



# Caracterização hidrogeoquímica ambiental de efluentes da mina de São Pedro da Cova, Norte de Portugal

João Pedro Ramalheira Rocha

Mestrado em Geologia

Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território

2019

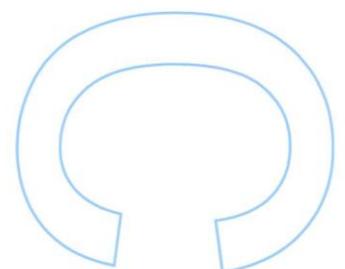
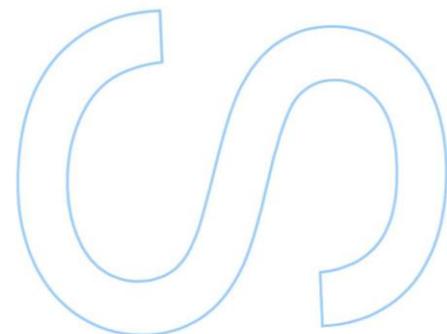
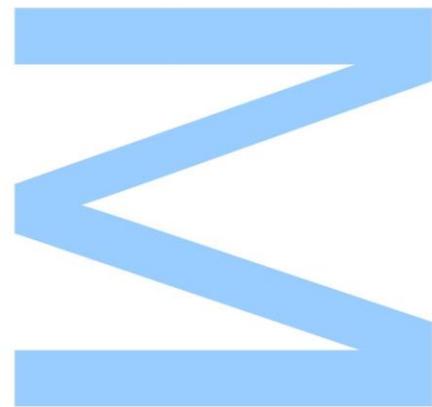
**Orientador:**

Jorge Espinha Marques, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Coorientadores:**

Joana Ribeiro, Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

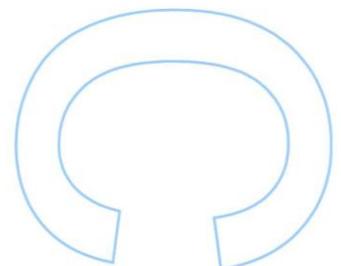
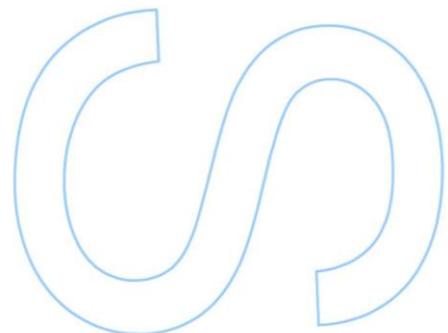
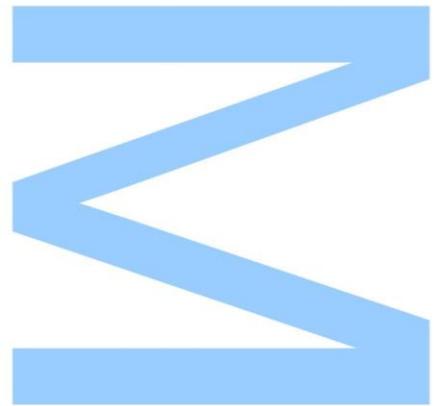
Catarina Mansilha, Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge





Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.  
O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_





**FCT** Fundação  
para a Ciência  
e a Tecnologia

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA  
Fundo Europeu  
de Desenvolvimento Regional

*“This is not the end.  
It is not even the beginning of the end.  
But it is, perhaps, the end of the beginning”*

*Winston Churchill*

## AGRADECIMENTOS

O trabalho apresentado seguidamente, embora registado como de autoria de um só, não teria sido possível sem a contribuição de um grupo de pessoas que me é querido e que invisivelmente escrevem as palavras lidas seguidamente.

A todos o meu mais profundo e sincero obrigado.

Ao meu orientador, Professor Doutor Jorge Espinha Marques, agradeço a disponibilidade e dedicação durante a realização deste trabalho. Agradeço a partilha da experiência e o enorme espírito crítico, que certamente levarei em todas as fases da minha vida.

O meu especial obrigado à Professora Doutora Joana Ribeiro, que se encontrou sempre, independentemente dos diferentes momentos, disponível para dar o seu contributo. A dedicação, conhecimento, perfeccionismo e entusiasmo demonstrados guiaram o meu caminho ao longo dos meses decorridos. A forma como se dedicou a este e todos os projetos que partilhamos é sem dúvida o método que pretendo aplicar à minha carreira, sem esquecer a boa disposição e opiniões sempre certas nos mais variados momentos. Agradeço a ajuda fundamental e orgulho-me da amizade criada.

À Doutora Catarina Mansilha, agradeço a disponibilidade e explicações prestadas. Agradeço pelos conhecimentos passados e pela possibilidade de visita ao Instituto Ricardo Jorge, que permitiram uma visão completa dos procedimentos analíticos.

Agradeço à Doutora Patrícia Santos, por ter sido minha colega no decurso do projeto CoalMine. A experiência e persistência demonstradas, mas acima de tudo a boa disposição que tanto te caracteriza fizeram a diferença em todos os momentos. Estes meses e este trabalho não teriam sido iguais sem a tua presença. Espero no futuro poder vir a partilhar novamente experiências contigo.

Agradeço ao Pedro Homem Silva, amigo incomparável, agradeço sobretudo a amizade e conselhos, e que agora embora longe está sempre perto. Sem ti a motivação não teria sido a mesma.

Ao Miguel Queirós, que vejo a traçar um excelente percurso, agradeço a presença e boa disposição. Estes meses teriam sido bem mais solitários sem ti.

Ao Espaço Geologia, agradeço a forma como me acolheram, todos os momentos de reflexão e partilha de opiniões. Ajudaram-me a tornar este caminho menos solitário.

Agradeço especialmente à minha família. Aos meus pais, que sempre me apoiaram a ir mais longe, acreditando sempre no meu valor. Obrigado por me ouvirem e apoiarem as minhas decisões. Pelas ideias e opiniões partilhadas em todos os momentos.

À minha namorada e amiga, Cátia Dias. Agradeço por sempre teres estado sempre ao meu lado neste percurso. Agradeço acima de tudo a paciência demonstrada, a disponibilidade, dedicação e conhecimento partilhado. Agradeço por acreditares em mim, por me lebares a realizar um trabalho melhor com o teu espírito crítico exímio e a ser uma pessoa melhor com o teu enorme altruísmo. A tua presença faz desaparecer qualquer sentimento de desamparo. O meu mais cúmplice e sincero obrigado.

À Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, local que chamo de casa desde 2012 e ao Instituto Ricardo Jorge, instituições que acolheram o meu trabalho, quero agradecer a possibilidade da realização deste.

Agradeço ainda à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento do projeto Coalmine POCI-01-0145-FEDER-030138, 02-SAICT-2017 e por financiamento FEDER através do programa COMPETE 2020.

## RESUMO

A mina de São Pedro da Cova, localizada no Norte de Portugal, é uma mina de carvão abandonada, que esteve em atividade durante aproximadamente 200 anos. As galerias de drenagem continuam, ainda hoje, a drenar águas de circulação mineira para cursos de água naturais, produzindo um sedimento de cor ocre. Este estudo tem como objetivo a caracterização hidrogeoquímica dos efluentes da mina de São Pedro da Cova através da análise de amostras de água (superficial e subterrânea com influência e sem influência da drenagem mineira). As amostras foram caracterizadas *in situ*, através da medição de pH, condutividade elétrica e temperatura, e no laboratório, através da determinação da concentração de iões maiores, metais pesados e os 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) definidos como prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Americana. Os resultados obtidos indicam que as águas com contribuição de drenagem mineira apresentam pH neutro ou aproximadamente neutro, condutividade elétrica alta e elevada concentração em alguns metais tais como Fe, Mn, Al, As e Ni bem como de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{HCO}_3^-$ , apresentando todos estes valores superiores às águas sem contribuição da drenagem mineira. As águas de drenagem mineira apresentam fácies sulfatada-magnésica, o ponto de mistura entre água da ribeira e água de drenagem apresenta fácies sulfatada/bicarbonatada-magnésica e o ponto a montante da drenagem mineira apresentam fácies intermédia sulfatada e cloretada, sódica e magnésica. A nascente sem influência da drenagem mineira apresenta fácies cloretada-sódica. Quanto aos HPA presentes, os resultados evidenciam uma origem petrogénica, sem valores acima dos valores de referência utilizados. Os parâmetros físico-químicos das águas, a concentração em metais e em HPA permite confirmar a presença de contaminação de origem mineira nas linhas de água recetoras da drenagem.

**Palavras-chave:** exploração de carvão, drenagem mineira, contaminação, metais, HPA.

## ABSTRACT

São Pedro da Cova mine, located in Northern Portugal, is an abandoned coal mine that operated for more than 200 years. Nowadays the water is still drained to the outside of the mine, producing an ochre-colored sediment. This study presents the hydrogeochemical characterization of the São Pedro da Cova mine effluents through the analysis of water samples (surface water and groundwater with and without influence of mine drainage). Samples were characterized *in situ* through pH, electrical conductivity and temperature determination. The concentration of major ions, heavy metals and of 16 U.S. EPA priority pollutant PAH compounds was determined in the laboratory. The results indicate that the mine drainage waters present neutral to nearly neutral pH, high electrical conductivity, high concentration of metals including Fe, Mn, Al, As and other components  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{HCO}_3^-$ , with concentrations always higher than in the water points without contribution of the mine drainage. This study also concluded that the PAHs are of petrogenic origin, without values above the guidelines used. The mine drainage waters present sulfate-magnesium facies, the water mixed between drainage and water without contribution of mine drainage present a sulfate/bicarbonate-magnesium facies and the waters without influence of mine drainage present a intermediate facies between sulfate or chlorine-sodium or magnesium facies. The physical-chemical parameters, the metal concentration and the PAH analysis, confirm the contamination of streams by mine effluents.

