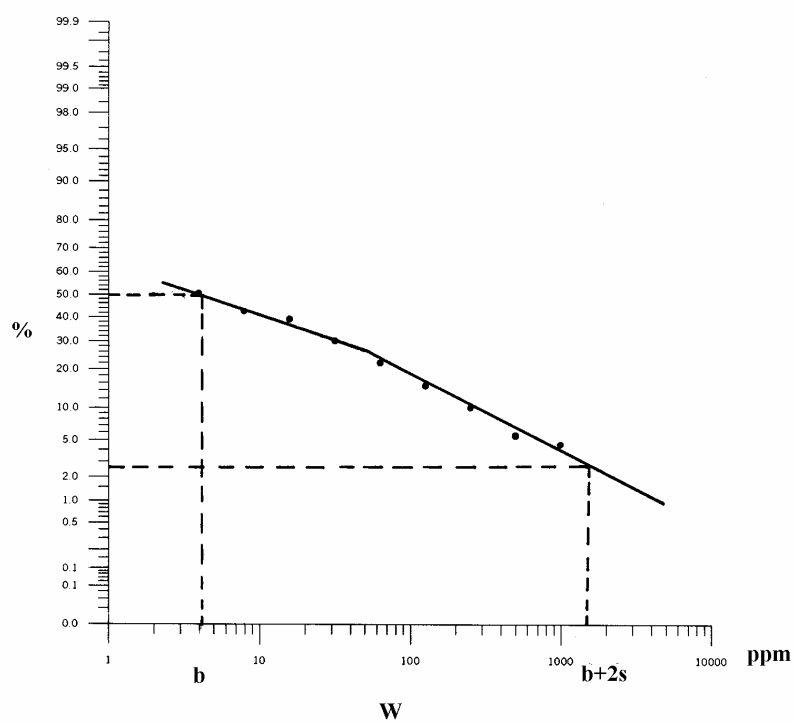
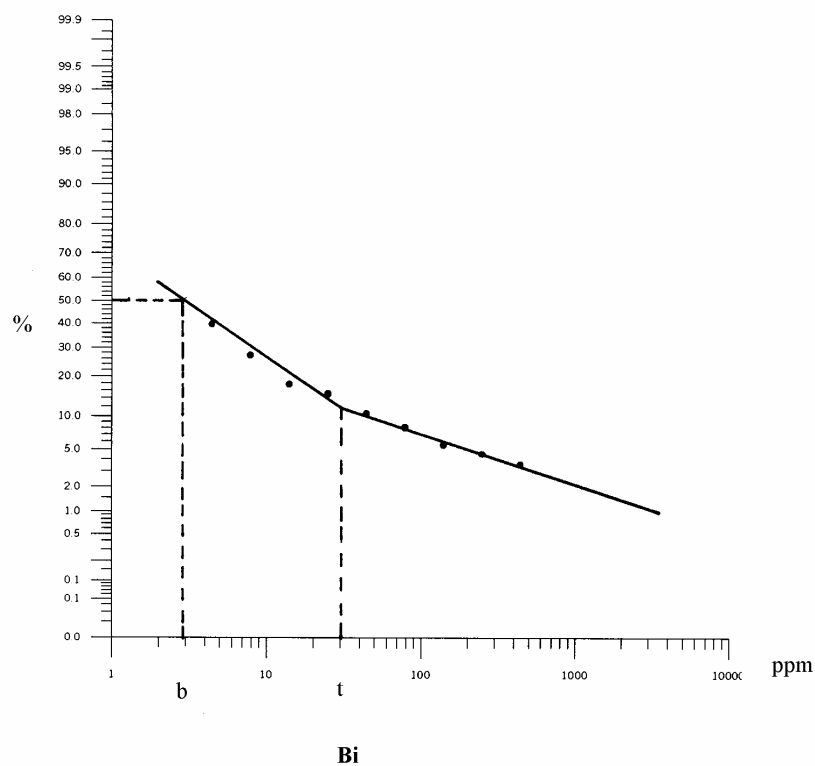


Figura 5.8 - Rectas frequência cumulada do Bi e W (sedimentos de corrente)

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

No quadro 5.4 encontra-se a designação do tipo de distribuição e os valores característicos b (fundo geoquímico) $b+s$, $b+2s$ e t (correspondendo $b+2s$ e t ao valor de patamar de anomalia). Estes valores foram calculados a partir dos pontos de intersecção das ordenadas 50% (fundo geoquímico) com as rectas e no ponto de quebra da recta (patamar) para o Cu, Pb, Zn, Ag, As e Bi e na intersecção da ordenada 2.5% com a recta (patamar) para o W (LEPELTIER, 1969). O valor $b+s$ foi determinado a partir da intersecção de ordenada 16% com a recta de frequências.

Quadro 5.4 – Valores característicos das distribuições dos elementos Cu, Pb, As, Zn, Ag, Bi e W

Elemento Químico	Tipo de distribuição	Valores Típicos (ppm)			
		b	$b+s$	$b+2s$	t
Cu	Lognormal com excesso de fortes teores	60	-----	-----	150
Pb	Lognormal com excesso de fortes teores	40	-----	-----	320
As	Lognormal com excesso de fortes teores	60	-----	-----	120
Zn	Lognormal com excesso de fortes teores	92	-----	-----	150
Ag	Lognormal com excesso de fortes teores	0.25	-----	-----	7.2
Bi	Lognormal com excesso de fortes teores	3	-----	-----	30
W	Lognormal com excesso de fracos teores	3	130	1700	-----

A partir dos valores que caracterizam as diferentes populações existentes, traçaram-se as cartas de teores para os metais referidos. As figuras 5.9 a 5.15 apresentam a cartografia de teores do Cu, Pb, As, Zn, Ag, Bi e W nos sedimentos de corrente e mostram a variação espacial das concentrações dos elementos químicos nos sedimentos das linhas de água que formam a rede hidrográfica da região. Da apreciação global destas cartas de teores ressaltam algumas áreas com valores anómalos, as quais são relacionáveis com os principais focos de contaminação:

- ? A ribeira do Vale das Gatas, para onde drena a escombreira de finos que foi depositada junto à lavaria. Detectou-se a existência de forte contaminação em Cu, Pb, As, Zn, Ag, Bi e W (elementos pertencentes à paragénese mineral) – Zona A assinalada nas figuras 5.9 a 5.15;
- ? O Rio Pinhão onde se verifica, ainda, certa persistência de teores relativamente elevados em Cu, Pb, Zn, Ag, Bi e W; por outro lado, o As apresenta sistematicamente valores altos ao longo de todo o rio. A extensão destas anomalias prolonga-se para jusante da fonte poluidora da mina – Zona B assinalada nas figuras 5.9 a 5.15;
- ? Linha de água situada a este de Sabrosa, com valores elevados em todos os metais, possivelmente relacionados com a existência de outros trabalhos mineiros na zona – Zona C assinalada nas figuras 5.9 a 5.15.

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

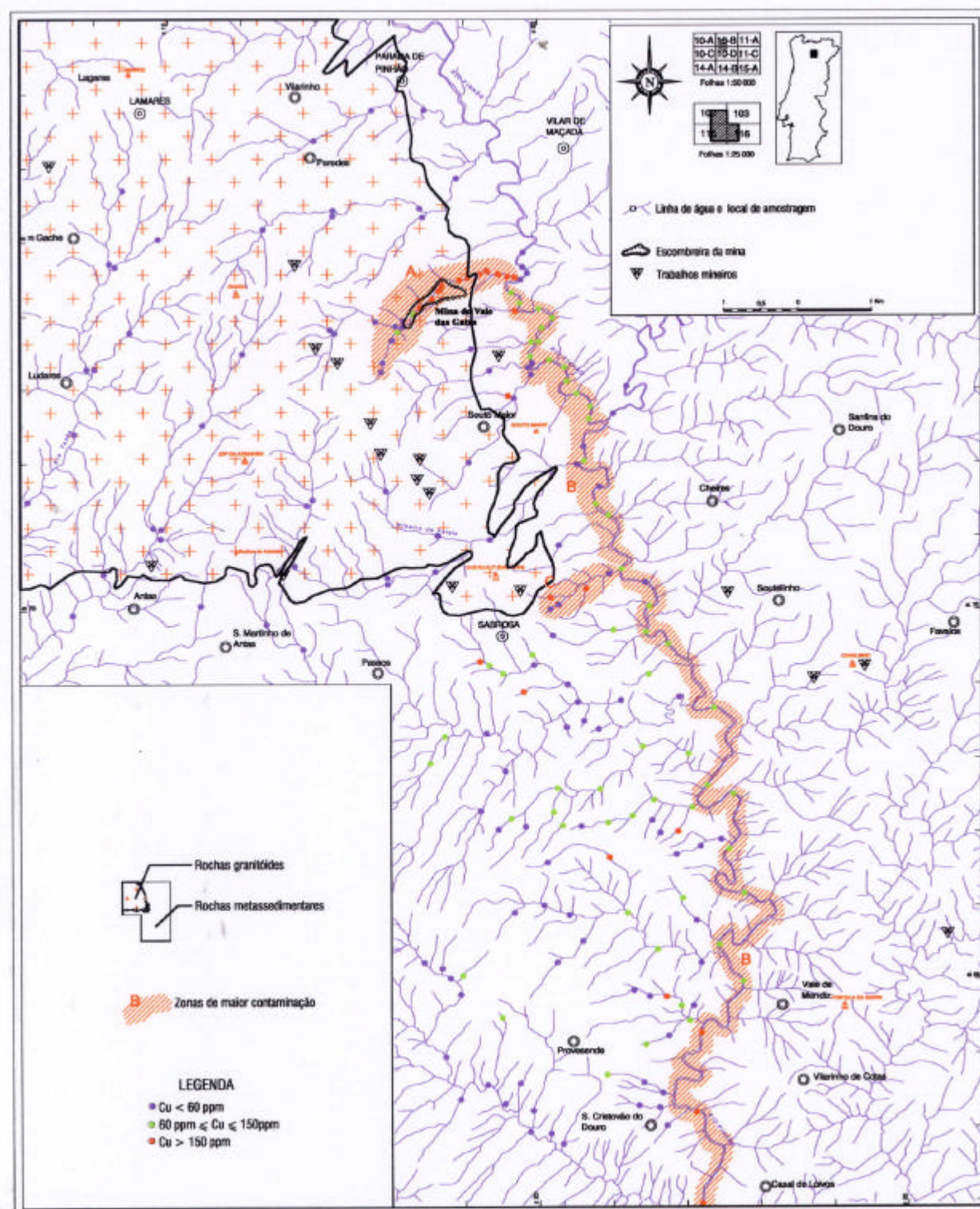


Figura 5.9 - Cartografia geoquímica dos teores de Cobre

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

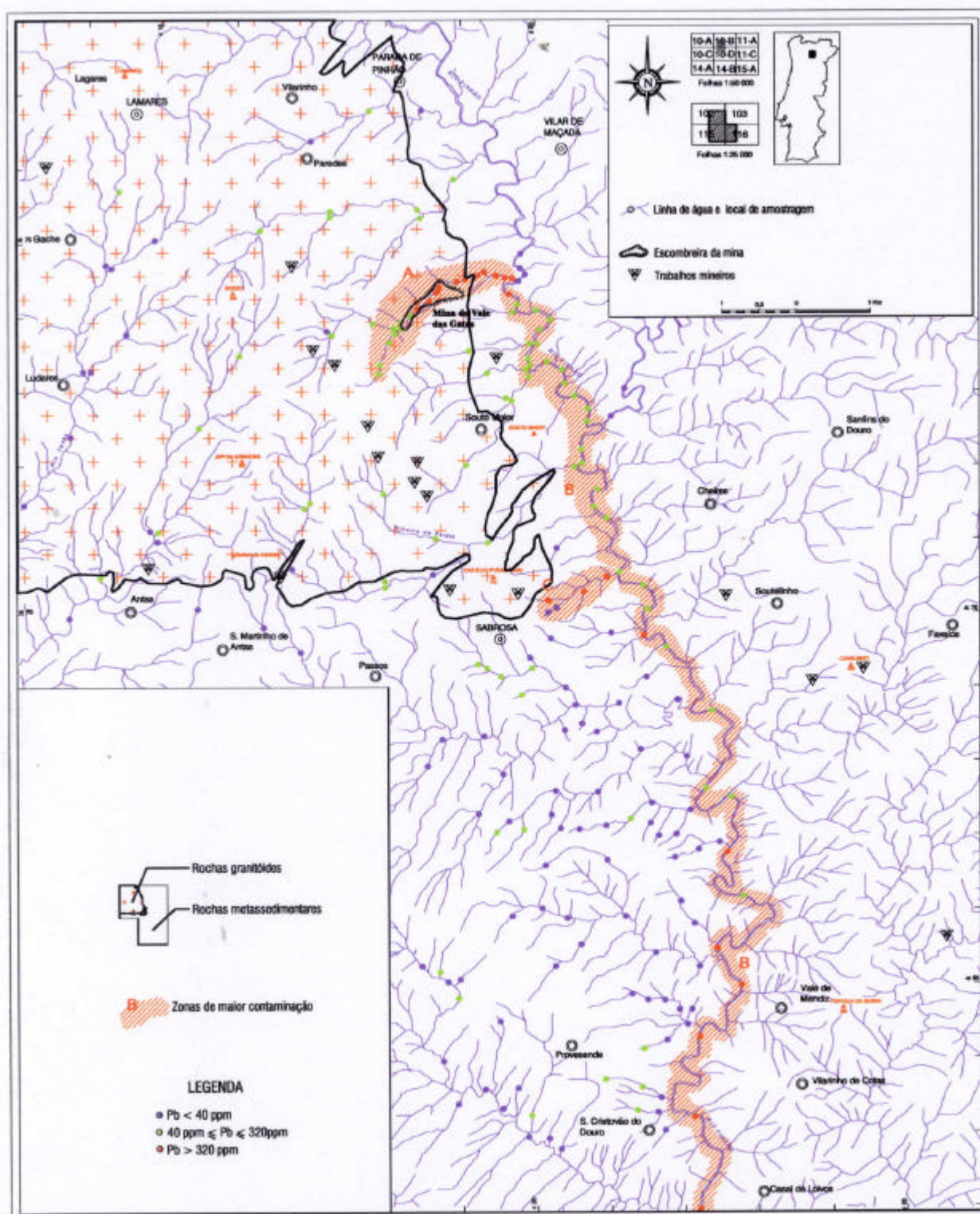


Figura 5.10 - Cartografia geoquímica dos teores de Chumbo

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

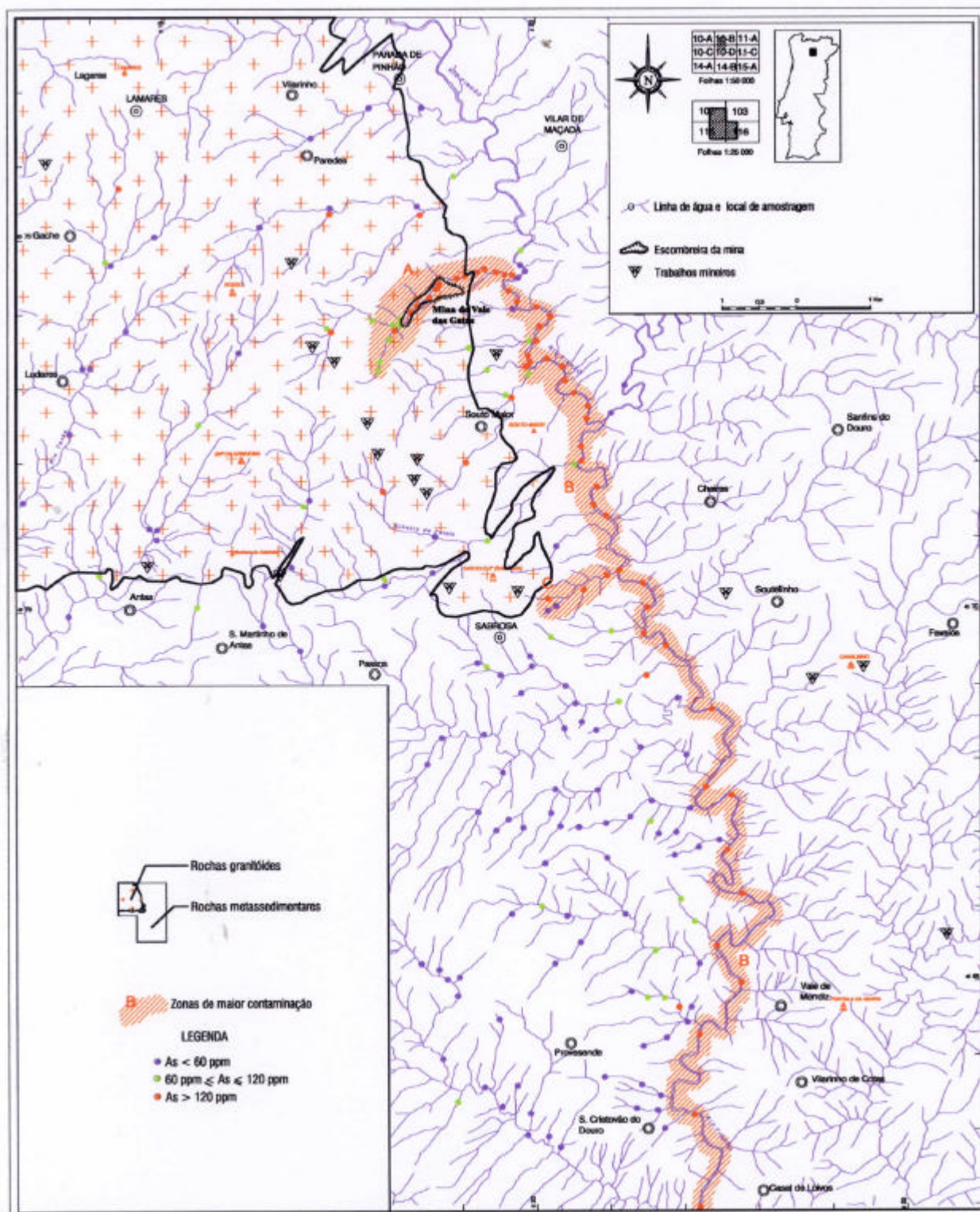


Figura 5.11 - Cartografia geoquímica dos teores de Arsénio

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

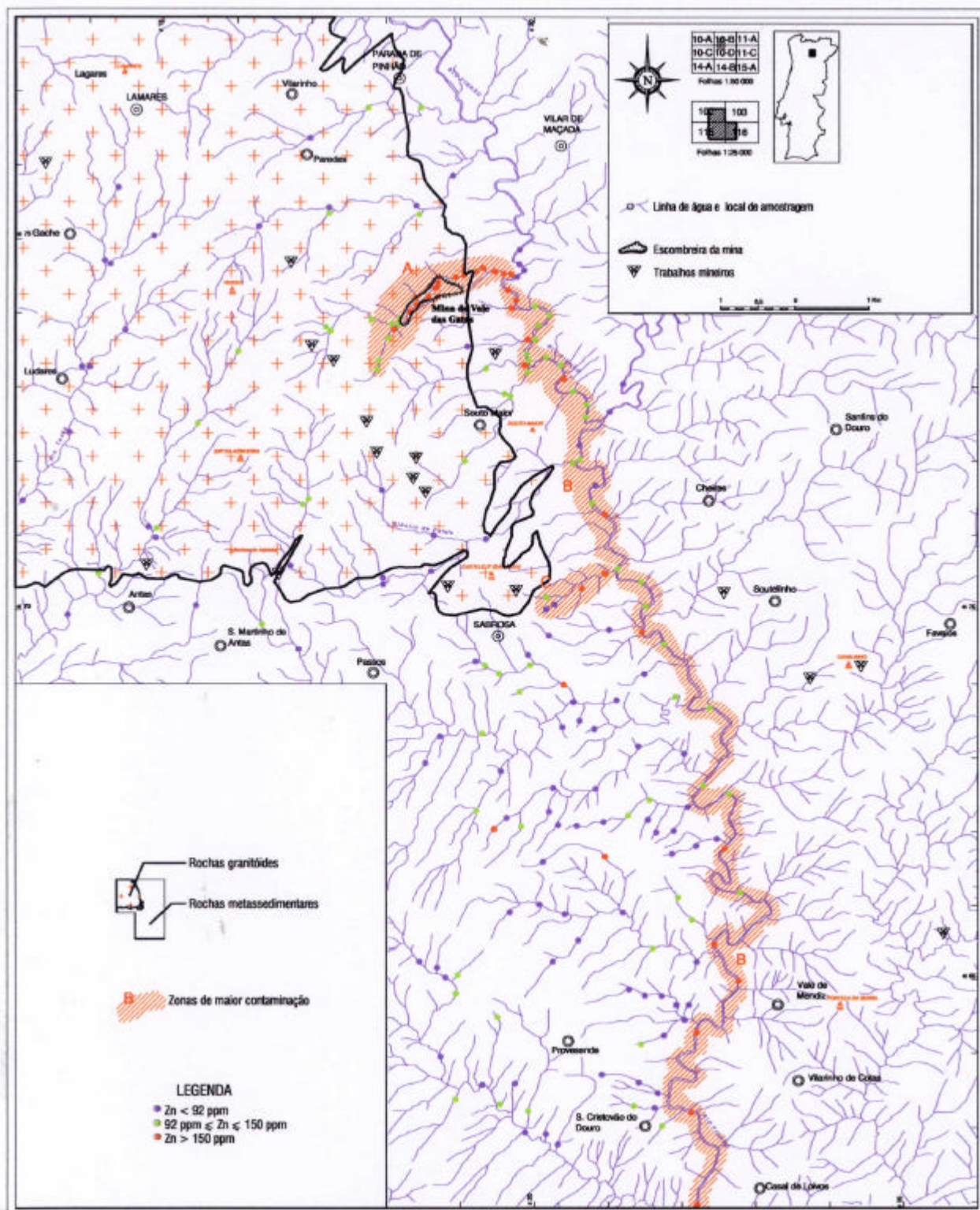


Figura 5.12 - Cartografia geoquímica dos teores de Zinco

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

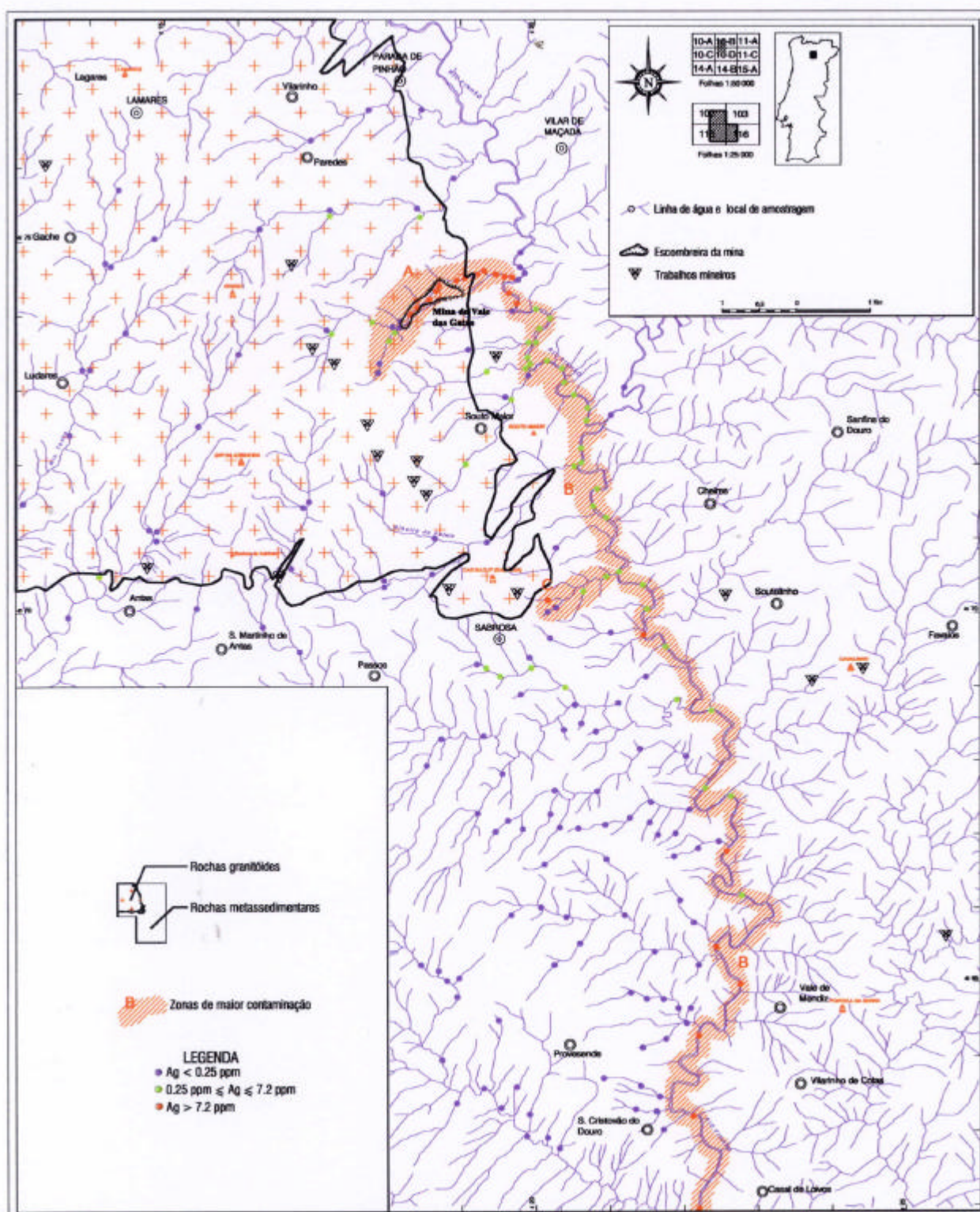


Figura 5.13 - Cartografia geoquímica dos teores de Prata

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

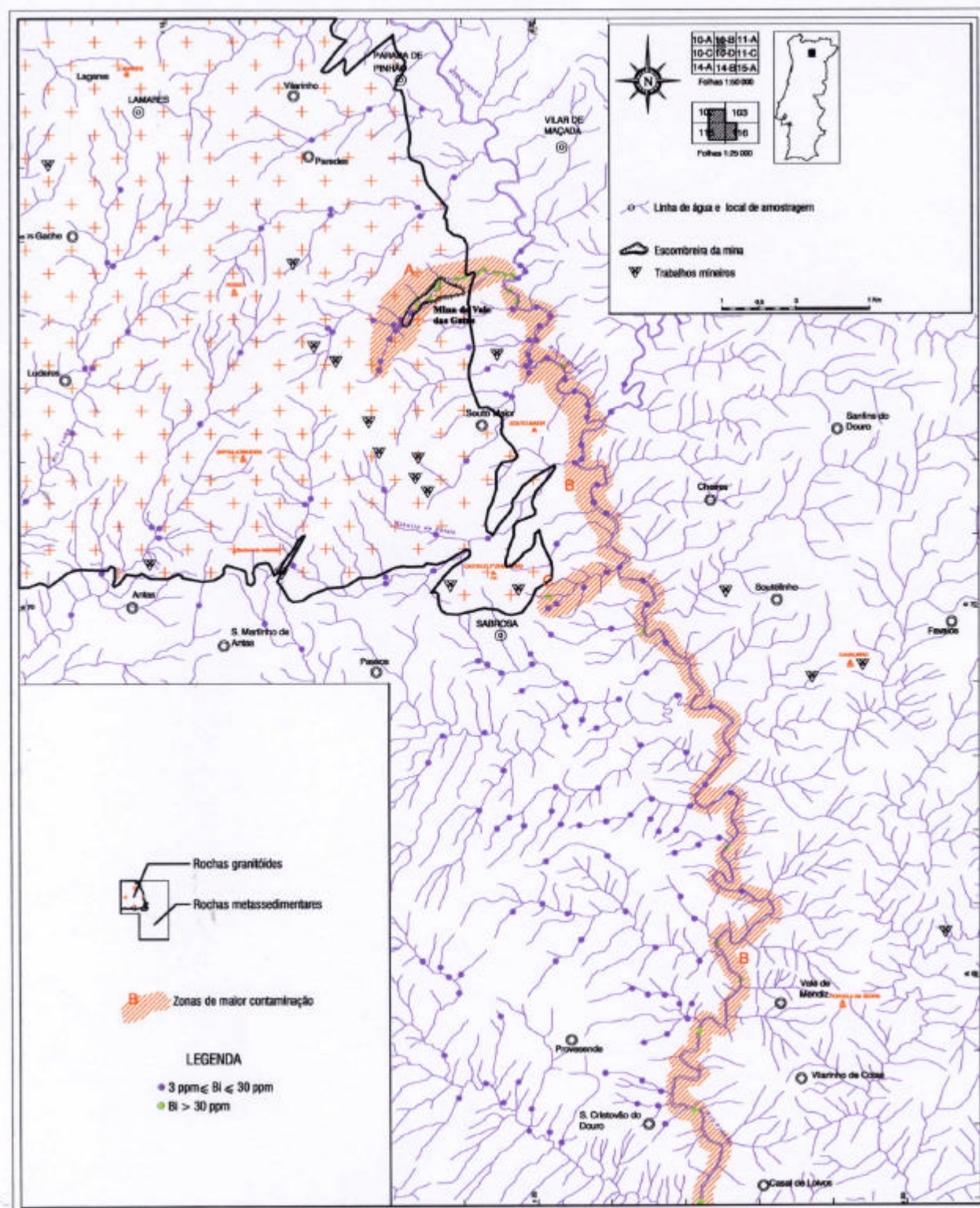


Figura 5.14 - Cartografia geoquímica dos teores de Bismuto

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

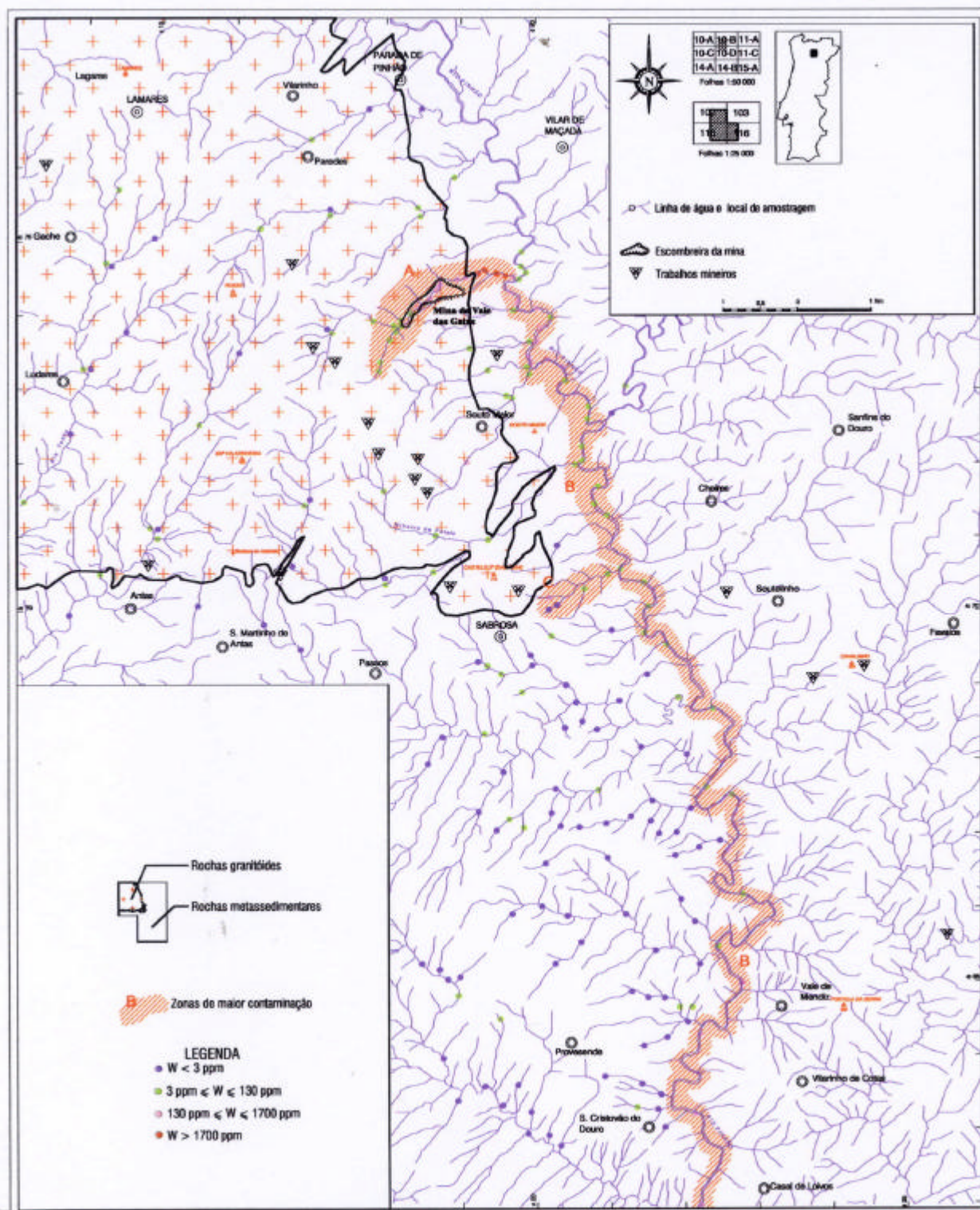


Figura 5.15 - Cartografia geoquímica dos teores de Volfrâmio

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

Observando as figuras 5.9 a 5.15, realçam-se alguns aspectos do padrão de distribuição dos elementos em relação às duas grandes unidades geológicas existentes. Assim, verifica-se que o Cu se apresenta com baixos teores na zona dos granitos, mantendo uma ocorrência preferencial nos ambientes xistentos. Já o Pb, As, Zn e W evidenciam zonas com alguns valores mais elevados na zona granítica, enquanto os xistos apresentam teores dentro da média. Quanto à Ag e Bi apresentam teores dentro dos valores médios em ambas as litologias verificando-se existir enriquecimentos apenas nos locais de maior contaminação, como na ribeira de Vale das Gatas e Rio Pinhão.

5.2.2. Utilização da Análise Estatística Multivariada no estudo da distribuição espacial dos teores

É geralmente aceite que a geoquímica de sedimentos de corrente pode constituir uma ferramenta importante para a quantificação dos efeitos antropogénicos, principalmente se suportada por métodos de estatística multivariada (BIRKE and RAUCH, 1993). Este tipo de estudos origina um conjunto muito amplo de dados, apresentados sob a forma numérica, em tabelas. O seu manuseamento é complicado, tornando-se aconselhável recorrer a técnicas matemáticas que tratam os dados e sintetizam a informação existente, com o mínimo de perda da informação inicial (CARDOSO, 1995). Um dos tipos de métodos utilizados na análise de dados são os designados por métodos descritivos, cujo objectivo consiste na descrição estrutural do quadro de partida, pesquisando o sistema de relações entre linhas e colunas desse mesmo quadro de partida. Esse sistema de relações não é visível nos dados brutos e só uma redução da dimensionalidade do espaço permite a visualização das semelhanças e oposições que possam existir entre os pontos que representam os dados iniciais (PEREIRA e SOUSA, 1988).

A Análise em Componentes Principais inclui-se no grupo dos métodos factoriais de análise de dados que têm, por objectivo, a pesquisa de relações entre um conjunto de dados, reduzindo o número de variáveis necessárias para descrever os indivíduos com a menor perda possível de informação. A técnica opera sobre uma matriz de correlação definindo os eixos principais de um hiperelipsóide de dispersão explicativo da variância total dos dados analisados. A retenção de um número limitado de eixos traduz-se geometricamente por uma transposição do espaço inicial a n dimensões, onde se pode admitir que uma dada amostra está definida pelas n variáveis pesquisadas, para um espaço a k dimensões, em que $k < n$ (FERREIRA DA SILVA, 1995). A finalidade reside na construção de factores ou eixos que retêm o máximo da informação que está contida na tabela de partida, tomando estes eixos, no caso da ACP, a designação de componentes principais (DAVIS, 1986).

As componentes principais são determinadas de maneira a possibilitar uma redução da complexidade dos dados, tirando vantagem das interdependências inerentes aos mesmos, de modo a expressarem o que existe de comum nas variáveis originais. O número de componentes principais a considerar deve ser tão pequeno quanto possível, garantindo que a informação subtraída à tabela de partida é aceitável (CARDOSO, 1995). A retenção das componentes principais obedece, geralmente, a um critério empírico baseado nos valores próprios superiores a 1 (DAVIS, 1986).

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

A classificação das componentes principais é descrita pela percentagem de variância que explicam. A primeira componente principal explica o máximo possível da variância dos dados originais, a segunda vai explicar o máximo possível da variância que ainda não foi explicada e assim sucessivamente até à última componente que é a que irá ter uma menor contribuição para a explicação da variância total dos dados iniciais (REIS, 1997). Os primeiros planos factoriais são, geralmente, aqueles nos quais a variância explicada tem uma mais forte representação. Os gráficos bidimensionais facilitam bastante a análise dos resultados, onde se procede à representação das variáveis com as coordenadas nos eixos principais respectivos. Nestes gráficos, as distâncias são assemelháveis a coeficientes de correlação, podendo também o valor de cada coordenada ser interpretado como o coseno do ângulo e, portanto, como o coeficiente de correlação da variável com a componente principal considerada (CARDOSO, 1995).

No caso em estudo, recorreu-se ao programa ANDAD, versão 6b (CVRM/IST) para se proceder à Análise em Componentes Principais (dados logaritmizados para minimizar o efeito de “outliers”, reduzindo assim a grande amplitude dos valores observados) determinando os valores e vectores próprios da matriz de correlação e os pesos das variáveis nas componentes principais. A técnica foi aplicada a um conjunto de 199 amostras de sedimentos de corrente (indivíduos) caracterizadas por 16 variáveis (teores de Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Cd, Bi, V, P, Cr, Ti e W). Dos valores próprios extraídos da matriz dos dados logaritmizados, apenas foram retidos os de valor superior a um (DAVIS, 1986), sublinhando-se que os três primeiros eixos explicam 86.50% da variância total.

O quadro 5.5 resume os resultados obtidos, apresentando os eixos retidos, após transformação logarítmica. Nele, também se incluem as coordenadas das variáveis em cada eixo (pesos ou loadings), os valores próprios, a variância explicada por cada eixo e a variância acumulada. Como valores significativos, retiveram-se os pesos dentro de cada eixo iguais ou superiores a 0.5 (assinalados a negrito). Da sua análise verificou-se que os diferentes eixos explicam as seguintes associações de variáveis:

Eixo 1: Pb-Ag-Bi-W-Cd-As-Zn-Cu-(P)

Eixo 2: Cr-Fe-V-Ni-Co-Ti

Eixo 3: Mn-(P)

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

Quadro 5.5 – Eixos retidos após a logaritmicização dos dados de sedimentos de corrente. De acordo com (AJAYI, 1981), retiveram-se as variáveis cujos pesos são iguais ou superiores a 0.5

Variáveis	Eixo 1	Eixo2	Eixo 3
Cu	0.7691	-0.4352	0.0786
Pb	0.9765	-0.1092	-0.0355
Zn	0.8865	-0.2603	0.1919
Ag	0.9509	-0.1608	-0.1586
Ni	-0.4044	-0.8541	0.1063
Co	-0.3971	-0.8204	0.2816
Mn	0.1564	-0.2821	0.8376
Fe	0.0539	-0.9076	0.1434
As	0.9132	-0.1673	-0.1521
Cd	0.9185	-0.1774	0.0431
Bi	0.9403	-0.1550	-0.1459
V	-0.1740	-0.9065	-0.0944
P	0.5068	0.4900	0.5039
Cr	-0.2745	-0.9149	-0.0945
Ti	-0.1451	-0.6976	-0.3943
W	0.9256	-0.0542	-0.1593
Valor Próprio	7.38569	5.07287	1.38108
Variância Explicada	46.16	31.71	8.63
Variância Cumulada	46.16	77.87	86.50

A figura 5.16 representa a projecção das variáveis no plano definido pelos eixos 1 e 2. Esta visualização das projecções das variáveis nos planos principais mais representativos permite distinguir as proximidades e oposições existentes entre elas (CARDOSO, 1995).

Com base na análise conjunta do quadro 5.5 e da figura 5.16 pode concluir-se que:

- ? O conjunto de variáveis explicadas pelo 1º eixo (Pb-Ag-Bi-W-Cd-As-Zn-Cu-(P)-variância explicada de 46.16%), traduz o factor mineralização, isto é, associa os metais existentes na paragénesis mineral de Vale das Gatas. Trata-se de um eixo tradutor duma associação representativa de uma eventual contaminação antrópica, consequência da actividade mineira.
- ? O 2º eixo explicando a associação (Cr-Fe-V-Ni-Co-Ti - variância explicada de 31.71%) expressa, em grande medida, um factor litológico relacionado com a geologia local. A forte correlação entre o Fe e o Co, Ni e Cr poder-se-à dever também à precipitação do Fe introduzido por água de drenagem ácida, com a consequente acumulação de outros metais através de mecanismos predominantes de adsorção e coprecipitação (HOWARTH and THORNTON, 1983). A formação de óxidos e

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

hidróxidos de Fe, relativamente insolúveis, podem induzir a acumulação de Ni e Co nos sedimentos.

- ? O 3º eixo, representado pelo Mn (explicando 8.63% da informação inicial) estará, provavelmente, relacionado com os óxidos e hidróxidos secundários de manganés presentes nos sedimentos de corrente. O facto do P se encontrar repartido com peso superior a 0.5 por dois eixos sugere a influência de mais do que um factor intervindo na sua distribuição (existência de minerais fosfatados, scheelite e/ou influência antropogénica de natureza agrícola).

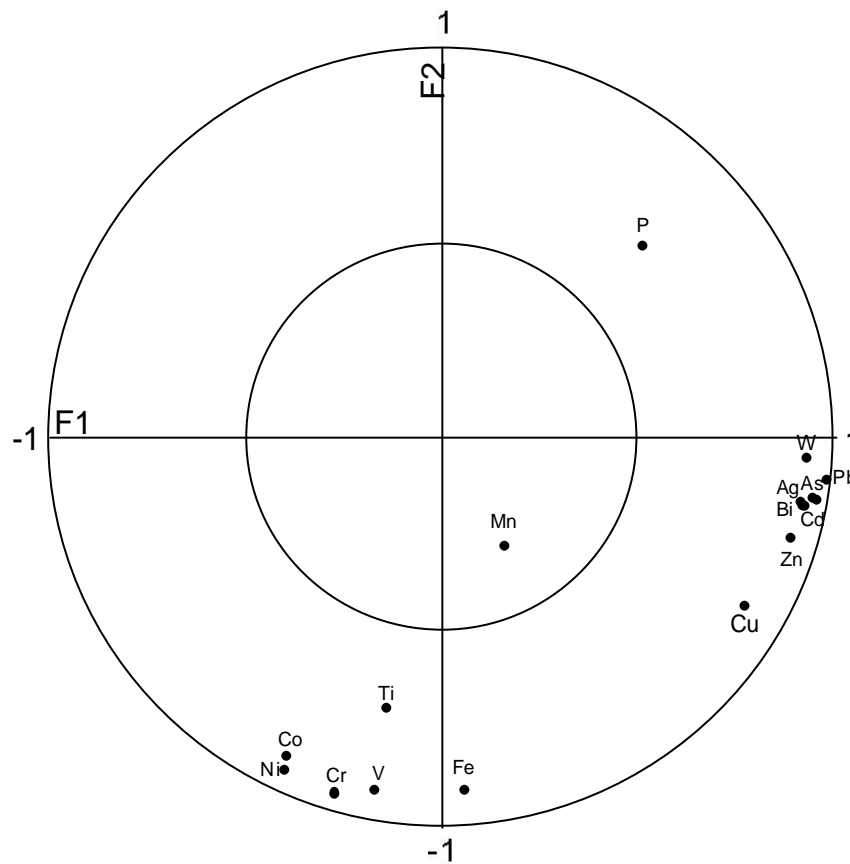


Figura 5.16 – Projecção das variáveis dos sedimentos de corrente no plano factorial definido pelos eixos 1 e 2

Para a cartografia dos factores scores recorreu-se ao programa SURFER versão 6.01.

Os scores individuais dos componentes principais constituem a forma mais objectiva de representar a influência de cada componente principal em cada amostra. A sua cartografia pode revelar o modo como algumas características locais pouco visíveis numa das determinações realizadas, se distribuem numa determinada área (PROHIC et al.,1998), ou esclarecer sobre a origem das variáveis, a partir dos altos teores dos scores das amostras em cada componente principal (RATHA and SAHU, 1993).

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

A cartografia dos factores scores referentes ao 1º eixo (Cu-Pb-Zn-Ag-As-Cd-Bi-P-W) está representada na figura 5.17. Ela indica por um lado, a existência de outros trabalhos mineiros de menor expressão na área para além da Mina do Vale das Gatas como geradoras de anomalias geoquímicas; por outro, sugere que a identificação de padrões anómalos irregulares de dispersão ao longo do Rio Pinhão implica uma acumulação de materiais relacionada com as características fisiográficas e hidrológicas da região. O transporte de material sólido em suspensão, devido à dinâmica torrencial das águas superficiais do rio favorece a mobilização de minerais primários portadores de metais que incorporam os sedimentos.

A figura 5.18 representa a cartografia dos scores do eixo 2 (Ni-Co-Fe-V-Cr-Ti). Cartografaram-se os scores negativos, uma vez que os pesos das variáveis no factor são negativos. A observação conjunta da cartografia dos scores do eixo 2 com a geologia local (Fig. 3.1) permite-nos concluir sobre o carácter litológico expresso por este eixo, sendo de notar que as duas grandes litologias presentes na zona (rochas graníticas e rochas metassedimentares) são claramente discriminadas através da imagem obtida.

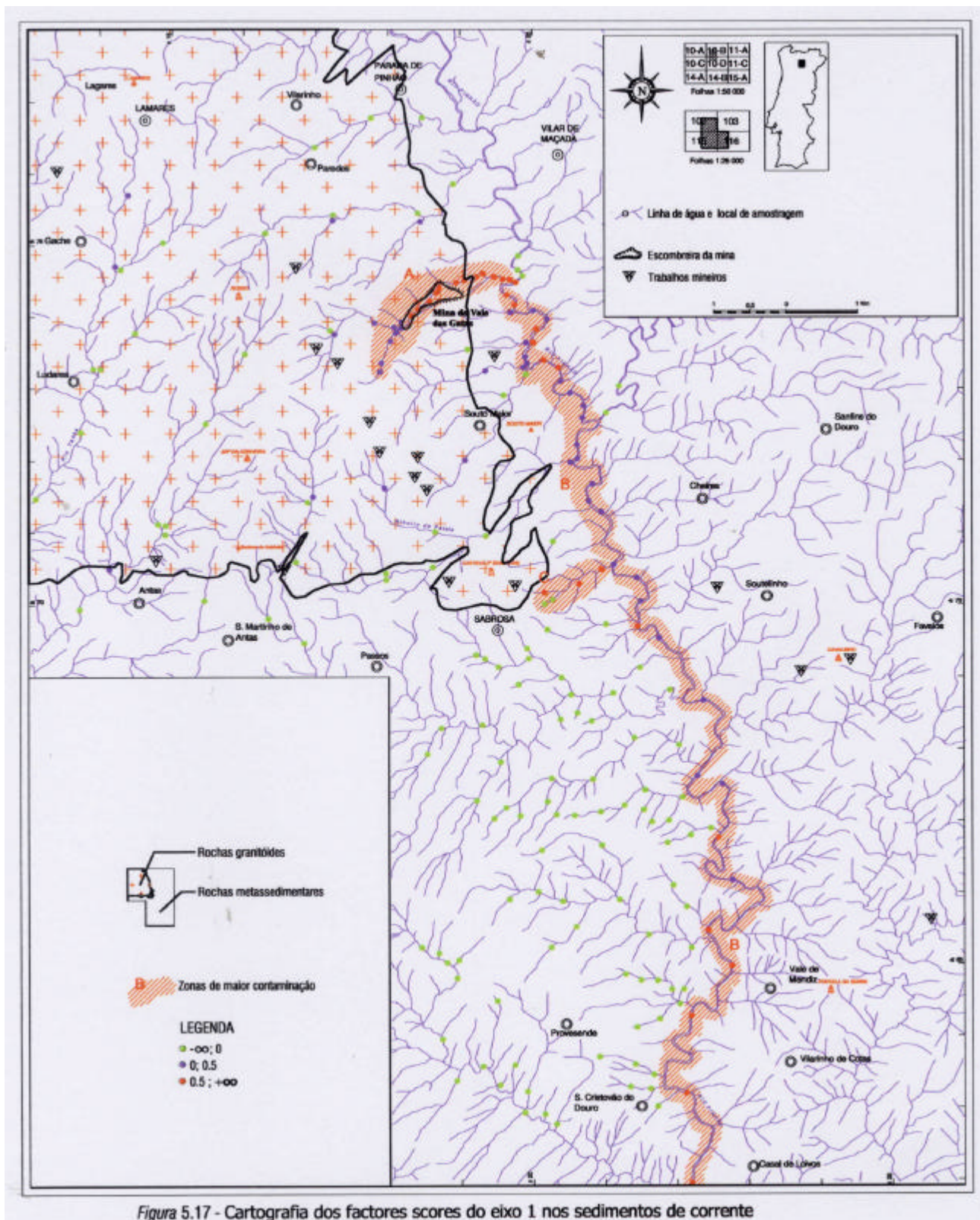
Numa avaliação conjunta feita aos resultados da estatística univariada e multivariada e tendo como referência os valores críticos e de intervenção para micropoluentes num solo padrão ditados pela Norma Canadiana (apresentam-se apenas os elementos existentes na norma) (Quadro 5.6), constatou-se (através da razão entre teor da área contaminada e o valor crítico da norma, valor indicativo já que não existem valores padronizados para os sedimentos) que o As é o elemento que se apresenta mais contaminado seguido por $Pb > Cu > Cd > Zn > Cr = Ni > Co$. Verificou-se que elementos como Cu, Pb, Zn, As e Cd necessitam de uma intervenção imediata, uma vez que todos eles apresentam teores que se situam para além dos valores de intervenção considerados na norma.

Quadro 5.6 – Comparação dos valores dos sedimentos (Mina do Vale das Gatas) com os valores críticos e de intervenção vigentes na Norma Canadiana

Elemento	Teor máximo na área contaminada (ppm)	Valor crítico (ppm) Norma Canadiana	Valor de Intervenção (ppm) Norma Canadiana
Cu	1241	36	190
Pb	6980	85	530
Zn	1210	140	720
Ni	40	35	210
Co	39	20	240
As	12037	29	55
Cd	15.4	0.8	12
Cr	51	100	380

Mesmo tendo em atenção que os meios amostrais são diferentes, procurou-se ainda comparar os valores determinados nas amostras de sedimentos na área da mina com os valores de referência utilizados em solos poluídos no Reino Unido (Alloway, 1993) expressos no quadro 5.7.