**Keywords:** coal mining, mine drainage, contamination, metals, PAH.

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. CONCEITOS TEÓRICOS .....	3
1.2. OBJETIVOS .....	27
<b>2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO .....</b>	<b>29</b>
2.1. ENQUADRAMENTO HISTÓRICO .....	29
2.2. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOMORFOLÓGICO .....	32
2.3. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO .....	34
2.4. ENQUADRAMENTO CLIMÁTICO .....	37
<b>3. METODOLOGIAS .....</b>	<b>41</b>
3.1. AMOSTRAGEM .....	41
3.2. MÉTODOS APLICADOS <i>IN SITU</i> .....	44
3.3. MÉTODOS LABORATORIAIS .....	46
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
4.1. PH, TEMPERATURA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA .....	49
4.2. CONCENTRAÇÃO EM IÕES MAIORES .....	54
4.3. CARACTERIZAÇÃO DE FÁCIES HIDROGEOQUÍMICAS .....	57
4.4. CONCENTRAÇÃO EM METAIS .....	65
4.5. CORRELAÇÕES ENTRE PARÂMETROS .....	68
4.6. CONCENTRAÇÃO EM HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS .....	71
4.7. COMPARAÇÃO COM VALORES DE REFERÊNCIA E LEGISLAÇÃO .....	77
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>85</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA NO PLANETA TERRA (THE WATER CYCLE - USGS, 2019). .....	4
<b>FIGURA 2</b> - DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DA PRECIPITAÇÃO MUNDIAL ANUAL (EM MM) (BICE, 2019). .....	5
<b>FIGURA 3</b> - O CICLO HIDROLÓGICO (THE WATER CYCLE - USGS, 2019). .....	7
<b>FIGURA 4</b> - CONSTANTES DE EQUILÍBRIO DAS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DE HIDROGENOCARBONATO (ADAPTADO DE CHANG, 2009).....	10
<b>FIGURA 5</b> - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UMA MINA APÓS DESATIVAÇÃO E REAÇÕES DEVIDO À PRESENÇA DE OXIGÉNIO, PROVENIENTE DO AR E ÁGUA (JOHNSON, 2003).....	13
<b>FIGURA 6</b> - TENDÊNCIA DE EVOLUÇÃO DAS REAÇÕES MINERAIS CINÉTICAS E EM EQUILÍBRIO (ADAPTADO DE MORIN & HUTT, 2001). .....	15
<b>FIGURA 7</b> - ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS DIFERENTES ETAPAS DE DRENAGEM AO LONGO DO TEMPO (ADAPTADO DE MORIN & HUTT, 2001). .....	17
<b>FIGURA 8</b> - CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS DE DRENAGEM MINEIRA, UTILIZANDO A ESCALA DE PH (ADAPTADO DE MORIN & HUTT, 2001). .....	18
<b>FIGURA 9</b> - DIAGRAMA SIMPLIFICADO, ILUSTRANDO DIFERENTES REAÇÕES QUE PODEM OCORRER DURANTE A OXIDAÇÃO DA PIRITE (SANTOS, 2008). .....	21
<b>FIGURA 10</b> – TAXAS DE REAÇÃO VS PH: REAÇÃO 1: OXIDAÇÃO DA PIRITE PELO O <sup>2</sup> ; REAÇÃO 2: OXIDAÇÃO DO FE <sup>2+</sup> PELO O <sup>2</sup> ; REAÇÃO 4: OXIDAÇÃO DA PIRITE PELO FE <sup>3+</sup> (EVANGELOU, 1995). .....	22
<b>FIGURA 11</b> - ALGA DO TIPO EUGLENA MUTABILIS (BRENDLER ET AL., 2012). .....	26
<b>FIGURA 12</b> - INSTALAÇÕES DO COUTO MINEIRO DE SÃO PEDRO DA COVA NO SÉCULO XX (IN SOUSA, 2017). .....	30
<b>FIGURA 13</b> - O CAVALETE DO POÇO DE SÃO VICENTE, IN SOUSA (2017).....	30
<b>FIGURA 14</b> - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DA ÁREA EM ESTUDO, REPRESENTANDO O POÇO DE SÃO VICENTE, A RIBEIRA DE SILVEIRINHOS E SÃO PEDRO DA COVA) (ADAPTADO DE GOOGLE MAPS, 2019). .....	32
<b>FIGURA 15</b> - ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO DO ANTICLINAL DE VALONGO, COM IDENTIFICAÇÃO DAS SERRAS E OS SEUS FLANCOS [ADAPTADO DAS CARTAS MILITARES 123 (INSTITUTO GEOGRÁFICO DO EXÉRCITO, 2012A) E 134 (INSTITUTO GEOGRÁFICO DO EXÉRCITO, 2012B)]. .....	33
<b>FIGURA 16</b> - ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO DA ÁREA EM ESTUDO, COM A LOCALIZAÇÃO DAS SERRAS E DA ESCOMBREIRA DE SÃO PEDRO DA COVA NA CARTA GEOLÓGICA 9D – PENAFIEL NA ESCALA 1/50 000 (ADAPTADO DE MEDEIROS ET AL., 1981). .....	34
<b>FIGURA 17</b> - ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO DA BACIA CARBONÍFERA DO DOURO (IN: RIBEIRO ET AL., 2010, ADAPTADO DE PINTO DE JESUS, 2001). .....	36
<b>FIGURA 18</b> - CLASSIFICAÇÃO KOPPEN-GEIGER PARA PORTUGAL CONTINENTAL (IPMA, 2019).....	39
<b>FIGURA 19</b> - NORMAIS CLIMATOLÓGICAS PARA A TEMPERATURA DO AR, SERRA DO PILAR (IPMA, 2019). .....	40
<b>FIGURA 20</b> - NORMAIS CLIMATOLÓGICAS PRECIPITAÇÃO, SERRA DO PILAR (IPMA, 2019).....	40
<b>FIGURA 21</b> - PONTOS DE ÁGUA QUE CONSTITUEM O PLANO DE AMOSTRAGEM, NAS IMEDIAÇÕES DO ANTIGO COUTO MINEIRO DE SÃO PEDRO DA COVA (ADAPTADO GOOGLE MAPS, 2019). .....	41

<b>FIGURA 22</b> - LOCAIS DE AMOSTRAGEM: A) RIBEIRA DE SILVEIRINHOS A MONTANTE DA DESCARGA DOS EFLUENTES (A1); B) CANAL DE ESCOAMENTO DA GALERIA DE DRENAGEM MINEIRA A2; C) EMERGÊNCIA DO EFLUENTE MINEIRO NA GALERIA A3; D) RIBEIRA DE SILVEIRINHOS A JUSANTE DA DESCARGA DE EFLUENTES A4; E) NASCENTE SEM EXPOSIÇÃO À DRENAGEM MINEIRA (A5). .....	42
<b>FIGURA 23</b> - RECOLHA DE AMOSTRA DE ÁGUA. ....	43
<b>FIGURA 24</b> - DIFERENTES RECIPIENTES UTILIZADOS PARA O ARMAZENAMENTO DA ÁGUA RECOLHIDA EM CADA PONTO DE AMOSTRAGEM. ....	43
<b>FIGURA 25</b> - EQUIPAMENTO DE MEDIÇÃO DE TEMPERATURA, PH E CE EM ÁGUA (HANNA INSTRUMENTS HI 991300). ....	44
<b>FIGURA 26</b> - CALIBRAÇÃO DO APARELHO PORTÁTIL COM SOLUÇÕES PADRÃO DE PH 4 E PH 7. ....	44
<b>FIGURA 27</b> - MEDIÇÃO DOS PARÂMETROS DE CAMPO NAS LINHAS DE ÁGUA. ....	45
<b>FIGURA 28</b> - DEPÓSITO DE COR OCRE NO FUNDO DO CANAL DE ESCOAMENTO DA GALERIA A2. ....	45
<b>FIGURA 29</b> - ESTRUTURA ATÓMICA DOS 16 HPA DEFINIDOS PELA U.S EPA COMO POLUENTES PRIORITÁRIOS (ROGERS ET AL., 2002). ....	47
<b>FIGURA 30</b> - AMOSTRAS CONCENTRADAS APÓS REALIZADA A EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA. ....	48
<b>FIGURA 31</b> - EQUIPAMENTO SHIMADZU GCMS-QP2010 COM INJETOR AUTOMÁTICO AOC5000. ....	48
<b>FIGURA 32</b> - CE ( $\mu\text{S}/\text{CM}$ ) DAS ÁGUAS DETERMINADA IN SITU NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM E VALORES DE PRECIPITAÇÃO (MM) AO LONGO DO PERÍODO DAS AMOSTRAGENS.....	53
<b>FIGURA 33</b> - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS ANIÕES BICARBONATO, CLORETO E SULFATO.....	55
<b>FIGURA 34</b> - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS CATIONES POTÁSSIO, SÓDIO, CÁLCIO E MAGNÉSIO. ....	55
<b>FIGURA 35</b> - CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS EM DIAGRAMA DE PIPER (ADAPTADO DE CUSTODIO & LLAMAS, 2001). ....	57
<b>FIGURA 36</b> - DIAGRAMA DE PIPER REFERENTE À CAMPANHA DE AMOSTRAGEM REALIZADA EM 19 DE NOVEMBRO DE 2018. ....	58
<b>FIGURA 37</b> - DIAGRAMA DE PIPER REFERENTE À CAMPANHA DE AMOSTRAGEM REALIZADA EM 26 DE FEVEREIRO DE 2019. ....	58
<b>FIGURA 38</b> - DIAGRAMA DE DUROV ESQUEMATIZADO (ADAPTADO DE CUSTODIO & LLAMAS, 2001).....	60
<b>FIGURA 39</b> - DIAGRAMA DE DUROV RELATIVO À CAMPANHA DE AMOSTRAGEM REALIZADA A 19 DE NOVEMBRO DE 2018. AS DIFERENTES CORES REPRESENTAM A CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DISSOLVIDOS. ....	61
<b>FIGURA 40</b> - DIAGRAMA DE DUROV RELATIVO À CAMPANHA DE AMOSTRAGEM REALIZADA A 26 DE FEVEREIRO DE 2019. AS DIFERENTES CORES REPRESENTAM A CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DISSOLVIDOS. ....	61
<b>FIGURA 41</b> - REPRESENTAÇÃO DE UM DIAGRAMA DE STIFF (ADAPTADO DE FETTER, 2001). ....	62
<b>FIGURA 42</b> - DIAGRAMA DE STIFF REFERENTE À CAMPANHA DE AMOSTRAGEM REALIZADA EM 19 DE NOVEMBRO DE 2018. ....	62
<b>FIGURA 43</b> - DIAGRAMA DE STIFF REFERENTE À CAMPANHA DE AMOSTRAGEM REALIZADA EM 26 DE FEVEREIRO DE 2019. ....	63
<b>FIGURA 44</b> - CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS AMOSTRADAS EM TERMOS DE "NET ALKALINITY" SEGUNDO YOUNGER ET AL. (2004). ....	64

<b>FIGURA 45</b> - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS METAIS QUE APRESENTAM OS MAIORES AUMENTOS ENTRE AS AMOSTRAS SEM CONTRIBUIÇÃO DE DRENAGEM MINEIRA (A1 E A5) E COM CONTRIBUIÇÃO DE DRENAGEM MINEIRA (A2, A3 E A4). .....	66
<b>FIGURA 46</b> - RELAÇÃO ENTRE FE E SO <sub>4</sub> . AM I – NOVEMBRO 2018, AM II – FEVEREIRO 2019. ....	67
<b>FIGURA 47</b> - CONCENTRAÇÃO DE HPA PARA CARVÕES DE DIFERENTES GRAUS PROPOSTOS POR DIFERENTES AUTORES (ACHTEN & HOFMANN, 2009). ....	71
<b>FIGURA 48</b> - CONCENTRAÇÃO DE HPA NAS ÁGUAS DA CAMPANHA DE AMOSTRAGEM DE NOVEMBRO DE 2018. ....	72
<b>FIGURA 49</b> CONCENTRAÇÃO DE HPA NAS ÁGUAS DA CAMPANHA DE AMOSTRAGEM DE FEVEREIRO DE 2019. ....	73
<b>FIGURA 50</b> - CONCENTRAÇÃO DE HPA NAS ÁGUAS DA CAMPANHA DE AMOSTRAGEM DE MAIO DE 2019. ....	73

# ÍNDICE DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> - IÕES MAIORES PRESENTES NA ÁGUA: ANIÕES E CATIONES (CUSTODIO & LLAMAS, 2001).....	8
<b>TABELA 2</b> - IÕES MENORES PRESENTES NA ÁGUA E INTERVALOS DE CONCENTRAÇÃO FREQUENTES (CUSTODIO & LLAMAS, 2001).....	8
<b>TABELA 3</b> - POTENCIAL DE OCORRÊNCIA DE DRENAGEM ÁCIDA MINEIRA EM DIFERENTES TIPOS DE JAZIGOS (ADAPTADO DE SEAL E HAMMARSTROM, 2003).....	20
<b>TABELA 4</b> - VALORES DE TEMPERATURA, PH E CE (CAMPANHA DE AMOSTRAGEM 19/11/2018). .....	49
<b>TABELA 5</b> - VALORES DE TEMPERATURA, PH E CE (CAMPANHA DE AMOSTRAGEM 26/02/2019). .....	49
<b>TABELA 6</b> - VALORES DE TEMPERATURA, PH E CE (CAMPANHA DE AMOSTRAGEM 14/05/2019). .....	50
<b>TABELA 7</b> - CONCENTRAÇÕES (MG/L) EM IÕES MAIORES E SÍLICA OBTIDAS, PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUAS DOS DIFERENTES PONTOS DE AMOSTRAGEM CONSIDERANDO AS CAMPANHAS DE NOVEMBRO DE 2018 E FEVEREIRO DE 2019, ORGANIZADAS DO VALOR MENOR PARA O VALOR MAIOR.....	54
<b>TABELA 8</b> – CONCENTRAÇÕES DE METAIS, OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUAS DOS DIFERENTES PONTOS DE AMOSTRAGEM CONSIDERANDO AS CAMPANHAS DE NOVEMBRO DE 2018 E FEVEREIRO DE 2019, ORGANIZADAS DO VALOR MENOR PARA O VALOR MAIOR.....	65
<b>TABELA 9</b> - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE ELEMENTOS E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	69
<b>TABELA 10</b> - CONCENTRAÇÃO DE HPA NAS AMOSTRAS DAS TRÊS CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM, SOMA DOS HPA (VALORES EM NG/L), PERCENTAGEM RELATIVA DE HPA DE BMP E DE APM, RAZÃO HPA BPM / HPA /APM E DADOS DE REFERÊNCIA SEGUNDO A DIRETIVA 2008/105/CE (1), COMISSÃO EUROPEIA, 2010 (2) E D. L. Nº 152/2017 (3). .....	76
<b>TABELA 11</b> – RESUMO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DETERMINADOS NAS ÁGUAS DAS DIFERENTES CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM E VALORES DE REFERÊNCIA E LEGISLAÇÃO PARA COMPARAÇÃO..	78

## ABREVIATURAS

CE	Condutividade elétrica
COD	Carência química de oxigénio
CXG	Complexo Xisto Grauváquico
DMA	Drenagem mineira ácida
DMN	Drenagem mineira neutra
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HPA BPM	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de baixo peso molecular
HPA APM	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de alto peso molecular
INSA	Instituto Nacional de Saúde
IPMA	Instituto Português do Mar e Atmosfera
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
LNEG	Laboratório Nacional de Engenharia e Geologia
PDSI	Palmer Drought Severity Index
TN	Azoto total
TP	Fósforo total
US EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana
VMR	Valor máximo recomendado
VP	Valor paramétrico
ZCI	Zona Centro Ibérica

# 1. INTRODUÇÃO

Esta dissertação apresenta o estudo de caracterização hidrogeoquímica de dois efluentes da antiga mina de carvão de São Pedro da Cova (Gondomar) e da ribeira de Silveirinhos, a qual recebe os referidos efluentes. A área em estudo, nomeadamente os locais selecionados para análise *in situ* e recolha de amostras de água, encontra-se integrada no Parque das Serras do Porto, Norte de Portugal.

Este trabalho é parte integrante do projeto de investigação “*CoalMine* – Resíduos de Exploração de Carvão: avaliação, monitorização e recuperação de impactos ambientais através de deteção remota e análise geoestatística”, que tem como objetivo o estudo dos solos e águas da área envolvente à escombreira de São Pedro da Cova, através do estudo da sua composição geoquímica. A quantificação de contaminantes nos solos e nas águas permitirá, numa futura etapa da investigação, a análise da sua distribuição espacial e a extensão da contaminação através da aplicação de algoritmos geoestatísticos e da exploração dos dados geoespaciais que possibilitarão a caracterização dos riscos ambientais e de saúde pública.

Considera-se que a realização deste trabalho de cariz hidrogeoquímico é de elevada importância, pois a água é um recurso essencial para a vida e os problemas associados à sua contaminação, devido à drenagem mineira, representam uma problemática geoambiental relevante que pode limitar o acesso das populações à água potável. Assim, perante situações de ocorrência de drenagem mineira, a avaliação do potencial de contaminação é fundamental para prevenção ou minimização de impactos no ambiente e saúde humana (Lottermoser, 2010).

Tal como outras atividades industriais, a atividade mineira depende do abastecimento de água. A minimização de dispersão de poeiras, processamento mineral e lavagem de minério são apenas alguns exemplos da necessidade de uso da água durante a atividade mineira. A água necessária para a atividade mineira é muitas vezes extraída de rios e aquíferos e, noutros casos, é extraída através do rebaixamento da superfície freática para possibilitar a realização de trabalhos em profundidade (Lottermoser, 2010). Após a utilização, a água pode ser retirada do sistema para armazenamento (por exemplo em barragens de lamas) e/ou para tratamento (em estações de tratamento). Contudo, no passado, a descarga de águas utilizadas na atividade mineira ocorria, em muitos casos, de forma desregulada, muitas vezes através de construções condutoras de água que as encaminhavam para cursos de água natural existentes nas

proximidades. Estas galerias de drenagem existentes em minas abandonadas promovem e agravam a drenagem mineira, com consequentes efeitos negativos no ambiente (Lottermoser, 2010).

Nas galerias mineiras, a água entra em contacto com os minerais constituintes das formações geológicas expostas e, como consequência disso, as águas de origem mineira podem transportar material em suspensão e dissolvido. Quando estas águas de drenagem mineira são descarregadas em linhas de água naturais, podem causar alteração das suas propriedades, tais como, pH, condutividade elétrica, turbidez, temperatura, composição química, entre outras (Lottermoser, 2010; Rose & Cravotta, 1998).

A caracterização das águas integrou classificações químicas, interpretações espaciais, variações ao longo do tempo das características físicas e químicas, a sua interpretação e comparação com parâmetros climáticos e com a legislação em vigor.

Este trabalho teve como propósito caracterizar quimicamente os efluentes da mina de São Pedro da Cova, bem como averiguar a influência dos mesmos sobre a composição química da ribeira de Silveirinhos. Para esse efeito, foram analisadas amostras de água recolhidas à saída das galerias de drenagem mineira, bem como a montante e a jusante dos locais de descarga dos efluentes na ribeira de Silveirinhos, assim como numa nascente não afetada pelo efluente. Por último, o estudo realizado permitiu comparar os valores obtidos com valores estipulados na legislação, relativamente à qualidade da água para consumo humano e para rega, assim como documentos internacionais focados na qualidade da água e em outros casos de drenagem mineira.

## 1.1. CONCEITOS TEÓRICOS

### ÁGUA E A SUA DISTRIBUIÇÃO

A água é um recurso natural indispensável à vida no planeta Terra. Possui um valor económico, ambiental e social incalculáveis, sendo fundamental à sobrevivência do Homem e dos ecossistemas do planeta. O aumento populacional e da industrialização colocam os recursos hídricos sobre elevada pressão, podendo em alguns casos colocar a sua quantidade e qualidade em risco (Cunha et al., 1981; Fitts, 2002).

Uma das consequências do aumento da população mundial é o aumento do consumo de água, sendo imperativas a preservação e gestão sustentável dos recursos hídricos existentes no planeta. Associado ao uso dos recursos hídricos, tem-se o desenvolvimento de atividades tais como a agricultura, construção, extração mineira, deposição de resíduos, produção de energia, entre outros. Estas atividades, quando praticadas sem uma boa gestão e vigilância rigorosa, podem influenciar a qualidade dos aquíferos (Fetter, 2001).

Sendo a água subterrânea a maior reserva de água doce e líquida do planeta, esta necessita de uma gestão e conhecimento aprofundados. Para atingir este objetivo, surgiu a Hidrogeologia, ciência que se ocupa do estudo do armazenamento, circulação e distribuição das águas terrestres, na zona saturada e nas formações geológicas, tendo em conta as suas propriedades físicas e químicas, as suas interações com o meio físico e biológico e as suas reações à atividade humana (Rodrigues, 1984). A sua exploração sustentável carece de uma abordagem multidisciplinar, abrangendo domínios como a Geologia, Biologia, Geofísica, Pedologia, Geoquímica, entre outros (Marques et al., 2010).

A água, embora presente nos três diferentes estados físicos, apresenta-se de forma desigual no planeta (figura 1). Apenas 2,5% da água é doce, os restantes 96,5% encontra-se nos oceanos. Da água doce disponível, 68,7% encontra-se no estado sólido, em glaciares e calotes polares. A água subterrânea representa 30,1%, o restante 1,2% localiza-se nos lagos, rios, pântanos e outras fontes (The water cycle - USGS, 2019).

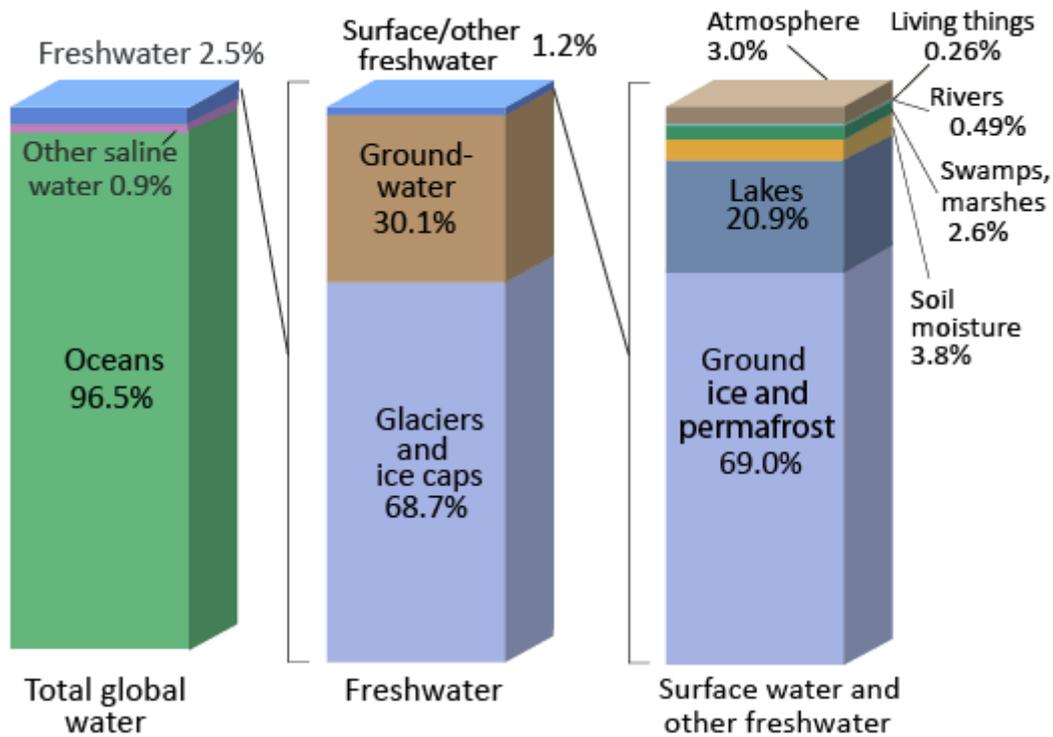
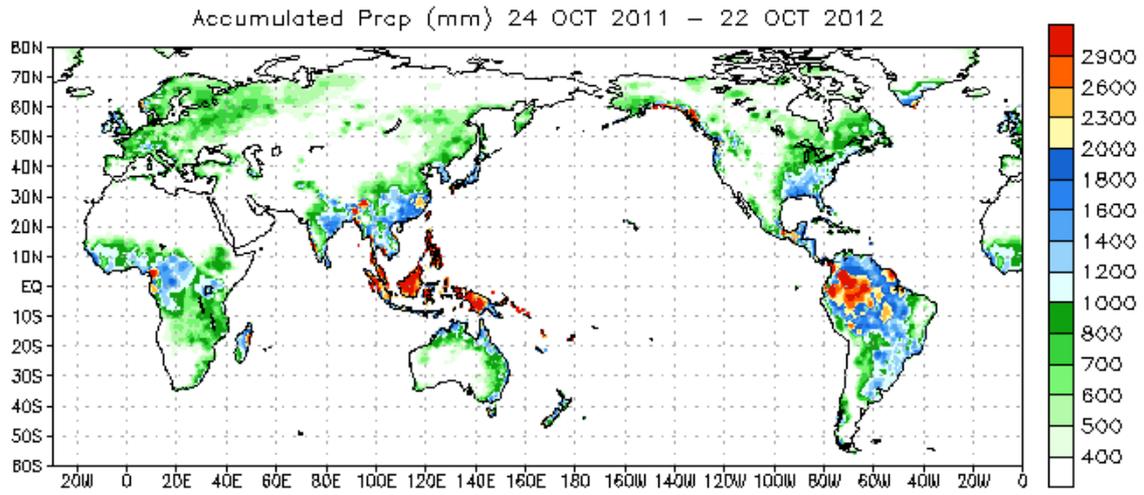


Figura 1 - Distribuição da água no planeta Terra (The water cycle - USGS, 2019).

De toda a água doce presente no planeta, apenas cerca de 1% da água utilizável pelo ser humano encontra-se à superfície, estando os outros 99% da água em profundidade e na forma de gelo.

Quanto à precipitação, observa-se também uma distribuição bastante desigual no globo. A figura 2 apresenta a distribuição da precipitação no planeta, no período de um ano. As zonas brancas representam valores de precipitação abaixo de 400 mm por ano. Estes valores permitem classificar as áreas como semiáridas a áridas. As previsões para o futuro indicam um aumento das zonas áridas e intensificação das chuvas nas regiões húmidas (The water cycle - USGS, 2019).



**Figura 2** - Distribuição geográfica da precipitação mundial anual (em mm) (Bice, 2019).

## CICLO HIDROLÓGICO

A água presente na Terra movimenta-se de reservatório em reservatório, originando um complexo sistema de fluxos, apenas compreensíveis através da visualização dinâmica da água na Terra. Esta visão toma o nome de ciclo hidrológico (figura 3) relacionando o movimento e trocas de água entre os diferentes estados físicos, que ocorrem no planeta (Fetter, 2001).

O ciclo hidrológico é um processo contínuo, sem início nem fim, mas com o seu ponto de partida convencionalizado nos oceanos, por estar neste reservatório presente a maior parte da água da Terra.

Assim sendo, a água presente nos oceanos evapora-se, devido ao aquecimento que resulta da incidência da luz solar, ascendendo para a atmosfera. Após a sua ascensão, a um dado momento ocorrerá a condensação e posterior precipitação da água, sob a forma de chuva, neve ou granizo, sendo esta água praticamente destituída de sais dissolvidos.