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas



5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

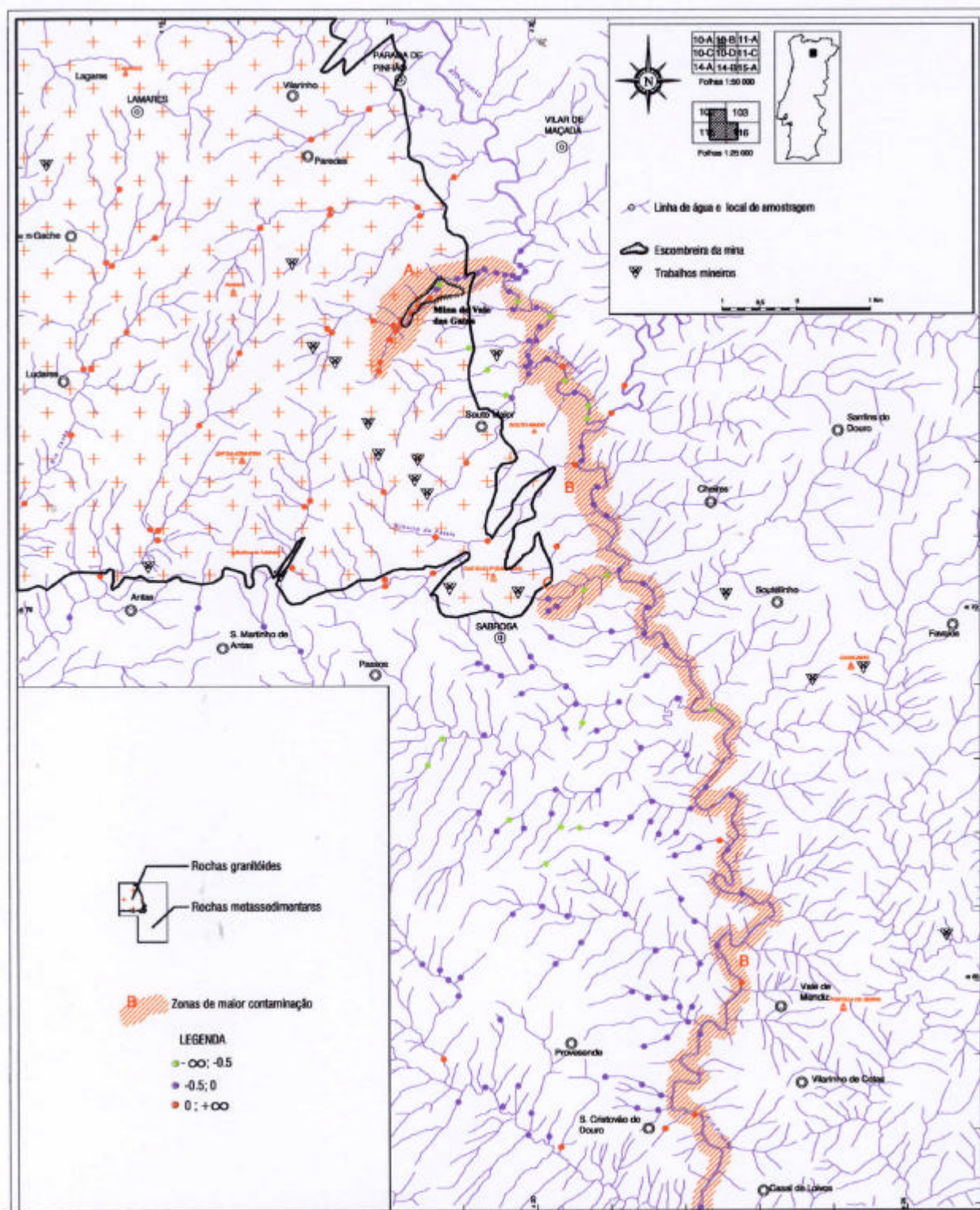


Figura 5.18 - Cartografia dos factores scores do eixo 2 nos sedimentos de corrente

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

Observando o quadro verificou-se, também aqui, que o As apresenta uma contaminação muito superior (3268 ppm- média dos teores da ribeira de Vale das Gatas) à considerada como contaminação forte no Reino Unido que se situa entre 100 a 500 ppm, note-se que as amostras colhidas ao longo do Rio Pinhão apresentam um teor médio de As de cerca de 400 ppm sendo ainda considerada como zona de forte contaminação.

5.7 - Metais em solos poluídos no Reino Unido e Alemanha (Alloway,1993)

	Não contam. (UK) ppm	Contam. Ligeira (UK) ppm	Contaminação (UK) ppm	Contam. Forte (UK) ppm
As	0-30	30-50	50-100	100-500
Cd	0-1	1-3	3-10	10-50
Cr	0-100	100-200	200-500	500-2000
Cu	0-100	100-200	200-500	500-2500
Mn	0-500	500-1000	1000-2000	2000-10000
Ni	0-20	20-50	50-200	200-1000
Pb	0-500	500-1000	1000-2000	2000-10000
Zn	0-250	250-500	500-1000	1000-5000

Relativamente aos outros metais existentes, verificou-se que o teor médio de Pb na ribeira (2088 ppm) também excede o valor mínimo referenciado para solos muito contaminados, enquanto o Cd (5.6 ppm) e Cu (451 ppm) se apresentam enquadrados nos valores referidos como solos contaminados. O Zn (446 ppm) encaixa na classificação de contaminação ligeira. Mas se a referência utilizada forem os teores em vigor na Alemanha, aí todos estes elementos apresentam níveis de contaminação bastante superiores aos permitidos por lei.

Porque estamos numa região vitivinícola, que é considerada região demarcada, e porque toda a zona envolvente do Couto Mineiro do Vale das Gatas é tradicionalmente agrícola, apresenta-se no quadro 5.8, as concentrações máximas aceitáveis de elementos traço considerados como fitotóxicos em solos agrícolas (Salomons, 1995) na Grã Bertanha. Com base nos valores de referência do Reino Unido, tentou ordenar-se (através da razão teor na área contaminada e concentração máxima aceitável na Grã Bertanha determinou-se um valor indicativo já que não existe nenhum valor padronizado para os sedimentos) os elementos analisados em termos de contaminação: As > Pb > Cu > Cd > Zn > Cr = Ni.

Quadro 5.8 - Proposta para concentrações máximas aceitáveis de elementos traço considerados como fitotóxicos em solos agrícolas, em ppm (Salomons, 1995)

Metal	Teor máximo na área contaminada (ppm)	Grã Bertanha (a) ppm
As	12037	20
Cd	15.4	1(3)
Co	39	-
Cr	51	50
Cu	1241	50(100)
Ni	40	30(50)
Pb	6980	50(100)
Zn	1210	150(300)

(a) Valores em parentesis são concentrações não ultrapassáveis

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

O As é sem dúvida o metal que revela maior contaminação, apresentando como teor médio (de todas as 199 amostras colhidas) cerca de 500 ppm, valor que ultrapassa o limite máximo em todos os países considerados nesta proposta de concentrações máximas admissíveis.

5.2.3. Índice de contaminação e sua cartografia

Quando se pretende caracterizar uma determinada área em termos de poluição/contaminação, a determinação de certos índices relacionados com os teores monoelementares é um meio ao qual se recorre com a finalidade de reduzir, num só valor, a multivariabilidade dos dados referentes a cada uma das amostras (TOMLINSON et al., 1980; NISHIDA et al., 1982; NIMICK and MOORE, 1991; CHON et al., 1996). Utilizou-se, neste estudo, o índice de contaminação perfilhado por MORENO (2000) e proposto por CHON et al. (1996), na medida em que resume a informação dada pela cartografia de teores dos diversos metais em cada amostra.

Para a determinação do índice de contaminação (IC) foi necessário proceder primeiro ao cálculo do factor de contaminação (FC) de cada metal, dividindo o seu teor químico numa dada amostra pelo respectivo valor de fundo (extraído das rectas de frequências cumuladas). Seguidamente, calculou-se o somatório dos valores de FC dividiu-se o valor obtido pelo número total de elementos químicos analisados (N). A expressão para calcular o IC de cada uma das amostras é a seguinte:

$$IC = \frac{\sum \frac{teor_{metal}}{teor_{fundo}}}{N} = \frac{\sum FC}{N}$$

Os valores de IC=1 indicam que os metais se encontram em níveis considerados de fundo; os valores IC>1 apontam para o facto de que, em média, os teores dos metais são superiores aos respectivos valores de fundo e que qualquer enriquecimento pode resultar de uma fonte antrópica ou de uma fonte geológica natural.

A figura 5.19 apresenta a variação do factor de contaminação (FC) referente aos metais utilizados nos cálculos para determinação do IC ao longo da ribeira do Vale das Gatas e do Rio Pinhão, dando uma ideia da sua contribuição no valor de IC calculado para cada amostra. A maior contribuição provém do W, Ag, Bi, Pb e As, elementos pertencentes a minerais da paragénese mineral da Mina do Vale das Gatas. Todos eles possuem valores de factor de contaminação (FC) médio superiores a 1 (Cu-1.9; Pb-7.8; Zn-1.6; Ag-30.6; As-8.4; Cd-3.4; Bi-12 e W-40), com maior destaque para o W. A principal fonte contributiva dos teores anómalos deste elemento nos sedimentos residirá na existência de volframite (e scheelite) que foi o principal minério explorado.

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

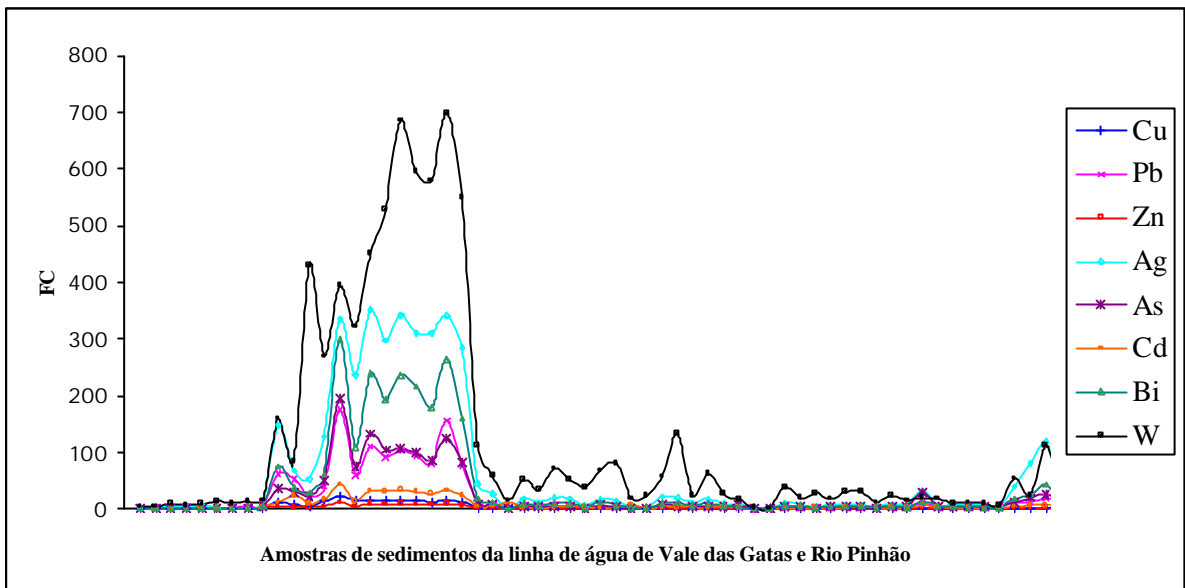


Figura 5.19 - Variação dos valores de FC, nas amostras de sedimentos de corrente localizados na ribeira do Vale das Gatas e no Rio Pinhão

A cartografia do índice de contaminação calculado com base nos teores de Cu, Pb, Zn, Ag, As, Cd, Bi, P e W, é apresentada na figura 5.20. Estão representadas seis classes de enriquecimento/contaminação dos sedimentos. A primeira classe ($IC < 1$) revela as amostras de fundo (41.2% do total), as restantes classes são sucessivamente mais anómalas (segunda classe $1 = IC < 2$; terceira $2 = IC < 3$; quarta $3 = IC < 4$; quinta $4 = IC < 5$ e sexta $IC > 5$)

Na generalidade, os dados são considerados muito anómalos, evidenciando forte contaminação, concentrando-se maioritariamente, principalmente na ribeira de Vale das Gatas mas também ao longo do Rio Pinhão a partir do ponto de confluência com aquela linha de água.

Para melhor visualização apenas das amostras mais contaminadas, observe-se a figura 5.21. Verifica-se que, mesmo ao longo do Rio Pinhão ainda existem valores relativamente elevados de IC, que ultrapassam o valor médio de IC calculado para todas as amostras e que é de 11.9.

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

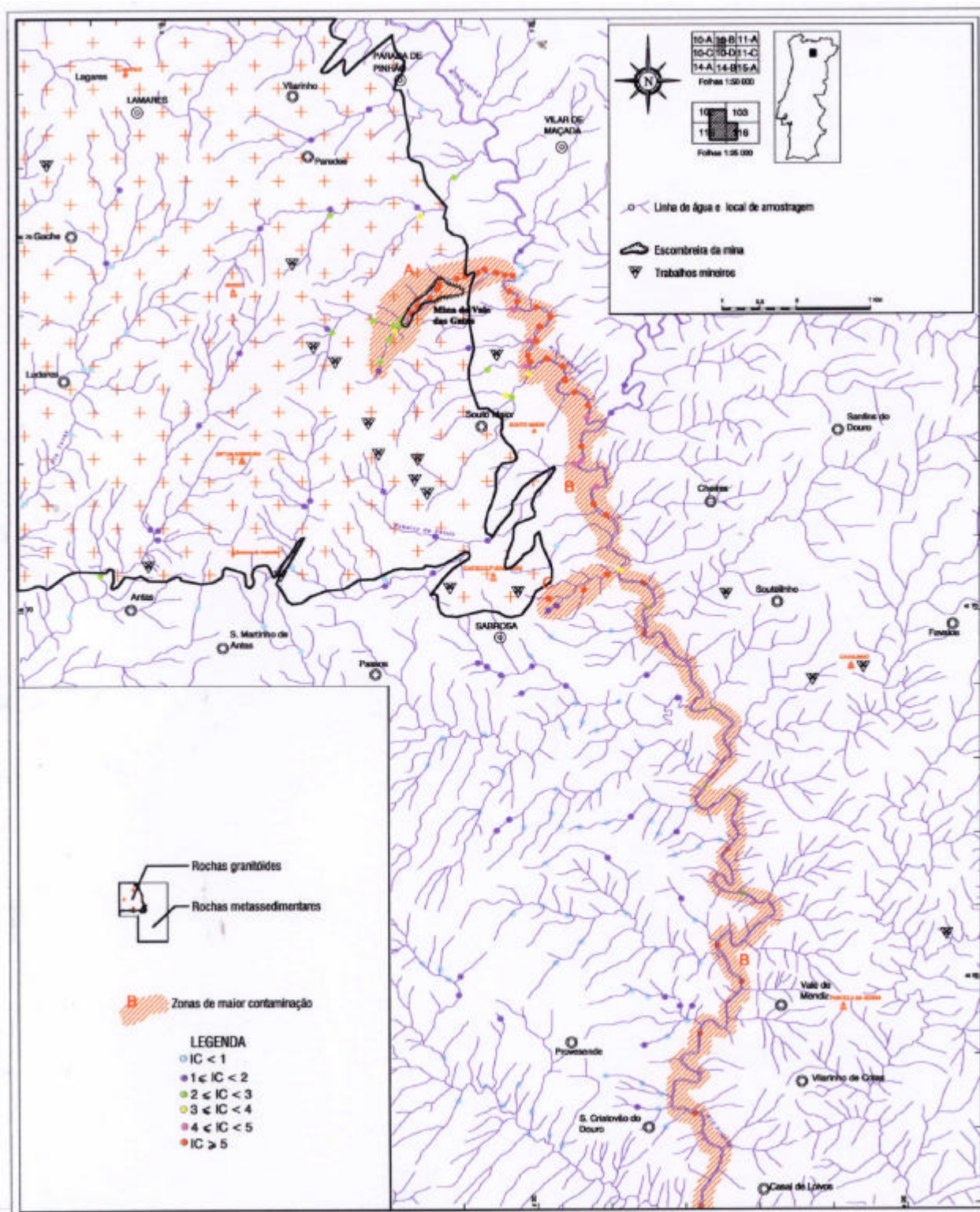


Figura 5.20 - Sedimentos de corrente - Cartografia do Índice de Contaminação

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

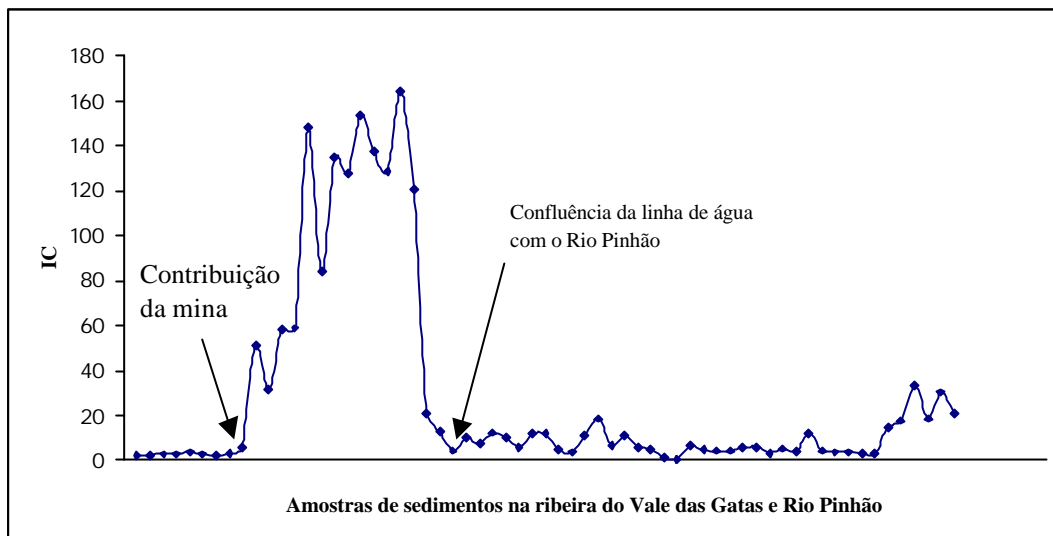


Figura 5.21 - Variação dos valores de IC, nas amostras de sedimentos de corrente localizados na linha de água de Vale das Gatas e no Rio Pinhão

5.3. Estudo de elementos vestigiais em amostras de águas superficiais

O conhecimento do quimismo do meio hídrico é essencial se se pretende investigar a dinâmica da lixiviação, transporte e acumulação dos metais, como parte importante dos seus ciclos geoquímicos.

No caso particular da indústria mineira, a presença de rejeitados da exploração e tratamento do minério, influencia a composição química da água, estando na origem de água ácida de drenagem que se vai traduzir na presença de uma forte precipitação de óxidos de ferro. As consequências deste tipo de actividades reflecte-se na composição química das águas de dois modos distintos:

- ? Por introdução de macroatómos, os quais provocam alterações mais ou menos pronunciadas na estrutura iónica dos sistemas aquosos;
- ? Pelo aparecimento de uma carga metálica anómala.

Daí, que a avaliação da qualidade química das águas superficiais circulantes nas zonas envolventes das áreas mineiras, sobretudo no que respeita à sua componente metálica, constitua parte importante em quaisquer estudos de impacte ambiental em áreas mineiras degradadas. Nas águas, os metais provenientes da poluição mineira podem existir em suspensão, ou encontrarem-se na fase dissolvida e, portanto, numa situação mais favorável e propícia para a sua entrada na cadeia alimentar. Deste modo, as águas funcionam como agentes incorporadores de metais, por mistura com águas poluídas e através de processos de lixiviação das massas mineralizadoras, cuja dissolução é potenciada pelas características químicas específicas da água. Depois actuam como veículos transportadores de materiais

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

em suspensão, proporcionando a deposição destes a distâncias por vezes, consideráveis da sua origem (CANTO MACHADO, 1999). A concentração de metais dissolvidos no meio aquoso é controlada por diversos fenómenos físicos como a diluição, dispersão e sedimentação, conjugados com fenómenos químicos que envolvem reacções de oxidação associados com processos de precipitação, coprecipitação e adsorção. Estes processos constituem reguladores importantes da fracção metálica dissolvida (CANTO MACHADO, 1999).

Os estudos geoquímicos na envolvente da área do Couto Mineiro do Vale das Gatas haviam permitido visualizar indícios dos impactes químicos originados pela exploração da mina. As concentrações elevadas que foram encontradas para uma série de elementos em sedimentos de corrente, os seus padrões de distribuição e dispersão, recomendaram uma investigação mais aprofundada e de pormenor. Impunha-se, assim, estudar os mecanismos de transferência química na zona envolvente da escombreira, em particular dos elementos de maior toxicidade, designadamente por se estar em presença de uma região vitivinícola demarcada.

Para o efeito, adoptou-se nesta segunda etapa, uma estratégia de amostragem de águas superficiais baseada na proximidade dos locais de colheita com os sítios da exploração e a sua previsível influência na qualidade das águas, sem esquecer que a presença do material da escombreira altera a composição química da água. De acordo com a figura 4.2, colheram-se:

- ? duas amostras, VGA1 e VGA2, na zona de influência directa dos sítios mineiros principais (à boca das Minas A e B de Vale das Gatas);
- ? uma outra amostra, VGA3, na linha de água que drena a escombreira, na base procedeu-se à colheita de uma amostra da água de escorrência da escombreira (em alturas do ano hidrológico em que havia água que permitisse a referida colheita);
- ? duas amostras, VGA4 e VGA5 na Mina de Vinheiros ;
- ? uma amostra no Rio Pinhão, VGA6, a cerca de 7 km para jusante do local da escombreira e outra, VGA7, perto da confluência com o rio Douro em zona de fundo hidroquímico.

Efectuaram-se 6 campanhas, com amostragem de todos os períodos existentes num ano hidrológico, isto é, períodos de intensa precipitação e conseqüente escorrência superficial, períodos de infiltração com enriquecimento de metais e também períodos caracterizados pela seca. A primeira campanha realizou-se em Novembro de 1999, a segunda em Fevereiro de 2000, a terceira campanha em Maio de 2000, a quarta em Outubro de 2000, a quinta em Dezembro de 2000 e a sexta campanha em Fevereiro de 2001.

Foram determinados os parâmetros físicos pH, temperatura e condutividade e analisados os seguintes elementos: HCO₃, Cl, NO₃, SO₄, Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr e As.

5.3.1. Quimismo das águas superficiais

5.3.1.1. Elementos maiores

O quadro 5.9 apresenta a média dos teores dos elementos maiores analisados nas 6 campanhas. Da sua observação constata-se que, por exemplo, o SO₄, NO₃, Cl, Na, K e Ca apresentam valores mais elevados na 4ª campanha (período seco) devido às concentrações existentes nas águas, após alguns meses de chuva que proporcionaram a lixiviação dos sulfuretos e consequente infiltração nas águas, de metais pesados e outros compostos. As campanhas (5ª e 6ª) que sofrem os efeitos de diluição, devido à intensa precipitação e escorrência superficial, são as que apresentam teores mais baixos nos elementos maiores

Quadro 5.9 – Média dos teores dos elementos maiores em águas superficiais

Elementos (ppm)	1ª campanha	2ª campanha	3ª campanha	4ª campanha	5ª campanha	6ª campanha
HCO ₃	16	6	2	6	0	0
Cl	5	5	4	10	4	4
NO ₃	1	1	2	6	4	2
SO ₄	60	66	48	70	31	18
Na	8	6	5	10	5	4
K	1	1	1	2	1	1
Ca	20	16	9	18	5	4

As variações dos teores para as variáveis consideradas encontram-se resumidas no Quadro 5.10.

Quadro 5.10 – Variação dos teores dos elementos maiores em águas superficiais nas 6 campanhas (teores em ppm)

	HCO ₃	Cl	NO ₃	SO ₄	Na	K	Ca
VGA1	0-12	3-4	1-3	60-127	4-8	1	7-30
VGA2	0-12	3-5	0-6	1-5	2-4	0-1	1-3
VGA3	0	3-7	1-6	12-105	2-8	0-2	3-40
VGA4	0-24	4-9	1-6	53-134	6-10	1	11-30
VGA5	0-24	4-9	1-6	4-139	4-10	1	1-30
VGA6	0-24	5-14	0-8	1-16	6-14	1-2	2-5
VGA7	0-21	4-17	0-6	6-13	6-14	1-2	1-6

Tendo em conta o Dec^o Lei 236/98 que fixa os Valores Máximos Recomendados (VMR) para águas de consumo (Cl - 25 ppm, SO₄ – 25 ppm, Ca – 100 ppm, Na -20 ppm, K-10 ppm e NO₃ – 25 ppm) verificou-se que apenas o sulfato apresenta nas amostras sob influência mineira (1,3,4 e 5) teores superiores aos VMR estabelecidos. No entanto e, apesar destas amostras terem sido colhidas à boca das minas A (amostra 1) e Vinheiros

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

(amostras 4 e 5) os seus teores em sulfato não são indicativos de terem drenado um filão de sulfureto, possivelmente, existe a drenagem de um filão de volframite que acessoriamente tenha sulfuretos. Estes resultados apontam para o facto de que estas águas evidenciam os efeitos da lixiviação dos sulfuretos depositados nas escombeiras, sentindo-se assim a acção da alteração desses minerais.

Os outros elementos considerados, apresentam-se com valores praticamente constante ou com pequenas variações. Refira-se, no entanto, que as amostras representativas da Mina de Vinheiros (4 e 5) são as que apresentam teores mais elevados em todos os elementos.

A interpretação da química dos macroatómos pode simplificar-se através do emprego de gráficos e diagramas, em especial quando se pretende fazer comparações entre várias análises de águas de um mesmo lugar em épocas distintas. As representações têm como objectivo fazer ressaltar a composição iónica das águas permitindo a sua comparação com outras águas. Os diagramas triangulares de Piper são aconselháveis para representar as águas e classificá-las. As figuras 5.22 a 5.27 representam os diagramas de Piper referentes às seis campanhas efectuadas. A figura 5.22 refere-se à primeira campanha, da sua observação verifica-se que as amostras 1, 3, 4 e 5, que estão sob influência mineira, são sulfatadas cálcicas, enquanto as amostras 2 e 6 revelam uma composição bicarbonatada sódica. A amostra 2, apesar de ser considerada uma água de mina, uma vez que foi colhida à boca da Mina B, quimicamente é bastante diferente da amostra 1 apresentando uma composição bicarbonatada. A explicação não é fácil embora se possa relacionar com o facto da água não atravessar o filão mineralizado e portanto não ser contaminada por este.

A figura 5.23 apresenta o diagrama de Piper para a segunda campanha de águas superficiais efectuada, verificando-se que as amostras 1, 3, 4 e 5 são, tal como na primeira campanha, águas sulfatadas cálcicas, enquanto que as amostras 2, 6 e 7 são águas que apresentam, nesta campanha, uma composição de mistas cloretadas a sulfatadas sódicas. A terceira campanha de águas é representada pelo diagrama da figura 5.24, e da sua observação podemos concluir que, novamente as amostras 1, 3, 4 e 5 são sulfatadas cálcicas, enquanto a amostra 2 se revela cloretada sódica, e as amostras 6 e 7 são classificadas como sendo mistas cloretadas e ou sulfatadas sódicas.

Uma vez mais as amostras 1, 3, 4 e 5 apresentam-se como águas sulfatadas cálcicas, no diagrama de Piper da quarta campanha (Fig.5.25), contrariamente às amostras de fundo 6 e 7 que são mistas cloretadas e ou sulfatadas sódicas.

A quinta campanha (Fig. 5.26) classifica as águas das amostras 1 e 4 como sulfatadas cálcicas, a amostra 3, altera ligeiramente a sua composição para uma água mista sulfatada cálcica magnésica, a amostra 2 apresenta-se como sendo mista bicarbonatada cálcica magnésica e as amostras 6 e 7 são mistas cloretadas e ou sulfatadas sódicas.

Finalmente, a última campanha, cujo diagrama está representado na figura 5.27, revela algumas alterações na composição maioritária das águas sendo todas elas águas mistas, assim, as amostras 1, 3 e 4 são sulfatadas cálcicas magnésicas, a amostra 2 é sulfatada e ou cloretada cálcica magnésica, enquanto que as amostras 6 e 7 são ambas cloretadas e ou sulfatadas sódicas.

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

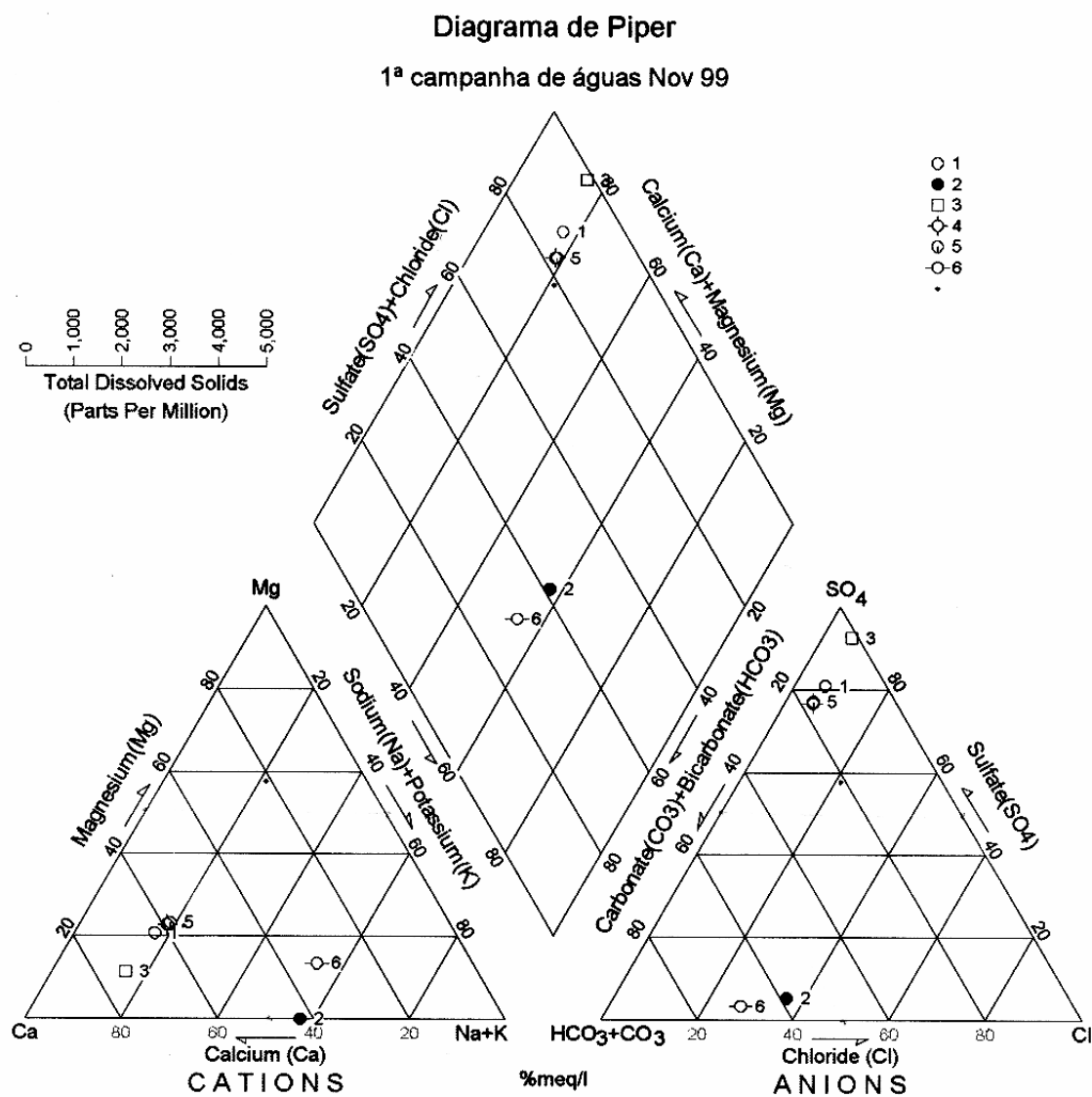


Figura 5.22 – Diagrama de Piper da 1ª campanha de águas

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

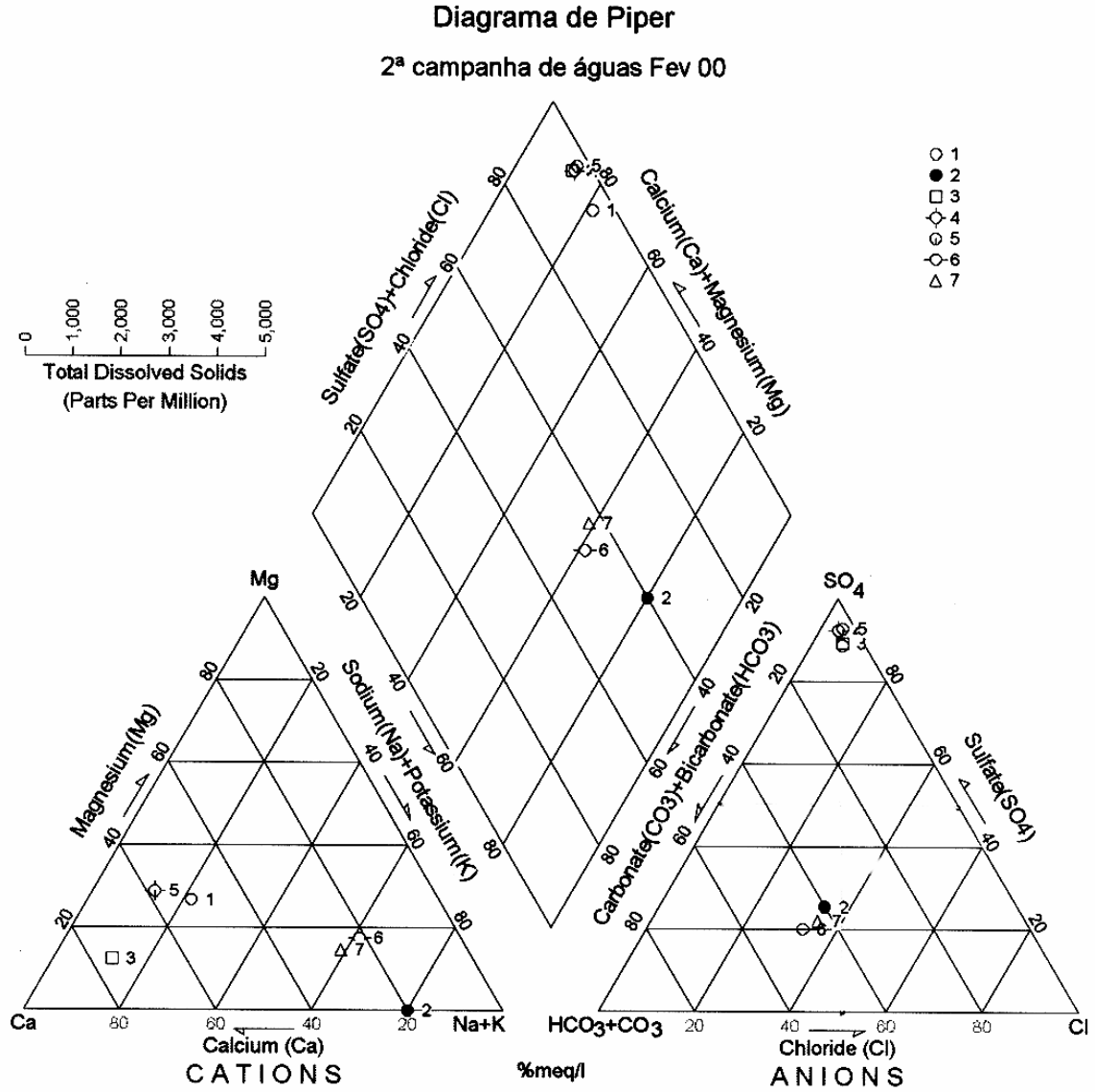


Figura 5.23 – Diagrama de Piper da 2ª campanha de águas

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

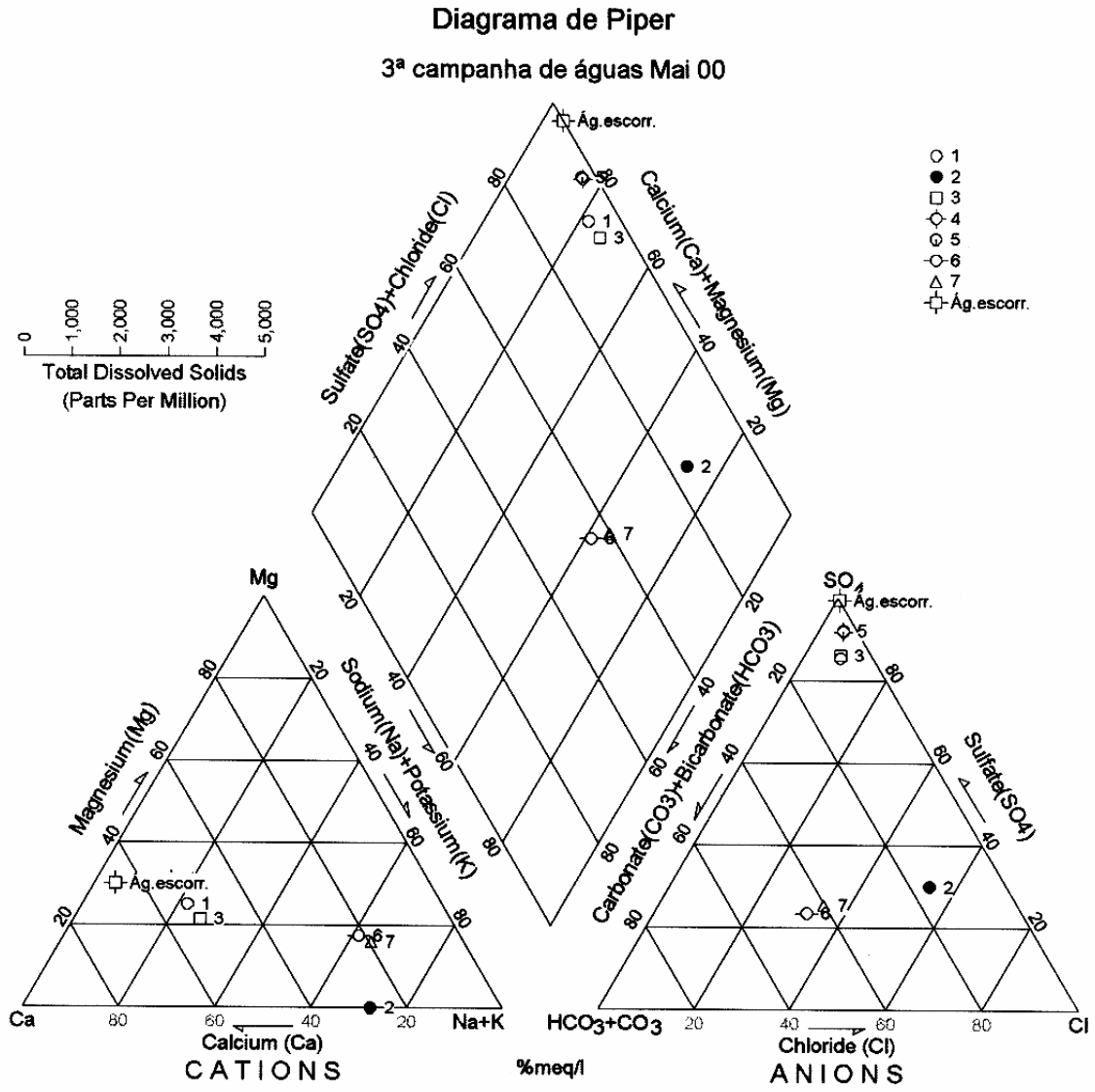


Figura 5.24– Diagrama de Piper da 3ª campanha de águas

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

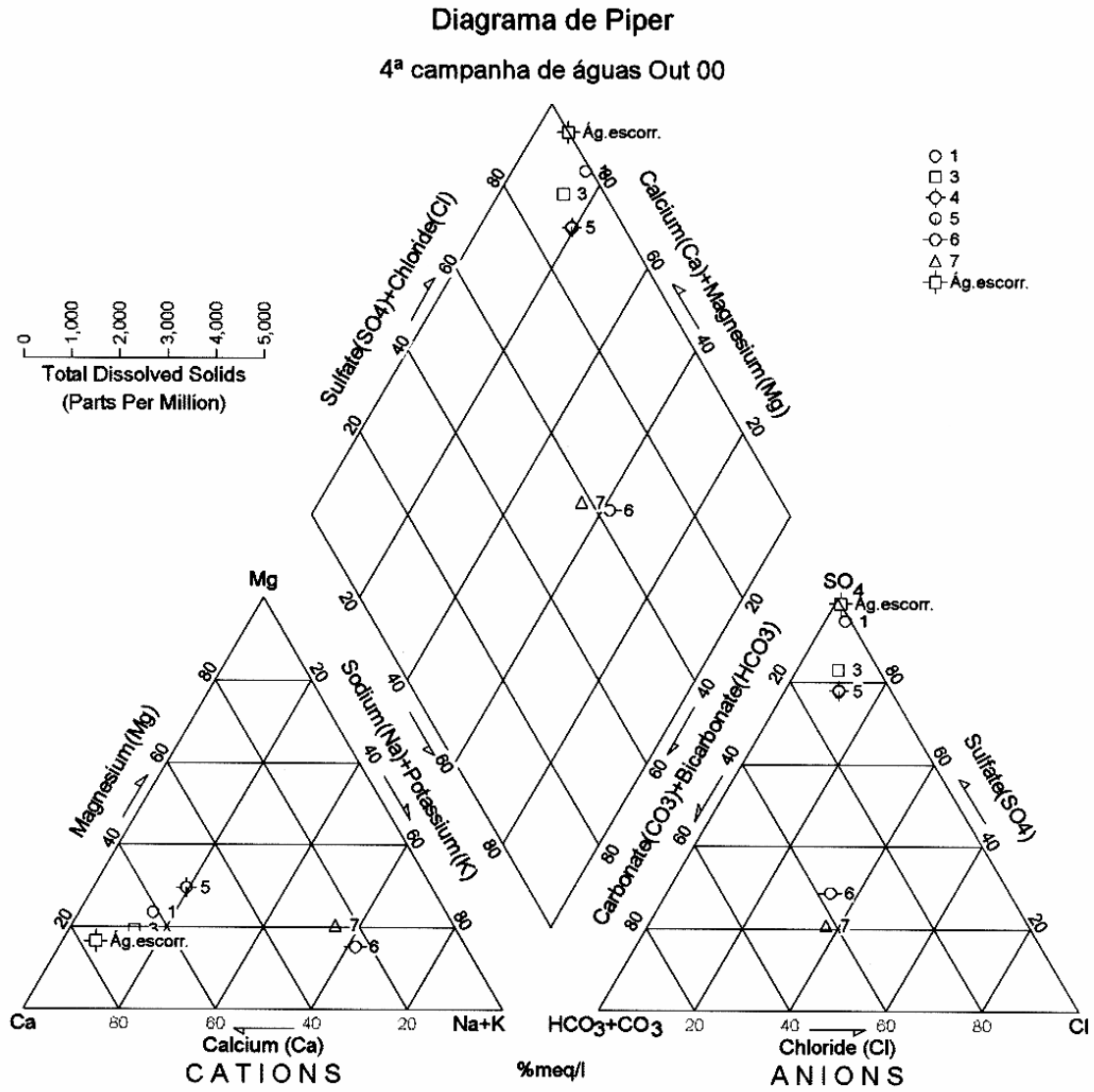


Figura 5.25 – Diagrama de Piper da 4ª campanha de águas

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

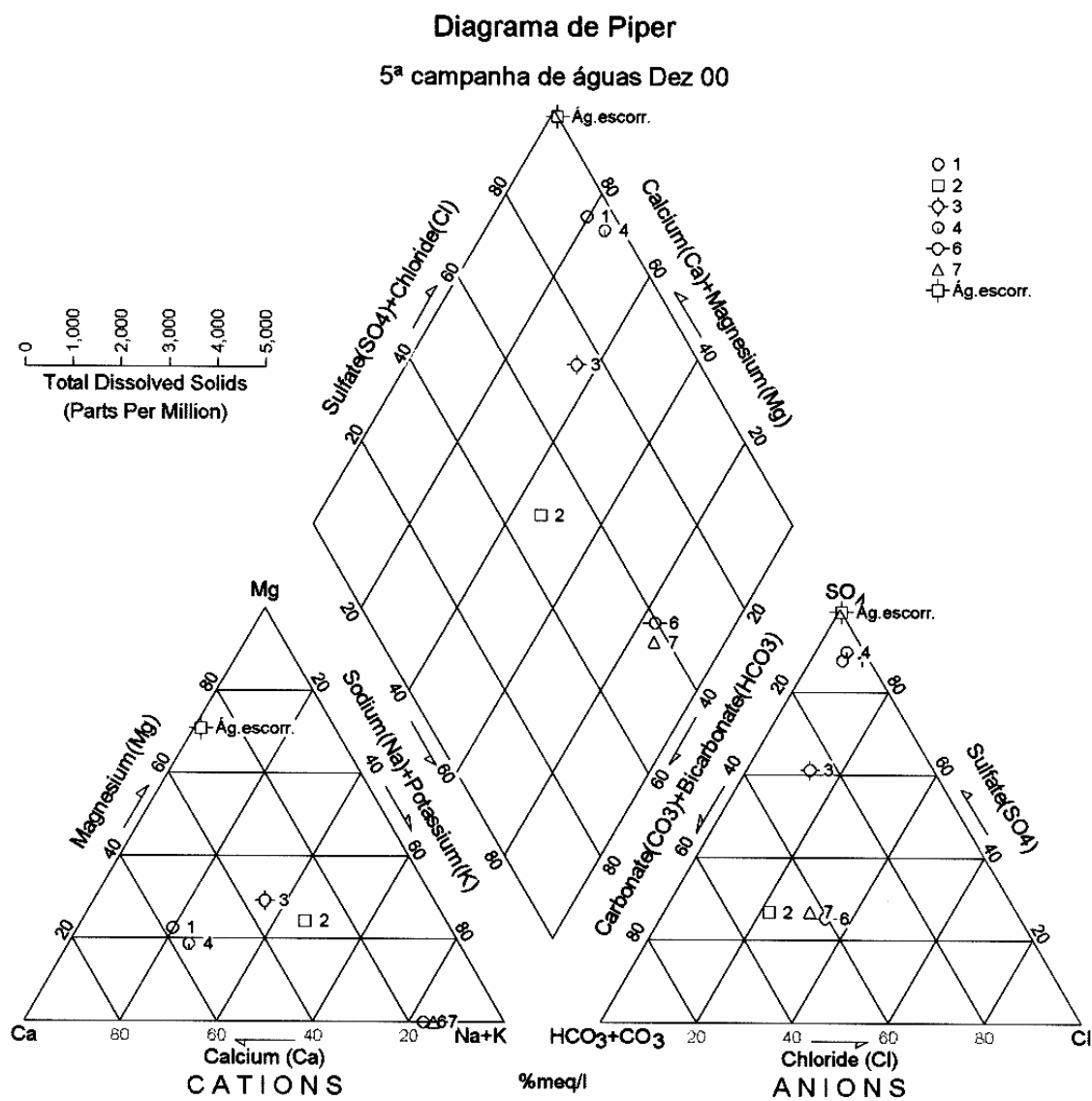


Figura 5.26 – Diagrama de Piper da 5ª campanha de águas

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

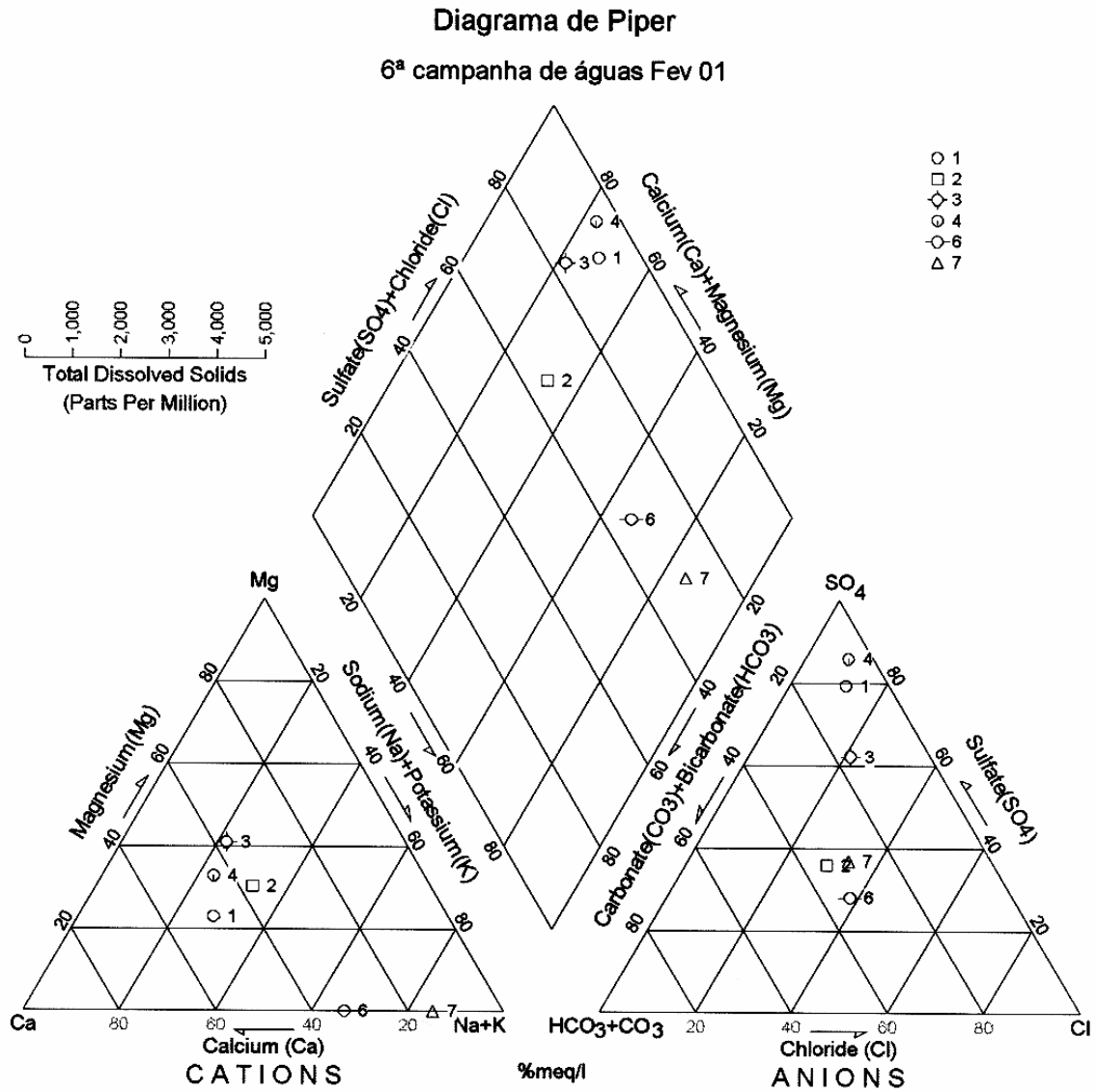


Figura 5.27 – Diagrama de Piper da 6ª campanha de águas

Do estudo da composição química maioritária das águas superficiais e da mina ressaltou que elas apresentam tendência para uma composição sulfatada cálcica e magnésiana, em contraste com o carácter bicarbonatado e cloretado sódico das águas em área de fundo químico. O ião sulfato, que predomina, permite dar indicações sobre o grau de lixiviação dos sulfuretos ainda presentes, com base num processo influenciado pela acidez, ainda que moderada, das águas nas imediações das minas (pH entre 4-6). Comportamento idêntico

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

das “águas mineiras” tem sido assinalado por PEDROSA et al. (1998) e SANTOS OLIVEIRA et al. (2000).

5.3.1.2. Elementos vestigiais

A dissolução dos minerais da mineralização em meio superficial depende da variação dos valores de pH.

O quadro 5.11 apresenta os valores de pH para todas as amostras colhidas nas 6 campanhas de amostragem efectuadas.

Quadro 5.11 – Valores de pH determinados nas 6 campanhas de águas superficiais

Amostra	1ªcampanha (Nov.99)	2ªcampanha (Fev.2000)	3ªcampanha (Maio 2000)	4ªcampanha (Out.2000)	5ªcampanha (Dez.2000)	6ªcampanha (Fev.2001)
VGA1	4.6	4.6	4.7	3.5	4.8	3.8
VGA2	5.4	5.8	6.0	-----	5.0	4.5
VGA3	4.3	5.0	4.9	2.9	4.8	4.7
VGA4	6.1	6.4	5.8	5.0	5.0	4.8
VGA5	6.1	6.2	6.0	5.2	-----	-----
VGA6	6.0	5.6	6.6	5.8	5.6	5.6
VGA7	-----	7.2	6.8	6.2	5.6	6.6

Neste ponto pretende-se discutir a variação dos elementos representativos da mineralização ao longo do trajecto amostrado.

? Ferro

Da análise do quadro 5.12 constata-se que os valores mais elevados de ferro foram obtidos nas amostras 1 e 3, variando entre um a dois milhares de ppb nas 1ª e 2ª campanhas, período em que ocorreu precipitação normal para a época, e as dezenas de ppb nas 5ª e 6ª campanhas realizadas em época de chuvas muito intensas. Os teores destas duas amostras nas quatro primeiras campanhas encontram-se todos acima dos 50 ppb admitidos como VMR (valores máximos recomendáveis) definidos no Decº Lei 236/98 para águas de consumo humano.

O ferro é solubilizado, essencialmente, a partir de sulfuretos como a pirite, pirrotite e calcopirite, mantendo-se em solução sob condições de pH baixo, podendo, assim, ser transportado a grandes distâncias, no estado dissolvido, quando as soluções permanecem fortemente ácidas e redutoras (KRAUSKOPF, 1972). Este autor salienta que pequenas alterações no pH do meio podem ser suficientes para induzir mudanças frequentes entre os estados de valência do Fe.

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

Em ambiente mais ácido a mobilidade do ferro aumenta, enquanto que em ambientes alcalinos o ferro tem uma grande tendência para precipitar perto da fonte de sulfuretos, formando compostos com a maioria dos outros metais presentes (THORNBUR, 1985). Este comportamento verifica-se na amostra 1, cujos valores de pH variam entre 3.5 e 4.8 nas 6 campanhas, e na amostra 3 com valores de pH entre os 2.9 e 5, comparativamente às outras amostras que apresentam valores de pH situados num intervalo entre 5 e 7.2.