A água que se precipita tem vários destinos possíveis: parte durante a queda volta a evaporar para a atmosfera, outra parte escorre na superfície terrestre, alimentando rios e oceanos (escoamento superficial). A restante infiltra-se no subsolo através dos poros, fraturas e fissuras presentes, originando assim o escoamento subterrâneo. Esta última, designada por água subterrânea, pode voltar à superfície, por evaporação direta do solo, pela transpiração das plantas (evapotranspiração), por artesianismo ou por extração pelo Homem. Pode, ainda, circular até reservatórios mais profundos, permanecendo nestes durante longos períodos de tempo (Rodrigues, 1984; Hamblin & Christiansen, 2003).



## COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁGUAS NATURAIS

Na água encontram-se dissolvidas várias substâncias, na sua maioria no estado iónico. Alguns destes iões são denominados fundamentais ou maiores (tabela 1), sendo a sua soma próxima da totalidade de iões dissolvidos. Os restantes iões presentes denominam-se de menores (tabela 2), podendo também estes encontrar-se dissolvidos (Custodio & Llamas, 2001).

**Tabela 1** - Iões maiores presentes na água: aniões e catiões (Custodio & Llamas, 2001).

Aniões	Catiões
Cloreto (Cl <sup>-</sup> )	Sódio (Na <sup>+</sup> )
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )
Hydrogenocarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )

**Tabela 2** - Iões menores presentes na água e intervalos de concentração frequentes (Custodio & Llamas, 2001).

0,01 – 10 mg/L		0,0001 – 0,1 mg/L	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	S <sup>2-</sup>	Mn <sup>2+</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sup>+</sup>
F <sup>-</sup>	Sr <sup>2+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Al <sup>3+</sup>

Os aniões: nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), o catião potássio (K<sup>+</sup>) e por vezes o catião ferro II (Fe<sup>2+</sup>), são também frequentemente incluídos no grupo dos iões fundamentais.

Os gases considerados fundamentais são o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o oxigénio dissolvido (O<sub>2</sub>). Os ácidos e aniões derivados da sílica (SiO<sub>2</sub>) são também de grande importância (Custodio & Llamas, 2001).

Os iões menores surgem em quantidades consideravelmente mais pequenas, correspondendo a menos de 1% do conteúdo iónico total. Estes iões menores são ainda denominados elementos vestigiais quando presentes em quantidades dificilmente mensuráveis por métodos químicos comuns (Custodio & Llamas, 2001). Os catiões metálicos são, normalmente, elementos vestigiais. Os restantes iões estão quase sempre em concentrações inferiores a 0,0001 mg/L.

Relativamente à tipologia de águas, as águas subterrâneas doces contêm um máximo de 1 000 a 2 000 mg/L de substâncias dissolvidas. Ao passo que águas salobras têm valores até 5 000 mg/L e as águas salgadas até 40 000 mg/L. Águas associadas a depósitos salinos, petrolíferos ou águas muito antigas e de grande profundidade podem atingir valores superiores a 40 000 mg/L até 300 000 mg/L (Custodio & Llamas, 2001).

De seguida, são apresentadas resumidamente as características químicas dos iões fundamentais:

- **Anião Cloreto (Cl<sup>-</sup>)**

Considerado como sendo um anião conservativo, uma vez que o seu movimento nas águas subterrâneas se processa sem alterações muito significativas com o meio envolvente. Regra geral, é um ião solúvel e estável, e que dificilmente precipita. Em águas naturais, não oxida nem reduz e, em geral surge associado ao catião sódio em águas salinas (Custodio & Llamas, 2001). Nas águas doces ocorre em concentrações entre 10 e 250 mg/L, contudo, pode surgir em valores muito superiores podendo chegar a milhares de mg/L.

É um parâmetro classificado como indicador para águas para consumo humano, com um valor paramétrico de 250 mg/L (D.L. nº 152/2017).

- **Anião Sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)**

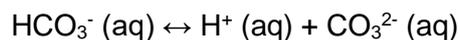
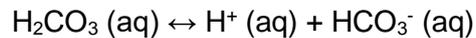
Provém de ambientes em condições áridas ou ambiente marinho, bem como da oxidação de sulfuretos (como, por exemplo a pirite), que podem existir associados a carvão ou a outras litologias. Pode ainda resultar da lixiviação de compostos sulfatados como a anidrite ou o gesso.

Por influência bacteriológica, pode ser reduzido a S ou S<sub>2</sub><sup>-</sup> por ação de meios redutores ricos em matéria orgânica (Custodio & Llamas, 2001).

Em águas doces a sua concentração varia entre 2 e 150 mg/L (Custodio & Llamas, 2001). As águas subterrâneas apresentam geralmente teores de sulfato menores que 100 mg/L, na forma de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, onde podem atingir os 1500 mg/L. O sulfato é um parâmetro indicador, cujo valor paramétrico para águas de consumo humano é de 250 mg/L (D.L. nº 152/2017).

- **Anião Hidrogenocarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

É possível a observação de relações entre o CO<sub>2</sub> gasoso, o CO<sub>2</sub> dissolvido, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e o pH (Custodio & Llamas, 2001), e espécies químicas que reagem segundo as seguintes equações das reações, às quais correspondem as constantes de equilíbrio enunciadas na figura 4:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \qquad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

**Figura 4** - Constantes de equilíbrio das reações envolvidas na formação de hidrogenocarbonato (adaptado de Chang, 2009).

Os valores de K<sub>a1</sub> e K<sub>a2</sub> correspondem às constantes de equilíbrio 6,35 e 10,33, respetivamente. A distribuição das espécies químicas em solução difere em função do pH (Chang, 2009).

As águas doces apresentam valores de concentração entre 50 e 330 mg/L, podendo atingir 800 mg/L (Custodio & Llamas, 2001).

- **Catião Sódio (Na<sup>+</sup>)**

Este catião apresenta elevada solubilidade e difícil precipitação, associando-se normalmente ao Cl<sup>-</sup>.

As águas naturais com elevado teor de Na<sup>+</sup> podem também possuir teor elevado de fluoreto (F<sup>-</sup>) (Custodio & Llamas, 2001).

O sódio é um parâmetro indicador com valor paramétrico de 200 mg/L (D.L. n.º 152/2017).

- **Catião Cálcio (Ca<sup>2+</sup>)**

É um catião moderadamente solúvel a muito solúvel, precipitando com facilidade na forma de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>).

Surge nas águas doces com concentrações entre os 10 e 250 mg/L, podendo atingir os 600 mg/L em águas selenitosas. As águas marinhas apresentam em média 400 mg/L (Custodio & Llamas, 2001).

Embora não se defina um valor para este ião, não se recomendam concentrações de cálcio acima dos 100 mg/L (D.L. nº 152/2017).

- **Catião Magnésio ( $Mg^{2+}$ )**

Este ião apresenta propriedades semelhantes às do cálcio, diferenciando-se por ser mais solúvel e mais difícil de precipitar. Associa-se muitas vezes ao cálcio podendo até substituí-lo em ligações químicas.

A concentração de magnésio nas águas doces encontra-se entre 1 e os 100 mg/L, podendo atingir os milhares de mg/L em águas salgadas e salmouras. Como exemplo, a água do mar apresenta concentração média de 1200 mg/L (Custodio & Llamas, 2001).

O D.L. nº 152/2017 não recomenda concentrações superiores a 50 mg/L em águas destinadas ao consumo humano (D.L. nº 152/2017).

## ÁGUA DE CIRCULAÇÃO MINEIRA

A água é um elemento essencial em qualquer atividade mineira, sendo que, durante o tempo de exploração, as águas ocorrentes na mina (água das chuvas, de superfície e subterrânea) poderão ser aproveitadas e utilizadas nos processos produtivos. Se necessário, poderão ter de ser bombeadas de forma a rebaixar a superfície freática (Johnson, 2003).

Quando uma exploração mineira termina, todos os furos e/ou galerias abertos na rocha funcionam como zonas de menor pressão relativamente ao encaixante, promovendo a passagem da água para estes meios. Ao encher os espaços deixados vazios, a água começa a incluir na sua composição todos os compostos solúveis presentes nos materiais com que entra em contacto. Esta interação química promove, com frequência, o aumento da acidez e da concentração de metais. Quando drenadas até ao exterior da mina, estas águas podem levar à contaminação das águas superficiais e subterrâneas e dos solos da região (Nordstrom, 2000; Clarke, 1995).

O esquema apresentado na figura 5 representa os diferentes modos de circulação de água numa mina. Apresenta ainda as diferentes reações mais comuns quando os níveis de água sobem e provocam reações minerais com o oxigénio introduzido, bem como os resultados dessas mesmas reações (Johnson, 2003).

As águas mineiras, apresentam ainda o problema da sua continuidade no tempo. Os processos de drenagem mineira ácida (DMA) e subsequente descarga nas linhas de água podem continuar durante vários milhares de anos, após o fecho da mina. Embora o termo mais usado para descrever águas de drenagem mineira seja DMA, nem sempre a água de descarga apresenta carácter ácido. O pH destas águas pode ser superior a 6, particularmente nos locais de descarga, que se caracterizam por concentrações de oxigénio baixas (Johnson & Hallberg, 2005).

Quanto à presença de Ferro (Fe) e Manganês (Mn) nas águas, a sua forma tende a ser a forma iónica reduzida ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ) em condições de DMA anóxicas. As formas iónicas apresentadas são muito mais estáveis em condições de pH mais altos do que as suas formas oxidadas ( $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ ). Algumas linhas afetadas por DMA permanecem neutras a alcalinas, enquanto outras apresentam uma redução no pH, à medida que a presença de oxigénio aumenta. Esta variação deve-se ao facto de a acidez total derivar da concentração do ião hidrogénio e da acidez mineral (concentração combinada dos

metais solúveis: Fe, Al e Mn, produtores de iões quando sofrem hidrólise) (Johnson & Hallberg, 2005).

A acidez total presente em DMA necessita de ser compensada pela alcalinidade presente, sendo que o elemento que contribui para a alcalinidade mais frequente presente é o bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), derivado da dissolução de minerais como o carbonato de cálcio e dissolução de aluminossilicatos. Contudo os processos biológicos presentes podem também gerar alcalinidade nas linhas de água afetadas por DMA (Johnson & Hallberg, 2005).

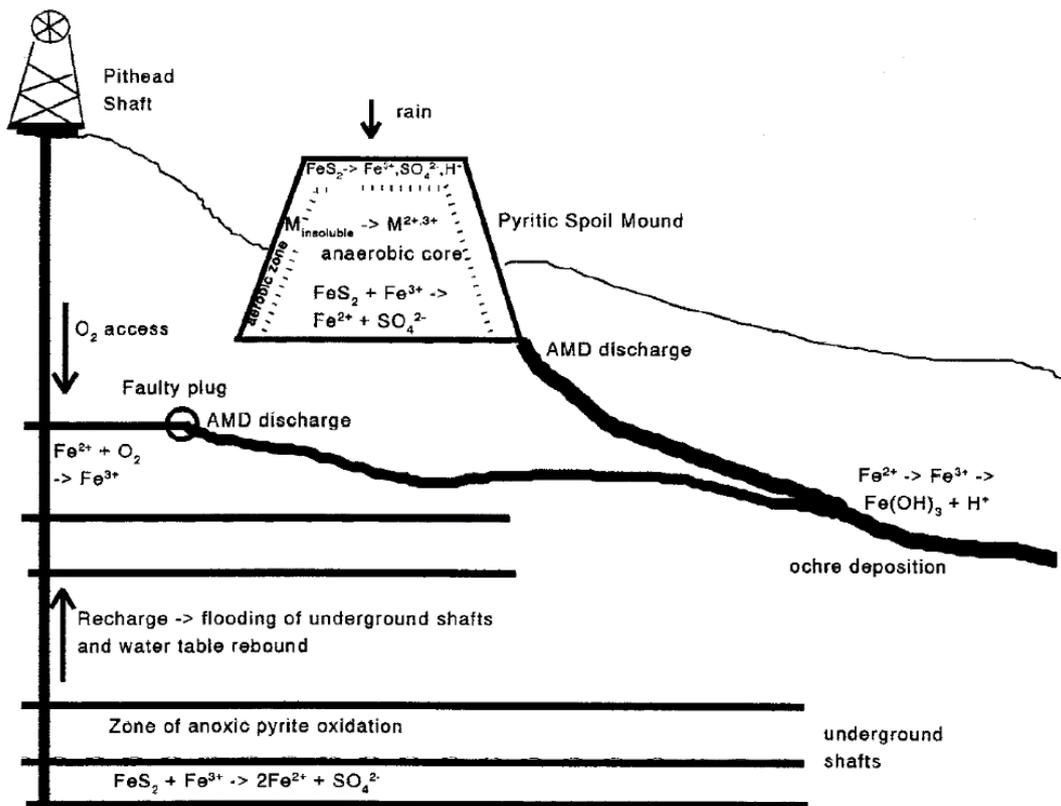


Figura 5 - Esquema representativo de uma mina após desativação e reações devido à presença de oxigénio, proveniente do ar e água (Johnson, 2003).