Quadro 5.12 - Teores de Fe (ppb) em águas superficiais

Amostra	1ª campanha (Nov.99)	2ª campanha (Fev.2000)	3ª campanha (Maio 2000)	4ª campanha (Out.2000)	5ª campanha (Dez.2000)	6ª campanha (Fev.2001)
VGA1	1162	830	0	105	44	46
VGA2	0	6	0	-----	29	35
VGA3	2920	1075	796	770	30	70
VGA4	0	2	0	0	0	22
VGA5	0	9	0	0	-----	-----
VGA6	22	13	0	0	35	30
VGA7	-----	13	0	0	29	156

? Cobre

O quadro 5.13 mostra os valores de cobre obtidos para as 6 campanhas efectuadas. A sua análise permite-nos verificar que os teores mais elevados do elemento se encontram na amostra 3 localizada na base da escombreira. As 1ª, 2ª e 3ª campanhas apresentam valores que refletem a infiltração das águas das chuvas com algum enriquecimento em Cu, a 4ª campanha realizada em período de seca caracteriza o processo normal de dispersão nestas condições climáticas, enquanto que as duas últimas evidenciam teores mais baixos representando uma situação típica de diluição, devido à intensa precipitação e escorrência superficial.

Este padrão anómalo do Cu esbate-se com relativa celeridade pois a jusante da mina de Vale das Gatas (amostras 6 e 7) adquire uma composição química normal, em grande medida devido a efeitos de diluição.

O Cu é solubilizado essencialmente, a partir de sulfuretos de cobre, como a calcopirite e covelite, sendo facilmente lixiviado (McKINSTRY, 1977). Segundo (THORNBUR, 1985), nos depósitos onde o cobre existe em maior abundância, quantidades significativas do metal podem entrar em solução e ser transportadas se o pH for mais ácido (amostras 1, 3, 4 e 5 cujos valores de pH variam entre 2.9 e 5) enquanto que sob condições de pH superior a 6 muito pouco Cu permanece em solução (caso das amostras 2, 6 e 7 com valores de pH que variam entre 5.0 e 7.2). O Cu tem uma forte tendência para ser adsorvido à superfícies dos óxidos e hidróxidos de ferro (THORNBUR, 1985).

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

Ainda deste quadro podemos retirar a informação de que apenas a amostra 3 na 4ª campanha apresenta um valor que excede os valores máximos recomendáveis (VMR) definidos no Decº Lei 236/98 para água de consumo humano (VMR Cu = 3000 ppb), enquanto todas as outras se encontram com valores perfeitamente aceitáveis.

Quadro 5.13 - Teores de Cu (ppb) em águas superficiais

Amostra	1ª campanha (Nov.1999)	2ª campanha (Fev.2000)	3ª campanha (Maio2000)	4ª campanha (Out.2000)	5ª campanha (Dez.2000)	6ª campanha (Fev.2001)
VGA1	184	177	141	170	233	195
VGA2	18	6	14	-----	100	96
VGA3	1625	1175	1030	4030	230	192
VGA4	142	242	231	110	213	167
VGA5	184	226	213	110	-----	-----
VGA6	31	6	3	10	5	5
VGA7	-----	6	5	20	5	5

? **Chumbo**

Os teores determinados para o chumbo são normais em quase todas as campanhas (Quadro 5.14) com excepção do teor da amostra 3 da 1ª campanha (98 ppb) não excedendo o VMR definido no Decº Lei 236/98 para água de consumo humano (VMR Pb = 50 ppb).

A solubilidade do Pb é muito baixa, sendo um dos metais mais resistentes à lixiviação, uma vez que forma compostos, com fosfatos, sulfatos, cloretos e carbonatos, relativamente insolúveis (THORNER, 1985). CARDOSO FONSECA (1982), detectou em meio ambiental silicatado a presença de anglesite e cerusite em sedimentos de linhas de água colhidos na proximidade de uma mina abandonada, permanecendo estes minerais resistentes a processos de alteração.

O comportamento deste elemento no caso da Mina do Vale das Gatas indica, precisamente, que ele não se encontra nas fases dissolvidas. A concentração do Pb em solução é também condicionada por mecanismos de adsorção, de facto, em solução ele adsorve fortemente em superfícies de óxido-hidróxidos de ferro (THORNER, 1985).

Os sedimentos não apresentam o mesmo tipo de decaimento que as águas, na medida em que se detectaram indícios de contaminação neste metal em locais a 20 Km para jusante dos sítios mineiros. Este comportamento reflecte, provavelmente, os processos de dispersão mecânica do elemento, e também a possibilidade de existência de precipitação química, devido à baixa mobilidade do Pb que se traduz nos elevados teores que apresenta nos sedimentos de linhas de águas (na ordem dos milhares de ppm).

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

Quadro 5.14 - Teores de Pb (ppb) em águas superficiais

Amostra	1ª campanha (Nov.99)	2ª campanha (Fev.2000)	3ª campanha (Maio 2000)	4ª campanha (Out. 2000)	5ª campanha (Dez.2000)	6ª campanha (Fev.2001)
VGA1	13	17	7	10	12	12
VGA2	5	9	3	-----	19	20
VGA3	98	24	51	11	15	10
VGA4	8	29	10	14	17	14
VGA5	14	30	9	11	-----	-----
VGA6	6	15	4	7	7	0
VGA7	-----	15	0	7	7	4

? Zinco

Os teores de zinco vêm expressos no quadro 5.15. Verifica-se que o elemento apresenta um comportamento um pouco irregular nas amostras sob influência mineira. Por um lado a amostra 3 (amostra situada junto à escombreira na vizinhança da mina) no período de seca, representado pela 4ª campanha, apresenta sinais mais evidentes de contaminação em Zn reflectindo a influência da escombreira como factor de contaminação, por outro lado, as outras amostras (1, 2, 4 e 5) apresentam valores mais elevados na 2ª campanha (período de maior infiltração) devido à grande mobilidade do elemento. O facto do Zn ser um dos metais mais solúveis em soluções ácidas, revela-se no seu comportamento em todas as amostras ao apresentarem teores elevados.

A relativa diminuição dos valores nas 5ª e 6ª campanhas deve-se, provavelmente, ao efeito de diluição dos teores devida à intensa precipitação nestes períodos.

Exceptuando as amostras de fundo (amostra 6 e 7) e a amostra 2, todas as outras apresentam valores acima do VMR (Zn = 100 ppb) para águas de consumo humano.

Quadro 5.15 - Teores de Zn (ppb) em águas superficiais

Amostra	1ª campanha (Nov.1999)	2ª campanha (Fev.2000)	3ª campanha (Maio 2000)	4ª campanha (Out.2000)	5ª campanha (Dez.2000)	6ª campanha (Fev.2001)
VGA1	1300	1735	1370	1370	1760	1000
VGA2	42	6500	35	-----	265	221
VGA3	4900	7650	2900	13200	980	670
VGA4	1760	4300	3100	1830	2250	2060
VGA5	1735	4450	2900	1750	-----	-----
VGA6	85	28	41	100	42	49
VGA7	-----	14	40	60	43	62

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

? Manganés

O manganés, encontrando-se presente na fracção dissolvida, é um metal que indica contaminação mineira. A sua presença está directamente relacionada com a elevada mobilidade que possui. Os valores de Mn apresentam-se no quadro 5.16, sendo nas amostras 1, 3, 4 e 5 que se determinaram os teores mais elevados, evidenciando-se um fenómeno de concentração na colheita efectuada no período de seca (4ª campanha). Todos estas amostras, exceptuando a amostra 2, 6 e 7, apresentam valores muito acima do VMR que para o Mn se situa nos 20 ppb.

Em Vale das Gatas, o Mn deverá ser solubilizado, essencialmente, a partir das volframites (nomeadamente a hubnerite $MnWO_4$), que na Mina A contém 20% ? Mn ? 95%, segundo VILELA de MATOS (1991). O comportamento geoquímico do Mn é idêntico ao do Fe. Uma vez solubilizado o Mn adquire grande mobilidade, mantendo-se estável em soluções com baixo potencial de oxidação e ligeiramente ácidas (THORNER, 1985).

Quadro 5.16 - Teores de Mn (ppb) em águas superficiais

Amostra	1ªcampanha (Nov.1999)	2ªcampanha (Fev.2000)	3ªcampanha (Maio 2000)	4ªcampanha (Out.2000)	5ªcampanha (Dez.2000)	6ªcampanha (Fev. 2001)
VGA1	840	830	650	1810	1140	330
VGA2	6	6	5	-----	31	27
VGA3	1345	1075	485	4230	2770	82
VGA4	260	520	345	340	18	330
VGA5	215	540	305	330	-----	-----
VGA6	21	0	8	15	0	5
VGA7	-----	0	6	7	0	0

? Cádmio

Da análise do quadro 5.17 constata-se que os teores mais elevados de Cd foram obtidos para as amostras 1, 3, 4 e 5, todos eles superiores ao VMR do Cd (5 ppb) para águas de consumo fixado pelo Decº Lei nº 236/98. Apesar do Cd se apresentar com teores elevados nestas amostras, ressalta o valor de 300 ppb obtido aquando da 4ª campanha, efectuada, no período seco (cerca de 60 vezes superior ao VMR).

O Cd é um elemento bastante estável em solução, sendo dos últimos a precipitar ou a ser adsorvido. O cádmio é solubilizado, essencialmente, a partir de sulfuretos de zinco (blenda) em condições ácidas, mas torna-se menos solúvel em condições de pH mais elevado, acumulando-se preferencialmente nas camadas superficiais dos sedimentos de linhas de água (FERGUSSON, 1990).

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

Quadro 5.17 - Teores de Cd (ppb) em águas superficiais

Amostra	1ª campanha (Nov.1999)	2ª campanha (Fev.2000)	3ª campanha (Maio 2000)	4ª campanha (Out.2000)	5ª campanha (Dez.2000)	6ª campanha (Fev.2001)
VGA1	15	15	15	0	20	15
VGA2	0	0	0	-----	5	5
VGA3	50	100	50	300	15	10
VGA4	10	50	50	20	15	20
VGA5	10	50	25	10	-----	-----
VGA6	0	0	0	5	0	0
VGA7	-----	0	0	0	0	0

? Cobalto

Os teores de Co apresentam-se no quadro 5.18, constatando-se que os valores mais elevados, uma vez mais, são encontrados na amostra 3 e 4 e parcialmente na amostra 1. Este elemento apresenta um comportamento geoquímico semelhante ao do zinco e do níquel. Para pH menor que 6, o Ni e o Co estão maioritariamente em solução (THORNER, 1985), é um elemento móvel em soluções ácidas. Os efeitos de diluição são visíveis nos teores das campanhas com maior precipitação, enquanto o efeito da concentração do metal é visível no período mais seco (4ª campanha).

Quadro 5.18 - Teores de Co (ppb) em águas superficiais

Amostra	1ª campanha (Nov.2000)	2ª campanha (Fev.2000)	3ª campanha (Maio 2000)	4ª campanha (Out. 2000)	5ª campanha (Dez.2000)	6ª campanha (Fev.2001)
VGA1	0	8	8	10	10	4
VGA2	4	0	0	-----	0	0
VGA3	42	25	18	100	4	0
VGA4	0	0	7	6	11	70
VGA5	3	0	7	5	-----	-----
VGA6	0	0	0	1	0	0
VGA7	-----	0	0	0	0	0

? Níquel

O níquel, representado no quadro 5.19, apresenta um comportamento idêntico ao do Co. As amostras 3 e 4 são as que possuem teores mais elevados neste metal. Apenas os 59 ppb determinados na 4ª campanha da amostra 3 são superiores ao 50 ppb do VMR admissível na lei.

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

O Ni pode resultar da solubilização de sulfuretos comuns como a pirrotite e calcopirite e tal como o Co é muito móvel em solução ácida. Tanto o Ni como o Co adsorvem nos oxihidróxidos de Fe a valores de pH elevados, daí que enquanto o pH se mantiver ácido eles mantêm-se em solução (THORNER, 1985). O Ni apresenta teores mais baixos nas campanhas efectuadas durante épocas de maior pluviosidade, sofrendo o efeito de dissolução que daí advém. E é na 4ª campanha que se sente o efeito da concentração.

Quadro 5.19 - Teores de Ni (ppb) em águas superficiais

Amostra	1ªcampanha (Nov.1999)	2ªcampanha (Fev.2000)	3ªcampanha (Maio 2000)	4ªcampanha (Out.2000)	5ªcampanha (Dez.2000)	6ªcampanha (Fev.2001)
VGA1	0	10	0	9	10	0
VGA2	6	0	0	-----	0	0
VGA3	14	17	0	59	0	0
VGA4	24	31	32	16	30	21
VGA5	0	31	33	15	-----	-----
VGA6	0	0	0	0	2	0
VGA7	-----	0	0	0	0	0

? Arsénio

Os valores obtidos para a variável arsénio, apresentam-se no quadro 5.20, verificando-se que em todas as amostras os teores são perfeitamente normais e inferiores ao VMR estabelecido para o As que é de 50 ppb, para águas de consumo humano.

Estes baixos valores de As, determinados nas águas superficiais, devem-se sobretudo à coprecipitação com os óxidos e hidróxidos de Fe(III) e ao quimismo do elemento, uma vez que o arsénio pode, nalgumas situações, ser removido em solução e fixar-se como escorodite. A escorodite é o mais comum dos arsenatos de ferro associado aos depósitos de arsénio como produto da lixiviação, e a sua presença controla os níveis de arsenatos existentes nas águas que drenam minérios ricos em As (DOVE and RIMSTIDT, 1985). Assim, a formação da escorodite envolve a oxidação da arsenopirite a baixo pH e elevada actividade de arsenato e ferro. A escorodite apenas se dissolve com um incremento do pH, daí que enquanto o pH se mantiver baixo na solução os teores de As são baixos (DOVE and RIMSTIDT, 1985).

Quadro 5.20 - Teores de As (ppb) em águas superficiais

Amostra	1ªcampanha (Nov.1999)	2ªcampanha (Fev.2000)	3ªcampanha (Maio 2000)	4ªcampanha (Out.2000)	5ªcampanha (Dez.2000)	6ªcampanha (Fev.2001)
VGA1	11	3	9	2	28	13
VGA2	1	2	9	-----	5	3
VGA3	5	1	36	3	2	3
VGA4	2	3	4	0	2	2
VGA5	1	1	2	0	-----	-----
VGA6	1	3	2	4	10	1
VGA7	-----	8	4	8	17	1

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

Dos resultados obtidos para os elementos vestigiais, podemos assinalar que a água superficial na vizinhança da mina (amostra 3), colhida perto da base da escombreira, apresenta sinais mais evidentes de contaminação química do que as águas de mina (amostra 1), nomeadamente no que concerne ao Cu, Zn e Cd. Estes resultados reflectem a influência mais marcada da escombreira relativamente ao sítio da mina, como factor de contaminação mais imediato. Estes padrões anómalos esbatem-se com relativa celeridade com a distância já que a água a cerca de 7 Km para jusante da mina de Vale das Gatas adquire uma composição química normal (amostra 6), em grande medida devido a efeitos de diluição. Para o As verifica-se uma redução mais brusca dos teores (para 3 ppb) a cerca de 400 metros da entrada da mina, justificada pelo quimismo do elemento.

Os resultados sugerem que a água é, sem dúvida um dos mais importantes agentes da lixiviação dos metais, o que é confirmado pelas contaminações químicas elevadas em amostras sob a influência mineira.

5.3.2. Utilização da análise estatística multivariada no estudo do comportamento das variáveis das águas

Com a finalidade de caracterizar as águas na vizinhança da mina do Vale das Gatas utilizou-se a Análise em Componentes Principais nos dados hidrológicos de 38 amostras de águas superficiais resultantes das 6 campanhas, caracterizadas por 17 variáveis (HCO₃, Cl, NO₃, SO₄, Na, K, Ca, Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, As). Os valores das variáveis foram logaritmizados, de modo a reduzir a grande amplitude existente. No quadro 5.21 apresentam-se os eixos retidos com valor próprio superior a 1, encontrando-se também referenciadas as coordenadas das variáveis, os seus valores próprios, a variância explicada por cada eixo e variância cumulada. Os pesos dentro de cada eixo iguais ou superiores a 0.5 encontram-se assinalados a negrito.

Da análise do quadro 5.21, verifica-se que os quatro primeiros eixos explicam conjuntamente 81.30% da variância total e são constituídos pelas seguintes associações:

Eixo 1 - Cu-Cd-Mn-Ca-Zn-SO₄- Ni-Co-Pb

Eixo 2 - Na-Cl-K-HCO₃ em oposição ao Fe

Eixo 3 - NO₃

Eixo 4 - As

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

Quadro 5.21 – Eixos retidos após a logaritmização dos dados de amostras das águas superficiais

Variáveis	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4
HCO ₃	0.3333	0.6941	-0.4261	0.3317
Cl	0.0614	0.8825	0.2815	0.0990
NO ₃	-0.1391	0.1364	0.8427	-0.3603
SO ₄	-0.8508	0.2414	-0.0291	0.0307
Na	-0.2354	0.8908	0.0469	0.1914
K	-0.3676	0.8047	0.2397	0.1568
Ca	-0.9044	0.2831	-0.1781	0.0281
Fe	-0.3312	-0.5072	0.1893	0.4530
Cu	-0.9323	-0.2038	-0.0124	0.0553
Pb	-0.6747	-0.2129	-0.1251	0.4137
Zn	-0.9044	-0.1147	-0.1648	-0.0833
Mn	-0.9136	-0.1056	-0.0175	0.0112
Cd	-0.9178	-0.1046	0.0730	-0.0274
Co	-0.7803	-0.0925	0.1590	-0.0886
Ni	-0.7563	0.1982	-0.1579	-0.3558
As	0.0626	-0.3168	0.4578	0.6323
Valor Próprio	6.98	3.39	1.41	1.23
Variância Explicada	43.63	21.16	8.80	7.71
Variância Cumulada	43.63	64.79	73.59	81.30

O primeiro eixo explica 43.6 % da variância total dos dados e evidencia dois grupos distintos, por um lado, agrupa o Ca e o SO₄ que representa a composição ou matriz da água, por outro lado, agrupa o conjunto constituído por Cd, Cu, Zn, Mn, Co e Pb elementos que estão associados à mineralização (Fig.5.28). O segundo eixo, explicativo de 21.1% da variância revela a matriz das águas bicarbonatadas e cloretadas. Os nitratos aparecem isolados num terceiro eixo (com 8.8% de variância explicada) e serão, provavelmente, devidos a efeitos antropogénicos humanos. O quarto eixo também isola o As, facto devido ao diferente comportamento deste metal em relação aos restantes, uma vez que apresenta sempre teores muito baixos em todos os pontos amostrados.

As figuras 5.28 e 5.29 representam, respectivamente, as projecções nos planos factoriais definido pelos eixos 1 e 2 (1º plano factorial), e pelos eixos 1 e 3 (2º plano factorial). Da observação conjunta dos resultados do quadro 5.21, das figuras 5.28, 5.29 e 4.2 (localização dos pontos de colheita), verifica-se no primeiro plano factorial (eixo 1 e 2) a existência dos dois grupos Ca e SO₄ e Cd, Cu, Zn, Mn, Co e Pb. Verifica-se também que a projecção das amostras separa a zona sob influência mineira (amostras 1, 3, 4 e 5) das amostras de fundo e não contaminadas quimicamente 2, 6 e 7 (a amostra 2 apesar de ter sido colhida na boca da mina B não se revelou contaminada). A projecção das variáveis e das amostras no segundo plano factorial (eixo 1 e 3) revela a aproximação dos metais ligados à mineralização, por um lado, aos elementos maiores característicos de águas sulfatadas cálcicas e, por outro, às amostras da mina e da escombreira. Note-se que o As

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

está projectado na área de influência das amostras de fundo hidroquímico, o que traduz os seus baixos teores nas águas superficiais (Figs 5.28 e 5.29). Salienta-se, também, a ligação da variável HCO_3 (Fig. 5.29) às amostras de fundo hidroquímico.

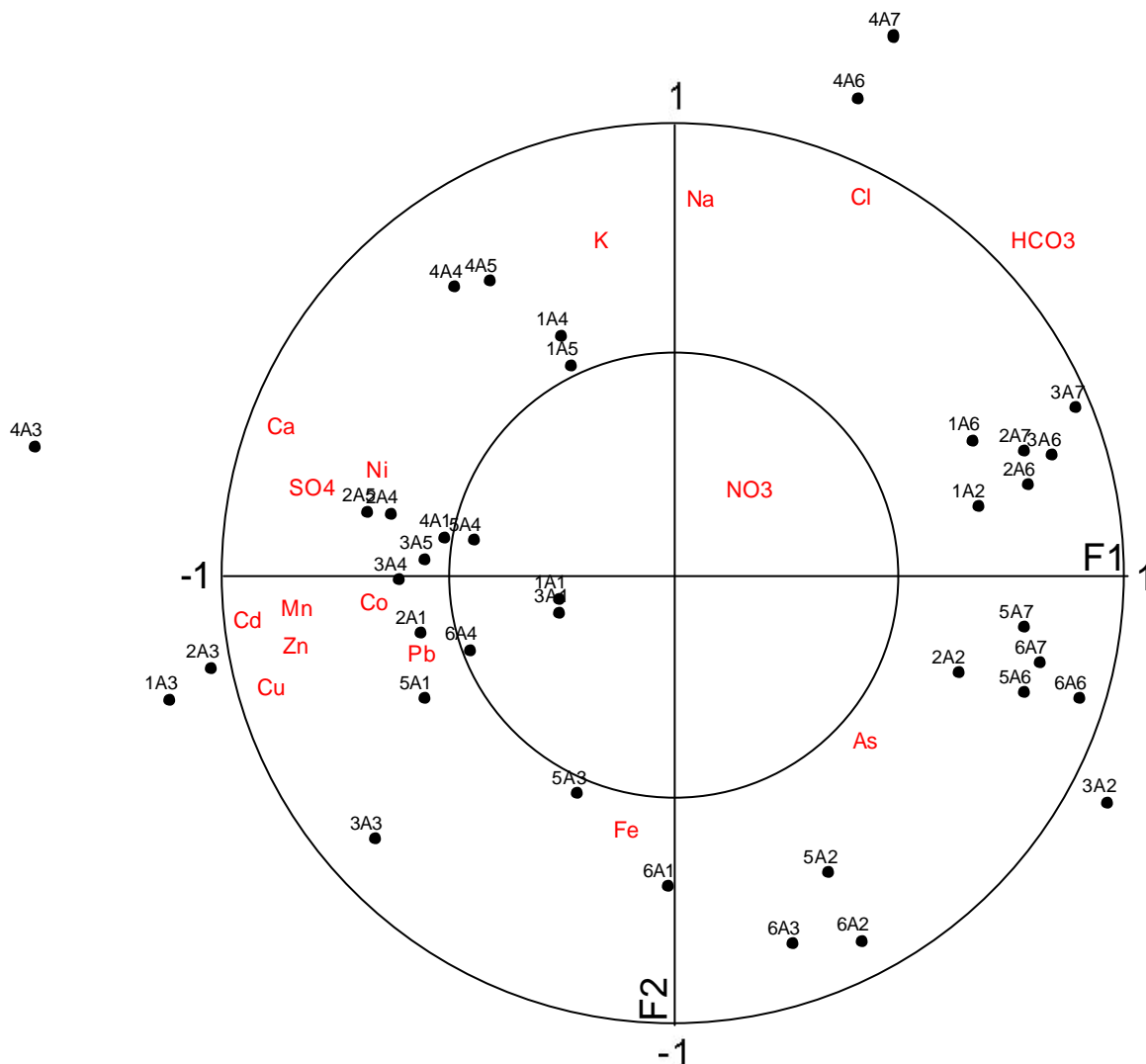


Figura 5.28 – Projecção das variáveis no plano factorial definido pelos componentes 1 e 2 nas águas superficiais

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

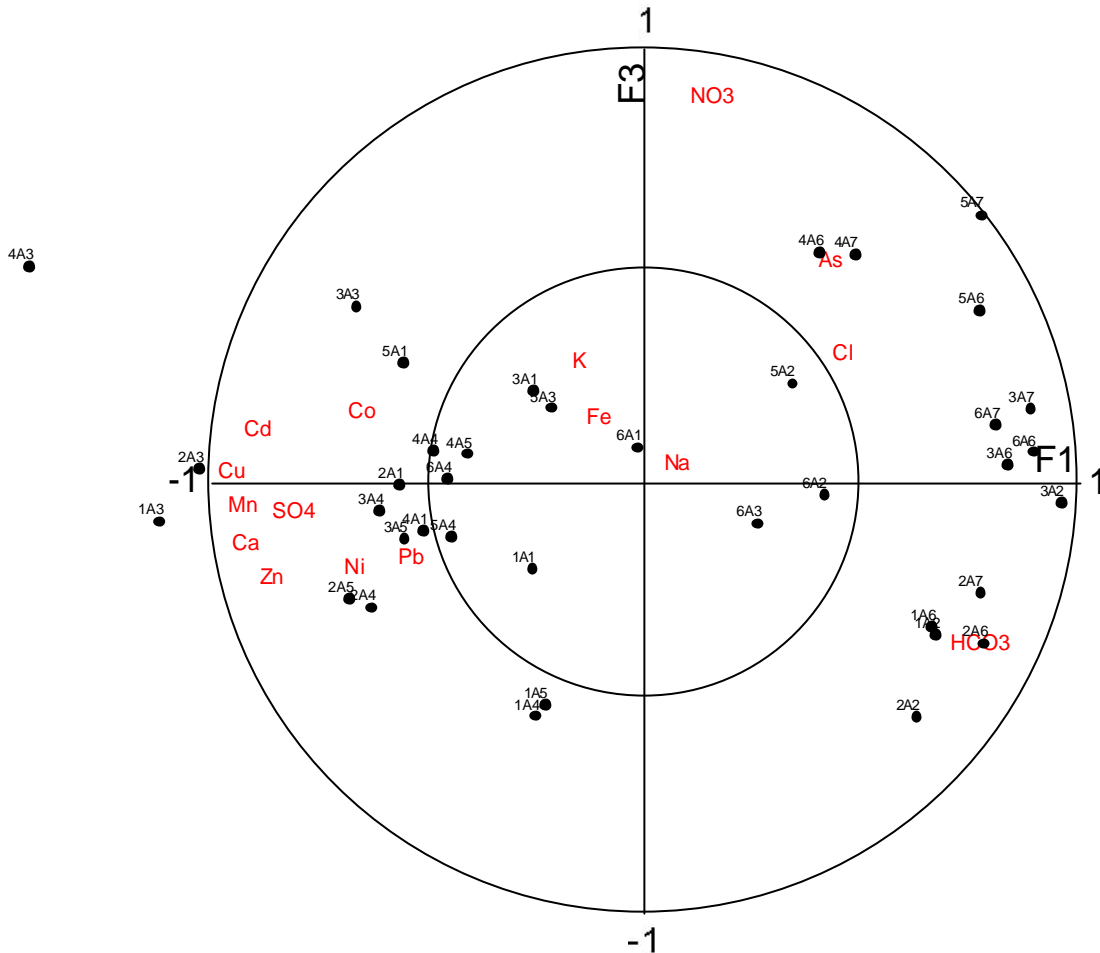


Figura 5.29 – Projecção das variáveis no plano factorial definido pelos componentes 1 e 3 nas águas superficiais

5.3.3. Índice de contaminação das águas superficiais

No quadro 5.22 reproduz-se o Índice de Contaminação (IC) para cada uma das campanhas realizadas. Para o cálculo utilizaram-se os elementos constituintes da mineralização para os quais dispunhamos de análises Cu, Pb, Zn, Cd e As. Tentou-se deste modo caracterizar em termos de poluição/contaminação, num só valor, a multivariabilidade de dados referente a cada uma das amostras, juntamente com os respectivos valores de fundo químico que, neste caso, foram os teores mais baixos determinados nas amostras colhidas no Rio Pinhão.

Da observação do quadro, constata-se que as amostras referentes às Minas do Vale das Gatas e Vinheiros (amostras 1, 3, 4 e 5) apresentam valores de índice de contaminação elevados, confirmando que, de facto, estas águas se encontram bastante enriquecidas em metais. Assim, pode admitir-se que, em pelo menos um dos metais utilizados para a determinação do Factor de Contaminação (Cu, Pb, Zn, Cd e As) estas águas apresentam teores elevados influenciando deste modo o valor final do IC.

5. Componente polutiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

Quadro 5.22 – Valores do índice de contaminação determinados para as águas superficiais

Amostra	IC 1ª Campanha	IC 2ª Campanha	IC 3ª Campanha	IC 4ª Campanha	IC 5ª Campanha	IC 6ª Campanha
VGA1	65.6	70.6	119.9	33.3	88.7	62.3
VGA2	3.0	95.5	5.7	---	25.3	24.2
VGA3	298.9	194.0	315.4	1060.0	62.7	45.0
VGA4	56.6	184.0	238.9	76.2	80.1	83.8
VGA5	60.1	184.8	223.7	54.5	---	---
VGA6	4.7	4.4	4.1	14.3	4.3	1.2
VGA7	---	5.2	3.8	5.1	5.7	2.2

As amostras 6 e 7, consideradas como sendo de fundo hidroquímico, foram colhidas no Rio Pinhão, já bastante a jusante do maior foco de contaminação. Conforme se pode observar através do quadro elas apresentam índices de contaminação bastante mais baixos do que os determinados para as amostras que estão sob influência mineira. No entanto, note-se que em algumas campanhas apresentam ainda valores elevados pois alguns estão perto do índice máximo 5 enquanto outros ultrapassam esse mesmo limite.

Ainda da análise do quadro podemos constatar que as 2ª e 3ª campanhas (amostragem feita após um período de precipitação) são as que no geral apresentam valores de IC mais elevados representando os períodos de infiltração e consequente enriquecimento em metais devido à sua dissolução. A 4ª campanha representativa do período de seca apresenta apenas um aumento no IC da amostra 3 (amostra localizada junto à escombreira), provavelmente, provocado pelo facto de a água da ribeira apresentar um caudal menor que o normal (devido à seca) e consequentemente a água existente ter um maior contributo das águas de escorrência da escombreira que dissolvem os produtos de alteração do material aí acumulado, enriquecendo-a em elementos vestigiais (Cu=4030 ppb, Zn=13200 ppb e Cd=300 ppb). A redução dos valores na 1ª campanha e nas duas últimas campanhas traduz um efeito de diluição resultante de um período de maior precipitação ocorrido antes e durante o período da amostragem.

Note-se, que a água da amostra 3 (valores de IC entre 45 e 1060), colhida perto da base da escombreira, apresenta sinais mais evidentes de contaminação química do que as águas de mina (amostras 1, 2, 4, 5). Estes resultados, parecem reflectir a influência da escombreira relativamente ao sítio da mina, como factor de contaminação.

5.4. Síntese conclusiva

Pretende-se sintetizar os resultados obtidos neste capítulo e para os quais se procurou encontrar uma explicação.

Definiram-se, na zona envolvente da Mina de Vale das Gatas, áreas com valores anómalos, nomeadamente a zona da escombreira e Rio Pinhão, a partir da distribuição espacial do Cu,

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

Pb, As, Zn, Ag, Bi e W nos sedimentos de corrente, recorrendo a técnicas estatísticas de análise univariada. Nos padrões de distribuição dos elementos, verificou-se que na zona da escombreira existe uma forte contaminação dos metais pertencentes à paragénese da mina; no Rio Pinhão existem ainda teores relativamente elevados em Cu, Pb, Zn, Ag, Bi e W. O As apresenta valores altos ao longo de toda a extensão do Rio Pinhão. A dispersão dos valores anómalos prolonga-se por mais de 20 Km para jusante das fontes poluidoras até à confluência do Rio Pinhão com o Rio Douro.

A partir da cartografia geoquímica feita para cada elemento, verificou-se a existência de coincidência entre as imagens que foram obtidas e a geologia. O Cu apresenta teores mais elevados nos xistos do que nos granitos enquanto que outros elementos, como o Pb, As, Zn e W se associam mais ao universo granítico. Quanto à Ag e ao Bi apresentam teores mais elevados nos locais de maior contaminação.

A utilização da Análise em Componentes Principais (ACP) em dados obtidos nos sedimentos de linhas de água contribuiu para uma melhor caracterização global da mina e da sua envolvente. Definiram-se associações de variáveis com significado geoquímico nomeadamente, Pb-Ag-Bi-W-Cd-As-Zn-Cu-(P) que traduz a mineralização e a associação Cr-Fe-V-Ni-Co-Ti que expressa o factor litológico, representando a geologia local. A cartografia dos factores scores, evidenciou (para além da Mina do Vale das Gatas) a existência de outros trabalhos mineiros como fontes de formação de anomalias geoquímicas. Sugere também que a identificação de padrões anómalos irregulares de dispersão ao longo do Rio Pinhão implica uma acumulação de materiais relacionada com as características fisiográficas e hidrológicas da região. A cartografia dos scores do eixo 2 (Ni-Co-Fe-V-Cr-Ti), separa nitidamente as duas grandes litologias presentes na zona (rochas graníticas e rochas pertencentes ao Complexo Xisto Grauváquico).

O Índice de Contaminação (IC) calculado para os sedimentos de corrente, indica que a linha de água de Vale das Gatas e também o Rio Pinhão a jusante da mina se apresentam com elevado grau de contaminação. Refira-se que valores elevados de IC foram também determinados na confluência do Rio Pinhão com o Rio Douro, provavelmente, devidos a um fenómeno de deposição de minerais portadores desses elementos num período de maior seca. Aparentemente, os processos de erosão e deposição podem alterar completamente a largura, profundidade, gradiente e configuração planimétrica, isto é, a geomorfologia de um rio, como resposta a algumas alterações no ambiente, e estas alterações têm uma influência significativa no transporte e distribuição dos metais pesados na bacia hidrográfica dos rios (MILLER, 1997).

A colheita das águas superficiais foi efectuada na proximidade dos locais de exploração e em função da previsível influência do material da escombreira na qualidade da água. Efectuaram-se seis campanhas abrangendo um ciclo hidrológico de modo a englobar períodos de infiltração com enriquecimento por dissolução, períodos com forte precipitação e também períodos de seca.

A composição química maioritária das águas apresenta-se altamente modificada. As amostras que estão sob influências mineira revelam uma composição sulfatada cálcica, enquanto as amostras em área do fundo hidroquímico possuem um carácter bicarbonatado sódico ou são águas mistas cloretadas e ou sulfatadas sódicas.

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

O quadro 5.23 apresenta uma síntese dos teores determinados para o Cu, Pb, Zn, Cd e As nas 6 campanhas efectuadas. Procurou-se, através dos Valores Máximos Recomendáveis (VMR) para águas de consumo humano e águas de rega (Dec^o Lei 236/98), determinar o grau de contaminação destas águas.

Quadro 5.23 – Síntese dos elementos pertencentes à mineralização nas águas superficiais nas 6 campanhas efectuadas, comparação com os VMR da água para consumo humano e rega (Dec^o Lei 236/98)

Elemento ppb	1 ^a campanha		2 ^a campanha		3 ^a campanha		4 ^a campanha	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Cu	18	1625	6	1175	3	1030	10	4030
Pb	5	98	9	30	0	51	7	14
Zn	42	4900	14	7650	35	3100	60	13200
Cd	0	50	0	100	0	50	0	300
As	1	11	1	8	2	36	0	8

Elemento ppb	5 ^a campanha		6 ^a campanha		VMR(ppb)	
	Min	Max	Min	Max	Cons.Hum	Rega
Cu	5	233	5	195	3000	5000
Pb	7	19	0	20	50	5000
Zn	42	2250	49	2060	100	2000
Cd	0	20	0	20	5	10
As	2	28	1	13	50	100

Da observação do quadro, verifica-se que o Cu apenas apresenta uma amostra com teor superior ao considerado recomendável para águas de consumo humano, enquanto que para águas de rega todos os valores se encontram dentro dos limites estabelecidos pela lei. O Pb em todas as campanhas apresenta valores perfeitamente normais, que não excedem o VMR. O comportamento deste elemento, indica que ele não se encontra na fase dissolvida (solubilidade muito baixa). O facto do Zn ser um dos metais mais solúveis em solução ácida, revela-se bem patente no seu comportamento em todas as amostras com valores elevados. Este elemento apresenta teores máximos sempre muito superiores ao VMR tanto para consumo humano como para a rega. O Cd é um elemento bastante estável em solução sendo dos últimos a precipitar ou a ser adsorvido, confirmando-se este seu comportamento com os elevados teores que o metal apresenta e que são sempre em todas as campanhas superiores aos VMR, quer para consumo humano quer para a rega. Os valores obtidos para a variável As são perfeitamente normais e inferiores aos VMR da água para consumo humano e para rega, estes baixos valores de As devem-se sobretudo à coprecipitação com os óxidos e hidróxidos de Fe(III) e ao quimismo do elemento.

Estes padrões anómalos esbatem-se com relativa celeridade pois a jusante da mina de Vale das Gatas a água adquire uma composição química normal, diminuindo a concentração dos

5. Componente poluitiva na envolvente da Mina do Vale das Gatas

metais, em grande medida devido a efeitos de diluição e também à precipitação, adsorção e sedimentação do particulado suspenso.

A Análise em Componentes Principais foi também utilizada com a finalidade de caracterizar as águas da mina do Vale das Gatas, determinaram-se duas associações de variáveis. A primeira agrupa o Ca e o SO_4 (composição ou matriz da água) e o conjunto constituído por Cd, Cu, Zn, Mn, Co e Pb (elementos associados à mineralização). A segunda (Na-Cl-K- HCO_3), revela a matriz das águas bicarbonatadas e cloretadas.

O Índice de Contaminação (IC) foi calculado para cada uma das campanhas realizadas. Procurou fazer-se a caracterização em termos de poluição/contaminação, referente a cada uma das amostras, verificando-se que as amostras da mina e área envolvente apresentavam valores de IC muito elevados, confirmando que, estas águas se encontram enriquecidas em metais pesados. As amostras de fundo apresentam índices de contaminação mais baixos do que os determinados para as amostras sob influência mineira.

Assinala-se o facto de que a água (um dos mais importantes agentes da lixiviação dos metais) colhida perto da base da escombreira, apresenta sinais mais evidentes de contaminação química do que as águas propriamente de mina. Estes resultados reflectem a influência mais marcada da escombreira relativamente ao sítio da mina, como factor de contaminação.

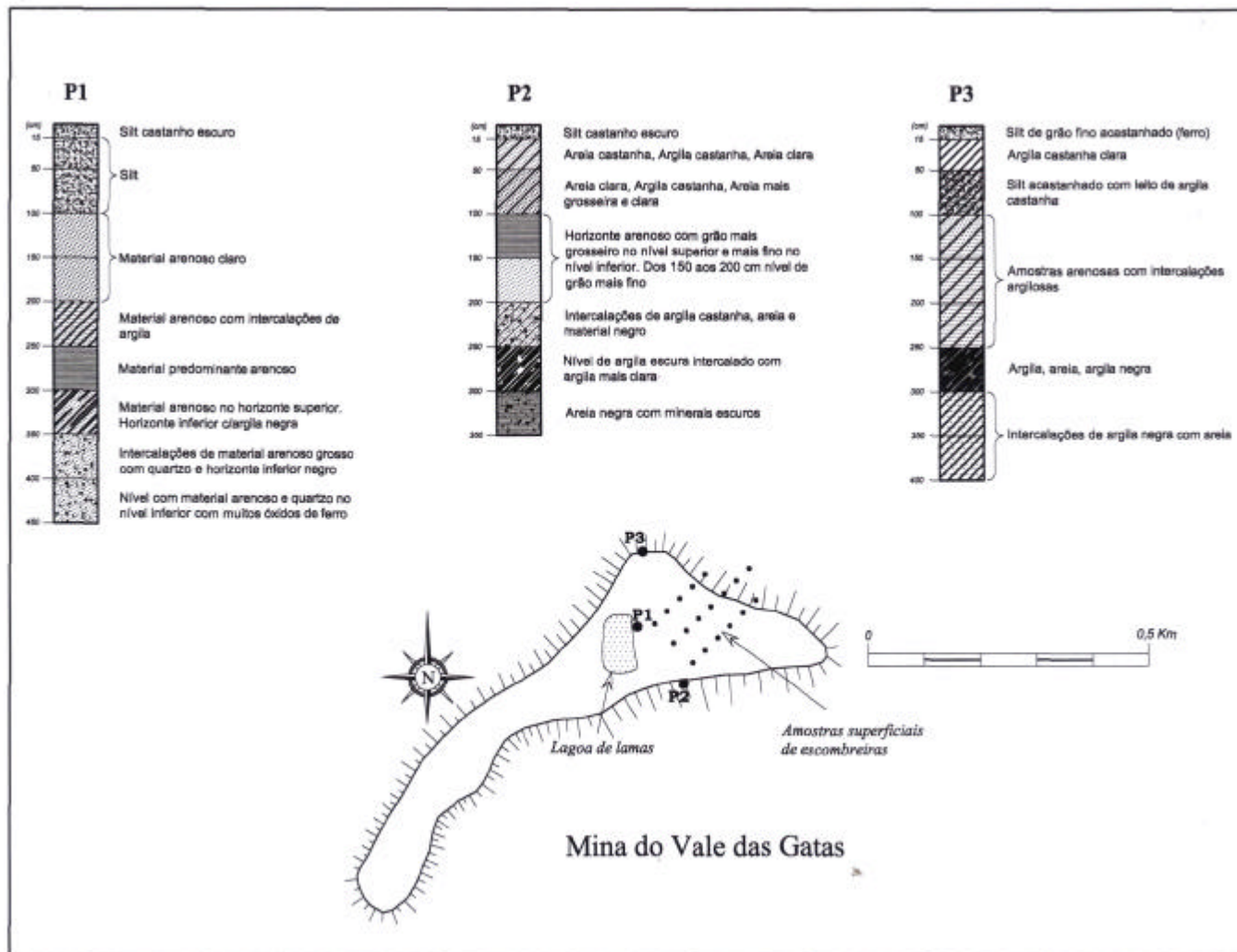


Fig. 6.1 - Amostras superficiais e perfis da escombreyra da Mina do Vale das Gatas

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

6.1. Introdução

Pretende-se avaliar o impacto que as actividades exercidas na Mina do Vale das Gatas provocaram no ambiente envolvente, devido à possibilidade de contaminação das águas, sedimentos e vegetação através da dispersão e subsequente acumulação de elementos químicos tóxicos, designadamente metais pesados, nesses materiais e biótopos.

A actividade humana exerce uma influência significativa nos ciclos da matéria e da energia no meio ambiente natural, pelo que se reveste de particular importância, do ponto de vista de protecção ambiental, estudar as interferências e influências dos elementos químicos considerados tóxicos, particularmente quando concentrados em concentrações anómalas.

A poluição antropogénica é provocada maioritariamente por produtos utilizados na agricultura e na indústria e por outros resultantes de processos de exploração ou transformação, no contexto dessas actividades, gerando-se elementos e compostos nocivos. A actividade mineira pode ser igualmente fonte geradora de poluição no ambiente envolvente. No que concerne especificamente a este tipo de indústria o carácter de “contaminado”, que pode vir a ser conferido ao ambiente, por via da exploração, resulta principalmente da acumulação de produtos sólidos rejeitados da concentração dos minérios e de efluentes líquidos portadores de metais pesados e reagentes (alguns com componente orgânica na sua constituição). A própria água de mina, pode causar impacto no ecossistema aquático envolvente devido ao seu pH baixo, o qual, por sua vez, aumenta o poder de dissolução e transporte dos elementos químicos tóxicos, lixiviando-os, por vezes, até distâncias consideráveis da origem.

O objectivo deste capítulo é fazer uma avaliação do modo como se processa a dispersão dos elementos vestigiais nos diversos meios amostrais utilizados e a sua relação com os mecanismos de contaminação em jogo.

6.2. Distribuição dos elementos vestigiais em amostras de escombrelas, lamas, coatings e espécies vegetais colhidas na Mina do Vale das Gatas

Pretende-se, neste ponto, efectuar uma caracterização química e mineralógica mais pormenorizada da área da mina e de toda a sua envolvente. Para o efeito recorreu-se ao estudo de diferentes meios amostrais:

- ? materiais da escombrela de rejeitados que estão depositados junto às antigas instalações da lavaria;
- ? lamas resultantes do processo de aproveitamento (actual) de estéreis, graúdos e médios, ainda existentes nas escombrelas, com rejeição dos finos, que se acumulam numa espécie de barragem de lamas;

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

- ? materiais secundários particulares, como “coatings” e carapaças ferruginosas;
- ? espécies vegetais.

segundo-se os estudos para a identificação de modelos de dispersão dos metais pesados na área envolvente.

6.2.1. Escombrelras e lamas

Para se fazer a avaliação do impacte ambiental em locais mineiros, a caracterização da composição química das escombrelras é um passo fundamental a ser dado. Da amostragem do material da escombrelra (composta por materiais siltosos, arenosos e uma argila bastante escura) obtiveram-se 61 amostras das quais 26 superficiais (à superfície - 18 e a uma profundidade de 15 cm - 8) as restantes, foram colhidas, em três perfis verticais, segundo ranhuras com o comprimento de 50cm, atingindo os perfis uma profundidade variável até 450 cm (Fig. 6.1). Procedeu-se também à colheita de três amostras de lamas, colhidas numa pequena “lagoa de finos”. Estas lamas são provenientes das operações de lavagem e crivagem dos materiais estéreis da escombrelra, com rejeição dos finos resultantes que são depositados na referida “lagoa”. O objectivo foi determinar o tipo, quantidade e padrões da contaminação da ribeira de Vale das Gatas e do Rio Pinhão.

No quadro 6.1 apresentam-se os parâmetros estatísticos básicos dos elementos Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Cd, Bi, Cr e W obtidos nas 61 amostras de material das escombrelras. Da análise efectuada ao quadro podemos verificar que os elementos Cu, Pb, Zn e, em parte, o As apresentam valores médios diferentes dos valores medianos e uma dispersão à volta dos valores médios elevada, esses mesmos elementos apresentam intervalos elevados.

Quadro 6.1 - Estatística descritiva do conjunto dos dados de escombrelra (61 amostras)

Elemento (ppm)	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Intervalo	Variância
Cu	1217.34	759	42	7469	7427	2133637.53
Pb	5435.05	4673	58	21500	21442	16181899.51
Zn	1615.03	492	106	12919	12813	8716245.13
Ag	138.46	143.7	0.8	268.1	267.3	3933.81
Ni	10.69	7	1	58	57	119.92
Co	5.29	3	1	32	31	38.01
Mn	646.82	511	246	1794	1548	89346.62
Fe	4.03	3.34	1.81	9.88	8.07	2.89
As	7856.48	6626	148	29894	29746	29012595.19
Cd	19.82	6.9	1.1	155.8	154.7	1162.97
Bi	688.26	572	5	3365	3360	300935.43
Cr	22.62	18	7	92	85	259.47
W	1370.62	1517	5	2739	2734	447014.11

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

Os dados das diferentes variáveis estão representados graficamente nos diagramas de extremos e quadris. A figura 6.2 apresenta os box-plots dos elementos químicos analisados, onde também se podem visualizar os valores mínimos, máximos e os valores medianos dos elementos.

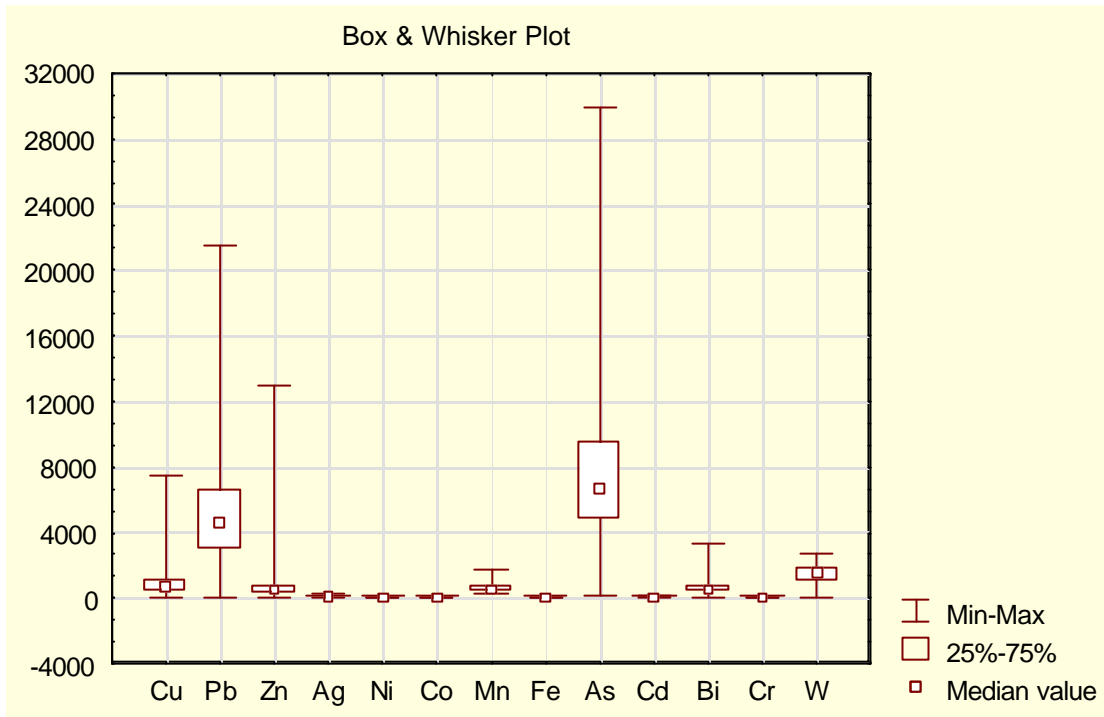


Figura 6.2 – Box Plot dos elementos químicos analisados nos materiais de escombreira

Logaritimizaram-se os dados com a finalidade de atenuar a assimetria dos valores mais elevados de Cu, Pb, Zn, Ag, As, Bi e W, elementos da mineralização. Esta transformação matemática reduz o peso dos valores anómalos no cálculo dos parâmetros estatísticos. O quadro 6.2 resume os resultados obtidos.

Quadro 6.2 - Estatística descritiva do conjunto dos dados de escombreira (61 amostras) após logaritmização dos mesmos

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Intervalo	Variância
Cu	2.88	2.88	1.62	3.87	2.25	0.18
Pb	3.59	3.67	1.76	4.334	2.57	0.21
Zn	2.81	2.69	2.03	4.11	2.09	0.27
Ag	2.03	2.16	-0.10	2.43	2.53	0.21
As	3.75	3.82	2.17	4.48	2.31	0.21
Bi	2.68	2.76	0.70	3.53	2.83	0.27
W	2.99	3.18	0.70	3.44	2.74	0.27

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

No sentido de obter uma melhor caracterização do material existente nas escombrelras aplicou-se ao conjunto dos dados, a técnica da Análise em Componentes Principais, num total de 61 amostras e 13 variáveis (Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Fe, As, Cd, Bi, V, Ti, B e W).

Quadro 6.3 – Eixos retidos após a logaritmização dos dados das escombrelras. Retiveram-se as variáveis cujos pesos são iguais ou superiores a 0.5 (AJAYI, 1981)

Variáveis	Eixo 1	Eixo 2	Eixo3
Cu	0.7339	-0.5790	-0.2391
Pb	0.9546	-0.0782	0.2288
Zn	0.5994	-0.6629	-0.3874
Ag	0.9595	0.0838	0.1604
Ni	-0.5761	-0.4408	-0.3758
Co	-0.4030	-0.7867	0.1256
Fe	0.0335	-0.7621	0.4191
As	0.9485	-0.0329	0.2000
Cd	0.6462	-0.6424	-0.3388
Bi	0.9544	-0.0759	0.2165
V	-0.6675	-0.5469	0.4211
Ti	-0.6589	-0.4991	0.2283
W	0.9593	0.0999	0.1142
Valor Próprio	7.25	3.16	1.06
Variância Explicada	55.79	24.30	8.17
Variância Cumulada	55.79	80.10	88.27

O quadro 6.3 resume os resultados obtidos, apresentando os eixos retidos, após transformação logarítmica. Nele, também, se incluem as coordenadas das variáveis em cada eixo (pesos ou loadings), os valores próprios (retiveram-se os valores próprios superiores a 1 - DAVIS, 1986), a variância explicada por cada eixo e a variância cumulada. Retiveram-se os pesos dentro de cada componente principal iguais ou superiores a 0.5 e assinalaram-se a negrito.

Os três primeiros eixos explicam por si só 88.27% da variância total. No entanto, consideraram-se, apenas os dois primeiros eixos (com 80.1% da variância total) uma vez que eles explicam todas as variáveis presentes na análise.

Da análise conjunta do quadro 6.3 e da figura 6.3, que representa a projecção das variáveis no primeiro plano factorial definido pelos eixos 1 e 2, verifica-se que os dois primeiros eixos explicam as seguintes associações:

1º Eixo: Ag, W, Pb, Bi, As, (Cu), (Cd), (Zn) em oposição às variáveis Ti, Ni e (V)

2º Eixo: Co, Fe, (Zn), (Cd), (Cu) e (V)

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

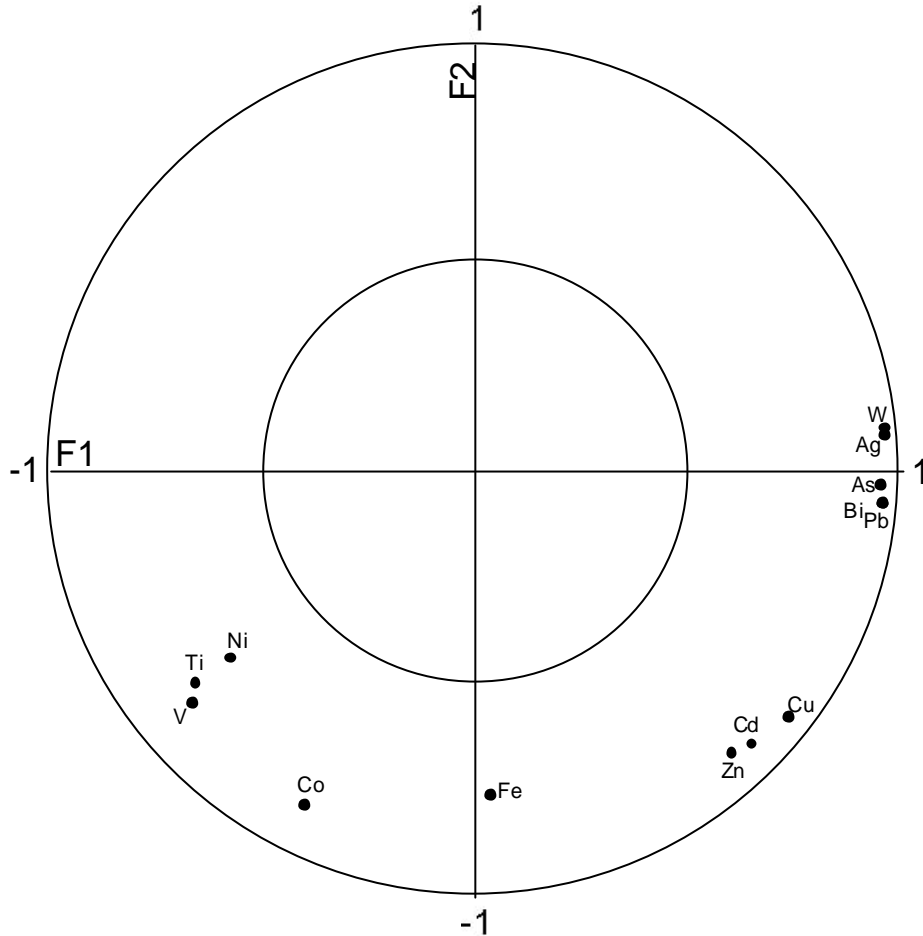


Figura 6.3 – Projecção das variáveis das escombrelas no plano factorial definido pelos eixos 1 e 2

O primeiro eixo reflete o factor mineralização que ainda se encontra impresso nos materiais da escombrela, constituindo um factor de contaminação consequência da actividade mineira. O Cu, Cd e Zn encontram-se partilhados nos dois eixos, embora, com associação mais forte no que contém os metais da mineralização (eixo 1). O 2º eixo é caracterizado por um conjunto de elementos que, provavelmente, sofre ainda a influência da litologia da zona.

A amostragem em profundidade dos perfis do material da escombrela foi realizada em três locais distintos. Nas figuras 6.4, 6.5 e 6.6 apresentam-se as variações dos teores de Cu, Pb, Zn, Ag, As, Cd, Bi e W (elementos da paragénesis mineral da mina) nas ranhuras verticais. Da análise das figuras, constata-se que no caso dos perfis 1 e 2 os teores aumentam com a profundidade, nomeadamente nas últimas amostras em que os valores sofrem um incremento bastante acentuado, provavelmente, devido ao facto do material depositado a uma maior profundidade ser constituído pelos rejeitados mais antigos da exploração mineira e que não sofreram um apuramento final, para aproveitamento do minério, tão completo como o material mais recente e depositado na escombrela mais superficialmente.

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

No caso do perfil P1 (Fig.6.4) verificou-se que os teores aumentam ligeiramente na passagem de material siltoso para arenoso e na penúltima amostra existe mesmo um incremento considerável de teores. Este aumento será, provavelmente, devido à existência de materiais negros que podem relacionar-se com a presença de escorodite na escombreira (variação dos teores de As: 4755ppm-29894ppm).

A idêntica evolução do comportamento dos diferentes metais nas escombreiras vem corroborar a associação destes elementos determinada pela Análise em Componentes Principais.

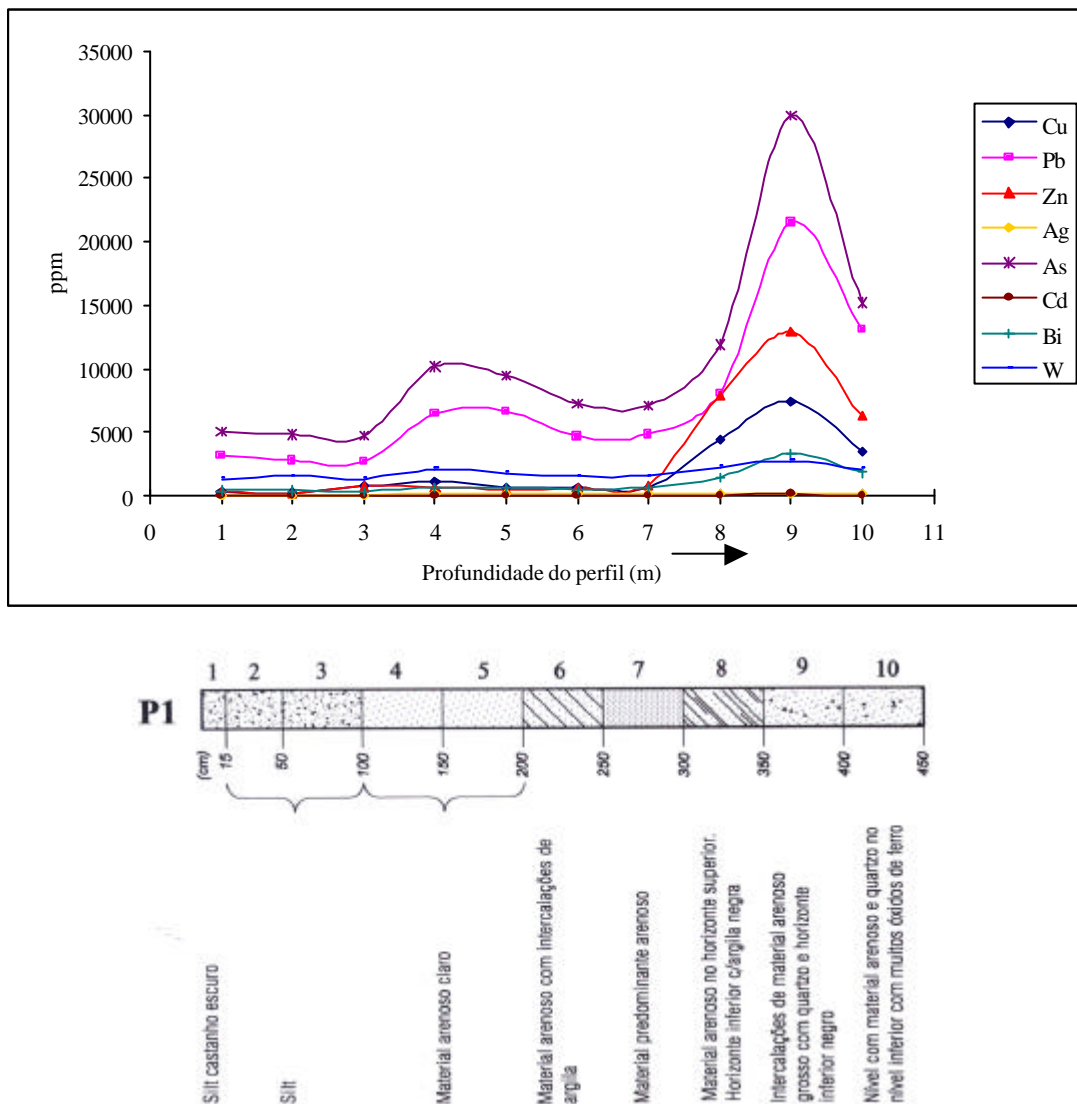


Figura 6.4 – Evolução dos diferentes metais em profundidade no perfil vertical P1

O perfil P2 (Fig. 6.5) evidencia também na última amostra, que se situa a maior profundidade, um crescimento nos teores de todos os metais. Esta amostra foi classificada

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

no campo como sendo uma areia negra com material bastante escuro idêntico à escorodite (variação dos teores de As: 2393ppm-18048ppm). Registam-se algumas subidas de teores, ainda que ligeiras, nas amostras 3 e 7 ambas classificadas como material argiloso. Aparentemente as amostras mais argilosas concentram mais os metais do que as amostras siltosas e arenosas.

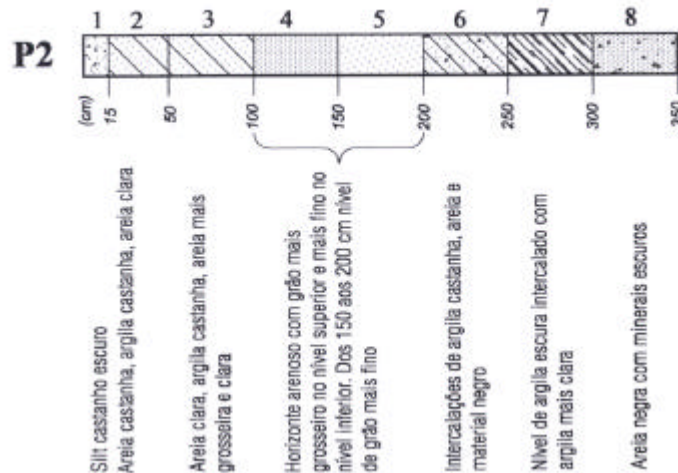
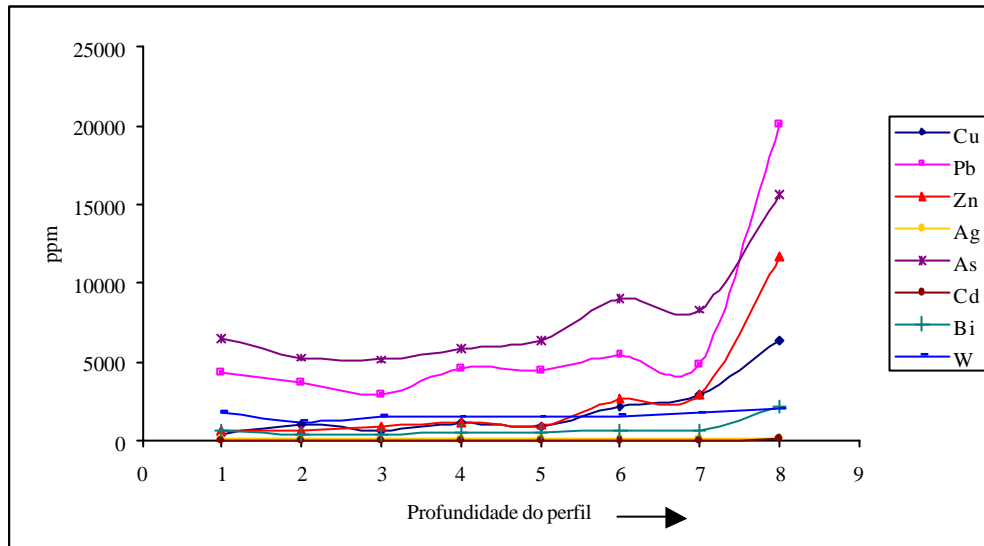


Figura 6.5 – Evolução dos diferentes metais em profundidade no perfil vertical P2

Observando o perfil P3 (Fig.6.6) verifica-se que a tendência do comportamento dos metais é idêntica à dos perfis P1 e P2, excepto no caso do As e Pb. Estes revelam-se elementos de comportamento instável com a profundidade do perfil. Ambos seguem a mesma tendência em todas as amostras. Refira-se o caso das amostras 2, 4 e 7 que são constituídas por material argiloso e que apresentam um aumento dos teores de As e Pb. Confirmou-se que

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

existe uma certa correlação entre as amostras de material argiloso com minerais de escorodite e concentração de teores verificada nesses pontos.

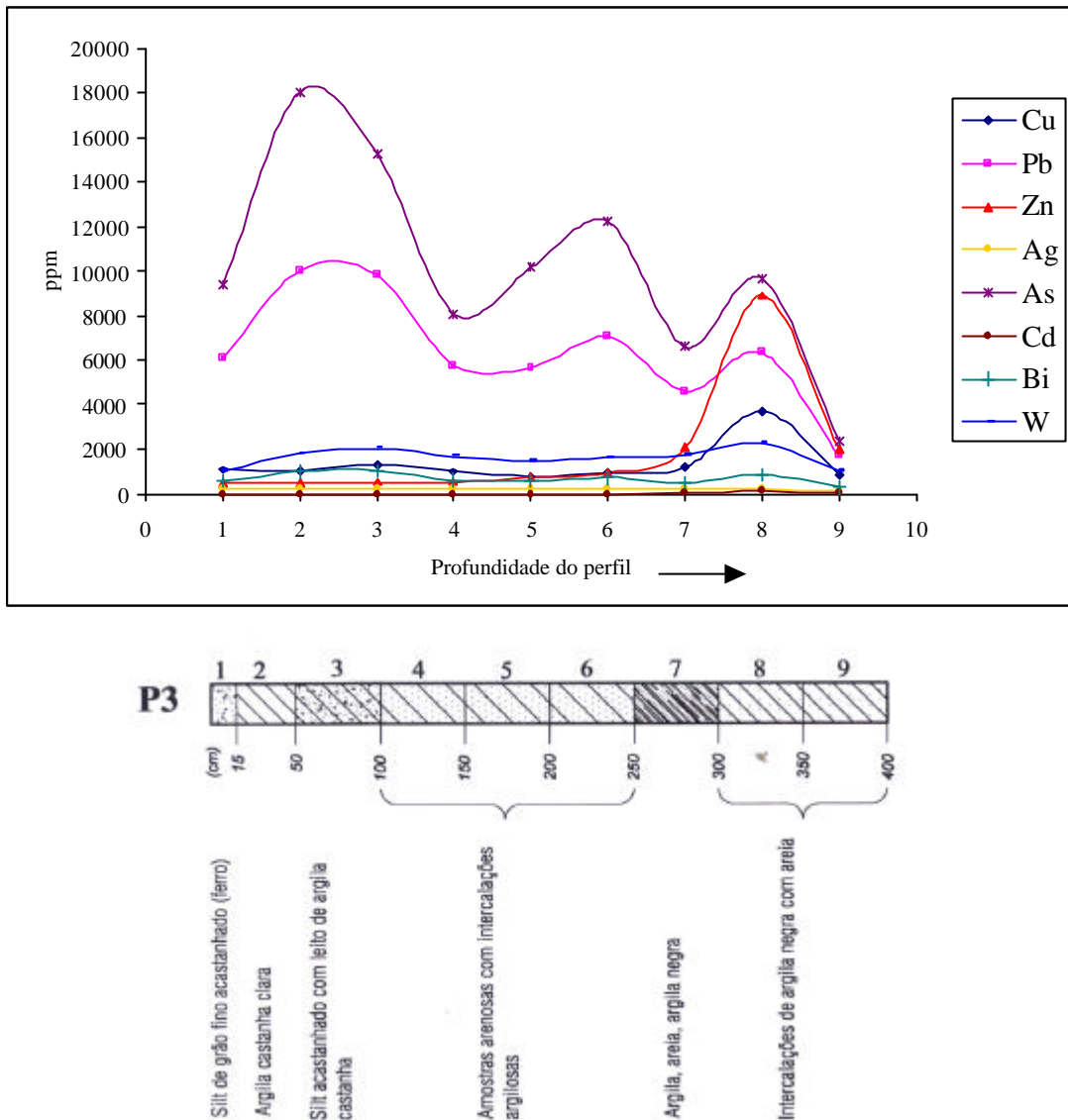


Figura 6.6 – Evolução dos diferentes metais em profundidade no perfil vertical P3

Com a finalidade de facilitar a visualização e compreensão do facto de que os leitos argilosos concentram os metais, colheram-se amostras mistas nos perfis P2 e P3. No perfil P2 foi colhida uma amostra entre os 15 e os 50cm de profundidade que foi classificada como sendo constituída por areia castanha intercalada de argila plástica e uma areia mais clara. Efectuou-se uma subamostragem cujos teores se apresentam no quadro 6.4. Obtiveram-se as amostras P2-2A – areia siltosa castanha; P2-2B – argila plástica castanha e P2-2C – areia clara. Da observação conjunta do quadro 6.4 e da figura 6.7, onde se representa a evolução dos teores dos diferentes metais nesta amostra mista, verifica-se que

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

para o Cu, Pb, Zn, As, Cd e um pouco na Ag houve, na realidade, um incremento acentuado dos teores na camada argilosa

Quadro 6.4 – Teores determinados numa amostra mista do perfil P2

Sample	Cu	Pb	Zn	Ag	As	Cd	Bi	W
P2-2A	588	3828	480	123.6	4884	6.9	394	979
P2-2B	2489	4723	1373	132.2	6792	24.0	381	890
P2-2C	347	2698	279	115.2	4352	3.2	406	1415

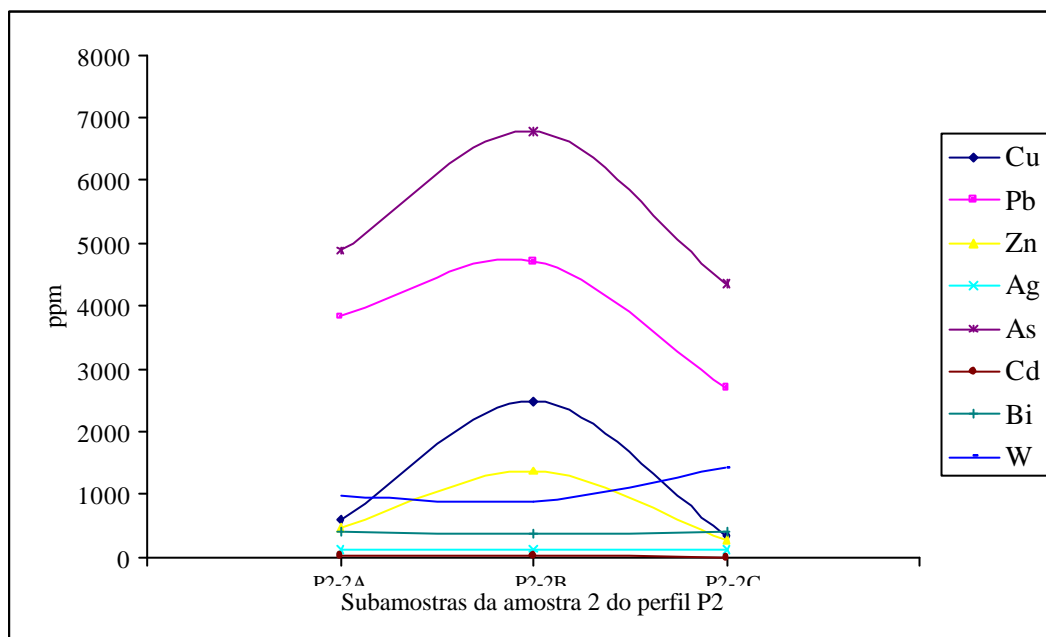


Figura 6.7 – Evolução dos diferentes metais nas subamostras da amostra 2 do perfil vertical P2

Igualmente no perfil P3, procedeu-se à colheita de uma amostra entre os 50 e os 100 cm de profundidade constituída por material siltoso intercalado por um leito de argila plástica. Efectuou-se uma subamostragem cujos teores se apresentam no quadro 6.5. Obtiveram-se as amostras P3-3A – silte fino acastanhado; P3-3B – argila plástica castanha e P3-3C – material mais arenoso acastanhado.

Quadro 6.5 – Teores determinados numa amostra mista do perfil P3

Sample	Cu	Pb	Zn	Ag	As	Cd	Bi	W
P3-3A	1058	9247	494	183.5	16080	6.4	946	1885
P3-3B	1574	11555	553	200.1	16517	5.7	1270	2442
P3-3C	1328	8652	566	195.3	13127	7.4	903	1828

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

Observando conjuntamente o quadro 6.5 e a figura 6.8 que representa a evolução dos teores dos diferentes metais na amostra mista, verifica-se que todos os metais apresentam uma certa acumulação na camada argilosa.

Segundo REIMANN and CARITAT (1998), elementos como o As, Cu, Pb e Zn são adsorvidos pelo material argiloso e associam-se geoquimicamente a depósitos de xistos argilosos. Este facto pode ser explicativo para o incremento dos teores verificado nas camadas argilosas.

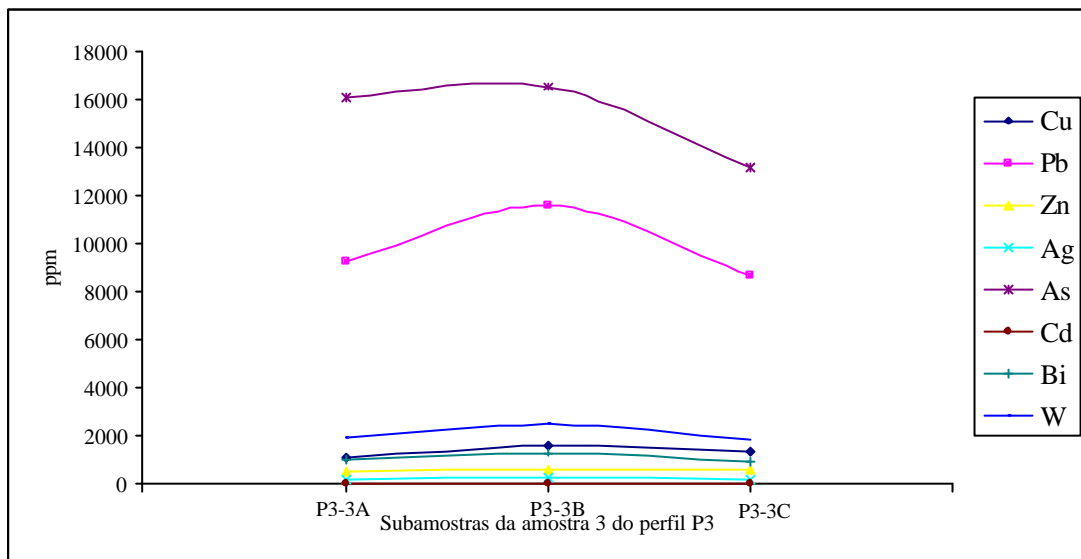


Figura 6.8 – Evolução dos diferentes metais nas subamostras da amostra 3 do perfil vertical P3

Provenientes das operações de lavagem e crivagem dos materiais estéreis da escombreira, formou-se uma “lagoa de finos” resultante dos finos rejeitados, a qual foi igualmente amostrada (com colheita de três amostras). A figura 6.9 apresenta a comparação dos teores médios das amostras de escombreiras e das lamas, notando-se que as lamas contêm ainda concentrações elevadas em Cu, Pb, As, Zn, Bi e W.

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

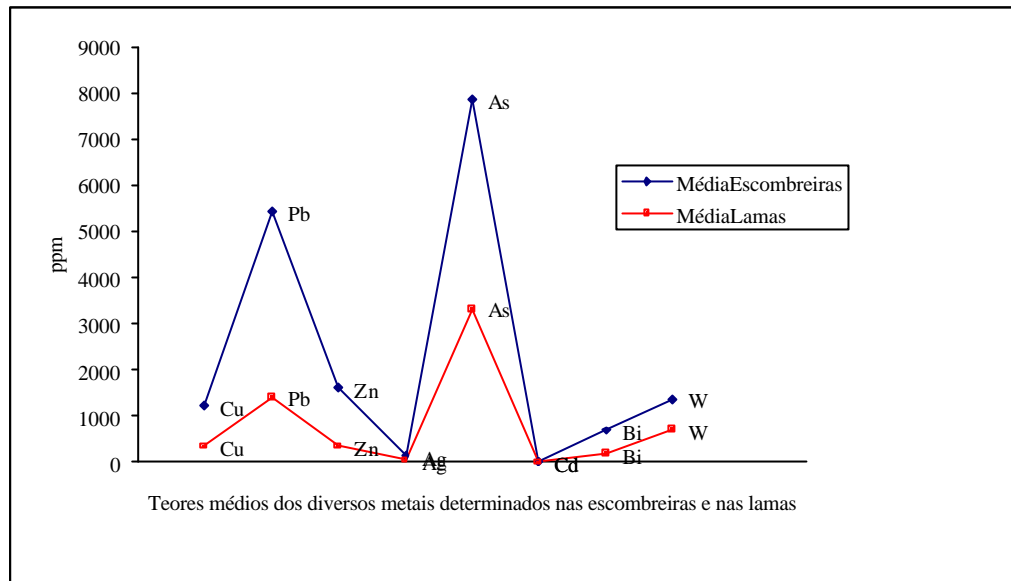


Figura 6.9 – Comparação dos teores médios do material das escombreliras e das lamas resultantes da rejeição dos finos após crivagem dos materiais estéreis

O facto da generalidade destes teores serem inferiores aos das escombreliras, mas ainda elevados, suscita dois tipos de conclusões: que estes materiais finos e residuais são também (e ainda) fonte de contaminação e/ou que os inertes utilizados industrialmente poderão ser portadores de metais

6.2.2. Coatings e carapaças ferruginosas

Relativamente aos “coatings” (precipitados de Fe), colheram-se três amostras na linha de água que drena a escombrelira e que é um troço afectado por água ácida de drenagem. De acordo com CARPENTER et al. (1975) a formação destes precipitados deve-se ao facto de a água subterrânea que contém Fe solúvel entrar nas ribeiras num regime com mais água oxigenada, precipitando os óxidos e hidróxidos de Fe à superfície das rochas e de outro material existente no leito da ribeira. Esta precipitação ocorre devido ao súbito aumento de pH.

No quadro 6.6 apresentam-se os teores de Fe, Cu, Pb, Zn, Cd e As das três amostras de “coatings”, o quadro 6.7 mostra-nos os valores dos mesmos metais determinados nas amostras de águas colhidas no local e na mesma altura. Da observação e comparação de ambos os quadros, parece sobressair que a diminuição dos teores nos diferentes elementos na água está associada a elevadas quantidades de Cu, Pb e As nos “coatings” devido à co-precipitação daqueles elementos com o ferro e manganês (influência do incremento no pH).

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

Quadro 6.6 – Variação dos teores dos “coatings” colhidos em três épocas distintas

Amostra	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu(ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)
Coating 1(Nov99)	44.89	86	521	301	172	1.2	-----
Coating 2 (Fev00)	26.6	182	904	4193	172	0	61600
Coating 3 (Maio00)	31.1	86	1368	3052	346	0.8	28180

Quadro 6.7 – Teores determinados nas amostras de águas colhidas no mesmo local e estação do ano do que as amostras de “coatings” do quadro 6.6

Amostra	pH	Cond	Fe(ppb)	Mn (ppb)	Cu(ppb)	Pb(ppb)	Zn(ppb)	Cd(ppb)	As(ppb)
1A3	4.3	288	2920	1345	1625	98	4900	50	5
2A3	5	228	1075	1075	1175	24	7650	100	1
3A3	4.9	180	796	485	1030	51	2900	50	36

Procedeu-se também à colheita de carapaças ferruginosas existentes na base da escombreira (quadro 6.8) formadas por influência das águas de drenagem ácida, apresentando-se com um aspecto muito oxidado de cor avermelhada. Os teores elevados em Fe, Cu, Pb, Zn e As confirmam a transferência destes elementos a partir da escombreira que se apresenta como a grande fonte de contaminação química existente na mina.

Quadro 6.8 – Teores determinados nas amostras de carapaças ferruginosas colhidas na base da escombreira

Amostra	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu(ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)
Carapaça 1	2.8	414	392	2872	478	7.8	3350
Carapaça 2	25.1	134	1030	1902	836	7.8	11500

O estudo da mineralogia das carapaças, determinada à microsonda é apresentada no quadro 6.9. Estes materiais revelaram ter uma composição dominada por óxidos de ferro hidratados. Aparentemente são de deposição recente já que se mostraram de tal modo hidratados que fracturaram por acção do feixe electrónico.

Quadro 6.9 - Composição mineralógica das carapaças ferruginosas da Mina do Vale das Gatas

<p>Minerais principais : óxidos de ferro hidratados (MgO<0.1%; Al₂O₃ -1.20%; SiO₂ - 0.51%; SO₃ - 9% e FeO – 59.21%</p> <p>Minerais acessórios: quartzo, micas, pirite, arsenopirite, galena e calcopirite</p> <p>Minerais raros: feldspatos potássicos, albite, cassiterite, blenda, rútilo e ilmenite.</p>

6.2.3. Espécies vegetais

Sinais de transferência dos metais até aos biótipos podem ser comprovados através da química das algas colhidas nas imediações das minas. Verificou-se existir com certa profusão, nas imediações dos locais mineiros, uma alga verde do género Chlorophyta e pertencente à espécie *Microspora Tumidula Hazen* (segundo classificação efectuada no Departamento de Botânica da Universidade de Coimbra).

No quadro 6.10 apresentam-se os teores médios (das campanhas efectuadas) determinados nas algas colhidas nos locais 1, 2, 4 e 5, e os valores pontuais das algas colhidas nos locais 3 e 7 (nestes locais só foi possível realizar uma colheita). Os valores determinados demonstram que estas comunidades são acumuladoras da maioria dos metais investigados, inclusivé do As e Pb, e confirmam a elevada biodisponibilidade existente na escombreira. No entanto a possibilidade de contaminação das algas por adsorção pode persistir após a preparação da amostra (PROSI, 1983).

Quadro 6.10 – Teores médios determinados nas amostras de algas colhidas juntamente com as 6 campanhas de águas superficiais

Amostra	Fe(%)	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)	Mn(ppm)	Cd(ppm)	Co(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)	As(ppm)
Alga 1	6.8	207	375	306	129	1.5	8	165	40	27935
Alga 2	2.9	846	1395	369	287	2.1	12	35	2	1612
Alga 3	14.4	160	850	285	84	0.0	12	3	16	30840
Alga 4	5.9	1552	2572	1043	673	9.7	18	18	5	9474
Alga 5	6.0	2580	2301	983	1357	12.5	34	121	34	12237
Alga 7	0.36	224	66	931	196	24	3	0	0	204

Tendo como referência os valores medianos apresentados por REIMANN and CARITAT (1998) para algumas algas, constatou-se que (Quadro 6.11) elementos como o As, Cu, Pb, Zn, Cd e Fe se encontram muito acima dos valores medianos apresentados por estes autores e determinados na Noruega e Alemanha.

Quadro 6.11 – Concentrações medianas em algas determinadas na Noruega e Alemanha

Concentrações em algas (ppm)	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Cd	Co	Ni	Cr	As
Noruega	470	5.2	9.3	36	300	0.13	0.25	1.6	0.9	0.27
Alemanha	444	9.6	7.7	52	337	0.3	0.28	1.6	1.4	0.25

A figura 6.10 representa, graficamente, a variação dos teores médios nas algas. Da sua observação verifica-se que os locais das amostras 1 e 3 (os mais afectados por água ácida de drenagem) são os que apresentam teores mais elevados de As, o que significa que esta

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

comunidade se conseguiu estabelecer e desenvolver sob condições de um ambiente muito inóspito provocado pelas águas de escorrência ácidas, tolerando muito bem os elevados teores deste elemento.

Os outros metais representados evidenciam uma tendência contrária à do As, as amostras com teores mais elevados de As apresentam teores mais baixos em Cu, Pb e Zn.

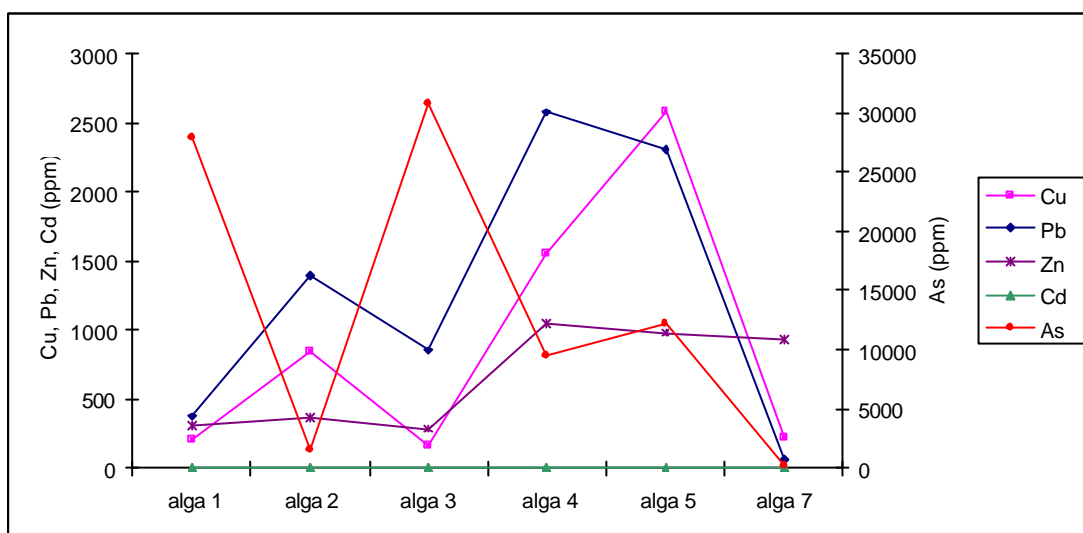


Figura 6.10 – Teores médios obtidos nas algas em 6 dos locais de amostragem de águas superficiais

6.3. Elementos vestigiais na envolvente da Mina do Vale das Gatas

6.3.1. Química da água ácida de drenagem e comportamento dos metais

A maior parte dos minerais que constituem os minérios, principalmente os sulfuretos e sulfossais formam-se em ambientes redutores e a temperaturas bastante altas. Quando expostos às condições atmosféricas os minerais transformam-se com novos compostos químicos restabelecendo o equilíbrio com o meio (PARK and MacDIARMID, 1981).

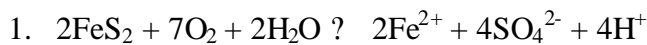
No decurso das actividades da indústria extractiva, grandes quantidades de sulfuretos expõem-se à acção do oxigénio, da água e de bactérias catalizadoras favorecendo ambientes ácidos que dão origem à solubilização de todos os constituintes destes minerais. O fecho e abandono de uma mina induz o aumento dos processos de formação das AAD (águas ácidas de drenagem), passando estes locais a constituir um foco de contaminação química. A drenagem de água ácida origina-se por alteração dos sulfuretos contidos nos taludes de escavação, nas escombrelas e barragem de lamas. O início da sua formação

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

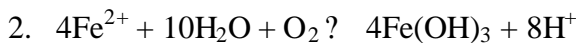
pode ser muito rápido. As escombrelas, por exemplo, podem iniciar o seu processo de lixiviação no prazo de um ano, mesmo em condições de queda de chuva muito intensa.

A oxidação dos sulfuretos é um processo complexo que envolve reacções químicas diversas, das quais resultam vários produtos como formas oxidadas de ferro e outros metais, sulfatos e forte acidez. Tem-se em conta que a pirite é o sulfureto mais abundante e o mais comum a originar águas ácidas de drenagem, embora outros sulfuretos (muitos existentes no depósito de Vale das Gatas), tais como, blenda, galena, calcopirite, arsenopirite, estanita, pirrotite, marcassite e covelite, contribuem também para a geração e formação de ácidos.

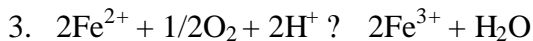
A oxidação da pirite ocorre em quatro etapas (KLEINMAN et al., 1981):



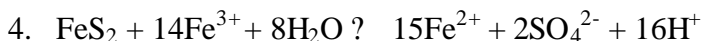
oxidação da pirite pelo oxigénio molecular produzindo ferro ferroso, sulfato e hidrogeniões. A oxidação exige além do oxigénio a presença da água, sendo suficiente a água existente no ambiente da mina ou na escombrela para favorecer a reacção.



formação de óxidos de ferro



os produtos desta reacção ficam em solução, se o ambiente for suficientemente oxidante o ião ferroso é transformado em férrico, isto é, o Fe^{2+} é oxidado em Fe^{3+} .



o ião férrico que se mantém em solução tem capacidade para oxidar mais pirite, produzindo mais hidrogeniões que contribuem para aumentar a acidez da solução.

Este processo é efectuado segundo três fases:

1ª fase - pH = 4.5, elevadas concentrações de sulfato e baixas de Fe;

2ª fase - pH nesta fase entre 2.5 e 4.5, existem níveis de sulfato altos, a acidez e o Fe total crescem, razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ baixa;

3ª fase - fase que ocorre com pH abaixo de 2.5, níveis elevados de sulfato e Fe, razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ elevada.

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

A etapa determinante em toda esta sequência é a formação de Fe(III) (SINGER and STUMM, 1970). Estas três fases são o factor primário directamente envolvido no processo de formação de ácido (FERGUSON and ERICKSON, 1988). Em todas as equações se assume que o mineral oxidado é a pirite e o oxidante o oxigénio. A intensidade da geração de ácido por este factor primário é determinada por parâmetros químicos tais como o pH, temperatura, concentrações de oxigénio nas fases gasosa e líquida (água), a actividade química do Fe(III) e a área de superfície específica do sulfureto exposto. Quanto aos parâmetros biológicos envolvidos, incluem a energia de activação biológica, a densidade da população de bactérias e a razão entre o crescimento das bactérias e o fornecimento de nutrientes. SALOMONS (1995), afirma que existem factores secundários que controlam a alteração dos produtos que dão origem às reacções geradoras de ácido, a neutralização das AAD pode ocorrer quando os minerais carbonatados (calcite, dolomite ou carbonatos) estão presentes. Nas escombrelas existe sempre algum CaO resultado dos processos de extracção dos metais e que pode neutralizar as águas ácidas, no entanto a quantidade de carbonato necessária para a neutralização do ácido não está a maior parte das vezes disponível uma vez que a precipitação do hidróxido de ferro e sulfato de cálcio favorecem a formação de “coatings” que evitam a neutralização.

Outros factores que produzem e controlam as águas ácidas de drenagem são os aspectos físicos dos materiais da escombrela que influenciam a produção de ácido e sua migração. As características físicas dos materiais detríticos e os factores hidrológicos do local determinam a intensidade da geração do ácido. A difusão do oxigénio é promovida pelos materiais de grão mais grosseiro, resultando numa produção de ácido elevada. O material de grão mais fino, por outro lado, limita a difusão do oxigénio e embora as partículas de grão mais fino tenham uma elevada área de superfície específica o oxigénio disponível pode estar limitado.

A lixiviação proveniente dos complexos mineiros pode drenar para os ecossistemas aquáticos da área vizinha e uma vez nas linhas de água os metais pesados podem ser transportados até distâncias consideráveis para jusante da fonte poluidora (AXTMANN and LUOMA, 1991).

Segundo SALOMONS (1995), existem vários processos físicos e químicos a actuar nas linhas de água que podem, directa ou indirectamente, aumentar os poluentes:

processos físicos ? desagregação, diluição, dispersão e sedimentação dos metais pesados;
processos químicos ? reacções nas soluções, precipitação, coprecipitação e adsorção nas linhas de água ou nas partículas suspensas.

A neutralização das AAD provoca um aumento de pH, esse incremento de pH, por outro lado, provoca a adsorção dos metais dissolvidos nas várias fases sólidas existentes na água. Estas fases sólidas (que consistem numa variedade de componentes como minerais de argila, carbonatos, quartzo, feldspatos e matéria orgânica) interagem com os constituintes dissolvidos na água, revestindo-se por óxidos de Fe e Mn hidratados formando os “coatings” que regulam o processo de adsorção (SALOMONS and FÖRSTNER, 1984; HART and HINES, 1994). O pH é o parâmetro mais importante para descrever o comportamento da adsorção, uma vez que tipicamente, a adsorção dos metais aumenta desde 0 a 100% enquanto o pH aumenta através de um intervalo crítico de 1-2 unidades, o que quer dizer

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

que uma gama relativamente pequena de valores de pH nas águas superficiais causa um forte incremento ou diminuição na concentração dos metais dissolvidos (SALOMONS, 1995).

A drenagem de águas ácidas pode ser prevenida, controlando o acesso do oxigénio ao depósito gerador de ácido. Uma medida eficaz, se as condições locais o permitirem, é inundar os depósitos de rejeitados e deste modo impedir o seu contacto com o oxigénio; outra medida inclui a cobertura com camadas alternadas de material argiloso e gravilha e depois levar a cabo um programa de revegetação para prevenir a erosão (SALOMONS, 1995).

O processo de acidificação das águas pode ser intensificado pela acção de bactérias como *Thiobacillus* e *ferrobacillus ferrooxidans* que catalisam a oxidação do ferro ferroso.

Conforme sugerido pelo esquema de reacções apresentado, o contacto com a água e oxigénio constitui o factor principal da formação de águas ácidas provenientes de minas e depósitos de rejeitados. A água, além de provocar a dissolução dos minerais de sulfuretos e de introduzir oxigénio dissolvido no sistema, pode (quando em movimento), estender a contaminação a outras áreas, através do transporte dos produtos de oxidação e material particulado contaminado, através dos aluviões e sedimentos de corrente. Além de contaminar a água os metais pesados, podem também causar a contaminação dos sedimentos das linhas de águas, uma vez que estes elementos têm afinidade por superfícies sólidas e tendem a acumular-se nos sedimentos existentes nos leitos dos rios e cursos de água. Desta forma os sedimentos são, sem dúvida, um excelente reservatório de contaminantes que a qualquer momento podem passar para a água, dependendo das condições do meio aquático.

6.3.2. Dispersão dos elementos vestigiais na área envolvente da Mina do Vale das Gatas

O quadro 6.12 mostra um exemplo dos teores (amostragem referida a Maio de 2000) dos diversos metais determinados nos vários meios amostrais associados aos locais de amostragem das águas superficiais (figura 4.2). O contraste químico observado entre as estações de amostragem sob a influência da mina (quer da Mina do Vale das Gatas, quer da Mina de Vinheiros) e as de fundo químico é evidente, tanto nos sedimentos, como nas águas, como nas algas. Os padrões anómalos afiguram-se mais expressivos para o Cu, Pb, Zn, As e Cd. O comportamento dos metais durante o processo químico de lixiviação pelas águas dos materiais da escombreira e sedimentos de corrente não é igual para todos eles. Aparentemente, o Cu, Zn e Cd ocorrem preferencialmente em solução, enquanto o As e Pb não aparecem, com expressão significativa como fases dissolvidas.

Estes resultados estão em concordância com a tendência de equilíbrio estabelecida por EARLY (1999) para águas de mina, em que refere que as concentrações de Pb e As são extremamente controladas pelo pH e pelos fenómenos de adsorção. A conclusão semelhante chegou HUDSON-EDWARDS et al. (1999) ao indicar o Cu e Zn como elementos mais móveis do que o As e Pb no ambiente mineiro da área de Rio Tinto em Espanha; também AZCUE et al. (1995) e MORENO et al. (1999) referem que a limitada solubilidade do As e Pb em escombreiras é devida à adsorção e co-precipitação com óxidos e hidróxidos de ferro.

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

Quadro 6.12 – Metais nos diferentes meios amostrais (sob influência mineira e fora dela)

Local 1	Cu	Pb	Zn	Cd	As	pH	Cond.	Local 2	Cu	Pb	Zn	Cd	As	pH	Cond.
Sedimento	549	738	802	58	92000	---	---	Sedimento	1274	3388	733	12	970	--	--
Água	141	7	1370	15	9	4.7	178	Água	14	3	35	0	9	6	29
Alga	208	442	370	4.2	38560	---	---	Alga	1272	1260	476	3.6	1519	--	--
Local 4	Cu	Pb	Zn	Cd	As	pH	Cond.	Local 5	Cu	Pb	Zn	Cd	As	pH	Cond.
Sedimento	1683	1556	1598	20	2025	--	--	Sedimento	1683	1556	1598	20	2025	--	--
Água	231	10	3100	50	4	5.8	262	Água	213	9	2900	25	2	6	260
Alga	198	2988	924	9.2	10330	--	--	Alga	3292	2902	1110	11.4	12670	--	--
Local 3	Cu	Pb	Zn	Cd	As	pH	Cond.	Local 6	Cu	Pb	Zn	Cd	As	pH	Cond.
Sedimento	1164	3273	1560	26	1600	--	--	Sedimento	80	115	116	11	190	--	--
Coating	1368	3052	346	0.8	28180	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Água	1030	51	2900	50	36	4.9	180	Água	3	4	41	0	2	6.6	55
Alga	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Unidades nas águas - metais em ppb; condutividade em $\mu\text{S}/\text{cm}$

Unidades nos meios sólidos – ppm

Localização: **Local 1**-Água mina A (V.Gatas); **Local 2**- Água mina B (V.Gatas); **Local 3**- Água superficial (Rib.V.Gatas); **Local 4**- Água mina (Vinheiros); **Local 5**- Água mina (Vinheiros2); **local 6**- Água superficial de fundo (Rio Pinhão)

Amostragem referida a Maio de 2000

Assinala-se, que a água superficial na vizinhança da mina (amostra 3), colhida perto da base da escombreira, apresenta sinais mais evidentes de contaminação química do que as águas de mina (amostras 1, 2, 4, 5), nomeadamente no que concerne ao Cu, Pb, Zn e Cd, acompanhados de pH mais ácido. Estes resultados reflectem a influência mais marcada da escombreira relativamente ao sítio da mina, como factor de contaminação.

Estes padrões anómalos esbatem-se com relativa celeridade já que a água a cerca de 7 Km para jusante das minas de Vinheiros e de Vale das Gatas adquire uma composição química normal (amostra 6). A jusante das fontes poluidoras, a concentração dos metais nas águas diminui devido a vários factores físicos e químicos, que incluem a estabilidade das condições de Eh-pH, diluição, dispersão, precipitação, adsorção, reacções de troca iónica e sedimentação do particulado suspenso (CHAPMAN et. al, 1983). De qualquer modo, os metais libertados da água podem ser armazenados, através de acções biogeoquímicas normais, nos sedimentos e biomassa e entrar assim na cadeia alimentar.

DINELLI et al. (2001) num estudo efectuado numa mina de cobre em Itália, verificaram que, quando águas que apresentam um pH baixo se misturam com águas de superfície normais (pH =8), as fases de ferro amorfo precipitam. Muitos elementos transportados pelas águas ácidas coprecipitam favorecendo a limpeza do meio e providenciando um modo natural de remediação para as águas dos rios.

No caso do As verifica-se uma redução mais brusca dos teores (para 3 ppb) a cerca de 400 metros da entrada da mina (ÁVILA et al., 2001), justificada pelo quimismo do elemento uma vez que ele pode ser eventualmente transportado no particulado (AZCUE and NRIAGU, 1995; JUILLOT et al., 1999). Segundo BOYLE and JONASSON (1973) durante a oxidação da arsenopirite, o As entra no ciclo exógeno sobretudo na forma de arsenatos solúveis, onde o

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

elemento está sob a forma de As (V). Sob condições muito ácidas, o As nesta forma é muito móvel, por outro lado, sob condições pouco ácidas a básicas, o As(V) torna-se relativamente imóvel devido à coprecipitação com os hidróxidos de Fe (III), formando-se a escorodite. Apesar de a escorodite ser metaestável para a maioria das condições, a sua formação ocorre em áreas onde a arsenopirite é rapidamente oxidada (DOVE and RIMSTIDT, 1985). Quando essa taxa de oxidação da arsenopirite diminui o pH aumenta e a escorodite tende a dissolver-se incongruamente, formando hidróxidos de ferro e libertando arsenato para a solução (DOVE and RIMSTIDT, 1985). A escorodite precipita rapidamente a partir de soluções ácidas com teores muito elevados de Fe^{3+} e AsO_4^{3-} .

Assim, os principais mecanismos responsáveis pela diminuição dos teores de As dissolvido são a formação da escorodite e a coprecipitação com os óxidos e hidróxidos de Fe(III). À medida que a água ácida circula na água da ribeira, a proporção de Fe dissolvido que precipita a partir da solução aumenta devido ao incremento do pH, mesmo que haja dissolução da escorodite o As libertado sob a forma aniónica ($H_2AsO_4^-$) é retido eficazmente pelos hidróxidos de Fe em formação, uma vez que para baixos valores de pH estes minerais têm carga positiva (MOK and WAY, 1994).

Geralmente, nos sedimentos e solos, as associações de metais determinadas são ditadas pela paragénesis mineral original e pela própria composição das rochas encaixantes das estruturas mineralizadas. Os padrões de decaimento dos metais associam-se a gradientes de dispersão geoquímica relativamente longos nos sedimentos, apontando para a possibilidade dos efeitos contaminantes se estenderem por áreas com uma extensão apreciável.

Nos sedimentos não se verificou o mesmo tipo de decaimento que nas águas, na medida em que se detectaram indícios de contaminação em metais em locais a 20 Km para jusante dos sítios mineiros (ÁVILA et al., 1999), sugerindo uma intervenção pronunciada e extensiva dos processos de dispersão mecânica. No entanto o decaimento irregular que se verifica neste tipo de materiais sugere a interferência de factores hidrológicos e da geomorfologia da região, que é bastante acidentada, e que promove mecanismos de erosão rápida, transporte e acumulação de materiais sólidos, a maior parte das vezes transportados em suspensão nas águas superficiais.

Os sedimentos afiguram-se bons receptores da grande maioria dos metais os quais residirão, em grande medida, incorporados ainda em espécies minerais primárias, mas também em minerais de neoformação, conforme dados mineralógicos obtidos à microsonda electrónica e que se encontram resumidos no quadro 6.13.

Quadro 6.13 - Composição mineralógica da fracção densa dos sedimentos de Vale das Gatas

<p>Minerais primários (0.2-5%): arsenopirite, pirite, blenda, galena, calcopirite Minerais secundários (0.8-6%): arsenatos Fe(escorodite), óxidos hidrat. Fe, óxidos hidrat. Fe-As, arsenatos Pb-Fe, hidróxidos Mn, sulfatos Fe, estanita Minerais acessórios: cassiterite, volframite, scheelite, pirrotite, monazite, esfena, zircão, rútilo, ilmenite, turmalina, apatite</p>

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

De qualquer modo, os processos de alteração química não podem ser dissociados da fenomenologia geral de dispersão dos elementos. Isto confirma-se pelo facto dos “coatings” depositados nos sedimentos na vizinhança da escombreira se encontrarem igualmente enriquecidos em Pb, As e Cu, traduzindo precipitação química, em grande parte com formação de óxidos e hidróxidos de Fe e de arsenatos de Fe-As e As-Pb (comparem-se os resultados contidos nos Quadros 6.12 e 6.13). Verificou-se que, quer os “coatings” (28180-61600 ppm), quer o sedimento (1600 ppm) colhido no mesmo local, apresentam teores elevados de As que excedem em muito o fundo geoquímico regional, que é 78 ppm (quadro 5.1). O mesmo se passa com o Pb que, sendo um elemento pouco solúvel, evidencia teores muito mais elevados no sedimento (3273 ppm) e “coatings” (301-4193 ppm) do que nas águas (24-98 ppb). Já o Zn tem um comportamento totalmente oposto ao do As e Pb, uma vez que sendo um metal muito mais solúvel revela teores mais elevados em solução (nas águas superficiais, 2900-7550 ppb) do que no sedimento (1560 ppm) e “coatings” (172-346 ppm). Comportamento idêntico ao do Zn é apresentado pelo Cd devido à sua afinidade química. Consta-se que também o Cd se encontra preferencialmente em solução (50-100 ppb).

Estes resultados estão em consonância com os obtidos por outros autores em estudos feitos em áreas afectadas por desperdícios mineiros (PRUSTY et al., 1994; FANFANI, 1995; AZCUE and NRIAGU, 1995; JUILLOT et al., 1999).

Os efluentes líquidos portadores de metais, resultantes de escorrências das escombreiras e relacionados com águas drenadas das minas, constituem uma fonte geradora de contaminação antropogénica do meio hídrico com o qual contactam. ALLOWAY and DAVIES (1971), HUDSON-EDWARDS et al. (1999), HUDSON-EDWARDS et al. (2001) afirmam que a grande maioria das bacias hidrográficas dos rios situados nas vizinhanças de minas abandonadas estão seriamente poluídas por metais pesados provenientes das actividades mineiras e libertados para o meio ambiente. A dispersão destes materiais afecta severamente os microorganismos, plantas e animais, pondo em perigo a saúde humana, particularmente em áreas onde existam zonas agrícolas ou onde o abastecimento doméstico de águas é afectado, visto que a oxidação dos sulfuretos (processo químico libertador dos metais presentes nestas fases mineralógicas) contribui para a formação de águas com baixo pH susceptíveis de promover o ataque químico de outros minerais, como óxidos, carbonatos e silicatos alterados.