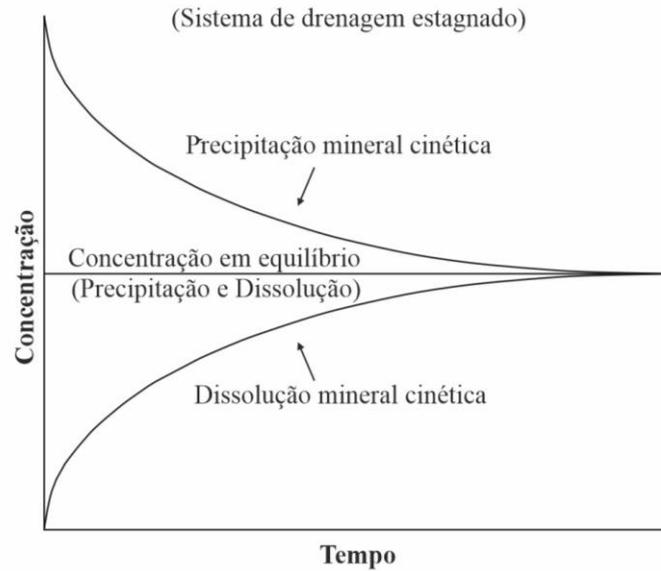
## DRENAGEM MINEIRA

As águas de drenagem mineira possuem uma variabilidade química extremamente elevada. Em todo o mundo existem exemplos de ocorrência de drenagem mineira, havendo registos de pH desde 3 até 12, com concentrações catiónicas e aniónicas que variam desde menos de 1 µg/L até mais de 100 000 mg/L.

Esta variabilidade deve-se à combinação de diferentes fatores, entre os quais se destacam, a atividade humana, a composição mineralógica das formações rochosas, a atividade microbiológica e as condições climáticas. A exploração mineira expõe os constituintes minerais a condições diferentes das suas condições de estabilidade, perturbando o seu equilíbrio. Com o passar do tempo, os minerais fora de equilíbrio tendem a dissolver ou alterar para minerais secundários, sendo estes processos inevitáveis numa zona de exploração mineira (Morin & Hutt, 2001).

Devido à variabilidade de condições, a previsão e controlo das características químicas da drenagem mineira pode ser extremamente difícil. Um dos métodos utilizados foca-se na dissolução dos minerais primários e formação de minerais secundários. Os minerais podem dissolver-se e precipitar em condições cinéticas ou em equilíbrio (figura 6). As características críticas das condições de equilíbrio verificam-se quando as concentrações aquosas permanecem constantes ao longo do tempo e não dependem das quantidades relativas e absolutas de água e minerais. Contudo, devem estar presentes minerais suficientes para permitir a sua dissolução em equilíbrio (Morin & Hutt, 2001). As reações cinéticas tendem a aproximar-se das condições de equilíbrio ao longo do tempo. A dissolução de minerais primários, tais como os sulfuretos e aluminossilicatos é uma reação cinética. Os óxidos podem sofrer reações de dissolução cinéticas ou em equilíbrio.

Em zonas de drenagem mineira, a complexidade dos processos enunciados anteriormente, está relacionada com o facto de as águas de drenagem poderem circular e contactar com várias litologias e minerais no seu percurso (Morin & Hutt, 2001).



**Figura 6** - Tendência de evolução das reações minerais cinéticas e em equilíbrio (adaptado de Morin & Hutt, 2001).

Embora a designação drenagem ácida mineira seja a mais utilizada na bibliografia da especialidade, apenas uma pequena parte dos casos de águas de drenagem de mina apresentam pH inferior a 4,5. Muitas águas de mina apresentam problemas de contaminação devido a elevadas concentrações de metais dissolvidos, tendo, no entanto, um pH entre 4,5 e 8,5 (Banks et al., 1997), o que corresponde a casos de drenagem com excesso de alcalinidade relativamente à acidez total. Estas águas são designadas como “net alkaline” (Younger, 1995). Nos casos em que a acidez total excede a alcalinidade total, são designadas por “net acidic” (Younger, 1995).

Segundo Hedin et al. (1994), é possível dividir os tipos de drenagens mineiras em dois grandes grupos, considerando a acidez total dos seus efluentes:

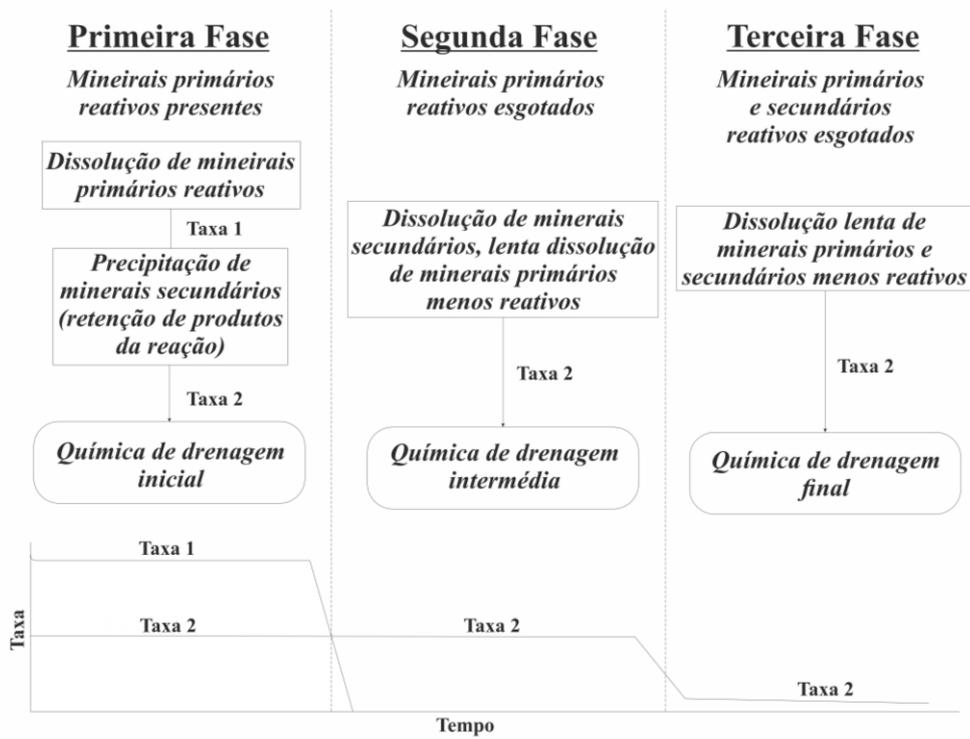
- Drenagem Mineira Ácida (DMA), quando a acidez total excede a alcalinidade total;
- Drenagem Mineira Neutra (DMN), quando a alcalinidade total iguala ou excede a acidez total.

## FASES DE DRENAGEM

As características químicas da drenagem mineira variam ao longo do tempo, sendo possível identificar três etapas principais (figura 7). Os minerais primários perdem o seu equilíbrio quando a exploração é iniciada, sendo expostos ao ar, chuva e variações de temperatura. Como consequência, as reações cinéticas são inicialmente mais intensas, tornando-se mais estáveis durante um longo período de tempo (Taxa 1, primeira fase). Durante esta fase, as taxas de reação excedem a solubilidade de vários minerais secundários (condição de supersaturação) como os sulfatos, carbonatos e hidróxidos, provocando a sua precipitação nas galerias. As quantidades restantes dos diferentes elementos que não precipitam causam as alterações químicas verificadas à saída das galerias (Taxa 2). Esta primeira etapa pode ser verificada durante extensos períodos de tempo, mesmo após o encerramento da mina (Morin & Hutt, 2001).

A segunda fase tem início quando os minerais primários reativos estão totalmente dissolvidos ou a sua taxa de dissolução é muito pequena. Nesta fase os minerais secundários acumulados iniciam a sua dissolução. Como a precipitação e dissolução da maioria dos minerais secundários se dá em equilíbrio, a taxa de reação 2 pode manter-se relativamente constante durante a primeira e segunda fase de drenagem, que podem ter durações entre algumas décadas a milhares de anos (Morin & Hutt, 2001).

A terceira fase inicia-se quando apenas restam minerais pouco reativos, como o quartzo. Neste caso as alterações químicas verificadas começam a ser muito poucas. Esta fase é vista frequentemente em locais de afloramentos rochosos expostos por longos períodos de tempo (Morin & Hutt, 2001).



**Figura 7** - Esquema representativo das diferentes etapas de drenagem ao longo do tempo (adaptado de Morin & Hutt, 2001).

## CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS DE DRENAGEM MINEIRA QUANTO AO PH

Uma das classificações possíveis e bastante utilizada para a caracterização de águas mineiras tem em conta os minerais presentes e a sua influência no pH. Esta classificação (figura 8) divide as águas em quatro categorias: águas ácidas, quase neutras a neutras, alcalinas e outras (Morin & Hutt, 2001).



**Figura 8** - Classificação de águas de drenagem mineira, utilizando a escala de pH (adaptado de Morin & Hutt, 2001).

### Águas ácidas

Águas com pH abaixo de 6; a acidez é gerada através da oxidação mineral, particularmente os sulfuretos; a concentração de metais dissolvidos é normalmente mais elevada do que na drenagem neutra.

As águas de drenagem ácida são as mais estudadas, tendo associação com várias minas de metais e outras minas com presença de pirite (Morin & Hutt, 2001).

### Águas quase neutras a neutras

Esta categoria situa-se entre os valores de pH de 6 e de 9 a 10 e compreende duas situações distintas:

- Drenagem em que a influência dos minerais geradores de acidez é menor e não consegue ultrapassar a influência dos minerais geradores de condições neutralizadoras de acidez;
- Drenagem em que os minerais geradores de condições alcalinas não conseguem superar a influência dos minerais neutralizadores de bases.

Este ambiente pode tornar-se ácido ou alcalino com o avançar do tempo, dependendo da abundância dos minerais presentes e das taxas de reação. As concentrações de metais em solução podem, por vezes, exceder os valores de toxicidade permitidos (Morin & Hutt, 2001).

### **Águas alcalinas**

Águas com pH acima do intervalo entre 9 e 10, cuja alcalinidade é gerada através da dissolução de óxidos, hidróxidos e alguns silicatos. Este ambiente encontra-se associado à exploração de diamantes em kimberlitos e cinzas volantes associadas à combustão de alguns carvões, barragens de retenção de lamas vermelhas associadas à produção de alumínio a partir da bauxite e escombreliras em zonas de mina.

As concentrações de metais tais como o Al tendem a ser mais altas do que em condições neutras a quase neutras (Morin & Hutt, 2001).

### **Outras condições**

Nesta classe de classificação, o pH é irrelevante, contudo afeta a concentração de elementos em solução. A exploração alguns materiais, tais como sais de potássio, halite, boro, outros evaporitos, bentonite, caulinite, areia, gravilha e argilas integram esta categoria.

Nos casos de drenagem mineira, a classe mais problemática é a drenagem ácida. Contudo, todas as classes de drenagem apresentam problemas para o ambiente. Por exemplo, a drenagem em escombreliras de exploração de sais de potássio pode introduzir nos ecossistemas quantidades elevadas de sódio e cloreto podendo tornar as águas impróprias para consumo.

Águas com pH moderadamente neutro podem conter em suspensão altas concentrações de metais pesados (Morin & Hutt, 2001).

## DRENAGEM MINEIRA ÁCIDA

A drenagem ácida é um processo natural, provocado pela oxidação de alguns sulfuretos (pirite, pirrotite e marcassite) na presença de oxigénio, quer da atmosfera, quer da água (Morin & Hutt, 2001), mesmo quando está presente em baixas concentrações (Leatherwood & Kunzler, 1989). Contudo, este processo natural pode ser induzido e potenciados por atividades humanas, como é o caso da atividade mineira.

A abertura de minas subterrâneas permite a circulação de oxigénio em zonas profundas, onde a presença de sulfuretos pode ser significativa. A criação de depósitos de resíduos mineiros (escombreiras) coloca os materiais retirados do subsolo em contacto com oxigénio (Younger et al., 2002, Banks, 2004). Assim sendo, tanto no interior de minas como em escombreiras, as reações de oxidação podem ocorrer, resultando em processos de produção de drenagem ácida. Dependendo do tipo de jazigo, o potencial para geração de drenagem ácida mineira é variável (tabela 3).

**Tabela 3** - Potencial de ocorrência de drenagem ácida mineira em diferentes tipos de jazigos (adaptado de Seal e Hammarstrom, 2003).