As águas de escorrência, colhidas na base da escombreira, apenas sofrem influência da escombreira excluindo a influência da água superficial da ribeira, apresentam, conforme se constata no quadro 6.14, teores elevados em todos os metais excepto uma vez mais em Pb e As, valores de pH mais baixos e elevadíssimas condutividades.

Quadro 6.14 – pH, condutividade e teores dos diferentes metais das água de escorrência

Amostra	pH	Cond (μ S/cm)	Fe(ppb)	Cu(ppb)	Pb(ppb)	Zn(ppb)	Cd(ppb)	As(ppb)
Água de escorrência1(Maio00)	3.6	3100	24985	93500	101	785000	5000	5
Água de escorrência2(Out00)	3.2	1285	19320	12300	0	46500	1000	946
Água de escorrência3(Dez00)	3.7	3130	12090	74000	0	476000	10000	1

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

O quimismo das águas de escorrência demonstra que os metais estão a ser lixiviados e precipitados, indiciando a existência contínua e actual de oxidação dos sulfuretos presentes nas escombrelas e que contribuem para a formação destas águas com baixo pH.

Verificou-se, por outro lado, que a alga verde que se fixou nas entradas das galerias da mina (género Chlorophyta e espécie *Microspora Tumidula* Hazen) apresenta teores significativos nos metais pesados analisados e uma concentração muito elevada em As. Da análise feita aos teores médios (Quadro 6.10) determinados para as amostras das algas, constata-se que a predisposição para a acumulação de As é elevada, verificando-se que nas amostras com marcada influência mineira, os valores determinados são altos e reveladores de que essas algas são hiperacumuladoras deste metal, na medida em que as concentrações excedem os teores observados na água, que é o seu habitat natural.

Comparando os teores de As nas algas com os dos sedimentos (variação entre 970 a 2000 ppm-excepto na amostra 1) verifica-se que chega a haver concentrações nas algas 30 vezes superiores às verificadas em sedimentos. A concentração de metais nas algas depende da concentração total no solo e na água, da especificação química dos metais no solo e na água e também das soluções existentes (SPOSITO, 1983; SPOSITO and PAGE, 1984) mas depende também do envolvimento do metal nas funções biológicas (THORNTON, 1983).

A capacidade das algas reterem grandes quantidades de elementos traço tem uma dupla manifestação. Por um lado, representam uma barreira biológica para a migração de elementos tóxicos para o meio ambiente e, por outro, as plantas aquáticas realçam a penetração de elementos químicos adversos no ambiente e nos constituintes da cadeia alimentar (HOZHINA et al., 2001).

Segundo HOZHINA et al.(2001) as algas podem ser utilizadas para diminuir os teores de metais pesados que se acumulam no meio ambiente, são hiperacumuladoras de metais servindo como um óptimo meio para descontaminação de águas de drenagem. Como são boas acumuladoras de As, a estratégia seria cultivar estas algas em locais contaminados recolhendo-as após algum tempo de exposição ao metal e transferindo-as para uma unidade de tratamento de resíduos perigosos, onde seriam secas e incineradas. Estudos epidemiológicos confirmam que o As causa graves problemas de saúde, como carcinomas de fígado, rins, aparelho urinário e respiratório bem como lesões na pele.

Em conexão com os problemas impostos pela libertação de material contaminado para solos e linhas de água, desenvolveram-se procedimentos de extracção sequencial, que incluem a lixiviação sucessiva de metais dos sedimentos. Com base nesta sequência de extracção podem classificar-se os metais presentes nos sedimentos em várias categorias SALOMONS (1995), conforme o quadro 6.15.

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

Quadro 6.15 – Mobilidade relativa e disponibilidade dos elementos vestigiais

Espécie metal e associação	Mobilidade
Catiões de troca	Elevada. Mudanças na composição dos catiões maiores pode causar uma libertação devido à troca iónica
Compostos de metais associados a hidróxidos de Fe e Mn	Média. Alterações nas condições redox (condições redutoras) podem causar a libertação de metais pesados, mas se existirem sulfuretos aí formam-se sulfuretos insolúveis
Metais fixos na matéria orgânica Metais associados a fases de sulfuretos	Média. Mas só após a decomposição da matéria orgânica. Depende muito das condições ambientais. Sob condições ricas em oxigénio, ocorre a oxidação dos sulfuretos
Metais fixos nas partículas minerais	Baixa. Após decomposição

A quantidade de metais presente na fracção residual (fracção que se mantém após todas as extracções terem sido efectuadas) depende do grau de contaminação. A mistura de sedimentos com diferentes origens e diferentes quantidades de metais provoca mudanças na concentração dos metais nos sedimentos a jusante da fonte de contaminação.

Assim, e com o objectivo de avaliar o grau de mobilidade dos metais presentes e a sua tendência para a biodisponibilidade, determinaram-se as fases suporte desses mesmos metais, em duas amostras localizadas no Rio Pinhão, obtidas por Extracção Química Sequencial Selectiva (EQSS). O quadro 6.16 apresenta os resultados obtidos.

Quadro 6.16 - Resultados da extracção química sequencial selectiva em duas amostras de sedimentos de corrente localizados no Rio Pinhão

Amostra VG120	Conc. Fe(ppm)	%extrac. Fe(ppm)	Conc. Cu(ppm)	%extrac. Cu(ppm)	Conc. Pb(ppm)	%extrac. Pb(ppm)	Conc. Zn(ppm)	%extrac. Zn(ppm)	Conc. Mn(ppm)	%extrac. Mn(ppm)	Conc. As(ppm)	%extrac. As(ppm)
Acetato de amónio	137	0.53	14	12.96	36	9.60	13	9.28	22	8.17	68	5.72
Hidroxilamina	322	1.25	1	0.92	6	1.60	4	2.85	28	10.40	36	3.03
Reagente de Tamm no escuro	2485	9.70	14	12.96	58	15.46	10	7.14	12	4.46	727	61.19
H ₂ O ₂ 35%	662	2.58	30	27.77	54	14.40	23	16.4	6	2.23	13	1.09
Reagente de Tamm U.V.	6122	23.90	6	5.55	102	27.2	27	19.28	14	5.20	204	17.17
Decomposição triácida	15883	62.01	43	39.81	119	31.73	63	45.00	187	69.51	140	11.78
Total da Extracção	25611	100	108	100	375	100	140	100	269	100	1188	100
Total Extracção/Decomposição Total		90%		89%		86%		72%		88%		95%
Amostra VG121	Conc. Fe(ppm)	%extrac. Fe(ppm)	Conc. Cu(ppm)	%extrac. Cu(ppm)	Conc. Pb(ppm)	%extrac. Pb(ppm)	Conc. Zn(ppm)	%extrac. Zn(ppm)	Conc. Mn(ppm)	%extrac. Mn(ppm)	Conc. As(ppm)	%extrac. As(ppm)
Acetato de amónio	194	1.00	18	15.25	50	7.41	19	13.38	28	10.29	48	2.63
Hidroxilamina	337	1.74	1	0.84	0	0.00	5	3.52	35	12.86	38	2.08
Reagente de Tamm no escuro	4212	21.81	27	22.88	115	17.06	22	15.49	23	8.45	1084	59.52
H ₂ O ₂ 35%	297	1.53	16	13.55	33	4.86	21	14.78	3	1.10	33	2.57
Reagente de Tamm U.V.	6421	33.25	8	6.77	253	37.53	37	26.05	26	9.55	364	19.98
Decomposição triácida	7850	40.65	48	40.67	223	33.08	42	29.57	157	57.72	254	13.94
Total da Extracção	19311	100	118	100	674	100	142	100	272	100	1821	100
Total Extracção/Decomposição Total		94%		82%		83%		73%		84%		107%

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

Da análise feita aos resultados da extracção total (quadro 6.16), verifica-se que na amostra VG120 o Cu é extraído em cerca de 27% pelo peróxido de hidrogénio e pelo ataque triácido (40%) enquanto que na amostra VG121 ele se encontra repartido entre o reagente de Tamm no escuro (23%) e ataque ácido (41%). O Pb é extraído na amostra VG120 pelo reagente de Tamm no escuro (15%), pelo reagente de Tamm sob UV (27%) e ataque ácido (31%). Na amostra VG 121 o Pb encontra-se repartido pelos mesmos reagentes, reagente de Tamm no escuro (17%), pelo reagente de Tamm sob UV (37%) e ataque ácido (33%). O Zn é extraído em ambas as amostras pelo peróxido de hidrogénio (15% e 14%), reagente de Tamm sob UV (19% e 26%) e ataque ácido (45% e 29%). O As é extraído pelo reagente de Tamm no escuro (61% e 59%), reagente de Tamm sob UV (17% e 19%) e ataque ácido (11% e 13%).

Os dados disponíveis permitem avançar com uma interpretação para a distribuição dos elementos por diferentes fases mineralógicas. Assim, provavelmente, a extracção do Cu pelo peróxido de hidrogénio e pelo ataque ácido está associada à calcopirite. O Pb e As extraídos pelo reagente de Tamm no escuro pode estar relacionado com arsenatos ferro e a percentagem destes elementos extraída pelo reagente de Tamm sob UV está associado, provavelmente, à presença de arsenatos de Pb-Fe ou óxidos e hidróxidos cristalinos de ferro. A percentagem de Pb e As extraída pelo ataque ácido estará relacionada com a presença de galena e arsenopirite na amostra. Também a percentagem de Zn extraída pelo ataque ácido, estará em princípio, relacionada com a presença de blenda nas amostras.

Os óxidos de Fe e Mn caracterizam-se por uma elevada superfície específica, pelo que, influenciam, mesmo que em pequenas quantidades, a distribuição dos metais nos sistemas aquáticos (FÖRSTNER and WITTMANN, 1981). A adsorção de iões metálicos pelos óxidos de Fe e Mn pode ser resultado da formação de complexos na sua superfície ou existência de trocas iónicas, de acordo com o processo que depende do pH (STUMM and MORGAN, 1981). Segundo STUMM and MORGAN (1981) e FÖRSTNER and WITTMANN (1981) a participação do Fe e do Mn nos ciclos de redução/oxidação em ambientes aquáticos é um aspecto importante a ter em conta na adsorção de metais, uma vez, que em condições oxidantes a capacidade de adsorção é maior, enquanto que a redução do Fe e Mn presentes nos óxidos hidratados provoca uma libertação instantânea dos metais adsorvidos.

Dos resultados do quadro 6.16, depreende-se que o As está preferencialmente ligado aos amorfos de Fe (VG 120 - 61% e VG 121 - 59%) e também aos óxidos e hidróxidos cristalinos de Fe (VG 120 - 17% e VG 121 - 19%). Estes resultados confirmam que o principal mecanismo de acumulação do arsénio nos sedimentos consiste na coprecipitação do As com o Fe e na sua adsorção pelos óxidos e hidróxidos de Fe.

Análises mineralógicas realizadas à microsonda electrónica na fracção mineralógica densa das amostras anómalas de sedimentos sobre as quais se efectuaram os estudos de EQSS, revelaram a presença de blenda, galena, calcopirite, pirite, arsenopirite, volframite, sulfuretos de Fe-Pb, arsenatos de Pb-Fe e hidróxidos de ferro (Quadro 6.13).

Dos resultados obtidos podemos considerar que a generalidade dos metais tem sofrido processos de remobilização química com a forte contribuição das águas residuais (ácidas), passando para a fase água ou coprecipitando com o Fe quando da formação de “coatings”. O estudo mineralógico das carapaças ferruginosas à microsonda (Quadro 6.9), revela uma

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

composição dominada por óxidos hidratados de ferro de formação muito recente, comparado com os resultados químicos, confirma que as reacções químicas de lixiviação e precipitação ocorrem em áreas perto da Mina de Vale das Gatas.

Todos estes resultados interpretados conjugadamente com os provenientes da geoquímica estratégica, permitiram compreender melhor a dinâmica que tem vindo a presidir à lixiviação, remobilização, transporte e acumulação de metais em várias fases químico-mineralógicas e biológicas existentes na região mineira de Vale das Gatas. A dispersão processa-se por duas vias: mecânica e química. A primeira é atestada pela composição químico-mineralógica dos sedimentos de corrente e pelas extensas anomalias geoquímicas identificadas. A segunda tem suporte na caracterização química das águas e na composição dos minerais de neoformação. A geoquímica e a mineralogia das carapaças minerais e o quimismo da água de escorrência, estudados a partir de amostras recolhidas na base da escombreira mineira, demonstram que os metais estão a ser lixiviados e precipitados. Está-se em presença de processos que são dinâmicos e actuais os quais, por esse motivo, podem provocar desequilíbrios de natureza ambiental, isto é, sugere-se que as reacções de oxidação e a precipitação química dos metais de Vale das Gatas estão a desenrolar-se continuamente como processos dinâmicos, que a longo prazo podem alterar as características da área envolvente da mina (KALIN et al., 1992). No entanto, a intensidade destes processos depende obviamente da reactividade dos materiais que estão envolvidos nas reacções (WALDER and CHAVEZ, 1995).

O decaimento irregular dos elementos anómalos, os resultados da microsonda electrónica e da extracção química sequencial selectiva sugerem que os processos de dispersão mecânica predominam nos elementos metalíferos do material secundário dos sedimentos de corrente.

6.4. Síntese conclusiva

Neste capítulo procedeu-se a uma caracterização mais pormenorizada da mina e de toda a sua envolvente, utilizando-se para isso diferentes meios amostrais: material da escombreira, lamas resultantes do aproveitamento (actual) de estéreis existentes nas escombreiras com rejeição dos finos, materiais secundários particulares como “coatings” e carapaças ferruginosas e espécies vegetais.

Para se fazer a avaliação do impacte ambiental em locais mineiros, a caracterização da composição química das escombreiras é muito importante, assim, como o conhecimento da sua possível contribuição na contaminação da área envolvente.

Os resultados da Análise em Componentes Principais evidenciaram a existência de duas associações: Ag, W, Pb, Bi, As, Cu, Cd, Zn em oposição às variáveis V, Ti, Ni e Co, Fe, Zn, Cd, Cu e V. A primeira associação contém os metais pertencentes à mineralização, traduzindo assim o factor mineralização que ainda se encontra impresso nos materiais da escombreira (factor de contaminação consequência da actividade mineira). A segunda associação é caracterizada por um factor que reflecte as características geológicas.

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

Os elevados teores apresentados pelos diversos metais nos diferentes meios amostrais confirmam-nos, serem as escombrelas a grande fonte de contaminação química existente na Mina do Vale das Gatas e sua envolvente, facto confirmado pelos “coatings”, que se apresentam com teores elevados em Cu, Pb, Zn, Cd e As devido à co-precipitação dos elementos traço com o ferro e manganês (influência do incremento no pH) e pelas águas colhidas na ribeira de Vale das Gatas. Os teores nos elementos associados à paragénes mineral são elevados.

A química das algas (género Chlorophyta e espécie *Microspora Tumidula Hazen*) colhidas nas imediações das minas comprovou a existência de sinais de transferência dos metais até aos biótipos. Os valores determinados demonstraram que essas comunidades são acumuladoras da maioria dos metais, inclusivé do As e Pb, e confirmam a elevada biodisponibilidade existente na escombrela.

Tendo como objectivo o estudo da dispersão dos elementos vestigiais na área envolvente da Mina do Vale das Gatas, compararam-se os teores médios dos metais determinados nos diferentes meios amostrais associados aos locais de amostragem das águas superficiais sob influência mineira e sem influência mineira, concluindo-se que.

- ? O contraste químico observado entre as amostras sob a influência da mina e as de fundo químico evidenciado nos sedimentos, águas e nas algas, caracteriza a influência da paragénes mineral através dos padrões anómalos de Cu, Pb, Zn, As e Cd;
- ? O comportamento dos metais durante o processo químico de lixiviação não é igual. O Cu, Zn e Cd ocorrem preferencialmente em solução enquanto o As e Pb não aparecem nas fases dissolvida devido à adsorção e co-precipitação com óxidos e hidróxidos de ferro;
- ? A água de escorrência, colhida perto da base da escombrela, apresenta contaminação química maior do que as águas de mina (teores mais elevados em Cu, Pb, Zn e Cd e pH mais ácido). Resultados que reflectem a influência mais marcada da escombrela relativamente ao sítio da mina, como factor de contaminação;
- ? Os padrões anómalos esbatem-se rápido nas águas. O As apresenta uma redução mais brusca dos teores visto se encontrar em outros meios amostrais (“coatings” e algas).
- ? Nos sedimentos não se verificou o mesmo tipo de decaimento do que nas águas, uma vez que se detectaram indícios de contaminação em metais em locais a 20 Km para jusante dos sítios mineiros, o que sugere existência de processos de dispersão mecânica. Os sedimentos mostraram ser bons receptores da grande maioria dos metais que se encontram em espécies minerais primárias e em minerais de neoformação (arsenopirite, pirite, blenda, galena, calcopirite, arsenatos Fe (escorodite), óxidos hidratados de Fe, óxidos hidratados de Fe-As, arsenatos Pb-Fe, hidróxidos Mn, sulfatos Fe, estanita, cassiterite, volframite, scheelite, pirrotite, monazite, esfena, zircão, rútilo, ilmenite, turmalina, apatite)

6. Dispersão de elementos vestigiais versus fenómeno de contaminação

- ? Os “coatings” depositados nos sedimentos na vizinhança da escombreira apresentam-se ricos em Pb, As e Cu traduzindo precipitação química, com formação de óxidos e hidróxidos de Fe e de arsenatos de Fe-As e As-Pb.
- ? O principal foco de águas ácidas na Mina do Vale das Gatas, resulta da drenagem que se processa continuamente na escombreira. O quimismo das águas de escorrência, demonstra que os metais estão a ser lixiviados e precipitados, indicando a existência contínua e actual de oxidação dos sulfuretos presentes nas escombreiras e que contribuem para a formação destas águas com baixo pH.
- ? Com a finalidade de especificar as características ambientais dos metais em termos de reactividade, disponibilidade e toxicidade, utilizou-se a Extracção Química Sequencial Selectiva complementada com estudos mineralógicos. Os resultados obtidos permitiram-nos a identificação das fases suporte do Cu, Pb, Zn e As e determinar as características dos metais em termos de mobilidade e disponibilidade. Verificou-se que:
 1. O Cu está associado a minerais de calcopirite sendo a fase suporte deste elemento;
 2. O Zn está relacionado com a presença de blenda nas amostras;
 3. O As e o Pb têm como fases suporte o ferro nas suas formas cristalina e amorfa e associam-se à presença de galena e arsenopirite. Estes resultados confirmam que o principal mecanismo de acumulação do arsénio nos sedimentos consiste na coprecipitação do As com o Fe e na adsorção dos óxidos e hidróxidos de Fe;
 4. As fases facilmente mobilizáveis são extraídas pelo acetato de amónio, hidroxilamina e Tamm no escuro e contribuem, nas duas amostras estudadas, com a seguinte percentagem de extracção, para o cobre (VG120 - 26%; VG121 - 28%), chumbo (VG120 - 26%; VG121 - 24%), zinco (VG120 - 19%; VG121 - 32%) e arsénio (VG120 - 70%; VG121 - 65%). Assim, podemos afirmar que é o As o elemento mais facilmente mobilizável e com maior grau de disponibilidade.

7. Processos de remediação

7.1. Introdução

A poluição generalizada aumentou bastante neste último século provocando uma contaminação nos solos, sedimentos e águas com consequências nefastas para os ecossistemas e para a saúde humana. O estado físico e químico em que os contaminantes se encontram no meio determinará a escolha da metodologia de remediação a utilizar.

Constatada a existência de contaminação num determinado local, os passos a considerar para uma futura remediação desse mesmo local devem implicar três actividades (LEWANDOWSKI and PRZEWLÓCKI, 1995):

- ? Inventário para reconhecimento da situação
- ? Avaliação do impacto para determinar se a poluição anteriormente reconhecida tem um impacto negativo no ambiente
- ? Remediação para encontrar um meio de melhorar a situação.

Segundo a Comissão Britânica sobre Minas e Meio Ambiente (1972), define-se *restauração* como a reduplicação exacta das condições existentes na área - é aceite como prática inalcançável; *restituição* é o retorno de um terreno degradado a algum uso - implica que o solo se torne útil mediante uma série de tratamentos; e *reabilitação* é a criação de condições para uma utilização nova e substancialmente diferente do solo - implica que o terreno se tornará produtivo de acordo com um plano de prévia utilização, não contribui para a deteioração do meio ambiente e não causa impacto visual na área envolvente.

A remediação refere-se à transformação de um local contaminado de forma a que não ameace a saúde humana ou outras formas de vida. Em alguns casos, depende-se um esforço muito grande para limpar os locais contaminados, em outros casos, a contaminação é tão grande que o máximo que se consegue fazer é isolar o mais possível a área do meio ambiente.

Nos últimos anos instituíram-se regras e regulamentos ambientais (U.S.EPA, 1999), de modo a proteger a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, solos, sedimentos e outras partes do ambiente de vários contaminantes incluindo metais pesados, tais como o Cu, Pb, As e Zn. As tecnologias utilizadas para remediar os locais contaminados, aplicam frequentemente a utilização de tratamento industrial aos efluentes antes de eles serem libertados no meio ambiente. Estes tratamentos de remediação incluem incineração, adsorção por carbono activo, trocas iónicas, lavagem do solo, precipitação química, oxidação, encapsulamento das escombreliras e também tratamentos biológicos com plantas e bactérias (bioremediação). A precipitação química é o método mais popular e económico para a remoção de metais pesados. Os produtos utilizados usualmente contêm compostos de enxofre que criam barreiras com os metais pesados de modo a produzir um precipitado que pode ser removido do efluente por filtração.

7.2. Processos de remediação

Para se determinar quando é necessário proceder à remediação de um local à partida contaminado, há que primeiro responder à questão que logo se põe nestes casos, será que esse local afecta o ecossistema e/ou a saúde humana?

Neste ponto pretende-se fornecer informação que facilite a selecção de alternativas de remediação para solos e sedimentos contaminados.

7.2.1. Remoção dos sedimentos contaminados

A dragagem, permite a remoção física dos sedimentos contaminados do local onde estão depositados. Há que levar em consideração a possível reutilização do material retirado, em projectos industriais ou de construção, daí que o pré-tratamento do material é requerido para se utilizar esta opção. Alguns factores devem ser considerados antes de se seleccionar esta opção, tais como: a variedade dos contaminantes no local é um factor importante na delimitação do local; cuidadoso posicionamento da draga; tipo de contaminantes presentes e potencial de reacções químicas. Deve fazer-se sempre a monitorização ambiental do local antes, durante e após a operação de dragagem para evitar complicações ambientais.

Existem três tipos de técnicas para efectuar as operações de dragagem. As hidráulicas em que as dragas utilizam água misturada com o sedimento para remoção e transporte do material numa fase lodosa; as mecânicas em que as dragas usam a força mecânica para remover o sedimento desde o fundo e as mistas em que no início se utiliza a força mecânica seguida de bombagem.

Independentemente do fim para o qual o material é utilizado (ANCHETA, 1997), é usual fazer-se um pré-tratamento para reduzir o conteúdo de água, remover os detritos assim como as partículas de grão maior não contaminadas a fim de acelerar o tempo de fixação e a acção microbiana. Este é feito através da extracção de água utilizando tecnologias que promovem a sua extracção através da secagem ao ar natural, assim como através de tecnologias mecânicas onde se utilizam processos energéticos para extrair a água do sedimento. Outra técnica de pré-tratamento é a injeção de lodo, utilizando químicos tais como floculantes que aceleram a fixação dos metais, ou através de microorganismos que seriam injectados com o objectivo de facilitar a biodegradação de possíveis matérias orgânicas existentes.

A classificação do tamanho dos grãos dos sedimentos e dos detritos permite a remoção do material mais graúdo sem tratamento, através de flutuação, separação magnética e por separadores gravíticos.

7.2.2. Isolamento e contenção

As técnicas de isolamento e contenção são consideradas como um meio de controlo da contaminação e previsão da futura migração dos contaminantes no solo. Esta opção permite fazer a contenção do local contaminado, criando uma barreira física que circunda a zona de contaminação. Os exemplos de possíveis impactes químicos, se esta técnica for considerada são, os efeitos nas águas subterrâneas, a segurança de pessoas e bens e efeitos dos eventos climáticos (ex: tempestades). Para se proceder à contenção do material contaminado as técnicas frequentemente utilizadas e que exigem monitorização e manutenção permanente são (ANCHETA, 1997):

- 1) Colocação de estacas de metal ao redor do local contaminado, uma vez ancoradas colocam-se entre estas estacas umas outras de ferro;
- 2) Utilização de terra homogénea para construir diques que impeçam a deslocação dos sedimentos;
- 3) Construção de taludes de cascalho em que o material utilizado é a argila rodeada por um filtro de material sintético.

Segundo estudos efectuados pela U.S.EPA (1997) as tecnologias mais específicas de contenção são: cobertura, barreiras verticais e barreiras horizontais.

7.2.2.1. Cobertura

ANCHETA (1997) advoga a colocação de material limpo em cima dos sedimentos contaminados, o material limpo ou não contaminado, cria uma barreira física entre os contaminantes e o meio ambiente envolvente. Como exemplos de possíveis impactes ambientais a considerar antes de se aplicar esta técnica, temos os efeitos nas águas subterrâneas, migração dos contaminantes, efeitos climáticos e sua duração sobre a capa, de material não contaminado, que envolve a escombreira ou os sedimentos. Estas técnicas incluem uma cuidadosa colocação e controlo do material limpo que é utilizado para servir de capa às escombreiras e sedimentos contaminados. Devem colocar-se grandes volumes de material não contaminado de modo a que a elevação final da cobertura fique superior ao nível da água.

Os sistemas de cobertura são utilizados (U.S.EPA, 1997) para formar uma barreira impermeável à superfície, impedindo a infiltração de águas superficiais no solo contaminado evitando assim a libertação dos contaminantes para as águas quer superficiais quer subterrâneas. Controlam também a emissão de gases e providencia uma superfície estável no local contaminado. O controlo da drenagem da água é efectuado com recurso à utilização de valas e diques, incluídos na camada impermeável de cobertura ou na camada superficial dos solos.

7.2.2.2. Barreiras verticais

As barreiras verticais minimizam o movimento das águas subterrâneas contaminadas, são compostas por paredes de cimento e argila e usualmente construídas em valas escavadas suportadas por uma calda com o objectivo de evitar o calapso e formar uma película que evita a perda de fluídos para a área envolvente (U.S.EPA, 1997). As barreiras de cimento e bentonite são bastante utilizadas, no entanto alguns compostos podem afectá-las. A impermeabilidade da bentonite pode decrescer significativamente quando está exposta a elevadas concentrações de metais como o Cu, Cr e As, assim como boratos, fostatos e amónia. Geralmente o solo bentonítico resiste melhor ao ataque químico se contiver apenas 1% de bentonite e 30% a 40% de finos do solo natural. Devem efectuar-se testes para avaliar a estabilidade química da barreira se se suspeitar da existência de condições adversas.

A utilização destas barreiras pode ser limitada devido a condicionantes topográficas, geologia e tipo de contaminação que está presente no local (a presença de contaminantes como alguns orgânicos, ácidos e bases fortes podem degradar os materiais das barreiras).

Outro tipo de barreiras disponíveis inclui as cortinas de argamassa ou de pranchas metálicas laminadas (CARDOSO FONSECA e FERREIRA DA SILVA, 2000). As cortinas de argamassa são construídas a partir da realização de sondagens onde se injecta um fluído na periferia do solo com a finalidade de solidificar e reduzir o fluxo da água na região contaminada. Os materiais mais comuns nas cortinas de argamassa são o cimento, materiais argilosos, silicatos alcalinos e polímeros orgânicos. Dentre todos a argila é o mais utilizado devido ao seu baixo custo.

As pranchas metálicas laminadas são construídas em aço e introduzidas nas formações para criar uma barreira que impeça o fluxo da água. Este método é utilizado para isolamento de contaminações pouco profundas e que se encontrem distribuídas por uma área relativamente pequena ou, pode também ser utilizado conjuntamente com as barreiras de cimento-bentonite quando as condições do local não permitam a utilização das barreiras convencionais.

7.2.2.3. Barreiras horizontais

As barreiras horizontais in situ podem estar na base dos materiais contaminados no local sem ser necessário a remoção do solo dos resíduos perigosos. Estabeleceram-se tecnologias que utilizam técnicas “grouting” (argamassas finas) para reduzir a permeabilidade das camadas de solo da base. Estudos efectuados (U.S.EPA, 1986) indicam que as técnicas convencionais que utilizam as argamassas finas não podem produzir uma barreira horizontal impermeável porque não asseguram um desenvolvimento lateral uniforme da argamassa. Estes mesmos estudos concluíram existir um grande sucesso com as técnicas de “jet grouting” (argamassa fina injectada) nos solos que contenham finos suficientes para prevenir o colapso do furo utilizado para a injeção do material.

7.Processos de remediação

Estes métodos de contenção e imobilização são aplicáveis a:

- 1) Locais que não apresentem grande perigo (baixa toxicidade e baixa concentração) ou que se encontrem imobilizados;
- 2) Material contaminado que tenha sido tratado produzindo material da baixa toxicidade e baixa mobilidade;
- 3) Material contaminado cuja mobilidade possa ser reduzida como medida temporária de forma a mitigar o risco até ser testada e implantada uma técnica remediadora.

As situações em que o método da contenção não deve ser aplicado incluem:

- 1) Desperdícios para os quais exista uma técnica mais protectora e permanente;
- 2) Locais onde a colocação de barreiras horizontais na base de uma contaminação existente se torna difícil;
- 3) Locais onde as fontes de água para consumo humano sejam adversamente afectadas se a técnica da contenção de solos e sedimentos falhar, ou se houver uma falta de confiança na previsão, detecção e controle da possível falha no método da contenção.

Quanto às vantagens do método, apontam-se as seguintes:

- 1) A cobertura superficial e barreiras verticais são relativamente simples e rápidas de implantar a baixo custo e podem tornar-se mais económicas que as escavações, dragagem e remoção de resíduos;
- 2) A cobertura e barreiras verticais podem aplicar-se a grandes áreas ou volumes de resíduos;
- 3) Existem comercialmente disponíveis uma série de materiais que se podem utilizar para a construção das barreiras;

As desvantagens apontadas para esta técnica são:

- 1) Incerteza da possibilidade de desenvolvimento de vida animal e vegetal no local;
- 2) A contaminação continua presente no local e a possibilidade de dispersão dos contaminantes existe se houver uma falha no trabalho de contenção
- 3) Exigência de manutenção e monitorização bastante prolongada.

7.2.3. Imobilização

A imobilização é uma técnica utilizada no tratamento *in situ*, e que altera o estado do sedimento, quer física quer quimicamente reduzindo o potencial de migração dos contaminantes. A mobilidade é frequentemente reduzida pela restrição física do contacto entre o contaminante e a água subterrânea da área envolvente ou, quimicamente, pela alteração do contaminante de modo a torná-lo mais estável em relação à sua dissolução na água.

7.2.3.1. Solidificação e Estabilização

A técnica de solidificação e estabilização refere-se aos processos de tratamento que misturam ou injectam agentes de tratamento no material contaminado com a finalidade de atingir um ou mais dos seguintes objectivos:

- ? Melhorar as características físicas do material contaminado produzindo um produto sólido a partir do líquido contaminado;
- ? Reduzir a solubilidade do contaminante através da formação de precipitados insolúveis, tais como hidróxidos, carbonatos, silicatos, fosfatos, sulfatos ou sulfuretos;
- ? Diminuir a área superficial exposta através da qual pode ocorrer transferência de massas e perda de contaminantes com a formação de uma capa cristalina ou polímera envolvendo as partículas do material contaminado;
- ? Limitar o contacto entre o transporte de fluídos e contaminantes reduzindo a permeabilidade do material (U.S.EPA, 1995).

Estas técnicas aplicam-se, usualmente, através da mistura de solos contaminados ou de resíduos residuais de tratamento com um agente físico de ligação para formar uma capa cristalina ou polimérica ao redor das partículas do material contaminado. Juntamente com o microencapsulamento, alguns mecanismos de fixação química podem favorecer a resistência à lixiviação deste tipo de material. Outras formas de tratamento com o método de solidificação e estabilização assentam no macroencapsulamento, onde o material se encontra inalterado mas as partículas macroscópicas formam “coatings” relativamente impermeáveis (U.S.EPA, 1993), ou na fixação química específica, onde o contaminante é convertido a um composto sólido resistente à lixiviação.

Este tipo de tecnologias podem realizar-se através do uso de ligantes inorgânicos (cimento) ou orgânicos (betume) (U.S.EPA, 1995). Podem utilizar-se aditivos para, por exemplo, converter o metal numa forma menos móvel ou para evitar efeitos adversos do solo contaminado nos ligantes e misturas utilizados neste método. A utilização do tratamento de solidificação/estabilização com cimento é mais frequente nas contaminações provocadas

7. Processos de remediação

por metais e são mais comum os processos ex situ apesar de também se praticar o processo in situ.

? **Tratamento com cimento ex situ**

O procedimento ex situ é efectuado em solos contaminados que foram escavados. Este método envolve misturas de material contaminado com uma razão apropriada de cimento ou um ligante/estabilizador semelhante, e possivelmente água e outros aditivos. Torna-se também necessário a existência de um sistema que devolva os materiais tratados ao seu local original. Pode existir também a necessidade, no caso da presença de voláteis e poeiras, de um tratamento “off-gas” para eliminação de gases.

Os materiais fundamentalmente utilizados neste tecnologia são os cimentos Portland e materiais pozolânicos (pó vulcânico fino com propriedades hidráulicas). Os cimentos Portland são compostos por silicatos de cálcio, aluminas, aluminoferrite e sulfatos. As pozolanas são constituídas por partículas que são formadas pela combustão do carvão, as que contêm um conteúdo elevado de sílica revelam propriedades semelhantes ao cimento quando misturadas com água.

Este tipo de tratamento baseado no cimento pode envolver apenas o cimento Portland ou apenas o material das pozolanas ou mesmo uma misturas dos dois. A composição do cimento e da pozolana juntamente com a quantidade de água, agregados e outros aditivos, determinam as propriedades dos materiais tratados (por ex. o tamanho dos poros). Este método reduz:

- ? a mobilidade dos compostos orgânicos através da formação de hidróxidos insolúveis, carbonatos ou silicatos;
- ? a substituição do metal na estrutura do mineral;
- ? a acção combinada de adsorção e absorção;
- ? o encapsulamento físico.

e envolve uma complexa série de reacções existindo sempre muitas interferências, tais como, revestimentos das partículas por material orgânico, aceleração ou retardamento excessivo das reacções por vários metais solúveis ou compostos inorgânicos, calor ou hidratação em excesso, condições de pH que solubilizem espécies aniónicas dos componentes dos metais, etc.

? **Tratamento com cimento in situ**

O tratamento de solidificação/estabilização in situ com base no cimento tem apenas dois passos:

- 1) mistura da matriz contaminada com o ligante

7. Processos de remediação

- 2) tratamento “off-gas”, eliminação de emissões de gás

A modificação mais significativa na aplicação do método in situ para solos contaminados é a obtenção de uma mistura completa e uniforme do ligante com a matriz contaminada (U.S.EPA, 1990). Três princípios básicos são utilizados para a mistura in situ da matriz com o ligante:

- 1) utilização de uma sonda ou trado vertical;
- 2) mistura dos reagentes do ligante com o material contaminado com recurso a equipamento próprio para revolver terra;
- 3) injeção de argamassa fina que pode ser aplicada a formações ou camadas contaminadas mais subterrâneas.

? Tratamento através de microencapsulamento polímero

Este método pode incluir a aplicação de resinas termoplásticas. As resinas candidatas para o encapsulamento termoplástico incluem o betume, polietileno, parafinas, ceras e cimento sulfuroso. Destas resinas termoplásticas o betume (asfalto) é a menos dispendiosa e a mais comumente utilizada (ARNIELLA and BLYTHE, 1990). Este processo envolve o aquecimento e mistura da matriz contaminada e a resina a alta temperatura, normalmente 130° a 230° C num equipamento de extrusão. Uma vez que o produto final é uma resina plástica dura, o material tratado é normalmente descarregado num tambor ou qualquer outro recipiente. O tratamento através de microencapsulamento é utilizado principalmente para tratar solos e sedimentos com baixos níveis de radioactividade. No entanto, ligantes orgânicos foram testados e aplicados em materiais contendo contaminantes químicos tais como o As, metais, sais inorgânicos e dioxinas (ARNIELLA and BLYTHE, 1990).

A aplicação destas técnicas de tratamento solidificação/estabilização dependem muito da química dos metais envolvidos e do ligante utilizado. O equilíbrio solo-contaminante-ligante e a sua cinética são muito complicados e existem vários factores que influenciam a mobilidade do metal.

7.2.3.2. Vitrificação

A vitrificação é uma técnica que utiliza a temperatura de modo a destruir os elementos contaminantes levando o sedimento a temperaturas muito mais elevadas que a temperatura do meio ambiente. Aplica tratamentos de alta temperatura de modo a reduzir a mobilidade dos metais incorporando-os numa massa vítrea quimicamente durável e resistente à lixiviação. A vitrificação pode ser levada a cabo no solo já escavado in situ e durante o seu processo, os desperdícios orgânicos são pirolizados (tratamento in situ) ou oxidados (tratamento ex situ) durante a fusão, onde inorgânicos incluindo os metais são incorporados na massa vítrea. A libertação de gases durante o processo da fusão contendo

7. Processos de remediação

compostos voláteis e produtos da combustão e pirólise, devem ser colectados e tratados (U.S.EPA, 1995) (BUULT et al., 1987). A vitrificação converte solos contaminados em vidro estável e cristalinos monólitos (U.S.EPA, 1992).

Se os materiais utilizados forem de baixo custo, como a areia, argila, e/ou solo nativo, o processo pode ser ajustado com a finalidade de se produzirem produtos com características específicas, tais como a durabilidade química. As tecnologias de vitrificação ex situ fornecem calor ao fundidor através de uma variedade de fontes, tais como a combustão de combustíveis fósseis (carvão, gás natural e óleos) ou a energia eléctrica (arco voltaico, lâmpadas de plasma e microondas). A combustão ou oxidação da porção orgânica do solo pode contribuir com energia significativa para o processo de fusão, reduzindo assim os custos da energia eléctrica. O tamanho das partículas do solo deve ser controlado nesta técnica de vitrificação, pois para solos que contenham materiais refractários que fundem acima da temperatura necessária para o processo (quartzo e alumina) a redução das partículas é requerida para um tamanho aceitável para se obter uma fusão homogénea.

A vitrificação in situ baseia-se numa tecnologia de fusão eléctrica, e o princípio da operação é o aquecimento que ocorre quando uma corrente eléctrica passa através duma região que se comporta como um elemento de resistência eléctrica. A corrente eléctrica passa pelo solo através de uns eléctrodos introduzidos verticalmente na superfície de uma zona de solo contaminado. Como os solos secos não são condutivos, coloca-se grafite num pequeno recipiente entre os eléctrodos que actua como condutor da corrente. O calor da resistência transfere calor para o solo, iniciando-se assim o processo de fusão, tornando-o condutivo.

A vitrificação é mais aplicável em locais onde os metais contaminantes não voláteis têm solubilidades vítreas que excedem o grau de contaminação do solo. A contaminação do solo em Cr, por exemplo, não é problemática para a vitrificação uma vez que tem baixa volatilidade, e uma solubilidade vítrea entre 1% e 3%. Quanto ao As, Pb e Cd, por exemplo, a vitrificação pode ou não ser aplicada, dependendo do nível de dificuldade encontrado na retenção de metais durante a fusão, e no controlo e tratamento de quaisquer emissões voláteis que possam ocorrer.

As situações em que a vitrificação ex situ não deve ser aplicada ou que implica um incremento de problemas incluem:

- 1) solos que contenham mais de 25% de material que implique um consumo excessivo de fuel;
- 2) solos onde a redução do tamanho das partículas seja difícil de efectuar ou implique um acréscimo de custos;
- 3) metais voláteis (Cd) se volatilizem necessitando de tratamento separado;
- 4) solos com As que requerem pré-tratamento para produzir formas menos voláteis;
- 5) concentração de metal no solo que exceda a sua solubilidade vítrea;

7. Processos de remediação

- 6) locais onde seja difícil realizar a vitrificação tornando-a muito dispendiosa.

As situações em que a vitrificação in situ não deve ser aplicada ou que implica um incremento de problemas incluem:

- 1) solos com contaminação em metais onde se possa utilizar outro método de tratamento menos dispendioso e mais eficiente;
- 2) solos contaminados em profundidade;
- 3) presença de um aquífero com elevada condutividade hidráulica devido à excessiva energia requerida ;
- 4) solos contaminados misturados com metais que possam provocar problemas no circuito dos eléctrodos;
- 5) metais pesados voláteis presentes junto à superfície que possam entrar em combustão produzindo gases e que não fiquem retidos no processo da fusão.

Quando é possível aplicar o método com sucesso, as vantagens da vitrificação são:

- 1) vitrificar produtos como inertes, sólidos impermeáveis que reduzem a lixiviação por longos períodos de tempo;
- 2) o volume do produto vitrificado será menor do que o volume inicial de solo;
- 3) o produto vitrificado pode ser utilizável;
- 4) um amplo conjunto de materiais orgânicos e inorgânicos pode ser tratado.

7.2.4. Redução da toxicidade e mobilidade

Existem processos químicos e biológicos que alteram a forma dos contaminantes com o objectivo de diminuir a sua mobilidade e toxicidade.

7.2.4.1. Tratamento químico

Segundo CARDOSO FONSECA e FERREIRA DA SILVA (2000) há três tipos de reacções químicas que podem ser úteis neste processo: reacções de oxidação, redução e neutralização:

- ? A oxidação química provoca a perda de electrões alterando o estado de oxidação do metal. Existem produtos oxidantes comerciais para se proceder ao tratamento

7. Processos de remediação

químico, tais como o permanganato de potássio, peróxido de hidrogénio e o hipoclorito;

- ? As reacções de redução actuam através da alteração do estado de oxidação dos metais pela adição de electrões. Os metais alcalinos (Na e K), o dióxido de enxofre, sais com radical sulfito e o sulfato ferroso, são alguns dos reagentes comerciais que se encontram disponíveis no mercado para o efeito pretendido;
- ? A neutralização química utiliza-se para ajustar o pH da água ou do solo, a partir da precipitação de sais insolúveis na água contaminada ou na preparação de uma reacção de oxidação/redução.

A mudança de estado de oxidação de um metal pode transformá-lo num estado menos tóxico, refira-se o exemplo do arsenato As(V) que é menos tóxico que o arsenito As(III), sendo possível tratar o As através deste tipo de tecnologia (oxidação química).

Segundo relatórios da (U.S.EPA, 1999) a eficiência e economia de qualquer produto químico comercial de tratamento/remediação, requer informação básica da química do produto, tais como:

- ? as reacções de precipitação associadas a esse produto;
- ? e a química dos precipitados resultantes.

O objectivo desta medida é fazer a avaliação de vários produtos químicos e sintetizar novos compostos que sejam eficientes na precipitação de todos os metais pesados presentes e não só de alguns deles. Isto porque os reagentes químicos podem, ao actuar sobre um metal alterando o seu estado de oxidação tornando-o menos móvel e tóxico, simultaneamente alterar outros metais que não reagem da mesma forma a esse reagente, revelando-se mais tóxicos e móveis. Há também que ter atenção aos impactes ambientais que os produtos de tratamento/remediação das águas e solos possam provocar. Também a estabilidade a longo prazo dos produtos da reacção devem ser um motivo de preocupação uma vez que mudanças nas características do solo e da água podem reverter as reacções seleccionadas.

7.2.4.2. Tratamento biológico

As tecnologias de tratamento biológico são utilizadas com frequência para a remediação de contaminantes orgânicos e começam a ser também aplicadas na remediação de locais com contaminação em metais. Este tipo de tratamento biológico apoia-se nos processos biológicos de determinadas plantas e microorganismos que facilitam os mecanismos de redução dos metais em áreas contaminadas. Estes processos biológicos ocorrem segundo vários tipos de mecanismos onde se incluem as reacções de adsorção, oxidação e redução (CARDOSO FONSECA e FERREIRA DA SILVA, 2000).

7. Processos de remediação

De entre os processos mais conhecidos referem-se os da bioacumulação e os da fitoremediação.

7.2.4.2.1. Bioacumulação

Segundo CARDOSO FONSECA e FERREIRA DA SILVA (2000) a bioacumulação envolve a assimilação de metais do meio contaminado quer pelos organismos vivos quer pelos mortos assim como pela biomassa inactiva. As plantas activas e os microorganismos acumulam metais como resultado dos processos metabólicos normais que ocorrem via troca iónica nas paredes das células ou por reacções de complexação também nas paredes das células ou precipitação intra e extra celular.

A adsorção a grupos iónicos nas superfícies das células é o principal mecanismo para a adsorção dos metais na biomassa inactiva. A acumulação na biomassa mostrou tratar-se de um mecanismo tão efectivo como o da troca iónica em resinas, na remoção de metais na água.

7.2.4.2.2. Fitoremediação

Segundo ROCK (1997) a fitoremediação é uma técnica utilizada na descontaminação de solos e águas subterrâneas e que faz uso de uma grande quantidade de plantas para remediar uma vasta variedade de contaminantes. Se a concentração dos contaminantes for muito alta, os resultados fitotóxicos serão, um fraco crescimento das plantas ou mesmo o seu não desenvolvimento.

Plantar um sedimento contaminado com plantas superficiais, isto é, com raízes de pouca profundidade ou com raízes de maior profundidade pode formar uma massa vegetativa que actua como uma capa que previne o movimento do sedimento e do contaminante enquanto ocorrem os processos de bioremediação. Esta densa massa vegetativa permite não só a contenção do sedimento no seu lugar como colecta outros sedimentos que sejam transportados em solução. As plantas vasculares que crescem em ambientes aquáticos ao longo de linhas de água, rios ou lagos, podem libertar oxigénio suficiente exsudando das suas raízes, para a superfície dos sedimentos, enzimas que favorecem a degradação do contaminante.

Uma vez que o termo fitoremediação cobre uma série de plantas que actuam sobre uma variedade considerável de contaminantes, existem mecanismos distintos utilizados para diferentes tipos de fitoremediação. Algumas plantas, em determinados instantes, podem utilizar mais do que um mecanismo, seja sequencialmente seja em simultâneo. Classificam-se em 4 categorias os mecanismos de fitoremediação (ROCK, 1997) :

1. Biodegradação
2. Fitoremediação

7. Processos de remediação

3. Efeitos físicos

4. Acumulação de metais

A biodegradação consiste na série de efeitos provocados pelas plantas nas populações microbianas na zona envolvente das raízes. Existe uma simbiose entre a planta e a população microbiana vizinha. Os factores de crescimento da maioria dos micróbios aeróbicos incluem oxigénio, nutrientes e água. As raízes têm um papel preponderante para o fornecimento do oxigénio uma vez que ao penetrarem no sedimento arejam-o e libertam oxigénio como função normal do seu processo de respiração. Também como reacção normal para modificação das condições ambientais, parte das raízes das plantas morrem durante a época das chuvas tornando-se uma fonte de nutrientes para a comunidade microbiana. Estes nutrientes, o oxigénio e a água existente no meio, sustentam os micróbios que integrados no seu metabolismo degradam os contaminantes ou os transformam em formas menos tóxicas.

Importa ainda referir que várias plantas produzem diferentes enzimas sendo muitos deles úteis na destruição dos contaminantes ou pelo menos podem torná-los mais vulneráveis aos micróbios.

Como efeito físico provocado pelas plantas em locais contaminados refere-se o controlo que fazem à erosão. A vegetação é normalmente utilizada para prevenir a lixiviação do solo e a erosão eólica através da cobertura por uma capa vegetativa de solo limpo e plantas que consistem em ervas e árvores evitando assim a erosão devida aos ventos e circulação das águas. A acumulação de metais pesados é feita por algumas das plantas nas suas raízes e caules.

A capa vegetativa de pouca profundidade (superficial) permite a formação de raízes que asseguram a contenção dos sedimentos. A lenta passagem da água através destas zonas vegetadas ajuda ao aumento da deposição do sedimento e os sólidos suspensos ficam presos nos caules das plantas sendo adicionados à camada do sedimento. Uma vez estabelecidas estas plantas podem desenvolver-se durante anos, propagando-se e degradando alguns compostos de contaminantes. As limitações de transporte dos contaminantes (devidas à capa vegetativa) reduzem a biodisponibilidade aumentando a permanência dos contaminantes aerobicamente degradáveis nos sedimentos.

Podem considerar-se muitas espécies de plantas utilizáveis no processo de fitorremediação em sedimentos contaminados. A sua selecção e adaptação às condições do local representam um papel muito importante para o sucesso desta tecnologia. As plantas a ser seleccionadas devem adaptar-se às condições climáticas e da água, assim como há que ter em conta a sua tolerância aos contaminantes. Cada planta deve ser sujeita a testes de fitotoxicidade que consistem na determinação das concentrações dos contaminantes dos sedimentos nas raízes da planta e nas sementes que germinam.

Na selecção das plantas fitorremediadoras a utilizar na capa vegetativa deve ter-se em atenção factores como:

? A viabilidade da planta nas condições existentes no terreno;

7. Processos de remediação

- ? A facilidade da planta em formar uma capa densa com muitas e fortes raízes a uma profundidade apropriada que facilitem a deposição do sedimento transportado pela coluna de água e sejam eficazes na retenção do sedimento contaminado;
- ? Elevado potencial demonstrado pela planta para funcionar como “bomba” de oxigénio.

A avaliação da restauração de um ecossistema pode efectuar-se pelo tamanho e diversidade da população de plantas e animais. Se a fitoremediação tiver sucesso, pode tornar-se num método de remediação de grandes volumes de sedimentos contaminados in situ, restaurando e remediando os ecossistemas e protegendo o ambiente.

Estudos efectuados pela U.S.EPA (2000) apontam para o facto de que as aplicações da fitoremediação podem ser classificadas com base no destino do contaminante: degradação, extracção, contenção ou uma combinação de todas as hipóteses. A classificação pode também ser feita com base nos mecanismos envolvidos. Tratam-se de mecanismos de extracção do contaminante do solo ou sedimento e das águas subterrâneas, concentração dos contaminantes nas raízes das plantas, degradação dos contaminantes por processos bióticos ou abióticos, volatilização ou transpiração de contaminantes voláteis das plantas para o ar, imobilização do contaminante na zona da raiz das plantas, controlo hidráulico das águas contaminadas, erosão e infiltração pela capa vegetativa.

? Degradação

As plantas podem aumentar a degradação na zona da rizoesfera (zona de influência da raiz). A quantidade de micróbios em solos enraizados é maior do que em solos não plantados, devido quer à simbiose dos micróbios e fungos com as plantas quer a efeitos físicos e químicos na zona da raiz. Existem efeitos mensuráveis em certos contaminantes na zona das raízes em áreas plantadas.

Outra possibilidade de degradação de contaminantes é efectuada pelo próprio metabolismo da planta, uma vez que permite a desintoxicação de complexos tóxicos ao longo do processo de metabolização de nutrientes.

? Extracção

Fitoextracção é um processo que se baseia na plantação de espécies que se sabe serem acumuladoras de contaminantes nos seus rebentos, removendo-se o contaminante do local após colheita dessas plantas. Ao contrário do processo de degradação que é destrutivo, este mecanismo produz uma massa de plantas e contaminantes (tipicamente metais) que são passíveis de serem transportados e reciclados. Esta é uma técnica de concentração que produz uma massa de resíduos muito menor quando comparada com o método tradicional de escavação e dragagem.

A rizoextracção é também um método semelhante ao da fitoextracção sendo, portanto, uma tecnologia de concentração. Difere da fitoextracção pelo facto de a concentração ser feita nas raízes e a colheita ser feita recorrendo a técnicas hidráulicas que se tornam úteis para separar os contaminantes metálicos da coluna de água.

7.Processos de remediação

? Contenção e imobilização

A contenção através das plantas tem como objectivo quer a retenção do contaminante no solo quer a sua não disponibilidade imobilizando-os através da remoção do seu meio de transporte. A contenção física dos contaminantes pelas plantas pode ser feita através da retenção dos metais numa molécula húmica (humificação) por acumulação nas raízes das plantas. Algumas árvores possuem grandes concentrações de metais nas suas raízes, sendo difícil ou impraticável a sua remoção através da colheita, no entanto, enquanto os contaminantes estiverem retidos nas raízes apresentam um risco muito reduzido para a saúde humana e para o ambiente, uma vez que eles tornam-se não disponíveis.

? Controlo hidráulico

Outra forma de contenção de contaminantes é feita através do controlo hidráulico a partir de árvores. Algumas árvores e plantas podem estender as suas raízes até zonas saturadas com elevadas concentrações em metais e a contaminação de águas subterrâneas pode ser controlada com recurso ao aumento da evaporação e transpiração no local que elas provocam.

? Cobertura vegetativa (evapotranspiração)

Meio de remediação que utiliza mecanismos naturais das plantas para minimizar infiltrações de água. Utiliza-se, geralmente, em áreas áridas e semi áridas.

A fitoremediação é uma possibilidade de tecnologia de remediação de locais contaminados considerada fiável e pouco dispendiosa quando comparada com as técnicas tradicionais e convencionais. No entanto existem algumas limitações neste método sendo o contacto com as raízes a primeira limitação na aplicabilidade da fitoremediação. O método requer a aproximação dos contaminantes com as raízes das plantas, assim ou as plantas conseguem estende-las ao contaminante ou ele tem que se deslocar até às raízes. Estes movimentos podem ser efectuados através de práticas e equipamentos agrícolas utilizando um arado profundo que remova o solo e o traga mais para a superfície possibilitando o contacto entre ambos ou canalizam-se as águas subterrâneas contaminadas e irrigam-se as plantas com elas. Uma vez que estas práticas podem gerar poeiras ou emissão de compostos orgânicos voláteis, os riscos têm que ser avaliados.

Outra limitação desta técnica de remediação é devida ao grau de crescimento das plantas, este método requer mais tempo do que as técnicas convencionais para surtir os seus efeitos. A dragagem e incineração pode ser efectuada em algumas semanas ou meses enquanto que a fitoremediação pode levar vários anos para evidenciar alguns resultados. Assim em locais onde existe risco imediato para o ambiente, ecossistemas ou saúde pública a fitoremediação pode não ser a escolha mais indicada como técnica de remediação.

Locais com índices de contaminação baixos a médios são os mais indicados para a aplicação deste método, uma vez que elevadas contaminações nos solos e sedimentos podem inibir o crescimento das plantas e portanto limitar a aplicação da fitoremediação como técnica de remediação para o local em causa.

7. Processos de remediação

No quadro 7.1 apresenta-se um resumo dos mecanismos de fitoremediação, processo aplicado, meio onde foi aplicado e os contaminantes em questão.

Quadro 7.1 – Mecanismos de fitoremediação

Mecanismo	Objectivo do processo	Meio amostral	Contaminantes
Fitoextracção	Extracção do contaminante e captura	Solos e sedimentos	Metais: Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb e Zn Radionuclídeos: ⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs, ²³⁹ Pu, ²³⁸ U e ²³⁴ U
Rizofiltração	Extracção do contaminante e captura	Águas subterrâneas e superficiais	Metais e radionuclídeos
Fitoestabilização	Contenção do contaminante	Solos e sedimentos	As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn
Rizodegradação	Destruição do contaminante	Solos, sedimentos e águas subterrâneas	Compostos orgânicos
Fitodegradação	Destruição do contaminante	Solos, sedimentos, águas subterrâneas e superficiais	Compostos orgânicos
Fitovolatilização	Extracção do contaminante do meio e libertação para o ar	Águas subterrâneas solos e sedimentos	Se, Hg e As
Controlo hidráulico	Degradação ou contenção do contaminante	Águas subterrâneas e superficiais	Orgânicos e inorgânicos solúveis em água
Cobertura vegetativa	Contenção do contaminante e controlo da erosão	Solos e sedimentos	Compostos orgânicos e inorgânicos

A fitoextracção é um método de fitoremediação que consiste na absorção dos contaminantes pelas raízes das plantas, aplica-se essencialmente em solos e sedimentos com contaminação em metais e, em menor escala, no tratamento de águas contaminadas. Os contaminantes são removidos após a colheita das plantas. Esta tecnologia de concentração deixa uma massa de resíduos muito menor do que o tradicional método de escavação e dragagem.

A vantagem que este método nos oferece é o facto de que a biomassa de plantas que contém os contaminantes extraídos se poder tornar num recurso. Por exemplo biomassas que continham selénio (importante nutriente) foram transportadas para locais com deficiência em selénio e foram utilizadas para alimentação animal (BAÑUELOS et al., 1997). As desvantagens do método verificam-se quando as plantas hiperacumuladoras de metais apresentam um crescimento lento e um sistema pouco profundo de raízes. Após colheita e remoção das plantas acumuladores há que se efectuar a recuperação dos metais presentes na biomassa.

Os grupos de contaminantes onde se aplica a fitoextracção são (NANDA KUMAR et al., 1995):

? Metais – Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn

7. Processos de remediação

- ? Metalóides – As e Se
- ? Radionuclídeos – ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{238}U e ^{234}U
- ? Não metálicos – B

As concentrações em solos contaminados utilizados em estudos de laboratório e encontradas no campo são as seguintes (concentrações totais dos metais, as concentrações disponíveis são menores):

1250 ppm As	(PIERZYNSKI et al., 1994)
9.4 ppm Cd	(PIERZYNSKI et al., 1994)
11 ppm Cd	(PIERZYNSKI and SCHWAB, 1992)
13.6 ppm Cd	(BAKER et al., 1995)
110 ppm Pb	(NANDA KUMAR et al., 1995)
40 ppm Se	(BAÑUELOS et al., 1997)
444 ppm Zn	(BAKER et al., 1995)

A rizofiltração é a adsorção ou precipitação pelas raízes das plantas (a exsudação das raízes das plantas pode causar a precipitação de alguns metais), ou a absorção nas raízes de contaminantes em solução na envolvente da zona da raiz devido a processos bióticos ou abióticos. Os resultados deste método são a contenção e imobilização do contaminante na planta que será extraído após a colheita da planta acumuladora. É um método utilizado em águas de baixas concentrações, não sendo aplicável a solos e sedimentos porque o contaminante necessita encontrar-se em solução para ser absorvido pela planta.

A vantagem apresentada pela rizofiltração é a possibilidade de utilização de plantas aquáticas e terrestres. As plantas terrestres requerem uma plataforma flutuante mas removem, geralmente, mais contaminantes do que as plantas aquáticas. O método tem também desvantagens tais como ser, por vezes, necessário o ajuste contínuo do pH da solução para que se obtenham absorções optimizadas dos metais e é necessário fazer uma colheita periódica das plantas acumuladoras. É um método aplicável aos seguintes contaminantes (DUSHENKOV et al., 1995): Pb (a absorção do Pb pelas raízes é rápida, no entanto, o tempo necessário para remover 50% do Pb da solução aumenta com o incremento de Pb na solução) Cd, Cu, Ni, Zn, Cr e radionuclídeos.

Um outro método de fitoremediação, chama-se fitoestabilização e define-se como um mecanismo de imobilização de um contaminante no solo através da absorção e acumulação nas raízes, adsorção pelas raízes ou precipitação na zona das raízes das plantas. Previne também a migração da contaminação pela acção do vento, lixiviação e dispersão no solo.

A fitoestabilização ocorre na zona das raízes através de processos microbiológicos e químicos quando se verifica alguma alteração do ambiente do solo. Pode alterar a solubilidade do metal e a sua mobilidade convertendo os metais que se encontram na forma solúvel num estado de oxidação insolúvel (SALT et al., 1995). Aplica-se essencialmente no tratamento de solos e sedimentos, sendo desnecessário remover o solo e o potenciamento da revegetação implica no crescimento da restauração do ecossistema. Apresenta, no entanto, a desvantagem do contaminante se manter no local obrigando a uma monitorização constante. Relativamente aos metais acumuláveis nas plantas (PIERZYNSKI et

7. Processos de remediação

al., 1994) o As (sob a forma de arsenatos) pode acumular-se porque é semelhante ao fosfato que é um nutriente das plantas, verificando-se o mesmo na acumulação do Cd devido à sua semelhança com o Ca e Zn também eles nutrientes das plantas. Zonas mineiras com teores apreciáveis de Cu, Pb e Zn foram estabilizadas com recurso a ervas e gramíneas.

A rizodegradação é um processo de fitoremediação que consiste na degradação de contaminantes orgânicos no solo através da actividade microbiana crescente junto à zona das raízes. As raízes das plantas libertam açúcares, aminoácidos, ácidos gordos, ácidos orgânicos, esteróis, enzimas e outros compostos (SCHNOOR et al., 1995). A população microbiana e a actividade na zona da rizoesfera pode aumentar devido à presença destas exsudações e pode daí resultar um incremento da biodegradação de contaminantes orgânicos no solo. Os efeitos físicos e químicos dos exsudantes e qualquer aumento associado nas populações microbianas pode provocar alterações no pH do solo ou afectar os contaminantes de outro modo. Por outro lado, as raízes das plantas podem modificar as condições do solo, nomeadamente, através do seu arejamento criando condições mais favoráveis à biodegradação por microrganismos indígenos. Assim, um aumento da biodegradação pode ocorrer mesmo na ausência das exsudações das raízes.

Uma das vantagens deste método é a destruição do contaminante ser efectuada in-situ, e o facto de a degradação se efectuar na fonte da contaminação o que implica uma menor deslocação dos contaminantes para a planta ou atmosfera (como sucede em outros métodos de fitoremediação). Quanto às suas desvantagens, a rizodegradação obriga ao desenvolvimento de uma rede de raízes extensa que requer muito tempo para se concretizar, por outro lado, a profundidade dessas raízes pode ser limitada devido à estrutura física ou às condições do solo. A absorção do contaminante pela planta pode ocorrer simultaneamente com outros processos de fitoremediação (fitodegradação e fitovolatilização) dificultando a interpretação dos resultados da rizodegradação.

A fitodegradação (ou fitotransformação) consiste na degradação dos contaminantes extraídos e acumulados pelas plantas através dos seus processos metabólicos, ou na degradação dos contaminantes externos à planta através de compostos (tais como as enzimas) produzidos pelas plantas. O principal mecanismo é a absorção da planta e o seu metabolismo, no entanto, a degradação pode ocorrer fora da planta devido à libertação de compostos causadores da transformação. Qualquer degradação causada por microrganismos afectos às raízes da planta é considerada rizodegradação e não fitodegradação.

A fitodegradação é utilizada para o tratamento de solos, sedimentos e águas subterrâneas e apresenta como vantagens o facto da degradação do contaminante provocada pelos enzimas produzidos pela planta ocorrer num ambiente livre de microrganismos (por exemplo ambiente onde os microrganismos morreram devido a elevados níveis de contaminação). As plantas crescem em solos estéreis assim como em solos com concentrações consideradas tóxicas para os microrganismos, o que leva a concluir que a fitodegradação pode ocorrer em solos onde a biodegradação não pode. No entanto, este método apresenta também desvantagens, tais como a formação de tóxicos intermédios ou produtos da degradação. Os compostos orgânicos são a categoria principal de contaminantes da fitodegradação e é mais apropriada a sua aplicação em áreas grandes de solo com contaminações pouco elevadas.

7. Processos de remediação

A fitovolatilização é um método de fitoremediação que consiste na absorção e transpiração de um contaminante pela planta com a consequente libertação desse contaminante ou uma sua forma modificada para a atmosfera. Este processo pode ocorrer conjuntamente com a fitodegradação e aplica-se principalmente em águas subterrâneas, solos e sedimentos. As suas vantagens residem no facto de os contaminantes poderem ser transformados em formas menos tóxicas e também no facto de os contaminantes libertados para a atmosfera poderem ser sujeitos a uma degradação mais rápida e efectiva como é o caso da fotodegradação. A grande desvantagem desta técnica é, na realidade, a libertação de contaminantes para a atmosfera, facto que é necessário monitorizar para se avaliar o impacto que esta libertação de contaminantes tem na saúde humana e no ecossistema.

O controlo hidráulico é um método que utiliza as plantas a fim de conter ou controlar a migração dos contaminantes, e é aplicado essencialmente em águas subterrâneas e superficiais. Tem a grande vantagem de não ser necessária a instalação de um sistema de bombagem o que o torna num método com menores custos e as raízes penetram no solo mantendo-se em contacto com um volume muito maior de solo do que se se utilizasse um furo de bombagem. O facto da absorção de água pelas plantas ser afectada pelas condições climáticas, é uma desvantagem do método, uma vez que a razão de água absorvida não é constante decrescendo consideravelmente durante o inverno.

A primeira consideração a ser feita para seleccionar a técnica do controlo hidráulico como método de remediação é a profundidade e concentração dos contaminantes que irão afectar o crescimento das árvores. A textura do solo e o seu grau de saturação são dois factores que influenciam a escolha.

Por último, apresenta-se o método da cobertura vegetativa que consiste num sistema de crescimento de plantas nos materiais que constituem um risco para o meio ambiente e, consequentemente para a saúde humana e ecossistema, reduzindo esse risco para um nível aceitável. Este método geralmente requer apenas uma manutenção mínima. Existem dois tipos de cobertura vegetativa: a cobertura de evapotranspiração e a cobertura de fitoremediação.

A cobertura de evapotranspiração é composta de solo e plantas que maximizem a capacidade disponível de armazenamento do solo, a quantidade de evapotranspiração e o processo de transpiração das plantas para minimizar a infiltração. Esta cobertura é uma forma de controlo hidráulico e a redução dos riscos (formação de lixiviados e sua dispersão) verifica-se no isolamento dos contaminantes como medida de prevenção para a saúde humana e do ecossistema. Fundamentalmente, esta cobertura, consiste numa camada de solo com espessura suficiente para reter a água infiltrada até se proceder à sua remoção através dos mecanismos de evaporação e transpiração.

A cobertura de fitoremediação, consiste na utilização de solos e plantas para minimizar a infiltração de água e auxiliar a degradação de detritos existentes. A redução do risco está na degradação dos contaminantes, no seu isolamento como medida de prevenção para o ambiente e na redução da formação de lixiviados e seu transporte minimizando a percolação das águas. Os mecanismos utilizados incluem a absorção de água, processos microbiológicos na zona das raízes e o próprio metabolismo da planta. Esta técnica

7. Processos de remediação

incorpora aspectos do método do controlo hidráulico, fitodegradação, rizodegradação, fitovolatilização e também de fitoextração.

Existem casos em que estas coberturas vegetativas se podem utilizar como alternativa às coberturas tradicionais que empregam uma geomembrana resistente (multicamadas cobertas por um componente impermeável) que funciona como barreira. As vantagens que este método apresenta são uma significativa redução de custos uma vez que não há necessidade de minimizar as superfícies de erosão estabelecendo um ecossistema autosustentável sem manutenção. A cobertura fitoremediadora incrementa a biodegradação dos contaminantes nos solos e sedimentos.

7.2.5. Separação física

A separação física é um processo *ex situ* cujo objectivo é separar o material contaminado do restante da matriz recorrendo à utilização de algumas características específicas do metal ou do solo (CARDOSO FONSECA e FERREIRA DA SILVA, 2000). As técnicas disponíveis para a separação física baseiam-se nas características granulométricas da amostra, densidade das partículas na superfície e nas propriedades magnéticas do solo contaminado. Estas técnicas são mais efectivas quando o metal se encontra na forma de partículas discretas no solo ou se o metal adsorvido ocorrer numa fracção granulométrica específica e são frequentemente utilizadas como processos de pré tratamento a fim de reduzir a quantidade de material que necessita de um tratamento posterior.

Das técnicas disponíveis para a separação física referem-se a crivagem, classificação, concentração por gravidade, separação magnética e flutuação (CARDOSO FONSECA e FERREIRA DA SILVA, 2000).

- ? A separação por crivagem efectua a separação de um determinado tamanho de partículas através da passagem por um crivo com uma malha específica. Este processo de separação pode ser efectuado de um modo estacionário ou mecânico utilizando a via seca ou húmida;
- ? A classificação envolve a separação das partículas do solo baseada na velocidade com que elas caem na água (hidroclassificação) e pode ser realizada através de classificadores mecânicos ou hidráulicos;
- ? A concentração por gravidade baseia-se na gravidade e noutro tipo de forças, tais como, força centrífuga e gradiente da velocidades que se podem aplicar na separação das partículas feita pela diferença das suas densidades. Pode utilizar-se para este fim um hidrociclone, um concentrador em espiral ou uma mesa de agitação;
- ? As células ou colunas de flutuação permitem a separação dos metais a partir da introdução de ar na coluna que contém o solo contaminado;

7. Processos de remediação

- ? A separação magnética submete as partículas a um forte campo magnético utilizando para esse efeito electroímãs ou filtros magnéticos efectuando a operação de acordo com as diferentes propriedades magnéticas dos minerais. Este processo é útil para a separação de minerais ferrosos dos não ferrosos.

7.2.6. Métodos de extracção

7.2.6.1. Lavagem do solo (soil washing)

A lavagem do solo é uma tecnologia de remediação ex situ que utiliza a combinação da separação física e separação aquosa para reduzir as concentrações dos contaminantes a níveis que se situem dentro dos objectivos definidos pela remediação. No entanto, este método é utilizado juntamente com outras tecnologias para completar a remediação do local. As tecnologias de lavagem do solo remediaram com sucesso locais contaminados com contaminantes orgânicos, inorgânicos e radioactivos (WILLIAM, 1993). A tecnologia não desintoxica ou altera significativamente os contaminantes mas transfere-os do solo para o fluído de lavagem ou concentra-os mecanicamente numa massa muito menor para subsequente tratamento.

Este sistema é muito flexível em termos de número, tipo e ordem dos processos envolvidos. A lavagem do solo é feita em solo já escavado e pode englobar outros processos, dependendo das características da matriz do solo contaminado, dos objectivos da remediação e da especificidade desses processos:

- 1) peneiramento mecânico para remover materiais de maior dimensão;
- 2) trituração do material mais grosseiro às dimensões exigidas pelo método de tratamento;
- 3) processos físicos (por ex: inundação, pulverização e lavagem de desgaste) para libertar aglomerados mais finos (por ex: silts, argilas e cascalho);
- 4) tratamento da fracção grosseira do solo;
- 5) tratamento das fracções finas do solo;
- 6) gestão dos resíduos resultantes.

O passo 4 (tratamento da fracção grosseira do solo) exige aplicações adicionais de técnicas de separação física, crivagem, peneiramento, concentração por gravidade e flutuação, que exploram as diferenças físicas, tamanho, densidade, forma, cor e humidade entre as partículas contaminadas e as partículas do solo de maneira a produzir uma fracção grosseira limpa (ou quase limpa). A maioria dos processos de separação física referidos envolvem a utilização de água como meio de transporte, e se o metal contaminante tem uma solubilidade significativa na água, então alguns dos grãos grosseiros já limpos ocorrem como resultado duma transferência para a fase aquosa. Se a combinação da

7.Processos de remediação

separação física e a transferência (sem ajuda) para a fase aquosa não produz a redução desejada da quantidade de metal no solo, o que é frequente no caso da contaminação em metais, então o aumento da solubilidade é uma opção para atingir os objectivos do tratamento para a fracção grosseira. O aumento da solubilidade pode ser atingido de diversas maneiras:

- 1) convertendo o contaminante numa forma mais solúvel (oxidação/redução, conversão do metal num sal mais solúvel);
- 2) utilização de uma solução lixiviadora aquosa (ácida, alcalina, oxidante, redutora) onde o contaminante tenha uma maior solubilidade;
- 3) incorporação de um processo lixiviante específico no sistema que promova o aumento da solubilização através de elevadas temperaturas, razões elevadas solução/solo, separações eficientes solução/solo, fases múltiplas de tratamento, etc.

Após o terminus do processo de lixiviação na fracção grosseira do solo, é necessário reduzir a lixiviação residual no solo para um nível aceitável. Pode também ser necessário reajustar os parâmetros do solo tais como o pH ou potencial redox antes de recolocar o solo no seu lugar.

O tratamento das fracções finas do solo é semelhante ao referido para as fracções grosseiras, mas a quantidade de material tratado é menor e mais dispendiosa do que a verificada no tratamento das fracções grosseiras devido a factores tais como:

- 1) a tendência das argilas para formar aglomerados, requerendo assim mais tempo, energia e razões elevadas de água/argila para produzir uma mistura semi líquida lixiviante;
- 2) velocidade de decantação baixa que requer mais tempo e/ou equipamento específico para produzir uma separação solo/água aceitável.

A gestão dos resíduos que se geram é um aspecto importante deste método de lavagem do solo. A eficácia e custo do tratamento de cada ribeira é importante para o sucesso da lavagem do solo no local. Talvez o aspecto mais preocupante destes resíduos que ficam nas ribeiras e linhas de água seja o lixiviante que é gerado, particularmente se o processo de lixiviação reciclar a solução lixiviadora. Nestes processos de lixiviação, o tratamento com sucesso do metal lixiviante é imperativo para o sucesso do tratamento do solo ou sedimento. O lixiviante deve:

- 1) possuir adequada solubilidade para o metal de modo que os objectivos da redução do metal sejam encontrados sem utilizar excessivos volumes de solução lixiviante;
- 2) ser rápido, económico e ajustável (ajuste pH) a uma forma na qual o metal contaminante tenha uma solubilidade muito baixa de maneira que a fase aquosa reciclável mantenha um gradiente de concentração favorável comparado com o do solo contaminado.

7. Processos de remediação

A técnica da lavagem do solo aplica-se a solos contaminados com metais pesados e as condições da sua utilização são:

- 1) ocorrência de apenas um metal contaminante principal em partículas insolúveis pertencentes a fracções específicas do solo;
- 2) apenas um metal contaminante e espécies que sejam muito solúveis em água ou na solução aquosa e que tenham um baixo coeficiente de partição solo/água;
- 3) solos que contenham uma elevada proporção (> 80 %) de partículas maiores que 2 mm são desejáveis para uma eficiente separação contaminante-solo e solo-água.

As condições que claramente não favorecem a aplicação deste método incluem:

- 1) solos com elevada (>40%) fracção de silt e argila;
- 2) solos que variam frequentemente nas suas características mais significativas como sejam o tipo de solo, o tipo de contaminante e a sua concentração e onde a mistura para a homogenização não seja praticável;
- 3) misturas complexas (multicomponentes, misturas de solos onde o acesso à solução lixiviadora é restricto, misturas de metais aniónicos e catiónicos em que o pH de solubilização seja muito diferente);
- 4) elevado conteúdo em argilas, capacidade de troca catiónica ou ácidos húmicos, que podem interferir com a desorção do contaminante;
- 5) presença de substâncias que interferem com a solução lixiviadora (solos carbonatados podem neutralizar os ácidos de extracção, igualmente uma elevada quantidade de ácido húmico interfere com a extracção alcalina);
- 6) metais contaminantes com baixa solubilidade ou formas estáveis (por ex: PbS) requerem tempos mais longos e quantidades excessivas de reagentes para se solubilizarem.

7.2.6.2. Lavagem do solo com injeção (soil flushing)

A lavagem do solo com injeção é um método de extracção de contaminantes do solo in situ através de uma solução de lavagem apropriada. Água ou uma solução aquosa é injectada no solo ou espalhada na área de contaminação, e o material contaminado que é decantado é colhido e bombeado até à superfície para tratamento e posterior reinjecção. A tecnologia é aplicável a contaminantes orgânicos e inorgânicos, particularmente aos metais (U.S.EPA, 1995).

A lavagem do solo por injeção utiliza água, ou um extractante orgânico para recuperar os contaminantes in situ. Os contaminantes são mobilizados por solubilização, formação de

7. Processos de remediação

emulsões ou uma reacção química com a solução injectável. Após passagem pela zona de contaminação, o fluído é extraído através de furos estrategicamente situados ou valas e trazido à superfície para tratamento e reinjecção. Durante a decantação, a solução injectada mobiliza os contaminantes adsorvidos por dissolução ou emulsificação.

Um aspecto importante para a eficiência da operação da lavagem com injecção é a capacidade de reutilização do fluído injectado, que é recuperado juntamente com a água subterrânea. Várias técnicas de tratamento de águas podem ser aplicadas para remoção dos metais recuperados e tornar o fluído extractante reutilizável (U.S.EPA, 1991).

Este método pode ser de fácil ou difícil aplicação, depende da capacidade de humidificação do solo com a solução injectada e da instalação de furos colectores ou drenos subsuperficiais para recuperar todos os líquidos utilizados. O nível realizável de tratamento varia (depende do contacto da solução injectada com os contaminantes) com o facto de a solução ser a apropriada para os contaminantes em questão e com a condutividade hidráulica do solo. A lavagem do solo com injecção é mais aplicável a contaminantes que são relativamente solúveis no fluído extractor.

Alguns cenários promissores para a utilização desta técnicas incluiriam o Cr(VI), As(III ou V) num solo permeável com baixo conteúdo em óxidos de ferro, pouca argila e elevado pH; o Cd em solo permeável com baixo conteúdo em argila, baixa capacidade de troca cationica e pH moderado; e o Pb em areia ácidas. Seria preferível a presença de apenas um metal do que existir uma multiplicidade de metais, devido à complexidade de selecção do fluído de injecção que seja razoavelmente eficiente para todos os contaminantes. O fluído a injectar deve ser compatível não só com o contaminante mas também com o solo, uma vez que solos que neutralizem a acidez ou alcalinidade da solução injectada diminuam a eficiência do método. Se ocorrerem precipitantes devido à interacção entre o solo e o fluído, isso pode obstruir a estrutura porosa do solo e inibir o fluxo a alguns sectores do solo contaminado o que implicará longos períodos de tempo para que o método de lavagem do solo com injecção realize a remediação do solo.

A grande vantagem deste método é o facto do contaminante ser removido do solo, podendo classificar-se as suas aplicações como convencionais e não convencionais. As aplicações convencionais empregam apenas água como fluído de injecção, por outro lado, as aplicações não convencionais incluem a junção à água injectada de aditivos, tais como ácidos, bases, e quelatos que ajudam na desorção/dissolução dos contaminantes da matriz do solo.

Estes métodos de extracção dependem de vários factores característicos do solo, nomeadamente os que influenciam a adsorção/absorção dos metais pesados e a sua migração na subsuperfície. Estes factores incluem:

- 1) pH;
- 2) tipo de solo;
- 3) horizonte do solo;

7. Processos de remediação

- 4) capacidade de troca catiónica;
- 5) tamanho das partículas;
- 6) permeabilidade;
- 7) tipo de metal e sua concentração;
- 8) tipo e concentrações dos compostos orgânicos e inorgânicos em solução.

Geralmente, decrescendo o pH do solo a solubilidade dos metais e sua mobilidade aumentam, na maioria dos casos a mobilidade do metal e a adsorção/absorção são controladas pela fracção orgânica no topo dos solos e pelo conteúdo em argila no subsolo.

7.2.6.3. Tecnologias pirometalúrgicas

A tecnologia de extracção pirometalúrgica utiliza temperaturas elevadas no processo para a remoção dos metais do solo contaminado. Este processo de alta temperatura aumenta as reacções e muitas vezes favorece o equilíbrio dessas reacções (U.S.EPA, 1995). Alguns processos que envolvem claramente os metais de extracção e de recuperação, incluem a ustulação, destilação em retorta e fundição.

Uma segunda classe de tecnologias pirometalúrgicas inclui uma combinação de extracção com elevada temperatura e imobilização. Estes processos utilizam meios termais para separar os metais voláteis do solo, ficando o metal retido e imobilizado nas cinzas resultantes.

A terceira classe destas tecnologias são as que utilizam incineradores para misturar materiais orgânicos e inorgânicos, mas que têm a capacidade de processar solos contendo metais através da captura de metais voláteis nos gases de exaustão ou imobilizando os metais não voláteis nos cinzas ou escórias.

Os processos pirometalúrgicos usualmente são procedidos por tratamento físico para produzir e garantir uma uniformidade de tamanho das partículas assim como o seu tamanho ideal.

Os tratamentos sólidos com altas temperaturas requerem uma transferência eficiente entre as fases gasosa e sólida enquanto minimizam as partículas emissoras de gás. A presença de partículas grandes, geralmente, atrasa a transferência de calor sendo necessário um pré-tratamento para remover ou pulverizar esse material grosseiro. As partículas finas são também indesejáveis porque se arrastam juntamente com o fluxo de gás, aumentando o volume de poeiras a ser removidas do gás. A extracção pirometalúrgica para processar os componentes dos metais em metais elementares requer um agente redutor, agentes fluídos para facilitar as misturas e uma fonte de calor. Visto que o objectivo desta técnica é a recuperação dos metais, ela não é aplicada directamente no solo contaminado mas sim num concentrado gerado a partir da lavagem do solo e utiliza-se para grandes volumes de

7. Processos de remediação

material contendo concentrações em metais (particularmente Pb, Cd e Cr) maiores que 5% a 20%.

Segundo HART (1998), uma vez identificados os riscos, os objectivos da estratégia de remediação precisam ser estabelecidos definindo os processos de implementação desse mesmo trabalho. Estes objectivos num local contaminado, devem ser a protecção dos ocupantes desse local dos malefícios provocados pela poluição, que no caso vertente é de origem mineira. A estratégia deve incluir trabalhos de engenharia necessários para a remoção do material contaminante ou então a construção de uma barreira entre o local dos desperdícios e os habitantes.

Para se proceder ao fecho de um local mineiro, o passo mais importante a ser dado é a delimitação exacta dos objectivos da remediação a aplicar baseada no conhecimento das condições físicas e químicas existentes. Para isso é necessário reduzir os riscos segundo as políticas estabelecidas e definir os limites de exposição cumprindo a legislação. De qualquer modo, a necessidade de “limpeza” do local para um fim específico ou para qualquer outro fim depende da política nacional ou da política de programas de desenvolvimento regionais. É necessário proceder-se à remoção de todos os contaminantes criando terra limpa e ter acesso a requisitos de engenharia específica para contenção de escombros, em caso de instabilidade das mesmas.

Um sistema de cobertura simples pode ser adequado para reduzir os riscos dos depósitos provenientes da lixiviação e migração dos metais a nível das águas superficiais e subterrâneas. Em certos casos é necessário, para controlar o risco de contaminação das águas, criar um sistema de tratamento das águas (ETAR) de modo a prevenir a poluição continuada do aquífero e da água superficial.

Muitos dos locais mineiros contêm níveis de contaminações extensos, os quais para serem removidos para desenvolvimento e reflorestação do local, requerem trabalhos de remediação alargados e monitorização constante por forma a prevenir danos da exposição e mobilização da contaminação.

7.3. Medidas de remediação na Mina do Vale das Gatas

Apresentam-se algumas sugestões como medidas de remediação ambiental na Mina do Vale das Gatas, salientando que elas incidem primordialmente sobre o controlo da poluição a nível hídrico, uma vez que os mecanismos de contaminação relacionados com a circulação das águas tem um papel muito importante na degradação ambiental da zona.

Qualquer processo de reabilitação de uma área mineira degradada implica o estudo prévio identificador das fontes poluidoras, o meio de transporte dos elementos contaminantes, o conhecimento dos meios receptores dos metais, a caracterização pormenorizada dos locais de depósito de escombros e a caracterização dos riscos existentes para pessoas e bens. Implica também a elaboração de um plano de monitorização eficaz que controle o programa de remediação aplicado.

7.Processos de remediação

O jazigo de Vale das Gatas, por razões geológicas (falhas) encontra-se compartimentado em 4 zonas com esgotos diferentes: a Mina A, Mina B, Rebolais e Vinheiros. Em 1986, segundo relatórios internos da Direcção Regional de Economia do Norte, a Mina B estava inundada, as águas da Mina A alimentavam a lavaria e apenas reduzidos caudais de Vinheiros e Rebolais eram lançados nas linhas de água públicas. A lavaria que era alimentada com água da Mina A estava separada em duas secções: uma onde se tratava o minério com obtenção de concentrados de volframite, scheelite e cassiterite e outra para obtenção de um concentrado rico em prata obtido a partir da flutuação dos sulfuretos provenientes do tratamento do minério primeiramente citado. As águas resultantes da primeira secção eram decantadas na escombeira de estéreis e depois em 4 tanques de cimento, retornando em seguida a água clarificada à lavaria. As águas da segunda secção eram decantadas numa bacia escavada no terreno e forrada a plástico, sendo depois bombeadas para um tanque de cimento onde se lhes juntava um alcalinizante forte retornando depois à secção. A primeira secção apenas apresentava um efluente nas épocas de maior pluviosidade e abundância de águas.

Em 1986 caiu o mercado do volfrâmio e a mina teve que paralisar. Abandonada a área mineira, começaram os problemas de poluição do Rio Pinhão provocada pela exploração do Vale das Gatas. Estes problemas foram-se agravando com o passar do tempo e hoje existe um processo dinâmico em que as reacções de oxidação e a precipitação química dos metais se desenrola continuamente.

As características principais que se devem levar em conta nos trabalhos de preparação dos terrenos para a sua remediação são:

- ? proporcionar uma boa drenagem;
- ? descompactar o meio onde se vai instalar a vegetação para permitir um correcto desenvolvimento das raízes;
- ? reduzir ou eliminar a acidez ou alcalinidade, assim como a presença de elementos tóxicos;
- ? aumentar a quantidade de nutrientes essenciais para as plantas;
- ? integrar a morfologia do terreno na paisagem envolvente.

Uma área prioritária para reabilitação, seria a escombeira situada junto às instalações da lavaria, visto que os estéreis provenientes da exploração mineira do Vale das Gatas estão a ser alvo de reaproveitamento para inertes utilizáveis na construção civil e obras públicas. Como anteriormente referido, o processo de lavagem e crivagem dos estéreis da escombeira apresenta como rejeitado um material fino que vem sendo depositado numa pequena “lagoa de lamas” junto às instalações da lavaria. Para deposição destes rejeitados, que ainda possuem concentrações elevadas em metais pesados e que contaminam o meio envolvente, propõe-se a construção de um barragem perfeitamente estanque e impermeável.

7. Processos de remediação

Uma vez que grande parte do material da escombreira foi já removido, pode utilizar-se como processo de estabilização dos escombros ainda restantes, muros de suporte e instalação de drenos para diminuir a escorrência da escombreira e revegetação do solo. Dado que a instabilidade não é muito elevada, a colocação de vegetação tornar-se-ia suficiente para travar o movimento das terras e diminuir a erosão provocada por escorrências. Por outro lado, os custos deste método seriam muito menores do que quaisquer outras técnicas de remediação a utilizar.

Os terrenos de escombros, onde se pretende fazer a reflorestação, após a finalização da exploração mineira, possuem características físicas e químicas que estão alteradas em relação ao solo original. Na zona da mina, onde ainda existe escombreira (junto da lavaria) o solo está modificado e alterado, pelo que a exequibilidade da revegetação poderá ser viável utilizando uma cobertura com solo semelhante ao que anteriormente existia antes da exploração mineira.

O estabelecimento do coberto vegetal deve ser antecedido de medidas de estabilização dos materiais da escombreira, uma vez que o muro de suporte cedeu junto à estrada e à linha de água, utilizando um solo com cimento pobre. A incorporação de aditivos que conduzam a um aumento da percentagem de matéria orgânica e fertilizantes para uma melhor adaptação das espécies vegetais ao solo é também importante que seja feita. A escolha das espécies vegetais a utilizar torna-se um factor de importância primordial pois a contaminação do solo pode ser reduzida se se utilizar no processo plantas tolerantes aos metais pesados. As espécies a utilizar devem, não só adaptar-se às condições existentes, como devem ser representativas das espécies da flora regional da zona. Plantando árvores e arbustos facilmente adaptáveis elas actuarão como cortinas arbóreas contribuindo para a melhoria do aspecto visual do local. Neste sentido, deve-se aproveitar as espécies que se desenvolvem junto à escombreira (*Agrostis castellana* - planta da família das gramíneas cujo nome vulgar é Erva Fina) que segundo FAVAS (1999) são plantas tolerantes e sensíveis ao arsenato, apresentando também teores de Cu, Pb e Ni reveladores de tolerância aos metais e reflorestá-la com essas mesmas espécies.

Saliente-se que o maior problema que se põe nesta área é o da contaminação química dos solos, sedimentos e águas. Os estudos efectuados apontam para que o principal mecanismo de propagação da poluição seja o da dispersão através das águas circulantes. De um modo geral, uma das soluções a considerar para evitar a contaminação causada pela mina será o isolamento dos focos de contaminação, através do fecho de poços e galerias das minas que antes eram utilizados na exploração, proceder à limpeza de bacias contaminadas e reorientar a drenagem de forma a evitar o contacto com as águas pluviais.

As águas ácidas actualmente existentes devem também ser tratadas. Adoptar-se-ia para o efeito, um processo de neutralização através da adição de substâncias alcalinas com o objectivo de provocar a diminuição da acidez nestas águas elevando assim o pH a valores mais próximos da neutralidade. Seria conveniente a construção e instalação de uma estação de tratamento de águas residuais, para onde seriam enviadas as águas após a sua alcalinização, a fim de se obter um efluente com qualidade suficiente para ser libertado no Rio Pinhão.

7.Processos de remediação

Quaisquer medidas de recuperação ambiental que se possam tomar, deverão ser consideradas como atenuadoras dos efeitos contaminantes nefastos e devem ser objecto de programas de monitorização das águas, de modo que seja possível avaliar a eficácia das medidas propostas.

Conclusões Gerais

Com este trabalho, pretendeu-se proceder a uma avaliação dos impactes que a actividade da indústria mineira provocou em Vale das Gatas e no seu meio envolvente, nomeadamente no que respeita à possibilidade de contaminação das águas, solos e sedimentos por acumulação de elementos químicos tóxicos.

Para o efeito, colheram-se e analisaram-se cerca de 200 amostras de sedimentos de corrente, com uma densidade média de amostragem de 1 amostra/Km². Na determinação dos teores químicos dos elementos, utilizou-se a técnica de Espectrometria de Emissão por Plasma Indutivo (ICP) para a determinação do Cu, Pb, Zn, As, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, Cd, Bi, V, P, Cr, Ba e W e as análises foram efectuadas na fracção -200 mesh.

Efectuou-se também a colheita de materiais da escombreira, “coatings”, carapaças ferruginosas, lamas, algas e águas superficiais. Para os “coatings” e espécies vegetais, determinaram-se os teores de Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni e Cr por Espectrofotometria de Absorção Atómica e os teores de As por Espectrofotometria de Absorção Atómica com Gerador de Hidretos. Para as carapaças ferruginosas da escombreira, analisaram-se o Cu, Pb, Zn, As, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, Cd, V, P, Cr e Ba por Emissão de Plasma Condutivo (DCP); nas águas fez-se a determinação de Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄⁻ por Cromatografia Iónica, do Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Cr, As, Mg e Ca por Espectrofotometria de Absorção Atómica e do Na e K por fotometria (Fotómetro de Chama).

Os resultados alcançados nos diferentes meios amostrais são a seguir apresentados:

1. A primeira aproximação interpretativa foi efectuada com a finalidade de determinar os principais parâmetros estatísticos das populações e elaborar cartas representativas da cartografia geoquímica dos teores dos elementos vestigiais nos sedimentos. Nestas cartas definiram-se áreas de valores anómalos que foi possível relacionar com os principais focos de contaminação, nomeadamente, na linha de água de Vale das Gatas, que passa nas Minas A e B e drena a escombreira de finos depositada junto à lavaria, ao longo do Rio Pinhão, onde se verifica existirem ainda teores relativamente elevados e numa linha de água situada a este de Sabrosa cuja contaminação está, provavelmente, relacionada com a existência de outros trabalhos mineiros na zona. A extensão dos valores anómalos prolonga-se por mais de 20 Km para jusante das fontes poluidoras, indo até à confluência do Rio Pinhão com o Rio Douro.
2. A aplicação da Análise em Componentes Principais (199 amostras de sedimentos de corrente e os teores das 16 variáveis Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Cd, Bi, V, P, Cr, Ti, B e W), permitiu-nos reduzir as variáveis a um sistema de 3 eixos que explicaram 86.50% da variância total. A primeira associação de variáveis Pb-Ag-Bi-W-Cd-As-Zn-Cu-(P) contendo os metais existentes na paragénese mineral de Vale das Gatas é um factor tradutor da contaminação antrópica, consequência da actividade mineira. A segunda associação de variáveis (Cr-Fe-V-Ni-Co-Ti) expressa, em grande medida, um factor litológico relacionado com a geologia local. A cartografia dos factores scores referentes ao 1º eixo indica por um lado, a

existência de outros trabalhos mineiros de menor expressão na área para além da Mina do Vale das Gatas como geradoras de anomalias geoquímicas. Por outro, sugere que a identificação de padrões anómalos irregulares de dispersão ao longo do Rio Pinhão implica uma acumulação de materiais relacionada com as características fisiográficas e hidrológicas da região. A cartografia dos scores do eixo 2 permitiu-nos concluir sobre o carácter litológico expresso por este eixo, notando-se que as duas grandes litologias presentes na zona (rochas graníticas e rochas metassedimentares) são claramente discriminadas através da imagem obtida.

3. A cartografia do Índice de Contaminação efectuado no sentido de avaliar o grau de contaminação de cada amostra, permitiu definir zonas com sucessivos graus de contaminação. Na generalidade, as amostras evidenciam uma forte contaminação que se concentra maioritariamente, na ribeira de Vale das Gatas mas também ao longo do Rio Pinhão a partir do ponto de confluência com aquela linha de água.
4. A actividade mineira reflecte-se, de igual modo, na composição química das águas. Numa segunda etapa da investigação levada a cabo na área mineira de Vale das Gatas, optou-se, pela realização de um estudo de pormenor com o objectivo de conhecer a dinâmica da lixiviação, transporte e acumulação dos elementos vestigiais nas diferentes fases química-mineralógica e biológica. Efectuaram-se seis campanhas de amostragem de águas superficiais. Constatou-se a partir dos dados analíticos disponíveis que: o Cu apenas apresentou uma amostra com teor superior ao considerado recomendável para águas de consumo humano, enquanto que para a rega todos os valores se encontravam dentro dos limites estabelecidos pela lei, o Pb em todas as campanhas apresentou teores que não excederam o valor máximo recomendável (VMR), o Zn apresentou-se com teores sempre muito superiores aos estabelecidos pela lei tanto para consumo humano como para a rega, o Cd revelou elevados teores superiores aos VMR em todas as campanhas, tanto para consumo humano como para a rega e a variável As apresentou valores inferiores aos VMR da água para consumo humano e para rega. Estes padrões anómalos diminuem rapidamente para jusante da mina de Vale das Gatas, uma vez que a água adquire uma composição química normal devido a efeitos de diluição.

Também a composição química maioritária das águas se apresentou bastante modificada. As amostras sob influências mineira apresentavam uma composição sulfatada cálcica, enquanto que as amostras em área de fundo hidroquímico revelaram um carácter bicarbonatado sódico ou carácter misto.

5. A Análise em Componentes Principais foi também utilizada com a finalidade de caracterizar as águas da mina do Vale das Gatas (38 amostras caracterizadas por 17 variáveis HCO_3 , Cl, NO_3 , SO_4 , Na, K, Ca, Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, As). Os quatro primeiros eixos explicaram 81.30% da variância total. O primeiro eixo (Cu-Cd-Mn-Ca-Zn- SO_4 - Ni-Co-Pb) evidencia, por um lado, o Ca e o SO_4 que representam a composição ou matriz da água, por outro lado, agrupa o conjunto constituído por Cd, Cu, Zn, Mn, Co e Pb elementos que estão associados à mineralização. O segundo eixo (Na-Cl-K- HCO_3 em oposição ao Fe) revela a matriz das águas bicarbonatadas e cloretadas. O 3º eixo isola os nitratos que, têm origem, provavelmente, na contaminação humana

6. Calculou-se o Índice de Contaminação para cada uma das campanhas, numa tentativa de caracterizar, em termos de poluição/contaminação individualmente as amostras. Constatou-se que as amostras referentes às Minas do Vale das Gatas e Vinheiros apresentam valores de índice de contaminação elevados, confirmando que, de facto, estas águas se encontram bastante enriquecidas em metais.
7. Procedeu-se a uma caracterização mais pormenorizada da mina e de toda a sua envolvente, utilizando-se para isso diferentes meios amostrais: material da escombreira, lamas resultantes do aproveitamento (actual) de estéreis existentes nas escombreiras com rejeição dos finos, materiais secundários particulares como “coatings” e carapaças ferruginosas e espécies vegetais. A Análise em Componentes Principais (aplicada ao conjunto dos dados de escombreira 61 amostras e 13 variáveis Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Fe, As, Cd, Bi, V, Ti, B e W), extraiu dois eixos principais representativos das seguintes associações: 1º eixo: Ag, W, Pb, Bi, As, Cu, Cd, Zn em oposição às variáveis V, Ti, Ni e 2º eixo: Co, Fe, Zn, Cd, Cu e V. O 1º eixo traduz o factor mineralização ainda impresso nos materiais da escombreira (factor de contaminação consequência da actividade mineira). O 2º eixo é caracterizado por uma associação que reflecte as características geológicas. As lamas apresentaram teores inferiores aos da escombreira mas considerados ainda relativamente elevados, o que indica, por um lado, serem estes materiais finos ainda fonte de contaminação e, por outro lado, os inertes utilizados industrialmente poderão ser portadores de metais. Os “coatings” analisados apresentam-se com teores elevados em Cu, Pb, Zn, Cd e As devido à co-precipitação dos elementos traço com o ferro e manganês (influência do incremento no pH). A química das algas colhidas nas imediações das minas comprovou a existência de sinais de transferência dos metais até aos biótipos. Os valores determinados demonstraram que essas comunidades são acumuladoras da maioria dos metais, inclusivé do As e Pb, e confirmam a elevada biodisponibilidade existente na escombreira.
8. Constatou-se que as escombreiras surgiram como principal fonte de contaminação química, afectando os vários meios amostrados, facto confirmado pelos “coatings” e pelas águas colhidas na ribeira de Vale das Gatas. Os teores nos elementos associados à paragénese mineral são elevados.
9. Com base nos resultados da Extracção Química Sequencial Selectiva complementada com estudos mineralógicos identificaram-se as fases suporte do Cu, Pb, Zn e As e determinaram-se as características dos metais em termos de mobilidade e disponibilidade. Verificou-se que: o Cu está associado a minerais de calcopirite sendo este mineral a fase suporte do elemento; o Zn está relacionado com a presença de blenda nas amostras; o As e o Pb têm como fases suporte o ferro nas suas formas cristalina e amorfa e associam-se à presença de galena e arsenopirite.

Conclusões gerais

Podemos concluir, como síntese deste estudo que:

1. A generalidade dos metais avaliados tem sofrido processos de remobilização química com a forte contribuição das águas ácidas, passando para a fase água ou coprecipitando com o Fe quando da formação de “coatings”;
2. O estudo mineralógico de carapaças ferruginosas que ocorrem em áreas da Mina de Vale das Gatas revelou uma composição dominada por óxidos hidratados de ferro de formação recente, dado que conjugado com os resultados químicos confirma a ocorrência de reacções químicas de lixiviação e precipitação;
3. A dinâmica de dispersão que tem vindo a presidir à lixiviação, remobilização, transporte e acumulação de metais em várias fases químico-mineralógicas e biológicas existentes na região mineira de Vale das Gatas, processa-se por duas vias: mecânica e química. A primeira é comprovada pela composição químico-mineralógica dos sedimentos de corrente e pelas extensas anomalias geoquímicas identificadas. A segunda suporta-se na caracterização química das águas e na composição dos minerais de neoformação. A geoquímica e a mineralogia das carapaças minerais e a química da água de escorrência da escombreira, demonstram que os metais estão a ser lixiviados e precipitados. Trata-se de um processo dinâmico em que as reacções de oxidação e a precipitação química dos metais se desenrola continuamente.
4. O decaimento irregular dos elementos anómalos, os resultados da microsonda electrónica e da extracção química sequencial selectiva sugerem que os processos de dispersão mecânica predominam nos elementos metalíferos do material secundário dos sedimentos de corrente.

Os padrões de decaimento geoquímico a partir do foco de contaminação adquirem contornos mais extensos nos sedimentos do que nas águas superficiais

5. As sugestões de reabilitação da área degradada incidem sobre o controlo da poluição hídrica, uma vez que os mecanismos químicos de dispersão da contaminação têm um papel importante. São de considerar:
 - ? Redução das aflúncias de água para as áreas degradadas o que implicaria uma diminuição dos caudais contaminados.
 - ? Adopção de um processo de neutralização das águas ácidas através da adição de substâncias alcalinas com o objectivo de provocar a diminuição da acidez nestas águas elevando assim o pH a valores mais próximos da neutralidade.
 - ? Construção e instalação de uma estação de tratamento de águas residuais, para onde seriam envidas as águas após a sua alcalinização, a fim de se obter um efluente com qualidade suficiente para ser libertado no Rio Pinhão.

Conclusões gerais

- ? Realização de planos de monitorização das águas de modo a que seja possível avaliar a eficácia das medidas propostas.

Referências bibliográficas

AGROCONSULTORES; COBA (1991). “Carta dos solos, Carta de uso actual da Terra e Carta da Aptidão da Terra do Nordeste de Portugal”. *Memórias e Anexos. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.*

AHRENS, L.H. (1954). “The lognormal distribution of the elements – a fundamental law of geochemistry and its subsidiary.” *Geochim. Cosmochim. Acta* 5, pp. 49-73.

AJAYI, T.R. (1981). “Statistical analysis of stream sediment data from the Ifeileshe area of southwest Nigeria”. *J. Geochem.Explor.*, 15(1-3), pp 539-548.

ALENCOÃO, A.M.P. (1998). “Os recursos hídricos na Bacia Hidrográfica do Rio Pinhão”. *Dissertação de Doutoramento. Secção de Geologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro*, 331 pp.

ALLOWAY, B.J.; DAVIES, B.E. (1971). “Trace element content of soils affected by base metal mining in Wales”. *Geoderma* 5, pp.197-208.

ALLOWAY, B.J. (1993). “*Heavy Metals in Soils*”. Editado por *B.J.Alloway . Blackie USA and Canada: Halsted Press*, 339pp.

ALMEIDA, M.F.; AMARANTE, M.M. (1993). “Alternativas de recuperação de prata e sulfoarsenietos”. *Boletim de Minas da DGGM*, vol. 30, nº 1, pp.3-12.

ANCHETA, C. (1997). “Remediation strategies and options for contaminated sediment”. *National Conference on Management and Treatment of Contaminated Sediments*, EPA, Proceedings Cincinnati, OH, pp. 85-88.

APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. (1994). “Geochemistry, Groundwater and Pollution”. *Balkema*, Rotterdam, 536 pp.

ARNIELLA, E.F.; BLYTHE, L.J. (1990). “Solidifying Traps Hazardous waste”. *Chemical Engineering*, 97(2): pp.92-102.

ASTM (1984). American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards. *Water Environmental Technology*, Vol. 11.01.

ÁVILA, P.F.; SANTOS OLIVEIRA, J.M.; CARDOSO FONSECA, E. (1999). “Um caso de impacto ambiental relacionado com a actividade mineira no país: Exemplo da Mina do Vale das Gatas”. *Actas da 6ª Conferência Nacional Sobre Qualidade do Ambiente*, vol.1, pp 639.648.

ÁVILA, P.F.; SANTOS OLIVEIRA, J.M.; FERREIRA DA SILVA E.A.; CARDOSO FONSECA, E. (2001). “Metais na Mina do Vale das Gatas: Aspectos sobre a sua dinâmica de dispersão e de

Referências bibliográficas

transferência de várias interfaces”. *Actas do VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa e XII Semana de Geoquímica*, Faro, Portugal, pp417-421.

AXTMANN, E.V.; IUOMA, S. N., (1991). "Large scale distribution of metal contamination in fine-grained sediments of the Clark Fork river, Montana, USA.". *Appl. Geochem.*, 6, pp 75-88.

AZCUE, J.M.; MUDROCH, A.; ROSA, F.; HALL, G.E.M.; JACKSON, TA.; REYNOLDSON, T., (1995). "Trace elements in water, sediments, porewater and biota polluted by tailings from an abandoned gold mine in British Columbia, Canada.". *J. Geochem.Explor.*, 52, pp 25-34.

AZCUE, J.M.; NRIAGU, J.O., (1995). "Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira lake, Ontario". *J. Geochm. Explor.*, 52, pp. 81-89.

BAKER, A.J.M.; McGRATH, S.P.; SIDOLI, C.M.D.; REEVES, R.D., (1995). "The potential for heavy metal decontamination.". *Mining Environ. Manage*, 3(3), pp 12-14.

BAÑUELOS, G.S.; AJWA, H.A.; MACKEY, B.; WU, L.L.; COOK, C.; AKOHOUE, S. and ZAMBRUSKI, S. (1997). "Evaluation of different plant species used for phytoremediation oh high soil selenium". *J. Environ. Qual.*, 26, pp 639-646.

BAPTISTA, R. (1981). "Programa de apoio às sondagens. Levantamento geológico da mina de Vale das Gatas". *Relatório de actividades, arquivos da CMNP*, 52pp.

BARRADAS, J.J.M. (1992). "Geoquímica de elementos maiores e vestigiais em amostras de solo, sedimentos de vala e águas subterrâneas. Contribuição para a caracterização ambiental da zona envolvente ao Complexo de Estarreja". *Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro*, 204 pp.

BETHKE, C.M. (1996). "Geochemical Reaction Modelling. Concepts and Applications". *Oxford University Press*, 397 pp.

BIRKE, M.; RAUCH, U. (1993). "Environmental aspects of the regional geochemical survey in the southern part of East Germany". *J. Geochem. Explor.*, 49, pp 35-61.

BOYLE, R.W.; JONASSON, J. R. (1973). "The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting". *J. Geochem.Explor.*, 2, pp 251-296.