Ordem	Tipo de jazigo	Potencial de DMA
1	Sedimentares exalativos de sulfuretos maciços; carvão	 <p>Alto potencial</p> <p>Baixo potencial</p>
2	Sulfuretos maciços vulcanogénicos	
3	Au epitermais	
4	Au mesotermiais	
5	Filões polimetálicos	
6	Pórfiro – Cuprífero	
7	Ortomagmáticos de Cr-Ni	
8	Kimberlitos	
9	Skarns	
10	Carbonatitos/pegmatitos	

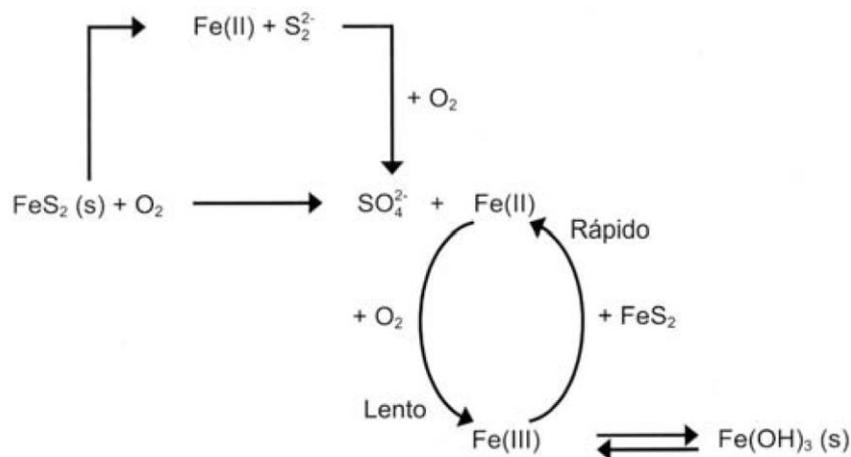
De todos os tipos de drenagem mineira, a drenagem ácida é a mais largamente estudada, devido ao facto de, na maioria dos casos, as águas de drenagem se caracterizarem como ácidas e com elevada concentração de alguns metais (Fe, Al, Mn, entre outros) e metalóides, onde o As é o elemento mais problemático (Seal &

Hammarstrom, 2003). Em 1989, estimou-se que 19 300 quilómetros de linhas de água e 72,000 hectares de lagos e reservatórios de água se encontravam gravemente afetados por efluentes mineiros (Johnson & Hallberg, 2005).

A origem de águas mineiras ácidas ricas em metais deve-se, em grande parte, à oxidação da pirite ( $\text{FeS}_2$ ) e outros sulfuretos devido à sua exposição ao oxigénio e água, como consequência de atividades mineiras como perfuração e processamento, tanto de jazigos de minérios metálicos como de carvão. Os depósitos de carvão podem conter quantidades de enxofre entre 1 e 20% (Moses & Herman, 1991).

As reações que intervêm na oxidação da pirite quando exposta a oxigénio, através do ar ou água, expressam-se pelas seguintes equações (1,2,3,4), que podem ser esquematizadas no diagrama apresentado na figura 9.

- 1-  $\text{FeS}_2 + 7/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
- 2-  $\text{Fe}^{\text{II}} + 1/4 \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$
- 3-  $\text{Fe}^{\text{III}} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$
- 4-  $\text{FeS}_2 + 14 \text{Fe}^{\text{III}} + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 15 \text{Fe}^{\text{II}} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+$



**Figura 9** - Diagrama simplificado, ilustrando diferentes reações que podem ocorrer durante a oxidação da pirite (Santos, 2008).

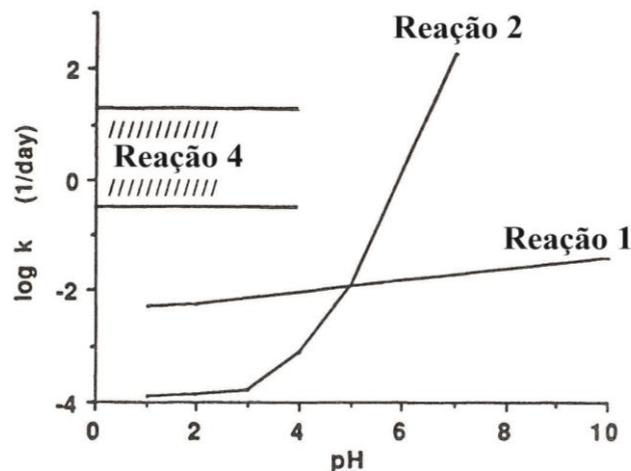
A primeira reação (equação 1) mostra a oxidação do dissulfureto de ferro (pirite) e libertação de ferro ferroso ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) e dois protões. Na segunda reação (equação 2) o ferro ferroso é oxidado formando ferro férrico ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ), que posteriormente sofre hidrólise formando hidróxido de ferro (equação 3) (insolúvel a pH superior a 3,5); nesta reação são ainda libertados mais três protões (Moses et al., 1987).

Durante o processo de oxidação da pirite (equação 4), o  $\text{Fe}^{\text{III}}$  pode ser reduzido pela própria pirite. Este processo de reciclagem perpetua o processo de oxidação da pirite (Singer & Stumm, 1970, Morgan & Stumm, 1970).

Em situações de baixo pH, valores abaixo de 4,5, a pirite é oxidada de forma mais rápida pelo  $\text{Fe}^{\text{III}}$  do que pelo  $\text{O}_2$ , sendo este processo mais rápido do que o processo de oxidação do  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dissolvido em  $\text{Fe}^{\text{III}}$  pelo  $\text{O}_2$ . Por este facto, a reação 2 determina a taxa de oxidação abiótica da pirite (Evangelou, 1995).

Contudo, na presença de bactérias que promovem a oxidação do Fe, a taxa de oxidação do  $\text{Fe}^{\text{II}}$  pode aumentar na ordem dos  $10^6$  (Singer & Stumm, 1970; Dugan, 1987).

Em condições neutras a alcalinas, a taxa abiótica de oxidação do  $\text{Fe}^{\text{II}}$  aumenta rapidamente (figura 10), contudo a concentração de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  diminui devido à precipitação de hidróxido de ferro (equação 3, figura 9) (Evangelou, 1995).



**Figura 10** – Taxas de reação vs pH: Reação 1: Oxidação da pirite pelo  $\text{O}_2$ ; Reação 2: Oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  pelo  $\text{O}_2$ ; Reação 4: Oxidação da pirite pelo  $\text{Fe}^{3+}$  (Evangelou, 1995).

Nestas condições de pH, o  $\text{Fe}^{\text{III}}$  oxida a pirite, enquanto o  $\text{O}_2$  oxida o  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , perpetuando novamente o ciclo de oxidação (Moses et al., 1987, Moses & Herman, 1991, Luther III, 1987). A reação 3, em condições de pH até 3, é uma reação instantânea reversível de dissolução e precipitação, que funciona como fonte e destino do  $\text{Fe}^{3+}$  em solução, sendo uma reação importante para a libertação de ácido no meio (Evangelou, 1995).

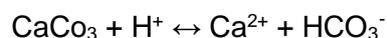
## Drenagem Mineira Neutra

Nem todos os casos de drenagem mineira são caracterizados como sendo ácidos. Drenagens quase-neutras a alcalinas podem ocorrer devido a vários fatores que, segundo (Rose & Cravotta, 1998, Banks et al., 1997, Banks et al., 2002) podem ser:

- Baixas concentrações de sulfuretos;
- Presença de monossulfuretos em vez de pirite e marcassite;
- Pirite em grão de grande dimensão, o que limita a taxa de oxidação;
- Neutralização do ácido por carbonatos ou silicatos;
- Fatores antrópicos: introdução de pó de cal como forma de prevenção de explosões e introdução de grandes quantidades de cimento ou pó de rocha durante a construção da mina;
- Neutralização do ácido por águas naturais com grande alcalinidade;
- Circulação de água que não entra em contacto direto com os sulfuretos;
- Inexistência de contacto entre o oxigénio e os sulfuretos.

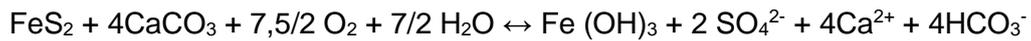
A infiltração de água durante os trabalhos mineiros provoca a meteorização dos minerais redutores e a libertação de protões ( $H^+$ ), originando a descida do pH. Contudo, os carbonatos e os silicatos, à medida que sofrem dissolução, provocam a subida do pH. Estes minerais podem existir em camadas de calcário ou dolomito, como constituintes em arenitos e xistos, intercalados com outras litologias ou ainda como filões e filonetes (Rose & Cravotta, 1998).

A reação de neutralização da acidez livre por carbonatos é representada por:



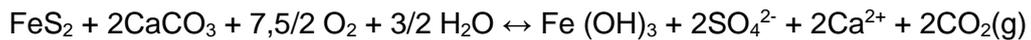
Nesta reação, a dissolução da calcite consome protões e liberta iões cálcio e hidrogeno-carbonato. Por norma, esta reação é rápida o suficiente para manter as águas de efluentes mineiros em equilíbrio de solubilidade com os minerais presentes (Younger et al., 2002).

A quantidade de calcite presente para neutralizar uma certa quantidade de efluentes ácidos depende do comportamento do  $CO_2$  durante a neutralização e do pH que é atingido. Segundo Rose & Cravotta (1998), se o pH for igual ou superior a 6,3 ( $HCO_3^-$  é a espécie principal de carbonato produzida) e o  $CO_2$  não poder ser libertado para a fase gasosa, então, a reação de neutralização é:



Neste caso são necessárias 4 moles de calcite (400 g) para neutralizar uma mole de pirite (120 g).

Se todo o  $\text{CO}_2$  passar para a fase gasosa e/ou a DMA é apenas neutralizada perto de um pH igual a 5, a reação de neutralização será:



Nesta reação apenas são necessárias 2 moles de calcite (200 g) para neutralizar uma mole de pirite (120 g).

Em caso real, a quantidade de calcite necessária para a neutralização da DMA, é um valor intermédio compreendido entre os dois valores (Rose & Cravotta, 1998).

Caso exista na água hidrogenocarbonato, este pode também contribuir para a neutralização de prótons, segundo a seguinte reação:



A reação de outros minerais carbonatados, como a siderite e a anquerite, podem também consumir prótons. A dissolução destes minerais e de aluminossilicatos, é responsável pela maior parte do K, Na, Al e Mg dissolvido, bem como parte do Ca.

O  $\text{HCO}_3^-$  pode, ainda, ter origem através de processos de hidrólise de feldspatos (Rose & Cravotta, 1998).

## ATIVIDADE MICROBIOLÓGICA

As águas de drenagem mineira são águas com características extremas para a maioria dos organismos. Porém, os microrganismos tais como bactérias e fungos, são extremamente comuns e em alguns casos abundantes, especificamente em condições de DMA (Johnson, 1998).

Algumas bactérias prosperam em condições aeróbicas ácidas ( $\text{pH} < 4$ ). Estas bactérias precisam de quantidades mínimas de azoto e fósforo para o funcionamento do seu metabolismo, dependendo da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , S e sulfuretos metálicos para a formação de energia. Utilizam ainda o carbono orgânico para o seu crescimento celular; este carbono orgânico pode ter origem atmosférica, em caso de zonas desprovidas de ar, pela dissolução de carbonatos (Ledin & Pedersen, 1996), entre outros, incluindo o carbono de rochas carbonosas. Os resíduos produzidos pela atividade microbiológica aceleram a oxidação dos sulfuretos presentes.

Algumas algas são também organismos bastante comuns em condições de drenagem ácida. Estas algas removem metais e metalóides em suspensão, contribuindo ainda para o aumento do oxigénio na água, quando a fotossíntese é possível. Quando presentes, as algas do tipo *Euglena mutabilis* (figura 11) permitem a precipitação do Fe. Este tipo de alga é encontrado com bastante frequência em águas de DMA de minas de metais e de carvão (Brake et al., 2001).

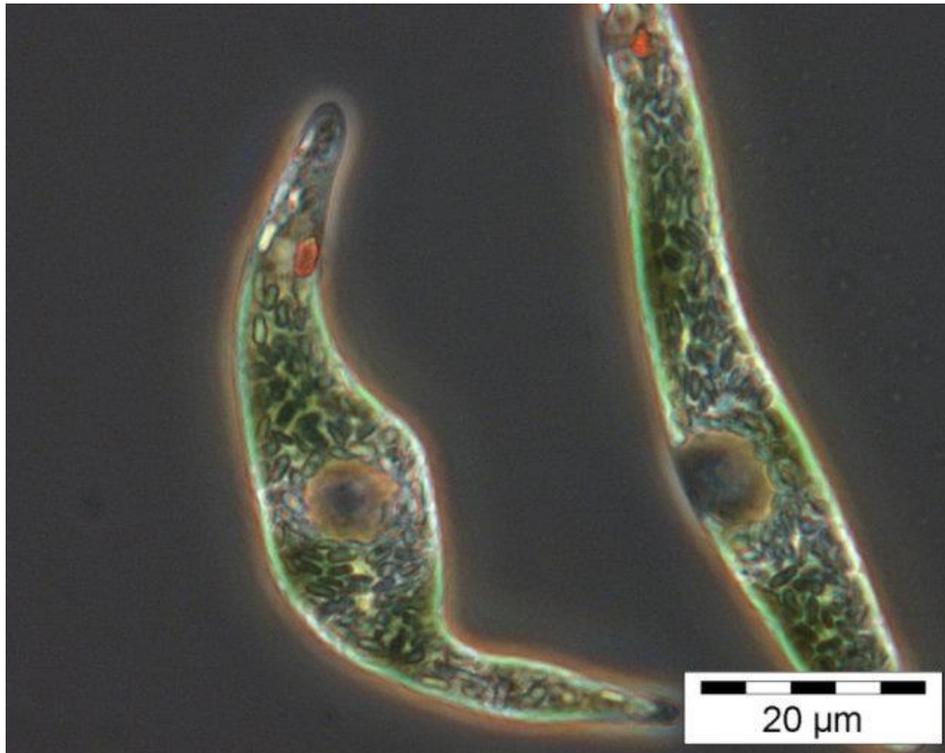


Figura 11 - Alga do tipo *Euglena mutabilis* (Brendler et al., 2012).

A sobrevivência e prosperidade de alguns microrganismos deve-se, essencialmente, ao facto de tolerarem elevadas concentrações de metais e metalóides dissolvidos e de utilizarem a energia das reações químicas de oxidação para o seu crescimento.

Os microrganismos são ainda capazes de diminuir as concentrações de alguns elementos das águas de drenagem ácida mineira, através de processos de adsorção e precipitação, sendo elementos que participam de forma ativa e passiva para a remoção de metais e metalóides de águas mineiras.

A matéria orgânica produzida por estes organismos durante a sua vida, e mesmo após a sua morte, contribuem para a fixação e imobilização dos metais. A degradação da biomassa acumulada no fundo de galerias, linhas de água, poços e lagos promove a criação de um ambiente anaeróbico e redutor, no qual a maioria dos metais precipita como sulfuretos, tornando-se insolúveis e imóveis.

## 1.2. OBJETIVOS

A presente investigação tem como principal objetivo a caracterização hidrogeoquímica das águas de drenagem mineira da mina de carvão de São Pedro da Cova, desativada desde 1972. Complementarmente, pretendeu-se identificar e caracterizar os potenciais impactes causados pelos efluentes de drenagem mineira na água superficial.

A caracterização integrou a determinação de características físicas e químicas das águas de drenagem mineira e das águas superficiais para as quais drenam. Os parâmetros hidrogeoquímicos determinados permitiram fazer a classificação das águas, bem como analisar as variações ao longo do tempo e do espaço desses parâmetros, e realizar a comparação com valores indicados na legislação sobre a qualidade da água para consumo humano e para rega (e com outros valores de referência), possibilitando a identificação de contaminantes.

Com este trabalho pretendeu-se investigar a influência dos efluentes mineiros que drenam água das estruturas subterrâneas da mina, na ribeira de Silveirinhos, que é uma linha de água natural para a qual os efluentes mineiros drenam. Para isso, na ribeira de Silveirinhos a água foi analisada a montante e a jusante dos referidos efluentes.

A interpretação e a integração dos resultados obtidos permitiu a identificação dos impactes ambientais causados pela drenagem mineira nas águas e solos da região, contribuindo para a definição de medidas de mitigação e recuperação na gestão ambiental.



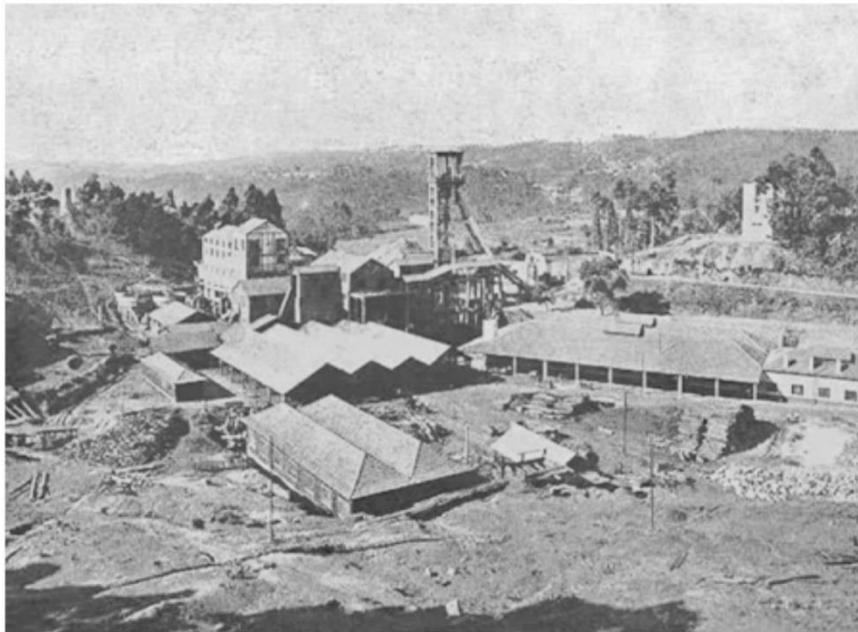
## 2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO

### 2.1. ENQUADRAMENTO HISTÓRICO

A antiga freguesia de São Pedro da Cova, hoje pertencente à União das Freguesias de Fânzeres e São Pedro da Cova, no concelho de Gondomar, apresenta-se como uma região maioritariamente urbana, com alguma agricultura e indústria, apresentando um passado dedicado à exploração mineira.

A descoberta da antracite em São Pedro da Cova data de 1795, por Manuel Alves de Brito, que obteve a primeira licença de exploração da zona, e que posteriormente ficaria a cargo do estado. A lavra da mina era pouco eficaz e difícil, tendo melhorado apenas em 1854 com a abertura de novos poços após a venda da concessão a um novo dono, o Conde de Farrobo. Estes poços, em 1887, atingiam 143 m de profundidade. A exploração era realizada sem recurso a maquinaria, sendo o esforço realizado por mão dos operários (Sousa, 2017).

A partir de 1921 foi criada a Companhia das Minas de São Pedro da Cova, que explorou o couto mineiro (figura 12) até ao seu encerramento. Em 1934 foi instalada uma lavaria mecânica e outros equipamentos, destinados a facilitar a extração e tratamento do carvão, aumentando assim a produção. A produção de 1932 representa apenas 60% da conseguida em 1935 (Sousa, 2017).



**Figura 12** - Instalações do Couto Mineiro de São Pedro da Cova no século XX (*in* Sousa, 2017).

Já em 1930, foi construído o cavalete do último poço do Couto Mineiro de São Pedro da Cova, o Poço de São Vicente (figura 13). Este atingiu 157 m de profundidade e possibilitou a extração de aproximadamente 180 mil toneladas de carvão.



**Figura 13** - O Cavalete do Poço de São Vicente, *in* Sousa (2017).

Até finais da II Guerra Mundial, a mina de São Pedro da Cova era a mais importante do país, tendo empregado mais de 1800 pessoas. Esta mina apresentava-se como um influente centro industrial, de onde se extraía 70% da produção nacional de carvão.

No início dos anos 60, o declínio do carvão, que era notório desde o final da II Guerra Mundial, torna-se mais evidente com a ascensão de outros combustíveis mais económicos, como os derivados de petróleo. Nesta altura, as minas do Pejão já ultrapassavam a de São Pedro da Cova, tornando-se difícil atrair trabalhadores e garantir a rentabilidade da mesma (Sousa, 2017).

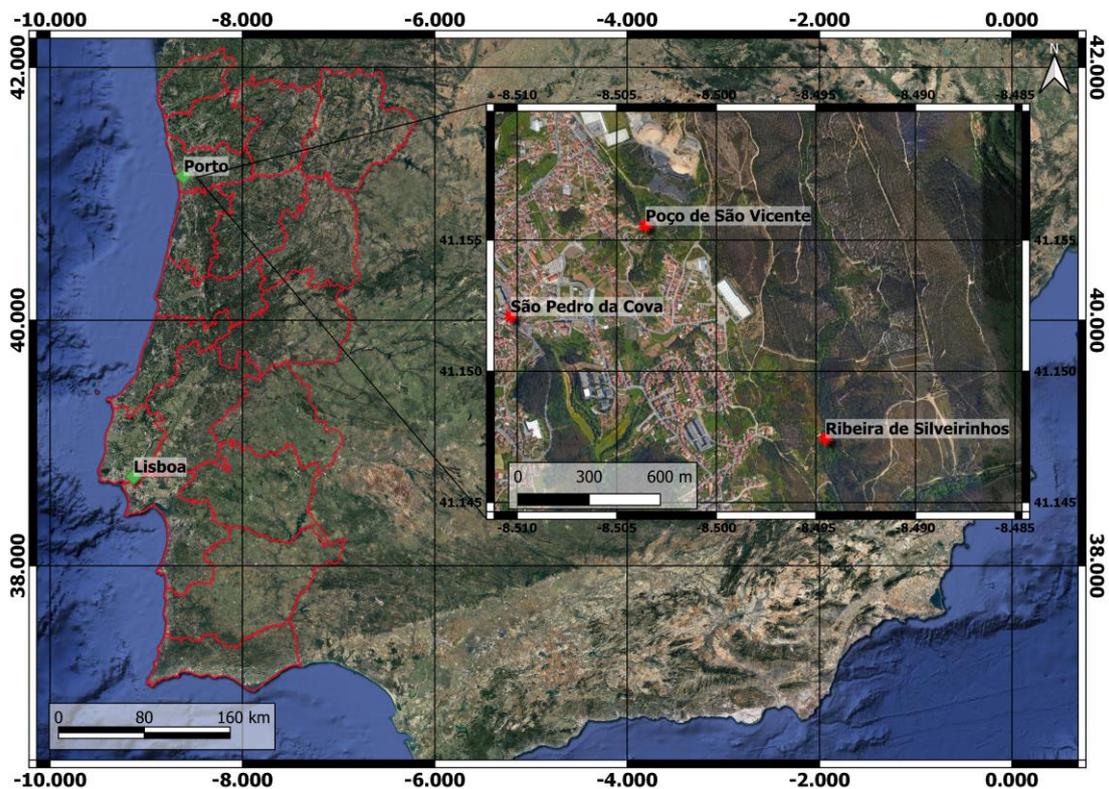
A 25 de Março de 1970, a Companhia das Minas anunciou o encerramento da mina, deixando definitivamente o local em 1972, após dismantelar algumas das instalações do Couto Mineiro (Pinto, 2015).

Já no século XXI, em 2001 e 2002, foram depositados nos terrenos do antigo Couto Mineiro, resíduos perigosos oriundos da Siderurgia Nacional da Maia. Após um longo período de tempo, realizou-se uma primeira intervenção, concluída em 2015 com a remoção de cerca de 105 mil toneladas de resíduos.

Durante esta intervenção verificou-se que a área de deposição de resíduos foi superior ao calculado inicialmente, ficando a faltar remover, após análise técnica por parte do LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil em 2017, 126 mil toneladas de resíduos (CCDRN, 2017).

## 2.2. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOMORFOLÓGICO

A área alvo deste estudo (figura 14) localiza-se na zona Norte de Portugal, concelho de Gondomar, União das Freguesias de Fânzeres e São Pedro da Cova. Esta freguesia encontra-se a 10 km do Porto, tendo uma área de 16,1 km<sup>2</sup>, correspondendo a 12% da área total do Concelho de Gondomar. As suas fronteiras são: a norte a Vila de Fânzeres (Gondomar) e o concelho de Valongo; a sul as Freguesia de Jovim e Foz do Sousa (Gondomar); a oeste a Vila de Fânzeres e a Cidade de Gondomar (S. Cosme); e, a este os Concelhos de Valongo e Paredes (Junta da União de Freguesias de Fânzeres e S. Pedro da Cova, 2019).



**Figura 14** - Localização geográfica da área em estudo, representando o Poço de São Vicente, a ribeira de Silveirinhos e São Pedro da Cova) (adaptado de *Google Maps*, 2019).

A área de estudo encontra-se representada na carta militar número 123 - Valongo (Instituto Geográfico do Exército, 2012a) e 134 – Lever – Vila Nova de Gaia (Instituto Geográfico do Exército, 2012b).