BRINK, A.H. (1960) . "Petrology and Ore Geology of the Vila Real-Sabrosa-Vila Pouca de Aguiar Region, Northern Portugal". *Com. SGP T. XLIII*, 143 pp.

BUELT, J.L.; TIMMERMAN, C. L.; OMA, K.H.; FITZPATRICK, V.F. and CARTER, J.G. (1987). "In Situ Vitrification of Transuranic Waste: an Updated Systems Evaluation and Applications Assessment". *PNL-4800*. Richland, WA: Pacific Northwest Laboratory.

CANTO MACHADO, M.J. (1987). "Potencialidades do plasma condutivo no doseamento de elementos traço em materiais geológicos". *Estudos, Notas e Trabalhos, DGGM*, t.29, pp. 43-51.

CANTO MACHADO, M.J. (1999). “Impacte ambiental provocado pela actividade mineira”. *Relatório Interno, IGM* 18 pp.

CARDOSO FONSECA, E.M. (1981). “Géochimie de surface de minéralisations sulfurées en milieux silico-alumineux et carbonaté (Portugal). Contribution à l’étude des mecanismes de dispersion du Pb et du Zn par voie chimique sélective”. *Thèse de Doctorat*. 244 pp.

CARDOSO FONSECA, E.M. (1982). “Emploi de l’extraction chimique sélective séquentielle et détermination des phases support du Pb et du Zn en milieu silico alumineux lors de l’altération supergène: exemple du prospect de Sanguinheiro (SE Aveiro Portugal)”. *Comun.Serv.Geol.Portugal*, 68 (2):267.283.

CARDOSO FONSECA, E.M.; MARTIN, H. (1986). “The selective of Pb and Zn in selected mineral and soil samples Application in geochemical exploration (Portugal)”, *J. Geochem. Explor.*, 26(3), pp 231-248.

CARDOSO FONSECA, E.M.; CLAUDINO CARDOSO, J.; ESTELA MARTINS, M.; MARGARIDA VAIRINHO, M. (1992). “Selective extraction of Cu from selected mineral and soil samples: enhancement of Cu geochemical anomalies in southern Portugal.”, *J. Geochem. Explor.* 43, pp 249-263.

CARDOSO FONSECA, E.M.; FERREIRA DA SILVA, E; MARTINS, E.; PATINHA, C.; MORENO, F.; REIS, A.P. (1999). “Extracção química selectiva: Princípios e problemas”, *Geociências, Rev. Univ. Aveiro (1999)*, vol 13, fasc. (1/2), pp 45-57.

CARDOSO FONSECA, E.M.; FERREIRA DA SILVA, E. (2000). “Estudo de controle ambiental nas área mineiras abandonadas de Lousal e Caveira”, Relatório final referente ao Concurso publicado no DR III Série nº 17 de 21/1/99. *Univ. Aveiro*, 356 pp.

CARDOSO, J.C.P. (1995) . “Utilização da análise em componentes principais, variografia e krigagem factorial na identificação de anomalias geoquímicas, empregando sedimentos de linhas de água como meio amostal”. *Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro*, 244 pp.

CARPENTER, R.H.; POPE, T.A.; SMITH, R.L. (1975). “Fe-Mn oxide in stream sediment geochemical surveys”, *J.Geochem.Explro.*, 4, pp 349-363.

CERVEIRA, A. (1979). “Couto Mineiro de Vale das Gatas”, relatório não publicado, SPE.

CHAPMAN, B.M.; JONES, D.R.; JUNG, R.F. (1983). “Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams”, *Geochem. Cosmochim. Acta* 47, pp 1957-1973.

CHAO, T.T. (1972). “Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine.”. *Soil Sci. Soc. America Proc.*, 36, pp 764-768.

CHAO, T.T.; THEOBALD, P.K. (1976). “The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration”. *Econ. Geology*, 71(8), pp. 1560-1569.

Referências bibliográficas

CHESTER, R.; HUGHES, M.J. (1967). "A chemical technique for the separation of iron-manganese minerals, carbonate minerals and absorbed trace elements for pelagic sediments". *Chem. Geol.*, 2, pp 249-262.

CHON, H.T.; CHO, C.H.; MOOH, H.S. (1996). "The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales in Korea". *Appl. Geochem.*, 11, pp. 69-76.

CLAVEROL, M.G.; LUQUE, C., SUAREZ, V. (1988). "El Lineamento Tectónico Nazaré (W de Portugal)-Luarca (NW de España) y su implicación metalogenética (Macizo Hesperico)", In: *Libro Homenaje a L.C. Garcia de Figueirola, Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hesperico*, p.447-455, Editorial Rueda, Madrid.

COLVOS, G.; HESTER, N.H.; RICCI, G.A.; SHEPARD, L.S. (1981). "Ion Chromatography with Atomic Absorption Spectrometric detection for determination of organic and inorganics arsenic species.", *Anal. Chem.*, 53(4), pp 610-613.

DAVIES, B.E., (1980). "Trace element pollution." In *Davies, B.E. (Ed.). Applied Soil Trace Elements*. Wiley, New York, pp. 287-351.

DAVIES, B.E., (1983). "Heavy metal contamination from base metal mining and smelting: implications for man and his environment." In *Thornton, I. (Ed.). Applied Environmental Geochem.*. Academic Press, London, pp. 425-462.

DAVIS, J.C. (1986). "Statistics and data analysis in Geology". Second Edition, 646 pp.

DINELLI, E.; LUCCHINI, F.; FABBRI, M.; CORTECCI, G., (2001). "Metal distribution and environmental problems related to sulphide oxidation in the Libiola copper mine area (Ligurian Apennines, Italy)." *J. Geochem. Explor.*, 74, pp.141-152.

DOVE, P.M.; RIMSTIDT, J.D., (1985). "The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$." *Amer. Mineralogist.*, 70, pp.838-844.

DUSHENKOV, V.; NANDA KUMAR, P.B.A.; MOTTO, H. and RASKIN, I. (1995). "Rhizofiltration: Use of plants to remove heavy metals from aqueous stream." *Environ. Sci. Technol.* 29, pp.1239-1245.

EARY, L.E., (1999). "Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes." *Applied Geochemistry*, vol.14(8), pp.963-987.

EPA (1984). Environmental Protection Agency – Methods for chemical analysis of water and wastes. Environmental Monitoring and Support Laboratory.

FANFANI, L., (1995). "Geochemical studies in an area contaminated by abandoned mine tailings. In *water-Rock Interaction, Kharama & Chudaev, Balkema*, Rotterdam, pp.875-878.

Referências bibliográficas

FAVAS, P.J. (1999). “Impacte Ambiental de Minas Abandonadas- O exemplo das Minas de Vale das Gatas”. *Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra*, 542 pp.

FERREIRA DA SILVA, E.A. (1995). “Geoquímica de elementos maiores e vestigiais em sistemas perturbados. Contribuição para a caracterização ambiental do concelho de Águeda utilizando meios amostrais diferenciados”. *Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro*, 386 pp.

FERGUSON, K.D.; ERICKSON, P.M. (1988). “Pre-mine prediction of acid mine drainage”. In *W. Salomons and U. Förstner (Editors), Chemistry and Biology of Solid Waste: Dredged Material and Mine Tailings*. Springer.

FERGUSON, J.E. (1990). “The Heavy Elements. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects”. *Pergamon Press*

FIGUEIROLA, L.C.G.; PARGA, J.R. (1968). “Sobre los ortoneises de Tanguntia-Juzbado (Salamanca) y su significación tectónica”. *Acta Geol. Hispánica*, III: 69-72.

FILIPEK, L.H.; OWEN R.M. (1979). “Geochemical association and grain size partitioning of heavy metals in lacustrine sediments”. *Chem. Geol.*, 26, pp. 105-117.

FÖRSTNER, U.; WITTMAN, G.T.W., (1981). “Metal Pollution in the Aquatic Environment.”., *Second Revised Edition. Foreword by Edward D. Goldberg. Berlin: Spring Verlag*, 486 pp.

GARRETT, R.G. (1969). “The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry”. *Econ. Geol.*, 64, pp 568-574.

GARRETT, R.G. (1973). “The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry”. *Econ. Geol.*, 68, pp 282-283.

GASPAR, O. (1982). “Estudo Paragenético Preliminar dos Minérios da Mina de Vale das Gatas”. *Relatório Interno, Laboratório da DGGM*, 18 pp.

GASPAR, O.; BOWLES, F. W. (1985). “Nota Preliminar Sobre a Paragénesese dos Sulfossais de Bi.Pb.Ag do Jazigo de Tungsténio de Vale das Gatas (Norte de Portugal)”. *Estudos Notas e Trabalhos SFM T.XXVII*, pp 49.54.

HART, B. T.; HINES, T., (1994) . “Trace elements in rivers. In: B. Salbu and E. Steinnes (Editors), Trace Elements in Natural Waters.” CRC Press.

HART, I. (1998). “How to approach contaminated land. A framework for the assessment of contaminated land and selection of remedial options.” *Scottish Enterprise Network, 1998*. pp.18-25.

HOFFMAN, S.J.; FLETCHER, W.K.; MACKLIN, M.G. (1979). “Selective sequential extraction of Cu, Zn, Fe, Mn and Mo from soils and sediments.” *Theobald, P.K. (editors), Geoch., Explo., 1978*, A.E.G., Rexdale, Ontario, pp.289-299.

Referências bibliográficas

HOWARTH, R.J.; THORNTON, I. (1983). “Regional geochemical mapping and its application to environmental studies.” *In I. Thornton (Ed.), Applied Environ. Geochem.* Academic Press Inc., London, pp.41-73.

HOZHINA, E.I.; KHARMOV, A. A.; GERASIMOV, A.A.; KUMARKOV, A.A. (2001). “Uptake of heavy metals, arsenic, and antimony by aquatic plants in the vicinity of ore mining and processing industries.” *J. Geochem. Explor.*, 74, pp.153-162.

HUDSON-EDWARDS, K.A.; SCHELL, C.; MACKLIN, M.G. (1999). “Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain.” *Applied Geochem.*, 14(8), pp.1015-1030.

HUDSON-EDWARDS, K.A.; MACKLIN, M.G.; MILLER, J.R.; LECHLER, P.J. (2001). “Sources, distribution and storage of heavy metals in the Río Pilcomayo, Bolivia.” *J. Geochem. Explor.*, 72, pp.229-250.

JUILLOT, F.; ILDEFONSE, Ph.; MORIN, G.; CALAS, G.; KERSABIEC, A.M.; BENEDETTI, M. (1999). “Remobilisation of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control”. *Applied Geochem.*, 14(8), pp. 1031-1048.

JULIVERT, M.; FONTBOTÉ, J.; RIBEIRO, A.; CONDE, L. (1974). “Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, escala 1:1 000 000”. *Inst.Geol.Min. Españã*, Madrid, 113 pp.

KALIN, M.; VAN EVERDINGEN, R.O.; McCREADY, R.G.L., (1992). “ Ecological Engineering-interpretation of hydrogeochemical observations in a sulphide tailings deposit. *CIM Bulletin*, 85, nº965, pp.64-67.

KARCHER, B.D.; KRULL, I.S. (1987). “ Fluorescence detection of metals ions separated on a Silica-Based HPLC Reverse”, *Phase Support. Journal Chromatogram. Sic*, 25(10): pp 472-478.

KLEINMAN, R., CRERAR, P.; PACELLI, R. (1981). “ Biogeochemistry of acid drainage and a method to control acid formation.” *Mining Engineering*, March 1981.

KRAUSKOPF, K.B. (1972). “ Introdução à geoquímica” (2vol). *São Paulo. Editora da USP/Editora Polígono.*

LECOMTE, P. & SONDAG, F. (1980). “Regional geochemical reconnaissance in the belgian Ardennes: secondary dispersion patterns in stream sediments”. *Miner. Deposita.*, 15(1):47.60.

LEPELTIER, C. (1969). “A simplified statistical treatment of geochemical data by grafical representation”. *Econ. Geol.*, 64(5), 538.550.

LEWANDOWSKI, A.; PRZEWLÓCKI, J. (1995). “Engineering aspects of pollution in view of case studies out in Poland”. *Heavy Metals*. Salomons. Förstner (Eds.). pp.412

LOTZE, F. (1945). “Observation respect a la division de los variscides de la Meseta Ibérica”. *Publ.Estrag.Geol.Espanã*, 5, pp 149-166.

Referências bibliográficas

MACEDO, C.A.R.; PORTUGAL FERREIRA, M. (1981). “O sinclinal paleozóico de Esposende (Porto)-Sequeros (Salamanca): o troço entre a Marofa e o Sátão (Portugal Central). *Cuad.Geol.Ibérica*, 7: pp 633-644.

MARCUS, J.J. (1997). “Mining Environmental Handbook”. *Editado por Jerrold Marcus*. Imperial College Press, 785 pp.

McKINSTRY, H.E. (1977). “Geologia de Minas”. *Cuarta edición*. Barcelona: Ediciones Omega.

MERINO, H. (1981). “Controlo estrutural da mineralização no jazigo de volframite do Vale das Gatas (Trás os Montes)”. *Faculdade de Ciências de Lisboa, Relatório de -- Científico*, arquivos da CMNP, 38pp.

MECSH, A.T. (1981). “Estimation of geochemical threshold and its statistical significance”. *J. Geochem. Explor.*, 16(1), pp 46-76.

MILLER, J.R. (1997). “The role of fluvial geomorphic processes in the transport and storage of heavy metals from mine sites”. *J. Geochem. Explor.*, 58, pp 101-118.

MOK, W.M.; WAI, C.M., (1994). “Hazardous wastes from large-scale metal extraction”. *In J.O. Nriagu (Ed.)*, Arsenic in the environment, Wiley & Sons, Inc., New York, pp 99-117.

MOLDAN, B.; CERNY, J., (1994). “Biogeochemistry of Small Catchments”. *Editado por B. Moldan e J. Cerny*. John Wiley & Sons, 419 pp.

MOORE, J.N.; LUOMA, S.N. (1990). “Hazardous wastes from large-scale metal extraction”. *Environ.Sci.Technol.*, 24(9): pp. 1278-1285.

MORENO, F.; FERREIRA DA SILVA, E.; PATINHA, C.; CARDOSO FONSECA, E. (1999). Mobilização do As dos sedimentos e “coatings” em meio ambiental influenciado por água ácida de drenagem: o caso da ribeira do Pintor. *Actas II Cong. Ibérico de geoquímica / XI Semana de geoquímica*, Lisboa, Portugal, 413-416.

MORENO, F. (2000). “Estudo dos mecanismos de dispersão de elementos vestigiais em sedimentos de corrente e águas superficiais da bacia hidrográfica do Rio Antuã. Avaliação de riscos e classificação de vulnerabilidades”. *Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro*, 247 pp.

NANDA KUMAR, P.B.A.; DUSHENKOV, V.; MOTTO, H.; RASKIN, I. (1995). “Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils.” *Environ. Sci. Technol.*, 29(5): pp 1232-1238.

NAKATA, F.; HARA, S.; MATSUO, H.; KUMAMARU, T.; MATSUSHITA, S. (1985). “Fractional determination of Chromium (III) and Chromium (VI), via Ion Chromatography with Inductively Coupled Atomic Emission Spectrometry Detection.” *Environ. Geol. Water Sci.*, 1(2): pp 157-160.

Referências bibliográficas

NIMICK, D.A.; MOORE, J.N. (1991) . “Prediction of water-soluble metal concentrations in fluviually deposited tailings sediments, Upper Clark Fork Valley, Montana, USA.” *Appl. Geochem.*, 6: pp 635-646.

NISHIDA, H; MIYAI, M.; TADA, F.; SUZUKI, S. (1982). “Computation of the index of pollution caused by heavy metals in river sediments.” *Environ. Pollut.* (série B), 4: pp 241-248.

NORONHA, F.; RAMOS, J.M.F.; REBELO, J.A.; RIBEIRO, A.C.; RIBEIRO, M.L. (1979). “Essai de corrélation des phases de déformation hercynienne dans le nord-ouest peninsulaire”. *Bul. Soc. Geol. Portugal*, vol.XXI: pp. 227-237.

PARK, C.F.; MacDIARMID, R.A.,(1981). “Yacimientos Minerales”. *Barcelona: Ediciones Omega*.

PEDROSA, M.Y.; CANTO MACHADO, M.J.; PEREIRA, A.P. (1998). “Hidroquímica da Mina de Jales”. *Comunicações do IGM*, tomo 84, fasc. 2, pp. E66-E69.

PEREIRA, E.; CRUZ, J. (1980). “Reconhecimento geológico de superfície e posição dos trabalhos de prospecção, no couro mineiro do Vale das Gatas (Nota Prévia)”. *Relatório Interno CMNP*, Lisboa, 22pp.

PEREIRA, H.; SOUSA, A.J., (1988). “Análise de Dados para o Tratamento de Quadros Multidimensionais Ttextos de apoio ao Curso Intensivo de Análise de Dados)”. *Centro de Valorização de Recursos Minerais*, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 105 pp.

PIERZYNSKI, G. M.; SCHWAB, A. P. (1992). “Reducing heavy metal availability to soybeans grows on a metal contaminated soil.”. *Proceedings of the Conference on Hazardous Waste Research. Engineering Extension, Kansas State University. Manhattan, KS.* 1, pp. 543-553.

PIERZYNSKI, G. M; SCHNOOR, J. L.; BANKS, M.K.; TRACY, J. C.; LICHT, L. A.; ERICKSON, L. E. (1994). “Vegetative remediation at superfund sites.”. *Mining and its Environ. Impact -Royal Soc. Chem. Issues in Environ. Sci. Technol.* 1, pp. 49-69.

PROHIC, E.; PEH, Z.; MIKO, S. (1998). “Geochemical characterization of a karst polje-an example from Sinjsko polje, Croatia”. *Environ. Geol.*, 33(4), pp. 263-273.

PROSI, F. (1983). “Heavy metals in aquatic organisms. *In Metal Pollution in the Aquatic Environment*”. Forstner & Wittmann, 1983. Springer-Verlag, pp. 271-323.

PRUSTY, B.G.; SAHU,K.C.; GODGUL,G. (1994). “Metal due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India 1. Contamination of stream sediments”. *Chemical Geology*, 112, pp. 275.291. Elsevier Science B.V., Amsterdam.

RATHA, D.S.; SAHU, K.C.; (1993). “Source and distribution of metals in urban soil of Bombay, India, using multivariate statistical techniques ”. *Environ. Geol.*, 22, pp. 276-285.

Referências bibliográficas

- REIS, A.P. (1997).** “Geoquímica de superfície no envolvente da mineralização de Marrancos: Contribuição para o estudo da mobilização e da optimização dos parâmetros de prospecção geoquímica do ouro na faixa metalífera VilaVerde-Ponte da Barca”. *Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro*, 249 pp.
- REIMANN, C.; CARITAT, P. (1998).** “Chemical elements in the environment”. *Springer*. pp. 398.
- RIBEIRO, A. (1974).** “Contribution à l’étude tectonique de Trás-os-Montes Oriental”. *Tese de Doutoramento, S.G.P.*, memória N° 24, 168 pp.+ anexos.
- RIBEIRO, A.; RAMOS, J.F. (1979).** “Reconhecimento estrutural do jazigo de volfrâmio do Vale das Gatas (Vila Real)”. *Rel. Interno. S.G.P.*
- RIBEIRO, A.; ANTUNES, M.T.; FERREIRA, M.P.; ROCHA, R.B.; SOARES, A.F.; ZBYSZEWSKI, G.; MOITINHO de ALMEIDA, F.; CARVALHO, D.; MONTEIRO, J.H. (1979).** “Introduction à la géologie générale du Portugal”. *SGP, Lisboa*, pp.114.
- RIBEIRO, A.; PEREIRA, E. (1982).** “Controles paleogeográficos, petrológicos e estruturais na génese dos jazigos portugueses de estanho e volfrâmio”. *Geonovas*, vol.1, N°3, pp 23-31.
- ROCK, A.S. (1997).** “Potential for phytoremediation of contaminated sediments”. *National Conference on Management and Treatment of Contaminated Sediments*, EPA, Proceedings Cincinnati, OH, pp. 101-105.
- ROSE, A.W.; SHUR, N.H. (1971).** “Major elements content as a means of allowing for background variation in stream-sediment geochemical exploration”. *Can. Inst. Min. Metall.*, Spec. Vol. 11, pp 587-593.
- ROSE, A.W.; HAWKES, H.E.; WEBB, J.S. (1979).** “Geochemistry in mineral exploration”. Second edition. *Academic Press*, London, 657 pp.
- ROSS, S.M., (1996).** “Toxic Metals in Soil-Plant Systems”. *Editado por Sheila M. Ross*. John Wiley & Sons, 469 pp.
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U., (1984).** “Metals in the Hydrocycle”. *Springer, Berlin*, 349 pp.
- SALOMONS, W. (1995).** “Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention”. *J. Geochem. Explor.* 52, pp. 5-23.
- SALT, D. E.; BLAYLOCK, M.; NANDA KUMAR, P.B.A.; DUSHENKOV, V.; ENSLEY, B.; CHET, I.; RASKIN, I. (1995).** “Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants.”. *Biotechnol.* 13, pp. 468-474.

Referências bibliográficas

- SANTOS OLIVEIRA, J.M. (1984). Application of the multielement geochemical analysis to mineral prospecting. Geochemical prospecting in the Sabrosa-Pinhão area, northern Portugal. *Estudos Notas e Trabalhos do SFM*, T.XXIII, fasc. 1-4, pp. 63-84.
- SANTOS OLIVEIRA, J.M. (1985). “Aplicação da análise geoquímica multielementar à prospecção geoquímica de minerais. Prospecção na área de Sabrosa (Norte de Portugal)”. *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal*, Vol. XXIV, pp 135-144.
- SANTOS OLIVEIRA, J.M.; MACHADO LEITE, M.R.; CANTO MACHADO, M.J.; QUENTAL, L.M.; MATOS, J.M.; ROSA, C.J.; ÁVILA, P.F.; MARTINS, L.M.; DANIEL, F.S. (2000). “Avaliação dos riscos ambientais originados pela actividade mineira em Portugal. Linhas orientadoras de um programa de estudos e resultados”. In *Cierre de Minas: Experiências en Iberoamerica*, pp. 516-533. Editores Roberto C. Villas-Bôas e Maria Laura Barreto, publicação CYTED e imaac/unido, Rio de Janeiro, Brasil, 581 pp. ISBN 857227132-5 e CDD 333.765.
- SCHNOOR, J.L.; LICHT, L.A.; McCUTCHEON, S.C.; WOLFE, N.L.; CARREIRA, L.H. (1995). “Phytoremediation of organic and nutrient contaminants”. *Environ. Sci. Technol.* 29, pp 318A-323A.
- SINCLAIR, A.J. (1974). “Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs”. *J. Geochem. Explor.* 3(2), pp 129-149.
- SINCLAIR, A.J. (1976). “Application of probability graphs in mineral exploration.” *Assoc. Explor. Geochem.*, Spec.Vol., 4, 95 pp.
- SINGER, P.C.; STUMM, W., (1970). “Acidic mine drainage: rate determination step.” *Science*, 167: pp. 1121-1123.
- SMALL, H.; STEVENS, T.S.; BAUMAN, W.C. (1975). “Novel Ion Exchanger Chromatographic Method using Conductrimetris Detection.” *Anal. Chem.*, 47: pp 1801-1809.
- SONDAG, F. (1981). “Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in a area contaminated by old mine workings.” *J. Geochem. Explor.* 15(7), pp 848-851.
- SOUSA, B (1982). “Litostratigrafia e estrutura do Complexo Xisto Grauváquico ante Ordovícico Grupo do Douro (NE Portugal)”. *Tese doutoramento. Univ. Coimbra*, 222 pp.
- SOUSA, B.; SEQUEIRA, A. (1989). “Carta Geológica de Portugal. Notícia Explicativa da Folha 10.D (Alijó)”. *Pub. Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa, 59pp.
- SPOSITO, G., (1983). “The chemical forms of trace metals in soils.”. *Appl. Environ. Geochem.*, pp. 120-170. Academic Press. London.
- SPOSITO, G.; PAGE, AL. (1984) . “Cycling of metal ions in the soil environment.”. *Metal ions in biological systems*. 18, pp. 287-332. Marcel Dekker, New York.

Referências bibliográficas

STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1981). “Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.”. *London: Wiley-Interscience*.

TENNANT, C.B.; WHITE, M.L., (1959). “Study of the distribution of some geochemical data.”. *Econ. Geol.*, 54(7), pp. 1281-1290.

THORNER, M.R. (1985). “Supergene Alteration of Sulphides.VII-Distribution of Elements During the Gossan-Forming Process”. *Chemical Geology*, vol.53, n°3/4, pp 279-301.

THORNTON, I. (1983). “Geochemistry applied to agriculture”. *Applied Environ. Geochemistry*, pp 231-266.

THORNTON, I. (1983b). “Applied Environmental Geochemistry”. *Editado por Iain Thornton*, Academic Press , 501 pp.

TIPPING, E.; HETHERINGTON, N.B.; HILTON, J.; THOMPSON, D.W.; BOWLES, E.; HAMILTON-TAYLOR, J. (1985). “Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron”. *Anal. Chemistry*, 51, pp. 1944-1947.

TOMLINSON, D.L.; WILSON, J.G.; HARRIS, C.R.; JEFFREY, D.W. (1980). “Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index”. *Helgol. Meeresunters.*, 33: pp. 566-575.

URE, A.M. (1996). “Single extraction schemes for soil analysis and related applications”. *Sci. Total Environ.* 178: pp 3-10.

U.S. EPA (1986). “Grouting Techniques in Bottom Sealing of Hazardous Waste Sites” Epa/600/2-86/020. U.S. Environmental Protection Agency.

U.S. EPA (1990). “Handbook on In Situ Treatment of Hazardous Waste-Contaminated Soils” Epa/504/2-90/002. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, Risk Reduction Engineering Laboratory.

U.S. EPA (1991). “Engineering Bulletin: In Situ Flushing” Epa/540/2-91/021. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development

U.S. EPA (1992). “Vitrification Technologies for Treatment of Hazardous and Radioactive Waste” Epa/625/R-92/002. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency.

U.S. EPA (1993). “Technical Resource Document: Solidification/Stabilization and Its Application to Waste Materials” Epa/530/R-93/012. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, Risk Reduction Engineering Laboratory. Office of Research and Development .

Referências bibliográficas

U.S. EPA (1995). “Contaminants and Remedial Options at Selected Metal-Contaminated Sites” Epa/540/R-95/512. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development .

U.S. EPA (1997). “Technology Alternatives for the Remediation of Soils Contaminated with As, Cd, Cr, Hg e Pb” Epa/540/S-97/500. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development .

U.S. EPA (1999). Environmental Protection Agency – Methods for chemical analysis of water and wastes. Environmental Monitoring and Support Laboratory.

U.S. EPA (2000). Environmental Protection Agency – Introduction to phytoremediation. 104 pp.

VIETS J.G.; O’LEARY R.M. (1992). “The role of atomic absorption spectrometry in geochemical exploration”. *J. Geochem. Explor.*, 44, pp107-138.

VILELA DE MATOS, A.; PORTUGAL FERREIRA, M. (1989). “Condições estruturais e peribatolíticas na geoquímica do granito do Vale das Gatas (Norte de Portugal)”. *Memórias e Notícias do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra*, Nº 111, pp 15.37.

VILELA DE MATOS, A. (1991). “A geologia da região de Vila Real: Evolução do Complexo Xisto Grauváquico, do Ordovícico, dos Granitóides Hercínicos e dos Depósitos Minerais Associados”. *Tese de Doutoramento, UTAD, Vila Real.*

VILELA DE MATOS, A. (1992). “Geologia do couro mineiro do Vale das Gatas (N de Portugal): I . Tipologia Mineralógica, Geoquímica e Evolução Paragenética”. *Memórias e Notícias do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra*, Nº 113, pp 27.55.

VONK, N. (1984). “Ion Chromatography with a high-capacity Ion-Exchanger and refractive index ultraviolet and conductivity systems.” *European Spectroscopy News*, 53: pp 25-27.

WALDER, LF.; CHAVEZ Jr, W.X., (1995). “ Mineralogical and geochemical behavior of mill tailing material produced from lead-zinc skarn mineralization”, Hanover, Grant County, New Mexico, USA. *Environm. Geology*, 26, pp. 1-18.

WILLIAM C. ANDERSON (1993). “Innovative Site Remediation Technology: Soil Washing/Flushing “, Volume 3. American Academy of Environmental Engineers. Published by EPA under EPA 542-B-93-012.

Sedimentos de corrente - teores totais (ppm excepto quando assinalado)

Sample	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe(%)	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb
VG-21	245200	481250	1.0	56	58	121	0.6	7	4	226	1.60	62	8	2	17	18	0.4	3
VG-22	245225	481350	2.0	58	129	120	0.9	8	7	277	1.94	106	8	2	51	16	0.3	3
VG-23	245100	482000	1.0	27	86	100	1.3	7	5	281	1.69	98	8	2	20	14	0.4	3
VG-24	245325	481750	1.0	53	126	132	1.0	7	6	358	1.94	106	8	2	30	19	0.3	3
VG-25	245400	481875	1.0	88	127	222	2.3	9	8	524	1.99	169	8	2	25	20	1.0	3
VG-26	245400	481950	1.0	29	86	98	0.8	6	5	282	1.69	111	8	2	21	15	0.3	3
VG-27	245475	481925	1.0	29	72	102	0.8	6	5	156	1.48	60	8	2	21	15	0.3	3
VG-28	245500	482000	1.0	32	167	99	0.7	8	5	407	1.87	112	8	2	18	19	0.3	3
VG-29	245625	482100	1.0	95	200	184	4.5	9	6	347	2.24	258	8	2	24	16	1.2	3
VG-30	245725	482200	2.0	660	2480	458	51.7	6	7	627	2.86	2138	11	2	33	34	3.9	3
VG-31	245725	482250	3.0	408	2101	305	23.8	7	6	364	2.30	1864	8	2	39	22	8.6	3
VG-32	245900	482300	1.0	195	835	269	18.4	7	5	627	1.90	1375	8	2	105	13	3.2	3
VG-33	245975	482300	3.0	707	1593	404	44.5	10	7	540	2.93	3184	16	2	42	14	6.0	3
VG-34	246025	482475	4.0	1241	6980	1210	117.1	12	7	464	4.62	12037	12	2	32	17	15.4	3
VG-35	246000	482575	3.0	762	2375	395	82.7	14	6	411	3.60	4583	8	2	37	10	5.0	3
VG-36	246250	482550	2.0	831	4426	903	123.3	13	6	443	3.76	8232	8	2	30	12	11.9	3
VG-37	246400	482575	3.0	874	3664	802	103.7	11	5	496	3.30	6507	8	2	40	12	11.5	3
VG-38	246550	482625	3.0	828	4102	886	119.6	9	4	604	3.20	6699	8	2	38	12	12.2	4
VG-39	246625	482675	2.0	846	3776	790	108.5	9	4	523	3.12	6173	8	2	37	11	11.0	4
VG-40	246800	482625	1.0	674	3235	720	108.7	10	4	522	2.88	5293	8	2	38	11	9.9	3
VG-41	246925	482600	3.0	780	6206	850	119.3	8	4	575	3.15	7681	8	2	42	14	11.7	5
VG-42	247025	482575	2.0	655	3113	634	99.7	10	4	510	2.86	5055	8	2	39	11	9.0	3
VG-43	247125	482925	1.0	41	33	78	0.3	22	11	356	2.85	68	8	2	18	14	0.3	3
VG-44	247125	482750	1.0	32	27	66	0.3	19	10	321	2.39	56	8	2	17	11	0.2	3
VG-45	247175	482650	1.0	38	30	74	0.3	20	11	341	2.65	54	8	2	17	13	0.2	3
VG-46	247075	482550	1.0	33	27	69	0.3	19	10	293	2.48	50	8	2	17	11	0.2	3
VG-47	246975	482375	1.0	125	443	165	15.9	18	9	371	2.60	649	8	2	16	11	1.8	3
VG-48	247100	482250	2.0	116	310	151	9.5	22	11	413	3.03	506	8	2	17	15	1.6	3
VG-49	247000	482125	1.0	176	56	271	0.8	30	15	571	2.35	49	8	2	10	31	4.5	3
VG-50	247325	482150	1.0	85	236	125	6.3	20	11	370	2.85	374	8	2	19	11	1.1	3
VG-51	247525	482025	1.0	86	179	123	4.5	22	11	363	2.92	335	8	2	18	13	1.0	3
VG-52	247375	481875	1.0	86	240	121	7.3	18	9	354	2.51	384	8	2	17	11	1.1	3
VG-53	247300	481725	1.0	89	215	145	6.8	20	10	365	2.77	361	8	2	17	11	1.5	3
VG-54	247250	481700	1.0	74	167	152	1.8	22	11	380	2.00	111	8	2	10	19	1.2	3
VG-55	247200	481550	1.0	82	224	113	6.1	18	9	326	2.43	385	8	2	16	12	0.9	3
VG-56	247225	481450	1.0	65	178	95	4.6	16	8	302	2.09	270	8	2	15	9	0.9	3
VG-57	247175	481350	1.0	148	112	407	1.2	30	12	362	2.27	128	8	2	7	18	2.8	3
VG-58	247225	481300	1.0	47	49	100	0.7	21	10	409	2.44	78	8	2	7	24	0.4	3
VG-59	247450	481450	1.0	77	243	122	7.8	16	9	326	2.05	452	8	2	9	10	1.4	3
VG-60	247675	481375	1.0	68	235	104	7.3	14	7	310	1.87	351	8	2	15	9	1.1	3
VG-61	247725	481175	1.0	105	185	156	4.2	23	12	372	3.15	371	8	2	16	12	1.4	3
VG-62	247825	481000	1.0	78	223	108	5.8	17	9	322	2.46	366	8	2	16	11	0.9	3
VG-63	248000	480850	1.0	84	139	139	3.2	22	11	343	2.91	241	8	2	16	12	1.3	3
VG-64	248000	480650	1.0	80	140	130	3.1	24	12	387	3.32	441	8	2	16	14	1.0	3
VG-65	248500	480100	1.0	32	21	51	0.3	16	8	209	1.95	28	8	2	10	10	0.2	3
VG-66	248325	480725	1.0	28	16	51	0.3	17	8	202	2.04	29	8	2	11	10	0.2	3
VG-67	247925	480325	1.0	53	123	86	3.4	17	8	256	2.15	236	8	2	15	9	0.6	3
VG-68	247975	480125	1.0	70	123	103	2.9	21	10	305	2.72	219	8	2	14	12	0.7	3

Anexos

Amostra	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe(%)	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb
VG-69	247825	480050	1.0	58	99	96	1.3	18	9	394	2.32	80	9	2	5	25	0.7	3
VG-70	248100	479750	1.0	55	104	87	2.8	19	9	269	2.43	177	8	2	15	10	0.6	3
VG-71	248050	479575	1.0	62	127	102	2.9	18	9	289	2.44	240	8	2	15	11	0.9	3
VG-72	248225	479350	1.0	76	110	169	2.4	21	11	322	2.80	222	8	2	17	12	1.5	3
VG-73	248400	478625	1.0	72	90	97	2.1	22	11	293	2.68	163	8	2	13	13	0.7	3
VG-74	248700	478800	1.0	59	122	105	2.8	17	8	231	2.19	275	8	2	13	9	0.9	3
VG-75	248800	478100	1.0	80	115	116	2.7	23	11	316	2.97	190	8	2	17	13	0.9	3
VG-76	248750	477775	1.0	127	407	196	11.3	19	9	267	3.03	1845	8	2	10	14	2.4	3
VG-77	249050	477600	1.0	66	119	112	2.5	17	9	264	2.36	244	8	2	12	10	1.1	3
VG-78	249625	476725	1.0	83	115	117	2.8	24	12	324	3.11	208	8	2	16	14	0.8	3
VG-79	249550	475675	1.0	67	96	106	2.2	21	10	279	2.76	176	8	2	17	12	0.8	3
VG-80	249875	475575	1.0	65	102	96	2.2	21	10	280	2.73	179	8	2	16	12	0.6	3
VG-81	250000	474225	1.0	69	90	102	2.0	23	11	284	2.87	225	8	2	16	13	0.7	3
VG-82	244525	481900	1	13	37	92	0.5	10	5	105	2.65	63	28	2	23	10	0.4	3
VG-83	244575	481850	1	27	80	110	1	7	6	431	1.57	132	8	2	37	10	0.6	3
VG-84	246425	481625	2	25	62	89	0.5	28	12	388	4.19	69	8	2	22	10	0.9	3
VG-85	246575	481275	1	66	123	136	1.2	23	15	732	3.14	103	8	2	12	24	1.2	3
VG-86	246975	480950	1	48	91	105	1.7	18	11	417	2.52	134	8	2	13	15	0.6	3
VG-87	246925	481000	2	231	40	93	0.5	25	13	461	3.74	99	8	2	11	20	0.8	3
VG-88	246350	480100	1	56	113	125	2.3	7	4	186	1.29	160	13	2	17	8	0.6	3
VG-89	245925	479100	1	20	44	70	0.4	8	6	844	1.34	58	18	2	9	14	0.6	3
VG-90	245900	478625	1	29	33	70	0.3	14	7	219	1.83	36	8	2	14	11	0.2	3
VG-91	246725	479005	1	44	43	69	0.3	14	7	242	2.03	72	8	2	9	14	0.3	3
VG-92	245225	479725	1	21	192	78	0.9	9	3	264	1.62	206	29	2	19	9	0.6	3
VG-93	244225	479475	1	49	92	105	0.3	9	7	929	2.02	62	8	2	16	14	0.5	3
VG-94	244150	479550	1	18	43	97	0.3	10	5	151	2.37	21	11	2	21	9	0.3	3
VG-95	243975	478700	1	18	33	68	0.3	9	5	384	1.57	24	10	2	15	10	0.3	3
VG-96	245250	478525	1	14	41	55	0.3	8	6	341	2.01	94	16	2	16	12	0.2	3
VG-97	245225	478450	1	26	43	70	0.7	18	10	432	2.6	59	8	2	15	10	0.5	3
VG-98	240950	478075	1	27	33	78	0.3	19	11	521	2.76	50	8	2	15	14	0.3	3
VG-99	241400	478650	1	32	59	92	1.2	10	8	689	1.76	89	8	2	33	11	0.5	3
VG-100	242005	479250	1	38	36	90	0.3	8	5	536	1.44	38	8	2	42	10	0.3	3
VG-101	242175	479225	1	29	41	92	0.6	11	6	348	2.12	31	8	2	25	11	0.2	3
VG-102	242150	479100	1	27	35	80	0.3	11	6	198	1.92	37	8	2	20	10	0.3	3
VG-103	242750	480625	1	27	42	101	0.3	8	5	417	1.77	61	8	2	25	11	0.3	3
VG-104	243300	481575	1	20	43	102	0.3	8	5	237	1.91	34	18	2	16	11	0.3	3
VG-105	242700	478200	1	20	29	77	0.3	20	11	667	2.72	76	8	2	16	17	0.3	3
VG-106	243575	477950	1.0	33	36	92	0.3	25	18	605	3.24	27	8	2	11	14	0.7	3
VG-107	244075	477475	1	28	28	69	0.3	23	12	394	2.69	26	8	2	10	12	0.3	3
VG-108	247575	478950	1	31	38	59	0.3	15	7	402	2.09	54	9	2	7	9	0.3	3
VG-109	245725	483425	1	52	144	118	1.8	11	10	683	2.15	160	8	2	23	23	0.7	3
VG-110	245725	483525	1	33	44	89	0.3	10	8	511	1.75	55	8	2	28	12	0.6	3
VG-111	246225	483950	1	33	73	87	0.8	12	9	443	2	75	8	2	24	15	0.5	3
VG-112	245800	483950	1	37	34	97	0.3	19	11	513	2.55	25	8	2	20	20	0.3	3
VG-113	245125	484900	1	38	41	96	0.3	14	8	624	2.64	42	9	2	20	18	0.6	3
VG-114	244575	483450	1	26	87	105	1.2	7	6	292	1.51	129	25	2	35	10	0.9	3
VG-115	244550	483525	1	21	42	80	0.3	7	7	703	1.41	46	35	2	25	12	0.8	3
VG-116	244325	484625	1	23	37	81	0.5	6	3	258	1.31	27	8	2	32	11	0.5	3
VG-117	243625	483275	1	40	45	78	0.3	8	6	599	1.25	52	80	2	25	9	0.7	3
VG-118	241700	483850	1	24	52	68	0.5	5	5	1536	1.72	120	18	2	7	16	0.8	3

Anexos

Amostra	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe(%)	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb
VG-119	249975	474850	1	128	494	164	14.2	16	8	375	2.28	704	8	2	16	12	1.8	3
VG-120	249675	473550	1	122	436	195	28.6	19	9	305	2.85	1255	8	2	11	11	2.3	3
VG-121	250000	473005	1	144	811	194	41.5	11	6	325	2.05	1697	8	2	14	9	2.6	3
VG-122	249425	472325	1	177	501	228	22.1	16	8	322	2.34	1112	8	2	12	12	3.1	3
VG-123	249300	471275	1	228	867	312	34.5	12	7	398	2.02	1611	8	2	17	14	4.3	3
VG-124	249400	470000	1	166	555	249	19	16	8	312	2.42	981	8	2	14	13	2.7	3
VG-125	241525	482825	1	45	39	60	0.3	7	3	475	1.3	64	20	2	16	11	0.3	4
VG-126	241625	482800	1	22	24	66	0.3	7	4	239	1.53	35	26	2	16	11	0.2	3
VG-127	242175	483150	1	12	28	58	0.3	6	2	70	1.05	8	11	2	9	10	0.2	3
VG-128	241200	481400	1	24	24	66	0.3	5	3	182	1.03	19	19	2	19	13	0.2	3
VG-129	241300	481375	1	13	25	36	0.3	3	3	204	0.98	16	18	2	16	12	0.2	3
VG-130	241775	481900	1	11	15	32	0.3	2	2	167	0.71	15	11	2	27	11	0.2	3
VG-131	241000	480500	1	27	20	58	0.3	4	3	224	1.1	20	16	2	26	13	0.2	3
VG-132	240375	479600	1	54	26	53	0.3	5	3	237	1.03	20	16	2	21	9	0.2	3
VG-133	247100	475150	1	32	46	97	0.4	21	11	429	2.95	55	8	2	7	13	0.2	3
VG-134	246875	475275	1	137	32	86	0.3	24	14	428	3.51	26	8	2	10	9	0.3	3
VG-135	246475	475400	1	43	37	96	0.3	26	14	429	3.02	55	8	2	9	26	0.2	3
VG-136	246750	472550	1	76	39	95	0.3	28	17	745	3.18	13	8	2	11	22	0.6	3
VG-137	246175	472875	1	40	40	97	0.5	28	12	593	2.88	20	8	2	7	34	0.8	3
VG-138	246025	473100	1	23	26	68	0.3	31	12	563	2.86	20	8	2	8	24	0.8	4
VG-139	246200	473150	1	114	34	116	0.5	34	15	534	3.35	12	8	2	10	70	0.2	3
VG-140	245925	473450	1	31	43	77	0.3	35	16	840	3.26	19	8	2	9	62	0.2	3
VG-141	245675	473275	1	25	18	69	0.3	32	12	592	2.93	18	8	2	9	17	0.3	6
VG-142	247550	470875	1	21	11	84	0.3	33	14	536	2.42	2	8	2	10	14	0.2	3
VG-143	247375	470975	1	23	18	83	0.3	35	13	486	2.73	2	8	2	11	29	0.2	3
VG-144	247075	471025	1	30	31	86	0.3	31	14	578	3.08	36	8	2	7	34	0.2	3
VG-145	247150	471325	1	44	44	116	0.3	32	13	370	2.61	9	8	2	4	45	0.4	3
VG-146	246925	471525	1	19	26	77	0.3	31	14	265	2.88	10	8	2	11	20	0.2	3
VG-147	246725	471400	1	30	28	107	0.3	35	14	488	2.91	25	8	2	8	32	0.2	3
VG-148	246475	471650	1	41	33	85	0.3	34	15	621	2.99	46	8	2	8	35	0.2	3
VG-149	246150	471475	1	38	29	92	0.3	40	19	1164	3.33	72	8	2	7	40	0.2	4
VG-150	247425	478250	1	306	868	104	15.4	14	5	265	3.77	2855	27	2	13	8	0.8	3
VG-151	247450	478050	1	34	19	70	0.3	24	12	169	3.77	36	8	2	20	4	0.2	3
VG-152	247550	478150	1	52	17	55	0.3	16	9	143	2.95	25	8	2	15	4	0.2	3
VG-153	247925	478325	1	577	419	565	5.2	32	29	821	3.68	557	8	2	10	18	4	3
VG-154	248250	478575	1	1183	427	760	4.7	21	39	1085	3.18	560	8	2	8	18	6.8	4
VG-155	247500	477750	1	46	28	81	0.3	24	11	286	3.17	77	8	2	13	19	0.2	3
VG-156	247200	477475	1	76	20	71	0.3	26	12	298	2.99	25	8	2	11	14	0.2	3
VG-157	247225	477325	1	50	50	114	1.5	27	16	287	3.48	31	8	2	12	27	0.2	3
VG-158	247050	476950	1	182	58	129	0.7	34	14	357	2.76	13	8	2	6	35	0.6	3
VG-159	246825	477200	1	122	96	118	1.4	20	15	363	3.09	52	8	2	8	24	0.2	3
VG-160	246625	477325	1	102	89	129	1	20	13	348	3.10	61	8	2	12	13	0.8	3
VG-161	246450	477375	1	162	51	79	0.3	26	10	263	3.31	41	8	2	10	7	0.2	3
VG-162	246000	476375	1	104	22	80	0.3	29	14	378	3.34	30	8	2	12	18	0.2	3
VG-163	246550	476400	1	42	37	97	0.6	25	13	567	2.87	37	8	2	10	27	0.2	3
VG-164	245800	476025	1	95	31	80	0.3	26	12	358	3.52	48	8	2	12	10	0.2	3
VG-165	246825	475950	1	49	36	87	0.3	24	16	449	2.93	38	8	2	8	30	0.2	3
VG-166	247925	476500	1	43	18	78	0.3	22	12	302	3.24	35	8	2	10	13	0.2	3
VG-167	247900	476575	1	23	20	81	0.3	32	17	983	3.79	29	8	2	10	23	0.2	3
VG-168	248075	476475	1	36	20	72	0.3	25	12	433	2.92	23	8	2	12	20	0.4	3

Anexos

Amostra	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe(%)	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb
VG-169	247575	475650	1	75	20	76	0.3	28	13	355	3.06	26	8	2	9	8	0.2	3
VG-170	247475	475350	1	67	24	70	0.3	24	14	750	3.17	27	8	2	10	7	0.2	3
VG-171	247600	475175	1	104	35	86	0.3	27	16	515	3.04	41	8	2	11	15	0.2	3
VG-172	247900	475125	1	49	21	70	0.3	26	13	418	3.02	14	8	2	14	8	0.3	3
VG-173	248200	474750	1	235	32	151	0.3	23	14	557	2.78	23	8	2	9	136	0.2	3
VG-174	248175	475225	1	126	34	83	0.3	26	14	341	3.02	27	8	2	10	12	0.2	3
VG-175	248100	475650	1	61	26	84	0.4	36	14	605	2.82	16	8	2	9	31	0.5	3
VG-176	248725	476225	1	68	17	76	0.3	27	11	390	2.67	27	8	2	11	26	0.2	3
VG-177	248175	476875	1	45	29	120	1.3	20	10	331	2.26	24	8	2	7	24	0.5	3
VG-178	249300	476100	1	69	23	80	0.3	25	13	376	2.76	39	10	2	9	32	0.2	3
VG-179	249325	475400	1	112	29	78	0.3	24	12	351	2.69	50	8	2	12	33	0.2	3
VG-180	248550	475375	1	65	42	144	0.4	22	12	807	2.53	54	8	2	8	50	0.3	3
VG-181	248775	475250	1	23	32	63	0.3	22	11	342	2.76	72	8	2	11	24	0.2	3
VG-182	248825	475525	1	67	30	103	0.3	27	14	790	2.59	45	8	2	8	41	0.3	3
VG-183	248750	475075	1	27	25	58	0.3	24	11	309	2.79	57	8	2	13	24	0.2	3
VG-184	249125	475075	1	167	27	91	0.3	27	11	287	2.48	53	8	2	11	24	0.6	3
VG-185	249725	474950	1	26	16	54	0.3	16	10	204	2.29	33	8	2	12	14	0.2	3
VG-186	249450	474875	1	25	21	57	0.3	21	10	229	2.45	39	8	2	13	15	0.2	3
VG-187	249150	474775	1	36	24	64	0.3	20	13	308	2.92	58	8	2	15	21	0.2	3
VG-188	249200	474175	1	79	27	93	0.5	32	15	306	2.88	83	8	2	12	28	0.9	4
VG-189	249375	473875	1	34	33	98	0.3	31	16	387	3.30	111	8	2	14	20	0.3	3
VG-190	249425	473300	1	40	14	74	0.3	26	13	557	2.69	51	8	2	12	20	0.5	3
VG-191	248825	473525	1	76	37	101	0.4	27	15	405	2.57	62	8	2	11	35	0.3	3
VG-192	249300	472725	1	25	26	67	0.3	26	11	328	2.75	56	8	2	14	13	0.3	3
VG-193	249275	472525	1	77	31	70	0.3	20	10	287	2.58	44	8	2	11	25	0.2	3
VG-194	249150	472750	1	114	19	76	0.3	21	12	309	2.80	200	8	2	12	25	0.3	3
VG-195	248500	472950	1	26	38	83	0.9	21	13	249	2.48	37	9	2	10	35	0.3	3
VG-196	248950	472850	1	163	18	75	0.3	21	11	315	2.56	100	8	2	12	23	0.2	3
VG-197	248725	472875	1	36	21	67	0.3	21	12	306	2.60	119	8	2	12	24	0.2	3
VG-198	248975	472325	1	55	38	77	0.5	20	11	252	2.66	16	8	2	11	22	0.3	3
VG-199	248650	472200	1	138	92	117	0.8	37	17	364	2.70	18	8	2	9	52	0.3	6
VG-200	248600	471700	1	40	42	83	0.4	35	12	266	2.64	12	8	2	11	32	0.2	3
VG-201	248100	471825	1	65	59	82	0.3	29	13	259	2.81	6	8	2	8	23	0.2	3
VG-202	248525	471375	1	29	56	95	0.3	20	12	480	2.37	40	8	2	6	52	0.7	5
VG-203	248875	471550	1	39	36	84	0.3	37	14	343	2.64	15	8	2	6	49	0.3	3
VG-204	248800	471325	1	47	37	75	0.3	28	14	478	2.59	22	8	2	4	60	0.7	3
VG-205	248950	471100	1	53	37	97	0.5	23	9	231	1.89	14	8	2	7	26	0.2	3
VG-206	248450	473975	1	64	28	84	0.3	30	13	427	2.45	48	8	2	5	32	0.3	3
VG-207	247850	473575	1	42	25	75	0.3	23	12	498	2.49	45	8	2	7	25	0.5	3
VG-208	247675	473950	1	53	26	72	0.3	25	11	356	2.53	53	8	2	7	24	0.4	3
VG-209	247300	474100	1	34	23	74	0.3	18	12	350	2.61	99	8	2	8	24	0.5	3
VG-210	247525	473325	1	50	20	75	0.3	21	9	339	2.79	21	8	2	10	12	0.2	3
VG-211	246900	474000	1	30	29	86	0.3	31	11	320	3.28	29	8	2	13	13	0.2	6
VG-212	248275	477825	1	76	28	75	0.3	25	12	441	2.69	70	8	2	9	26	0.2	3
VG-213	248700	477175	1	67	29	79	0.3	29	13	332	2.80	172	8	2	13	26	0.2	3
VG-214	248375	476825	1	30	31	67	0.3	27	13	340	2.93	60	8	2	11	28	0.2	5
VG-215	247700	477050	1	62	36	167	2.3	20	11	306	2.53	25	8	2	7	24	0.8	3
VG-216	247800	476825	1	58	28	79	0.3	21	11	411	2.59	33	8	2	8	23	0.5	3
VG-217	246650	475050	1	51	52	171	0.3	24	15	875	2.96	22	8	2	5	31	0.7	3
VG-218	247375	474675	1	42	30	86	0.3	30	15	849	3.61	29	8	2	9	9	0.4	5

Anexos

Amostra	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe(%)	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb
VG-219	245950	472025	1	33	24	78	0.3	22	10	374	2.47	12	8	2	7	38	0.2	3

Amostra	M	P	Bi	V	Ca(%)	P	La	Cr	Mg(%)	Ba	Ti	B	Al(%)	Na(%)	K	W	Tl	Hg
VG-21	245200	481250	4	13	0.13	0.152	85	14	0.19	53	0.01	3	2.35	0.01	0.13	13	5	1
VG-22	245225	481350	6	16	0.14	0.162	95	16	0.17	42	0.01	3	2.70	0.01	0.13	14	5	1
VG-23	245100	482000	5	14	0.14	0.116	71	13	0.17	58	0.01	3	2.64	0.01	0.13	28	5	1
VG-24	245325	481750	7	14	0.17	0.142	101	14	0.19	55	0.01	4	2.71	0.01	0.13	21	5	1
VG-25	245400	481875	7	16	0.28	0.134	75	18	0.20	63	0.01	3	2.67	0.01	0.15	26	5	1
VG-26	245400	481950	5	15	0.15	0.122	87	12	0.17	49	0.01	3	2.59	0.01	0.13	39	5	1
VG-27	245475	481925	4	13	0.14	0.122	82	12	0.18	50	0.01	3	2.61	0.01	0.12	31	5	1
VG-28	245500	482000	5	14	0.18	0.164	59	13	0.17	39	0.01	4	3.46	0.01	0.13	40	5	1
VG-29	245625	482100	12	19	0.23	0.286	75	20	0.26	47	0.02	3	2.79	0.01	0.18	48	5	1
VG-30	245725	482200	205	13	0.19	0.181	73	13	0.17	74	0.01	6	2.55	0.01	0.12	476	5	1
VG-31	245725	482250	104	14	0.27	0.143	83	11	0.13	55	0.01	3	2.70	0.01	0.09	253	5	1
VG-32	245900	482300	80	14	0.62	0.240	130	16	0.21	29	0.02	9	1.37	0.01	0.13	1290	5	1
VG-33	245975	482300	164	21	0.31	0.134	58	22	0.29	48	0.03	6	1.91	0.01	0.20	804	5	1
VG-34	246025	482475	811	20	0.55	0.147	38	21	0.26	53	0.04	7	1.79	0.01	0.21	1183	5	1
VG-35	246000	482575	296	29	0.28	0.109	47	28	0.34	50	0.05	5	2.81	0.01	0.26	966	5	1
VG-36	246250	482550	646	21	0.51	0.145	36	24	0.24	46	0.05	10	1.51	0.01	0.21	1352	5	1
VG-37	246400	482575	520	20	0.41	0.170	46	23	0.22	44	0.04	10	1.42	0.01	0.19	1589	5	1
VG-38	246550	482625	636	16	0.47	0.178	46	20	0.18	39	0.03	13	1.16	0.01	0.16	2054	5	1
VG-39	246625	482675	583	18	0.43	0.174	44	20	0.19	40	0.04	9	1.17	0.01	0.16	1785	5	1
VG-40	246800	482625	484	17	0.40	0.169	46	19	0.18	38	0.03	10	1.14	0.01	0.17	1741	5	1
VG-41	246925	482600	713	16	0.43	0.184	50	18	0.17	41	0.03	13	1.05	0.01	0.15	2095	5	1
VG-42	247025	482575	429	18	0.37	0.165	50	21	0.20	40	0.04	10	1.24	0.01	0.17	1650	5	1
VG-43	247125	482925	3	37	0.09	0.055	51	37	0.47	89	0.10	3	2.30	0.01	0.35	5	5	1
VG-44	247125	482750	3	31	0.08	0.049	49	30	0.41	74	0.08	3	1.91	0.01	0.28	6	5	1
VG-45	247175	482650	3	35	0.08	0.051	47	35	0.44	83	0.09	3	2.15	0.01	0.33	4	5	1
VG-46	247075	482550	3	32	0.07	0.047	48	33	0.43	77	0.09	3	2.02	0.01	0.31	4	5	1
VG-47	246975	482375	50	32	0.11	0.056	38	32	0.40	90	0.08	3	1.96	0.01	0.29	338	5	1
VG-48	247100	482250	34	37	0.12	0.066	43	36	0.46	104	0.09	3	2.34	0.01	0.34	177	5	1
VG-49	247000	482125	3	29	0.23	0.061	31	34	0.44	112	0.07	3	2.63	0.01	0.29	48	5	1
VG-50	247325	482150	24	37	0.09	0.056	45	37	0.46	85	0.10	4	2.30	0.01	0.35	157	5	1
VG-51	247525	482025	18	38	0.10	0.058	46	38	0.47	87	0.09	3	2.35	0.01	0.34	101	5	1
VG-52	247375	481875	27	31	0.10	0.054	43	31	0.41	75	0.08	3	1.98	0.01	0.31	212	5	1
VG-53	247300	481725	26	36	0.09	0.056	44	37	0.44	83	0.09	3	2.26	0.01	0.35	156	5	1
VG-54	247250	481700	8	26	0.12	0.031	34	29	0.43	72	0.07	3	1.85	0.01	0.27	116	5	1
VG-55	247200	481550	29	29	0.10	0.054	42	30	0.40	73	0.07	3	1.87	0.01	0.28	208	5	1
VG-56	247225	481450	18	26	0.08	0.045	41	28	0.35	64	0.07	3	1.62	0.01	0.25	243	5	1
VG-57	247175	481350	6	29	0.12	0.073	34	33	0.39	70	0.05	3	2.81	0.01	0.24	59	5	1
VG-58	247225	481300	5	29	0.16	0.072	32	32	0.38	101	0.05	3	2.39	0.01	0.27	71	5	1
VG-59	247450	481450	27	25	0.08	0.039	29	25	0.34	76	0.06	3	1.60	0.01	0.23	171	5	1
VG-60	247675	481375	32	24	0.08	0.048	39	22	0.30	56	0.06	3	1.42	0.01	0.21	403	5	1
VG-61	247725	481175	18	41	0.08	0.061	41	39	0.48	95	0.09	3	2.56	0.01	0.33	73	5	1
VG-62	247825	481000	26	30	0.09	0.053	45	30	0.38	72	0.07	3	1.92	0.01	0.27	187	5	1
VG-63	248000	480850	16	38	0.09	0.057	44	38	0.47	89	0.09	3	2.34	0.01	0.35	82	5	1
VG-64	248000	480650	13	43	0.09	0.058	44	40	0.52	101	0.10	3	2.75	0.01	0.37	51	5	1
VG-65	248500	480100	3	26	0.07	0.032	36	27	0.40	56	0.06	3	1.67	0.01	0.25	6	5	1
VG-66	248325	480725	3	27	0.06	0.031	38	28	0.42	56	0.07	3	1.72	0.01	0.26	2	5	1

Anexos

Amostra	M	P	Bi	V	Ca(%)	P	La	Cr	Mg(%)	Ba	Ti	B	Al(%)	Na(%)	K	W	Tl	Hg
VG-67	247925	480325	14	28	0.07	0.040	42	30	0.39	60	0.07	3	1.70	0.01	0.25	115	5	1
VG-68	247975	480125	14	35	0.08	0.049	43	35	0.48	79	0.08	3	2.24	0.01	0.31	60	5	1
VG-69	247825	480050	7	22	0.21	0.087	30	25	0.29	84	0.02	3	2.27	0.01	0.15	85	5	1
VG-70	248100	479750	11	31	0.07	0.043	44	31	0.44	70	0.08	3	2.00	0.01	0.29	57	5	1
VG-71	248050	479575	13	31	0.07	0.044	44	31	0.42	70	0.07	3	1.94	0.01	0.28	92	5	1
VG-72	248225	479350	12	36	0.08	0.051	49	36	0.48	85	0.08	3	2.30	0.01	0.32	96	5	1
VG-73	248400	478625	9	34	0.09	0.049	44	35	0.50	81	0.08	3	2.21	0.01	0.32	36	5	1
VG-74	248700	478800	13	27	0.06	0.037	38	29	0.39	63	0.07	3	1.70	0.01	0.26	71	5	1
VG-75	248800	478100	10	37	0.09	0.056	51	40	0.51	85	0.08	3	2.45	0.01	0.34	43	5	1
VG-76	248750	477775	36	31	0.10	0.047	32	33	0.43	85	0.07	3	1.97	0.01	0.29	61	5	1
VG-77	249050	477600	12	29	0.07	0.043	37	31	0.42	68	0.07	3	1.86	0.01	0.27	53	5	1
VG-78	249625	476725	11	39	0.09	0.057	49	40	0.54	90	0.09	3	2.58	0.01	0.34	30	5	1
VG-79	249550	475675	9	35	0.08	0.048	47	37	0.48	79	0.08	3	2.19	0.01	0.31	34	5	1
VG-80	249875	475575	9	34	0.08	0.045	47	37	0.49	77	0.08	3	2.23	0.01	0.31	31	5	1
VG-81	250000	474225	9	36	0.08	0.046	47	38	0.53	83	0.08	3	2.32	0.01	0.34	18	5	1
VG-82	244525	481900	3	17	0.03	0.120	51	16	0.24	52	0.02	3	4.03	0.01	0.21	2	5	1
VG-83	244575	481850	3	12	0.08	0.137	82	11	0.16	51	0.01	3	2.63	0.01	0.13	19	5	1
VG-84	246425	481625	7	52	0.03	0.065	40	47	0.61	114	0.09	3	4.33	0.01	0.45	4	5	1
VG-85	246575	481275	8	38	0.17	0.126	37	41	0.47	124	0.05	3	3.08	0.01	0.32	26	5	1
VG-86	246975	480950	6	29	0.11	0.075	36	30	0.38	108	0.06	3	2.25	0.01	0.32	35	5	1
VG-87	246925	481000	3	47	0.11	0.064	38	51	0.49	134	0.08	3	2.78	0.01	0.38	50	5	1
VG-88	246350	480100	7	10	0.12	0.183	34	13	0.11	43	0.01	3	2.39	0.01	0.10	139	5	1
VG-89	245925	479100	4	11	0.14	0.134	22	12	0.12	65	0.01	4	2.69	0.01	0.13	10	5	1
VG-90	245900	478625	3	20	0.06	0.084	36	25	0.26	70	0.03	3	2.11	0.01	0.18	17	5	1
VG-91	246725	479005	3	21	0.09	0.097	32	21	0.24	70	0.02	3	2.50	0.01	0.12	18	5	1
VG-92	245225	479725	5	11	0.06	0.138	31	15	0.12	38	0.01	3	3.28	0.01	0.11	98	5	1
VG-93	244225	479475	3	16	0.11	0.215	52	14	0.20	107	0.01	3	2.85	0.01	0.17	18	5	1
VG-94	244150	479550	3	20	0.06	0.144	45	16	0.25	61	0.02	3	3.18	0.01	0.21	2	5	1
VG-95	243975	478700	3	16	0.08	0.093	40	14	0.18	73	0.02	3	2.93	0.01	0.16	2	5	1
VG-96	245250	478525	3	14	0.09	0.084	28	15	0.15	45	0.01	3	3.46	0.01	0.12	2	5	1
VG-97	245225	478450	3	27	0.05	0.075	38	29	0.29	71	0.02	3	2.69	0.01	0.19	5	5	1
VG-98	240950	478075	3	35	0.09	0.068	38	34	0.49	88	0.06	3	2.42	0.01	0.29	2	5	1
VG-99	241400	478650	5	15	0.14	0.139	67	16	0.21	61	0.02	27	2.58	0.01	0.17	15	5	1
VG-100	242005	479250	3	10	0.18	0.153	82	11	0.17	53	0.02	3	2.18	0.01	0.15	17	5	1
VG-101	242175	479225	3	17	0.09	0.141	62	16	0.25	69	0.02	3	3.14	0.01	0.19	2	5	1
VG-102	242150	479100	3	18	0.05	0.131	49	16	0.23	78	0.01	3	3.22	0.01	0.17	5	5	1
VG-103	242750	480625	3	14	0.14	0.174	66	15	0.20	64	0.01	3	2.55	0.01	0.18	15	5	1
VG-104	243300	481575	3	16	0.08	0.170	50	12	0.21	69	0.01	3	2.84	0.01	0.20	2	5	1
VG-105	242700	478200	3	31	0.12	0.070	38	28	0.37	105	0.05	3	2.84	0.01	0.25	2	5	1
VG-106	243575	477950	3	37	0.08	0.089	42	36	0.49	96	0.05	3	2.75	0.01	0.23	2	5	1
VG-107	244075	477475	3	31	0.07	0.047	31	32	0.45	73	0.05	3	2.08	0.01	0.19	2	5	1
VG-108	247575	478950	3	24	0.03	0.082	25	26	0.25	85	0.01	3	3.03	0.01	0.19	2	5	1
VG-109	245725	483425	6	17	0.23	0.147	60	17	0.24	102	0.01	3	2.76	0.01	0.17	50	5	1
VG-110	245725	483525	3	15	0.11	0.118	51	16	0.19	63	0.01	3	2.59	0.01	0.14	8	5	1
VG-111	246225	483950	5	21	0.12	0.096	51	20	0.29	80	0.03	3	2.36	0.01	0.21	23	5	1
VG-112	245800	483950	3	32	0.16	0.111	43	33	0.46	131	0.07	3	2.55	0.01	0.35	2	5	1
VG-113	245125	484900	3	26	0.18	0.141	55	24	0.34	98	0.02	3	3.50	0.01	0.27	2	5	1
VG-114	244575	483450	6	10	0.10	0.177	46	10	0.14	45	0.01	16	3.48	0.01	0.14	28	5	1
VG-115	244550	483525	3	9	0.11	0.158	38	9	0.14	60	0.01	3	2.95	0.01	0.11	2	5	1
VG-116	244325	484625	3	9	0.14	0.141	71	9	0.15	60	0.01	3	2.17	0.01	0.15	5	5	1

Anexos

Amostra	M	P	Bi	V	Ca(%)	P	La	Cr	Mg(%)	Ba	Ti	B	Al(%)	Na(%)	K	W	Tl	Hg
VG-117	243625	483275	3	9	0.08	0.183	35	14	0.12	47	0.01	3	2.97	0.01	0.11	3	5	1
VG-118	241700	483850	5	8	0.24	0.125	17	6	0.08	59	0.01	3	1.90	0.01	0.12	20	5	1
VG-119	249975	474850	49	24	0.14	0.075	35	25	0.41	72	0.06	3	1.55	0.01	0.27	164	5	1
VG-120	249675	473550	69	19	0.10	0.062	31	21	0.55	45	0.05	3	1.51	0.01	0.25	76	5	1
VG-121	250000	473005	119	15	0.14	0.078	26	15	0.28	43	0.03	3	1.01	0.01	0.16	338	5	1
VG-122	249425	472325	63	21	0.11	0.064	32	27	0.43	61	0.06	3	1.50	0.01	0.24	157	5	1
VG-123	249300	471275	96	16	0.18	0.099	32	17	0.33	57	0.03	3	1.19	0.01	0.18	299	5	1
VG-124	249400	470000	69	21	0.12	0.073	32	23	0.42	54	0.04	3	1.40	0.01	0.21	256	5	1
VG-125	241525	482825	4	6	0.20	0.174	32	11	0.10	38	0.01	3	1.40	0.01	0.09	24	5	1
VG-126	241625	482800	3	10	0.14	0.151	35	11	0.14	46	0.01	3	1.79	0.01	0.11	2	5	1
VG-127	242175	483150	4	10	0.10	0.103	30	12	0.14	59	0.01	3	1.92	0.01	0.13	2	5	1
VG-128	241200	481400	3	5	0.20	0.134	41	6	0.09	38	0.01	3	1.32	0.01	0.11	3	5	1
VG-129	241300	481375	4	5	0.06	0.063	29	10	0.06	29	0.01	3	1.30	0.01	0.07	2	5	1
VG-130	241775	481900	3	2	0.04	0.034	24	13	0.04	16	0.01	3	0.85	0.01	0.06	2	5	1
VG-131	241000	480500	3	6	0.15	0.110	49	10	0.10	37	0.01	3	1.24	0.01	0.09	2	5	1
VG-132	240375	479600	3	6	0.12	0.109	47	10	0.09	34	0.01	3	1.25	0.01	0.08	4	5	1
VG-133	247100	475150	3	34	0.13	0.063	37	34	0.62	95	0.07	11	2.41	0.01	0.4	4	5	1
VG-134	246875	475275	3	41	0.09	0.066	38	44	0.78	123	0.09	15	3.26	0.01	0.48	3	5	1
VG-135	246475	475400	3	33	0.17	0.056	46	35	0.74	95	0.06	3	2.25	0.01	0.33	2	5	1
VG-136	246750	472550	3	19	0.17	0.083	70	28	0.82	54	0.03	13	1.93	0.01	0.26	3	5	2
VG-137	246175	472875	3	19	0.26	0.062	39	25	0.73	64	0.03	9	2.11	0.01	0.21	3	5	1
VG-138	246025	473100	3	20	0.15	0.042	35	26	0.71	75	0.03	9	2.21	0.01	0.19	2	5	1
VG-139	246200	473150	3	22	0.53	0.107	67	31	0.89	75	0.03	14	2.51	0.01	0.29	2	5	1
VG-140	245925	473450	3	22	0.42	0.064	50	28	0.79	100	0.02	16	2.55	0.01	0.20	2	5	1
VG-141	245675	473275	4	20	0.11	0.035	37	27	0.75	70	0.03	17	2.28	0.01	0.18	2	5	1
VG-142	247550	470875	3	17	0.06	0.022	41	27	0.87	49	0.01	7	2.01	0.01	0.05	2	5	2
VG-143	247375	470975	3	19	0.15	0.035	55	28	0.85	44	0.01	4	2.23	0.01	0.12	2	5	1
VG-144	247075	471025	3	21	0.25	0.067	43	28	0.75	86	0.02	10	2.30	0.01	0.19	2	5	1
VG-145	247150	471325	3	22	0.30	0.131	49	28	0.72	107	0.04	19	2.12	0.02	0.37	2	5	1
VG-146	246925	471525	3	26	0.09	0.029	51	33	0.86	55	0.06	13	2.42	0.01	0.28	2	5	1
VG-147	246725	471400	3	19	0.26	0.056	44	29	0.84	55	0.02	9	2.07	0.01	0.12	2	5	1
VG-148	246475	471650	3	18	0.27	0.058	42	26	0.76	55	0.01	7	2.14	0.01	0.12	2	5	1
VG-149	246150	471475	4	19	0.30	0.086	43	29	0.70	85	0.01	12	2.39	0.02	0.12	2	5	1
VG-150	247425	478250	86	21	0.05	0.079	23	23	0.24	43	0.02	12	2.24	0.01	0.20	365	5	1
VG-151	247450	478050	3	46	0.01	0.031	50	45	0.50	82	0.06	14	2.45	0.01	0.29	2	5	1
VG-152	247550	478150	3	38	0.01	0.026	38	37	0.44	56	0.07	19	2.12	0.01	0.31	2	5	1
VG-153	247925	478325	10	43	0.11	0.082	42	48	0.62	98	0.07	11	3.25	0.02	0.37	84	5	1
VG-154	248250	478575	15	34	0.11	0.079	51	37	0.53	87	0.05	14	3.09	0.01	0.31	80	5	1
VG-155	247500	477750	3	35	0.13	0.048	44	37	0.61	77	0.07	15	2.18	0.01	0.44	3	5	1
VG-156	247200	477475	3	33	0.10	0.037	46	36	0.63	77	0.06	12	2.20	0.01	0.32	2	5	1
VG-157	247225	477325	3	36	0.13	0.162	44	40	0.62	155	0.06	15	2.27	0.02	0.32	2	5	1
VG-158	247050	476950	3	26	0.24	0.066	38	38	0.69	113	0.04	13	2.04	0.01	0.27	21	5	1
VG-159	246825	477200	3	33	0.16	0.090	50	35	0.55	119	0.05	16	2.26	0.01	0.32	5	5	1
VG-160	246625	477325	3	34	0.19	0.094	46	35	0.53	98	0.05	11	2.17	0.01	0.31	8	5	1
VG-161	246450	477375	3	39	0.05	0.129	42	43	0.49	87	0.04	13	2.47	0.01	0.28	2	5	1
VG-162	246000	476375	3	37	0.11	0.039	44	41	0.76	83	0.06	18	2.51	0.01	0.32	2	5	1
VG-163	246550	476400	3	28	0.16	0.056	36	33	0.59	82	0.05	20	1.98	0.01	0.21	3	5	1
VG-164	245800	476025	3	45	0.11	0.042	41	47	0.67	83	0.07	15	2.91	0.01	0.41	2	5	1
VG-165	246825	475950	3	32	0.18	0.052	47	35	0.73	88	0.06	16	2.30	0.01	0.34	2	5	1
VG-166	247925	476500	3	37	0.08	0.038	36	43	0.87	99	0.08	8	2.63	0.01	0.42	2	5	1

Anexos

Amostra	M	P	Bi	V	Ca(%)	P	La	Cr	Mg(%)	Ba	Ti	B	Al(%)	Na(%)	K	W	Tl	Hg
VG-167	247900	476575	3	38	0.09	0.043	43	46	0.80	135	0.03	10	3.08	0.01	0.21	2	5	1
VG-168	248075	476475	3	30	0.13	0.041	33	36	0.71	66	0.05	7	2.31	0.01	0.30	2	5	1
VG-169	247575	475650	3	30	0.04	0.089	33	35	0.70	95	0.06	10	2.27	0.01	0.33	2	5	1
VG-170	247475	475350	3	35	0.06	0.052	41	37	0.61	129	0.06	9	2.68	0.01	0.39	2	5	1
VG-171	247600	475175	3	37	0.10	0.058	53	41	0.71	119	0.10	16	2.51	0.01	0.54	2	5	2
VG-172	247900	475125	9	40	0.06	0.046	54	44	0.73	158	0.15	10	2.67	0.01	0.73	2	5	1
VG-173	248200	474750	4	28	1.09	0.261	44	33	0.67	188	0.07	11	2.62	0.03	0.65	2	5	1
VG-174	248175	475225	3	32	0.07	0.071	55	37	0.72	90	0.06	7	2.40	0.01	0.42	2	5	1
VG-175	248100	475650	3	26	0.19	0.046	39	33	0.76	71	0.04	8	2.13	0.01	0.22	3	5	1
VG-176	248725	476225	3	28	0.17	0.042	32	33	0.72	71	0.08	11	2.07	0.01	0.35	2	5	1
VG-177	248175	476875	3	23	0.18	0.055	28	29	0.54	85	0.05	6	1.78	0.01	0.24	6	5	1
VG-178	249300	476100	3	28	0.22	0.044	34	34	0.74	76	0.05	11	2.20	0.01	0.31	2	5	1
VG-179	249325	475400	3	35	0.20	0.048	41	38	0.70	100	0.09	10	2.46	0.02	0.49	2	5	1
VG-180	248550	475375	3	25	0.27	0.164	35	32	0.62	132	0.06	12	1.91	0.02	0.38	2	5	1
VG-181	248775	475250	4	35	0.16	0.036	44	36	0.73	109	0.10	5	2.53	0.01	0.47	2	5	1
VG-182	248825	475525	3	27	0.25	0.079	37	33	0.69	114	0.06	13	2.04	0.02	0.37	2	5	1
VG-183	248750	475075	3	38	0.15	0.024	37	43	0.70	115	0.12	10	2.93	0.01	0.55	2	5	1
VG-184	249125	475075	3	33	0.17	0.032	48	37	0.67	95	0.09	3	2.30	0.01	0.50	2	5	1
VG-185	249725	474950	3	25	0.08	0.020	35	25	0.61	66	0.07	8	1.75	0.01	0.34	2	5	1
VG-186	249450	474875	3	27	0.09	0.021	44	31	0.65	71	0.08	5	1.89	0.01	0.39	2	5	1
VG-187	249150	474775	3	39	0.12	0.024	66	42	0.71	98	0.10	11	2.55	0.01	0.53	2	5	1
VG-188	249200	474175	3	28	0.15	0.033	52	33	0.69	66	0.06	3	2.50	0.01	0.28	2	5	1
VG-189	249375	473875	3	29	0.09	0.035	43	35	0.86	48	0.05	4	2.55	0.01	0.25	2	5	1
VG-190	249425	473300	3	25	0.13	0.041	35	29	0.68	66	0.06	7	2.02	0.01	0.30	2	5	1
VG-191	248825	473525	3	24	0.22	0.059	37	29	0.67	90	0.06	8	2.03	0.01	0.31	2	5	1
VG-192	249300	472725	3	26	0.06	0.022	40	31	0.70	72	0.06	7	2.20	0.01	0.33	3	5	1
VG-193	249275	472525	3	25	0.15	0.031	41	29	0.67	70	0.07	8	1.98	0.01	0.36	2	5	1
VG-194	249150	472750	3	27	0.14	0.033	54	30	0.65	71	0.06	7	2.19	0.01	0.34	5	5	1
VG-195	248500	472950	3	27	0.24	0.038	44	33	0.69	81	0.08	6	2.22	0.02	0.41	2	5	1
VG-196	248950	472850	3	25	0.13	0.037	38	29	0.65	66	0.07	4	2.17	0.01	0.38	2	5	1
VG-197	248725	472875	3	26	0.13	0.029	44	32	0.67	71	0.08	3	2.15	0.01	0.43	2	5	1
VG-198	248975	472325	3	24	0.14	0.034	38	29	0.66	66	0.06	3	2.17	0.01	0.33	2	5	1
VG-199	248650	472200	3	25	0.35	0.068	40	32	0.67	95	0.05	6	2.25	0.02	0.32	2	5	1
VG-200	248600	471700	3	25	0.19	0.035	45	31	0.67	66	0.05	9	2.26	0.01	0.32	2	5	1
VG-201	248100	471825	3	23	0.14	0.045	45	30	0.74	90	0.05	3	1.98	0.01	0.29	2	5	1
VG-202	248525	471375	7	21	0.40	0.061	35	25	0.58	85	0.04	11	4.89	0.01	0.26	6	5	1
VG-203	248875	471550	3	23	0.37	0.060	57	30	0.72	76	0.06	11	2.08	0.02	0.32	2	5	1
VG-204	248800	471325	6	23	0.44	0.068	58	27	0.67	80	0.04	4	2.16	0.01	0.26	2	5	1
VG-205	248950	471100	6	15	0.21	0.070	43	19	0.52	56	0.04	6	1.37	0.01	0.24	2	5	1
VG-206	248450	473975	3	24	0.20	0.047	35	29	0.65	75	0.06	3	1.94	0.01	0.31	2	5	1
VG-207	247850	473575	3	24	0.17	0.052	34	28	0.62	80	0.06	11	1.94	0.01	0.33	2	5	1
VG-208	247675	473950	3	26	0.17	0.037	33	31	0.66	71	0.07	4	2.05	0.01	0.34	2	5	1
VG-209	247300	474100	3	28	0.15	0.035	33	29	0.68	90	0.07	3	2.18	0.01	0.38	2	5	1
VG-210	247525	473325	3	24	0.12	0.040	39	29	0.64	61	0.06	5	1.82	0.01	0.38	2	5	1
VG-211	246900	474000	6	36	0.13	0.043	45	41	0.83	96	0.10	8	2.72	0.01	0.49	2	5	1
VG-212	248275	477825	3	32	0.15	0.042	32	36	0.62	94	0.06	3	1.99	0.01	0.31	2	5	1
VG-213	248700	477175	3	34	0.16	0.045	43	36	0.63	85	0.07	15	2.18	0.01	0.36	2	5	1
VG-214	248375	476825	7	36	0.21	0.055	44	39	0.69	85	0.08	3	2.30	0.01	0.54	2	5	1
VG-215	247700	477050	3	26	0.16	0.116	27	32	0.51	113	0.04	3	1.83	0.02	0.25	4	5	1
VG-216	247800	476825	3	27	0.14	0.044	33	33	0.59	84	0.05	3	1.96	0.01	0.25	2	5	1

Anexos

Amostra	M	P	Bi	V	Ca(%)	P	La	Cr	Mg(%)	Ba	Ti	B	Al(%)	Na(%)	K	W	Tl	Hg
VG-217	246650	475050	3	35	0.25	0.171	61	43	0.70	193	0.07	4	2.63	0.01	0.52	2	5	1
VG-218	247375	474675	7	36	0.09	0.058	37	38	0.63	138	0.05	3	2.97	0.01	0.34	2	5	1
VG-219	245950	472025	7	17	0.29	0.058	38	24	0.65	60	0.03	3	1.90	0.01	0.18	2	5	1

Águas superficiais

1ª campanha

Amostra	pH	Fe(ppb)	Cu(ppb)	Pb(ppb)	Zn(ppb)	Mn(ppb)	Cd(ppb)	Co(ppb)	Ni(ppb)	Cr(ppb)	As(ppb)
VGA1	4.6	1162	184	13	1300	840	15	0	0	4	11
VGA2	5.4	0	18	5	42	6	0	4	6	0	1
VGA3	4.3	2920	1625	98	4900	1345	50	42	14	0	5
VGA4	6.1	0	142	8	1760	260	10	0	24	0	2
VGA5	6.1	0	184	14	1735	215	10	3	0	0	1
VGA6	6	22	31	6	85	21	0	0	0	0	1

Amostra	HCO3 (ppm)	Cl (ppm)	NO3 (ppm)	SO4 (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)
VGA1	12	4	1	70	7	1	25
VGA2	12	5	1	1	4	1	3
VGA3	0	5	1	105	7	1	32
VGA4	24	5	1	90	10	1	30
VGA5	24	5	1	92	10	1	29
VGA6	24	6	1	1	7	1	4

2ª Campanha

Amostra	pH	Fe(ppb)	Cu(ppb)	Pb(ppb)	Zn(ppb)	Mn(ppb)	Cd(ppb)	Co(ppb)	Ni(ppb)	Cr(ppb)	As(ppb)
2VGA1	4.6	830	177	17	1735	830	15	8	10	0	3
2VGA2	5.8	6	6	9	6500	6	0	0	0	0	2
2VGA3	5	1075	1175	24	7650	1075	100	25	17	0	1
2VGA4	6.4	2	242	29	4300	520	50	0	31	0	3
2VGA5	6.2	9	226	30	4450	540	50	0	31	0	1
2VGA6	5.6	13	6	15	28	0	0	0	0	0	3
2VGA7	7.2	13	6	15	14	0	0	0	0	0	8

Amostra	HCO3 (ppm)	Cl (ppm)	NO3 (ppm)	SO4 (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)
2VGA1	1	4	2	75	7	1	16
2VGA2	6	3	0	3	4	1	1
2VGA3	0	5	3	98	5	1	30
2VGA4	3	4	2	134	7	1	30
2VGA5	1	5	2	139	7	1	30
2VGA6	15	6	0	5	6	1	2
2VGA7	15	7	0	6	7	1	3

Anexos

3ª Campanha

Amostra	pH	Fe(ppb)	Cu(ppb)	Pb(ppb)	Zn(ppb)	Mn(ppb)	Cd(ppb)	Co(ppb)	Ni(ppb)	Cr(ppb)	As(ppb)
3VGA1	4.7	0	141	7	1370	650	15	8	0	0	9
3VGA2	6	0	14	3	35	5	0	0	0	0	9
3VGA3	4.9	796	1030	51	2900	485	50	18	0	0	36
3VGA4	5.8	0	231	10	3100	345	50	7	32	0	4
3VGA5	6	0	213	9	2900	305	25	7	33	0	2
3VGA6	6.6	0	3	4	41	8	0	0	0	0	2
3VGA7	6.8	0	5	0	40	6	0	0	0	0	4

Amostra	HCO3 (ppm)	Cl (ppm)	NO3 (ppm)	SO4 (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)
3VGA1	0	4	3	60	6	1	14
3VGA2	0	4	1	3	3	0	1
3VGA3	0	4	3	64	4	1	8
3VGA4	0	4	2	99	6	1	20
3VGA5	0	4	2	101	6	1	21
3VGA6	6	5	3	5	6	1	2
3VGA7	6	6	3	6	7	1	2

4ª Campanha

Amostra	pH	Fe(ppb)	Cu(ppb)	Pb(ppb)	Zn(ppb)	Mn(ppb)	Cd(ppb)	Co(ppb)	Ni(ppb)	Cr(ppb)	As(ppb)
4VG1	3.5	105	170	10	1370	1810	0	10	9	0	2
4VG3	2.9	770	4030	11	13200	4230	300	100	59	6	3
4VG4	5.0	0	110	14	1830	340	20	6	16	4	0
4VG5	5.2	0	110	11	1750	330	10	5	15	0	0
4VG6	5.8	0	10	7	100	15	5	1	0	0	4
4VG7	6.2	0	20	7	60	7	0	0	0	0	8

Amostra	HCO3 (ppm)	Cl (ppm)	NO3 (ppm)	SO4 (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)
4VGA1	0	4	1	127	8	1	30
4VGA3	0	7	6	93	8	2	40
4VGA4	3	9	6	86	8	1	20
4VGA5	3	9	6	85	8	1	20
4VGA6	10	14	8	16	14	2	5
4VGA7	21	17	6	13	14	2	6

Anexos

5ª Campanha

Amostra	pH	Fe(ppb)	Cu(ppb)	Pb(ppb)	Zn(ppb)	Mn(ppb)	Cd(ppb)	Co(ppb)	Ni(ppb)	Cr(ppb)	As(ppb)
5VG1	4.8	44	233	12	1760	1140	20	10	10	0	28
5VG2	5.0	29	100	19	265	31	5	0	0	0	5
5VG3	4.8	30	230	15	980	2770	15	4	0	0	2
5VG4	5	0	213	17	2250	18	15	11	30	0	2
5VG6	5.6	35	5	7	42	0	0	0	2	0	10
5VG7	5.6	29	5	7	43	0	0	0	0	0	17

Amostra	HCO3 (ppm)	Cl (ppm)	NO3 (ppm)	SO4 (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)
5VGA1	0	4	3	73	6	1	17
5VGA2	0	3	6	5	3	1	2
5VGA3	0	3	5	19	4	1	4
5VGA4	0	4	2	77	7	1	15
5VGA6	0	4	4	4	5	1	1
5VGA7	0	5	6	6	6	1	1

6ª Campanha

Amostra	pH	Fe(ppb)	Cu(ppb)	Pb(ppb)	Zn(ppb)	Mn(ppb)	Cd(ppb)	Co(ppb)	Ni(ppb)	Cr(ppb)	As(ppb)
6VG1	3.8	46	195	12	1000	330	15	4	0	0	13
6VG2	4.5	35	96	20	221	27	5	0	0	0	3
6VG3	4.7	70	192	10	670	82	10	0	0	0	3
6VG4	4.8	22	167	14	2060	330	20	70	21	0	2
6VG6	5.6	30	5	0	49	5	0	0	0	0	1
6VG7	6.6	156	5	4	62	0	0	0	0	0	1

Amostra	HCO3 (ppm)	Cl (ppm)	NO3 (ppm)	SO4 (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)
6VGA1	0	3	2	28	4	1	7
6VGA2	0	3	3	5	2	0	2
6VGA3	0	3	2	12	2	0	3
6VGA4	0	4	2	53	6	1	11
6VGA6	0	4	3	4	4	1	2
6VGA7	0	4	3	6	6	1	1

Escombreiras – Teores totais

Escombreiras superficiais

Sample	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe(%)	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb
E-1A	3	375	3744	354	138.6	7	4	430	2.97	5481	8	2	28	10	5.0	3
E-1B	2	297	3178	234	100.8	6	3	430	2.66	4794	8	2	33	10	4.5	3
E-2A	3	384	4370	476	129.2	4	3	458	2.73	6076	8	2	38	11	6.8	3
E-2B	3	485	5120	602	120.2	7	4	485	3.19	6392	8	2	35	13	9.3	3
E-3A	3	413	2824	418	99.7	7	4	430	2.65	4234	8	2	33	11	6.2	3
E-3B	133	1018	9878	353	268.1	3	3	570	6.46	15731	8	2	54	27	4.4	3
E-4A	2	234	1285	259	27.2	5	4	490	1.81	1063	8	2	85	18	3.1	3
E-4B	3	312	3230	216	101.8	5	3	327	2.69	7207	8	2	50	12	3.5	3
E-5	4	491	7954	211	187.7	4	2	596	3.27	8639	8	2	25	14	3.9	3
E-6	3	729	2646	365	75.1	16	8	428	4.21	3841	12	2	27	11	6.9	3
E-7	1	527	2095	478	66.6	18	10	481	3.98	3007	8	2	24	11	7.5	3
E-8	2	42	125	108	2.5	29	16	437	4.59	154	8	2	15	8	1.1	3
E-9A	4	356	4844	173	132.6	2	2	615	2.4	7385	8	2	39	11	2.8	3
E-9B	3	293	3018	149	102.8	1	1	731	1.97	5128	8	2	41	12	2.8	3
E-10A	9	855	9708	349	222.2	3	3	566	5.97	18312	8	3	59	23	5.6	3
E-10B	6	759	5928	296	161.8	3	2	503	3.13	9552	9	2	48	13	6.0	3
E-11	1	880	890	324	26.6	25	15	446	5.38	762	29	2	18	10	4.0	3
E-12	2	59	179	106	4.8	28	22	580	5.85	274	8	2	15	8	1.3	3
E-13	1	190	661	268	19.7	28	13	511	4.76	730	8	2	14	13	3.6	3
E-14A	4	457	5568	235	98.8	9	4	421	4.85	8765	8	2	35	15	3.5	3
E-14B	3	364	3386	289	52.1	10	4	526	5	5897	8	2	39	29	4.7	3
E-15A	3	765	1715	378	51.5	11	8	620	3.38	1764	37	2	47	24	3.6	3
E-15B	5	708	2731	509	61.9	6	6	468	2.94	2446	18	2	72	36	8.2	3
E-16	7	767	9443	354	194.4	10	8	622	6.44	6626	14	2	39	39	6.8	7
E-17	5	479	4299	207	106.6	11	5	413	4.42	6396	8	2	26	16	3.2	3
E-18	1	304	58	149	0.8	23	10	246	4.52	148	8	2	16	17	1.4	3

Anexos

Sample	Bi	V	Ca(%)	P	La	Cr	Mg(%)	Ba	Ti	B	Al(%)	Na(%)	K	W	Tl	Hg
E-1A	737	18	0.27	0.129	34	22	0.27	41	0.04	3	0.82	0.01	0.24	1217	5	1
E-1B	511	14	0.30	0.149	39	16	0.19	41	0.03	3	0.74	0.01	0.18	1190	5	1
E-2A	741	11	0.40	0.172	42	13	0.15	31	0.02	6	0.63	0.01	0.18	1484	5	1
E-2B	836	16	0.47	0.177	41	16	0.18	47	0.03	3	0.94	0.01	0.21	1360	5	1
E-3A	434	16	0.26	0.133	39	18	0.22	42	0.04	3	0.90	0.01	0.20	964	5	1
E-3B	1552	12	0.18	0.107	32	20	0.19	46	0.01	3	0.79	0.03	0.42	1812	5	1
E-4A	135	7	0.42	0.232	103	8	0.15	36	0.01	3	1.10	0.01	0.12	306	5	1
E-4B	566	11	0.37	0.204	56	14	0.16	38	0.02	5	0.63	0.01	0.16	1103	5	1
E-5	851	9	0.28	0.123	29	14	0.13	47	0.01	7	0.50	0.01	0.23	1793	5	1
E-6	349	39	0.17	0.087	32	41	0.33	71	0.06	3	2.09	0.01	0.30	623	5	1
E-7	303	36	0.26	0.095	34	35	0.38	72	0.07	3	1.92	0.01	0.32	633	5	1
E-8	10	65	0.03	0.054	28	62	0.66	140	0.12	3	4.19	0.01	0.41	22	5	1
E-9A	558	6	0.31	0.177	45	7	0.07	20	0.01	4	0.31	0.01	0.14	1599	5	1
E-9B	471	4	0.51	0.193	45	8	0.08	18	0.01	3	0.41	0.01	0.14	1278	5	1
E-10A	1314	11	0.19	0.133	37	14	0.14	37	0.01	4	0.66	0.02	0.33	1952	5	1
E-10B	754	8	0.23	0.123	38	16	0.14	26	0.01	3	0.58	0.01	0.21	1492	5	1
E-11	99	74	0.09	0.050	34	71	0.55	119	0.17	5	3.76	0.01	0.51	96	5	1
E-12	20	64	0.13	0.122	39	60	0.53	84	0.1	3	3.25	0.01	0.39	26	5	1
E-13	67	58	0.35	0.100	29	56	0.50	122	0.1	3	3.53	0.01	0.43	153	5	1
E-14A	576	23	0.24	0.124	36	22	0.32	56	0.04	3	1.09	0.01	0.40	606	5	1
E-14B	242	26	0.27	0.130	45	30	0.46	95	0.04	3	1.14	0.01	0.56	464	5	1
E-15A	154	18	0.32	0.198	72	17	0.28	59	0.01	3	2.44	0.01	0.20	214	5	2
E-15B	255	11	0.27	0.214	92	13	0.18	68	0.01	3	1.99	0.01	0.14	305	5	1
E-16	1097	22	0.28	0.172	34	27	0.18	115	0.03	15	1.32	0.02	0.36	1162	5	1
E-17	509	24	0.33	0.105	30	28	0.25	68	0.04	3	1.25	0.01	0.31	1249	5	1
E-18	5	60	0.02	0.033	44	92	0.50	110	0.13	4	3.51	0.01	0.46	5	5	1

Anexos

Perfis de escombrelras

1º Perfil

Amostra	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe(%)	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb
P1-1	2	402	3249	376	117.0	5	2	388	2.73	5095	11	2	35	10	5.6	6
P1-2	2	268	2816	234	123.0	1	1	693	1.83	4835	10	2	54	12	3.7	4
P1-3	2	781	2676	769	112.2	1	1	475	2.04	4755	22	2	46	11	11.5	7
P1-4	4	1234	6506	706	151.0	2	1	556	3.34	10175	8	2	43	13	11.2	7
P1-5	4	649	6661	492	158.5	2	1	922	2.58	9504	8	2	42	10	7.0	5
P1-6	3	653	4673	635	159.9	1	1	819	2.28	7340	15	2	39	10	8.7	6
P1-7	3	664	4860	862	143.7	2	1	1090	2.35	7100	11	2	34	10	11.1	3
P1-8	2	4480	8077	7923	153.1	17	8	1268	6.07	11924	9	2	27	10	91.9	10
P1-9	1	7469	21500	12919	172.3	58	32	1404	9.88	29894	47	2	19	15	155.8	19
P1-10	2	3511	13055	6258	154.5	34	13	849	7.04	15222	22	2	26	15	72.8	14

Amostra	Bi	V	Ca(%)	P	La	Cr	Mg(%)	Ba	Ti	B	Al(%)	Na(%)	K	W	Tl	Hg
P1-1	452	14	0.32	0.145	45	19	0.22	51	0.04	8	0.87	0.01	0.20	1377	5	1
P1-2	460	3	0.80	0.229	67	7	0.11	8	0.01	3	0.57	0.01	0.15	1594	5	1
P1-3	369	4	0.47	0.168	49	10	0.13	17	0.01	3	0.62	0.01	0.12	1383	5	2
P1-4	672	7	0.40	0.166	46	15	0.16	32	0.01	3	0.63	0.01	0.21	2170	5	1
P1-5	678	2	0.45	0.176	48	12	0.08	17	0.01	8	0.34	0.01	0.15	1821	5	1
P1-6	533	3	0.40	0.169	46	10	0.08	27	0.01	6	0.31	0.01	0.14	1531	5	1
P1-7	659	2	0.58	0.177	42	9	0.08	17	0.01	5	0.37	0.01	0.15	1586	5	1
P1-8	1481	10	0.79	0.141	26	25	0.30	27	0.02	4	0.72	0.02	0.26	2291	5	1
P1-9	3365	11	1.04	0.114	23	28	0.36	27	0.02	3	0.88	0.04	0.29	2739	5	1
P1-10	1889	11	0.93	0.131	28	25	0.30	44	0.03	3	1.26	0.02	0.30	2169	5	1

2º Perfil

Amostra	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe(%)	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb
P2-1	2	430	4374	592	167.3	2	1	444	3.03	6489	8	2	37	10	7.4	6
P2-2	3	570	3464	444	121.9	6	1	386	2.74	5156	16	2	36	13	5.7	6
P2-2A	2	588	3828	480	123.6	8	2	357	3.33	4884	8	2	32	9	6.9	3
P2-2B	4	2489	4723	1373	132.2	11	1	458	4.42	6792	50	2	62	28	24.0	7
P2-2C	3	347	2698	279	115.2	1	1	628	1.96	4352	8	2	29	15	3.2	4
P2-3	3	634	2970	878	133.2	5	1	505	2.23	5150	10	2	49	11	10.0	3
P2-4	2	1118	4614	1196	183.2	7	1	955	2.24	5801	8	2	34	12	16.3	3
P2-5	3	897	4503	995	185.7	2	1	1222	2.2	6437	8	2	38	12	12.9	3
P2-6	3	2181	5429	2648	182.9	8	1	1047	2.84	9017	8	2	37	10	32.9	3
P2-7	3	2924	4867	2957	187.6	13	5	834	3.33	8316	8	2	33	10	36.6	3
P2-8	5	6381	20044	11665	190.2	31	20	1165	6.32	15633	8	2	21	10	136.0	10

Anexos

Sample	Bi	V	Ca(%)	P	La	Cr	Mg(%)	Ba	Ti	B	Al(%)	Na(%)	K	W	Tl	Hg
P2-1	674	12	0.40	0.154	43	19	0.21	50	0.03	8	0.81	0.01	0.20	1807	5	1
P2-2	427	12	0.49	0.136	41	18	0.22	49	0.03	3	1.05	0.01	0.23	1537	5	1
P2-2A	394	24	0.21	0.110	39	28	0.36	65	0.06	4	1.39	0.01	0.31	979	5	1
P2-2B	381	17	0.29	0.135	54	22	0.30	82	0.02	3	2.20	0.02	0.28	890	5	2
P2-2C	406	3	0.83	0.142	36	10	0.12	26	0.01	4	0.67	0.02	0.23	1415	5	1
P2-3	425	5	0.67	0.172	48	12	0.17	26	0.01	7	0.64	0.01	0.15	1560	5	1
P2-4	588	4	0.67	0.164	39	12	0.12	31	0.01	4	0.49	0.01	0.17	1518	5	1
P2-5	555	2	0.75	0.183	43	9	0.08	26	0.01	4	0.45	0.01	0.15	1517	5	1
P2-6	676	2	0.54	0.170	37	9	0.08	12	0.01	3	0.34	0.01	0.12	1575	5	1
P2-7	671	7	0.68	0.141	32	17	0.23	22	0.01	7	0.67	0.01	0.21	1767	5	1
P2-8	2171	12	1.03	0.095	20	25	0.39	49	0.02	15	1.06	0.02	0.31	2030	5	1

3° Perfil

Amostra	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe(%)	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb
P3-1	4	1091	6082	500	189.3	13	5	477	4.96	9398	10	2	42	17	8.1	4
P3-2	6	1043	10017	508	193.0	7	1	487	6.08	18048	8	2	52	23	6.0	3
P3-3	7	952	7646	402	172.0	1	1	491	4.72	12916	8	2	48	18	5.2	3
P3-3A	7	1058	9247	494	183.5	4	1	500	5.79	16080	8	2	60	22	6.4	3
P3-3B	14	1574	11555	553	200.1	3	1	642	6.66	16517	8	2	57	29	5.7	3
P3-3C	8	1328	8652	566	195.3	5	1	511	5.17	13127	8	2	47	20	7.4	3
P3-4	4	991	5785	536	201.8	5	1	581	5.97	8086	8	2	36	12	8.4	4
P3-5	4	787	5661	728	192.6	3	1	487	2.68	10165	8	2	35	11	10.9	3
P3-6	5	944	7061	943	226.7	4	1	490	3.77	12230	8	2	37	15	8.1	4
P3-7	3	1198	4612	2082	188.0	13	4	780	3.16	6595	8	2	27	8	26.1	3
P3-8	3	3378	5908	7985	222.5	23	8	1094	4.54	7450	8	2	17	9	87.2	5
P3-8A	5	3974	7167	9320	237.5	24	12	1794	4.98	8304	8	2	16	9	106.0	3
P3-8B	3	3844	5947	9375	211.3	28	15	1130	7.14	13261	9	2	19	15	108.2	3
P3-9	1	883	1734	1984	110.4	21	8	697	3.18	2393	8	2	14	6	24.3	3

Sample	Bi	V	Ca(%)	P	La	Cr	Mg(%)	Ba	Ti	B	Al(%)	Na(%)	K	W	Tl	Hg
P3-1	564	23	0.20	0.108	36	29	0.29	72	0.04	6	1.76	0.02	0.30	1018	5	2
P3-2	1007	8	0.21	0.127	32	16	0.15	48	0.01	8	0.69	0.04	0.36	1834	5	1
P3-3	825	6	0.24	0.113	32	16	0.15	37	0.01	6	0.64	0.02	0.29	1846	5	1
P3-3A	946	7	0.23	0.126	31	15	0.14	48	0.01	3	0.66	0.04	0.35	1885	5	1
P3-3B	1270	9	0.25	0.100	31	25	0.21	60	0.01	3	0.94	0.04	0.44	2442	5	2
P3-3C	903	9	0.22	0.110	35	19	0.19	63	0.01	3	0.81	0.03	0.31	1828	5	1
P3-4	632	5	0.37	0.119	34	13	0.15	32	0.01	12	0.64	0.01	0.19	1671	5	1
P3-5	572	4	0.27	0.118	28	13	0.10	32	0.01	3	0.45	0.01	0.16	1483	5	1
P3-6	736	5	0.30	0.109	27	16	0.13	28	0.01	9	0.56	0.02	0.26	1627	5	1
P3-7	516	10	0.43	0.101	28	19	0.33	37	0.02	9	0.79	0.01	0.23	1735	5	1
P3-8	731	15	0.85	0.081	21	27	0.49	44	0.03	4	1.17	0.01	0.33	2290	5	1
P3-8A	740	16	0.91	0.068	23	30	0.58	65	0.03	7	1.42	0.01	0.39	2620	5	1
P3-8B	1174	15	1.20	0.110	20	28	0.43	61	0.04	4	1.02	0.05	0.35	1928	5	1
P3-9	296	23	0.59	0.080	21	33	0.67	52	0.05	9	1.24	0.01	0.39	1037	5	1

Algas

Amostra	Fe(%)	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)	Mn(ppm)	Cd(ppm)	Co(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)	As(ppm)
VGA1-alga	2.11	204	224	154	211	0.4	14	11	5	
VGA2-alga	5.43	764	1347	392	214	3.8	20	19	12	
VGA5-alga	5.11	271	762	797	753	8.6	29	422	80	

Amostra	Fe(%)	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)	Mn(ppm)	Cd(ppm)	Co(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)	As(ppm)
2VGA1-alga	2.6	130	214	226	127	3	3	0	0	13328
2VGA2-alga	2.6	112	1536	304	316	3	3	2	0	1598
2VGA4-alga	6.25	2858	3539	1034	172	10	5	0	15	15290
2VGA5-alga	3.5	2367	1638	914	1175	10	21	17	20	5430
2VGA7-alga	0.36	224	66	931	196	24	3	0	0	204

Amostra	Fe(%)	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)	Mn(ppm)	Cd(ppm)	Co(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)	As(ppm)
3VGA1-alga	8.2	208	442	370	128	4.2	6	0	0	38560
3VGA2-alga	2.7	1272	1260	476	470	3.6	16	12	0	1519
3VGA4-alga	6.7	198	2988	924	266	9.2	10	0	0	10330
3VGA5-alga	6.3	3292	2902	1110	970	11.4	28	12	0	12670

Amostra	Fe(%)	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)	Mn(ppm)	Cd(ppm)	Co(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)	As(ppm)
4VGA1-alga	15.8	240	245	450	62	0.0	12	790	195	33980
4VGA3-alga	14.4	160	850	285	84	0.0	12	3	16	30840
4VGA5-alga	9.0	4390	3900	1110	2530	20.0	56	32	34	18610

Amostra	Fe(%)	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)	Mn(ppm)	Cd(ppm)	Co(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)	As(ppm)
5VGA2-alga	2.0	680	1400	340	214	0.0	9	36	0	1510

Amostra	Fe(%)	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)	Mn(ppm)	Cd(ppm)	Co(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)	As(ppm)
6VGA1-alga	5.4	251	750	328	115	0.0	7	23	0	25870
6VGA2-alga	1.7	1400	1430	334	220	0.0	10	105	0	1822
6VGA4-alga	4.8	1600	1190	1170	1580	10.0	38	54	0	2802

“Coatings”

Amostra	Fe(%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)
Coatings 1(Nov99)	44.89	521	301	172	1.2	
Coatings 2 (Fev00)	26.6	904	4193	172	0	61600
Coatings 3 (Maio00)	31.1	1368	3052	346	0.8	28180
Amostra	Fe(%)	Cu	Pb	Zn	Cd	As
Coatings 1(Nov99)	44.89	521	301	172	1.2	
Coatings 2 (Fev00)	26.6	904	4193	172	0	61600
Coatings 3 (Maio00)	31.1	1368	3052	346	0.8	28180

Carapaças ferruginosas

Amostra	Fe(%)	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)	Mn(ppm)	Cd(ppm)	Co(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)	As(ppm)
Carapaça 1	2.8	392	2872	478	414	7.8	12	0	0	3350
Carapaça 2	25.1	1030	1902	836	134	7.8	18	0	12	11500