A morfologia da região é dominada por dois alinhamentos de serras, originadas por erosão diferencial do anticlinal de Valongo. A Serra de Santa Justa forma o flanco oriental, seguida pelas Serras de Pias, Santa Iria, Banjas e Boneca. Por sua vez, o

flanco ocidental é formado pelas Serras do Castiçal, Flores e S. Domingos (figura 15) (Couto, 1993).



**Figura 15** - Enquadramento geográfico do Anticlinal de Valongo, com identificação das serras e os seus flancos [adaptado das cartas militares 123 (Instituto Geográfico do Exército, 2012a) e 134 (Instituto Geográfico do Exército, 2012b)].

## 2.3. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

A área de trabalho encontra-se representada na Carta Geológica de Portugal, à escala 1/50 000, estando incluída na zona sudoeste da folha 9D – Penafiel (Medeiros et al., 1981).

Esta região é parte integrante da Zona Centro Ibérica (ZCI) do Maciço Ibérico (Ribeiro et al., 2007), constituída por rochas de idade ante-mesozóica, distribuídas pela parte central e ocidental da Península Ibérica (Pinto de Jesus, 2001). Na área de estudo, a estrutura geológica dominante é o Anticlinal de Valongo, estrutura em antifoma anticlinal assimétrica, com direção NW-SE, cujo eixo mergulha 5 a 15° para NW, com um plano axial inclinado 60° para NE. A envolvente do flanco normal (leste) tem uma inclinação de cerca de 35° para NE, prolongando-se cerca de 20 km de Valongo até Castelo de Paiva, onde é cortado por granitos variscos. O flanco inverso (oeste) é mais inclinado, encontrando-se sub-verticalizado, prolongando-se para sul, com uma extensão de 50 km até Castro Daire, onde é cortado por granitos variscos (Couto, 1993).

Estratigraficamente, são observadas formações com idades compreendidas entre o Precâmbrico e/ou Câmbrico?, Ordovício, Silúrico, Devónico e Carbonífero (figura 16).

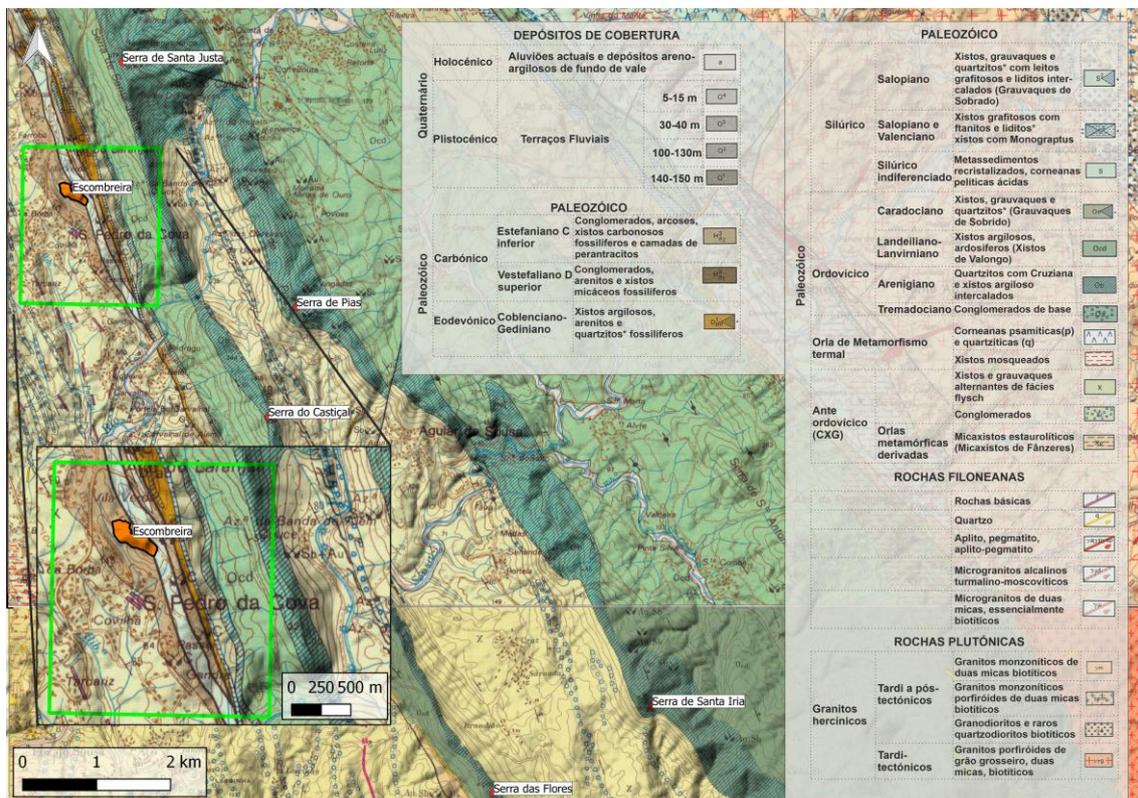


Figura 16 - Enquadramento Geológico da área em estudo, com a localização das serras e da escombreira de São Pedro da Cova na carta geológica 9D – Penafiel na escala 1/50 000 (adaptado de Medeiros et al., 1981).

O Precâmbrico e/ou Câmbrico? encontra-se representado pelo Supergrupo Dúrico-Beirão (e.g., Oliveira et al., 1992), anteriormente designado por Complexo Xisto Grauváquico (CXG), presentes no núcleo do Anticlinal de Valongo e a SW do seu flanco inverso, sendo materializado por sedimentos de origem do tipo “*Flysch*” no núcleo do Anticlinal (Medeiros et al., 1980, Thadeu, 1977). No flanco inverso do Anticlinal de Valongo, o CXG apresenta características mais superficiais, constituído por xistos, grauvaques, arenitos, quartzitos e conglomerados (Couto, 1993).

As formações ordovícicas assentam em discordância angular sobre o Precâmbrico e/ou Câmbrico?, discordância essa provocada por uma fase de deformação sarda, de natureza epirogénica (Ribeiro, 1979).

Os sedimentos correspondentes a esta idade formam duas faixas que correspondem aos dois flancos do Anticlinal de Valongo, tendo sido diferenciadas três formações distintas (Formação de Santa Justa, Formação de Valongo e Formação de Sobrido). A área em estudo está incluída na Formação de Santa Justa, iniciando-se por um conglomerado de base, descontínuo, quartzoso, de granulometria variável e possança irregular, marcando o início de uma transgressão (Couto, 1993).

Seguem-se os quartzitos maciços, designados vulgarmente por “Quartzitos Armorianos”, formando duas longas cristas que materializam os dois flancos da estrutura anticlinal, com presença de estruturas orgânicas. Sobrepondo-se a estes, segue-se uma sequência finamente bandada, materializada por alternâncias de sedimentos gresosos claros e sedimentos pelíticos escuros. Em alguns locais ocorrem ainda níveis negros com matéria orgânica. A Formação de Santa Justa aqui descrita apresenta uma espessura de cerca de 200 m (Couto, 1993).

As formações Silúricas ocorrem em duas faixas ao longo do anticlinal, correspondentes aos flancos da estrutura, apresentando uma possança bastante menor no flanco leste do Anticlinal, sendo constituída essencialmente por xistos carbonosos e liditos (Formação dos Xistos Carbonosos), com passagens quartzíticas (Quartzitos de Bougado) (Couto, 1993).

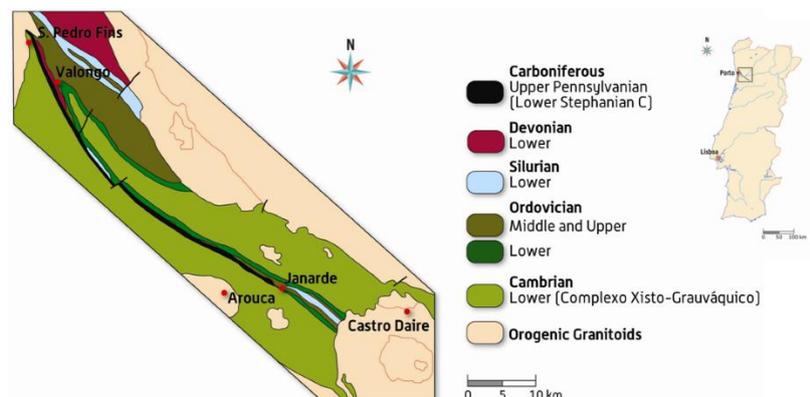
O Devónico ocorre numa estreita faixa entre o Silúrico e o Carbonífero, no flanco oeste do Anticlinal, apresentando formações gresoso-pelíticas, fossilíferas, constituintes dos últimos terrenos de fácies marinha, depositados na região de Medeiros. O Devónico inferior é constituído pela Formação de Sobrado, iniciada por três níveis quartzítico-conglomeráticos, seguidos de pelitos, siltitos e grauvaques, denunciando sedimentação turbidítica (Oliveira et al., 1992). É possível a observação do Devónico entre Ervedosa e Santa Justa (Medeiros et al., 1980), materializado por xistos cinzentos esverdeados

escuras micáceas, com leitos intercalados de arenito fino passando a quartzito, com elevado conteúdo fossilífero (Couto, 1993).

O Carbonífero que ocorre na zona em estudo, faz parte da Bacia do Douro, que se estende ao longo do flanco oeste do Anticlinal de Valongo. Estes sedimentos encontram-se datados do Ghzeliano inferior, tendo-se depositado em bacias intramontanhosas localizadas a sudoeste do Anticlinal de Valongo (Wagner & Lemos de Sousa, 1983). A sedimentação durante o Ghzeliano foi condicionada pela Orogenia Varisca, que se fez sentir com maior intensidade nas zonas de fratura, o que promoveu a formação da bacia onde estas formações se depositaram (Couto, 1993).

O Carbonífero inicia-se por uma brecha de base (nem sempre presente), com intercalações de escoadas de lamias (Pinto de Jesus, 2001). Seguem-se xistos fossilíferos, siltitos e arenitos. Ao longo desta sequência, ocorrem intercalados conglomerados e carvões. A oeste, o contacto do Carbonífero com o Pré-Câmbrico ou Câmbrico? corresponde a um cavalgamento (Couto, 1993).

A Bacia Carbonífera do Douro, com um comprimento de 53 km e uma espessura compreendida entre 30 e 250 m (figura 17), constitui a maior ocorrência de depósitos de carvão do Carbonífero continental em Portugal. Esta bacia contacta a SW com as formações do CXG através de uma descontinuidade por inconformidade com discordância angular, exceto no extremo SE onde a bacia contacta com terrenos do Silúrico. A NE a bacia contacta com o Ordovícico por falha inversa, provocando um cavalgamento da bacia para os terrenos do Paleozóico inferior (Lemos de Sousa, 1984, Pinto de Jesus, 2001) sendo limitada geograficamente por São Pedro Fins (Maia) e Janarde (Arouca) (Pinto de Jesus, 2001).



**Figura 17** - Enquadramento geográfico e geológico da Bacia Carbonífera do Douro (*In*: Ribeiro et al., 2010, adaptado de Pinto de Jesus, 2001).

## 2.4. ENQUADRAMENTO CLIMÁTICO

Para a realização deste subcapítulo recorreu-se aos dados da Estação Meteorológica da Serra do Pilar, Porto. Esta estação localiza-se a 16 km da área em estudo e encontra-se enquadrada na rede de monitorização climatológica do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA).

A zona em estudo classifica-se, segundo a classificação de Köppen-Geiger (Kottek et al., 2006) (figura 18) como um clima Tipo C (temperado), tal como grande parte do território Continental. Uma classificação mais rigorosa permite classificar a área em estudo como um clima do tipo Csb (clima temperado com verão seco e suave), tal como todo o distrito do Porto.

A caracterização climatológica mensal foi descrita com base nos boletins climatológicos dos meses de novembro e dezembro de 2018 e janeiro, fevereiro, março, abril e maio de 2019 para Portugal Continental, uma vez que as campanhas de amostragem ocorreram dentro destes meses.

O mês de novembro de 2018 em Portugal Continental classificou-se como normal em relação à temperatura do ar, sendo o valor médio de 11,87 °C, o valor médio da temperatura máxima de 15,83 °C e o valor médio da temperatura mínima de 7,91 °C. Em relação à precipitação, classificou-se como chuvoso, com o valor médio de 178,0 mm. De acordo com o índice Palmer Drought Severity Index (PDSI), a situação de seca meteorológica fraca a moderada verificada no mês de outubro terminou.

O mês de dezembro de 2018 em Portugal Continental classificou-se como quente em relação à temperatura do ar, sendo o valor médio de 10,6 °C, o valor médio da temperatura máxima de 15,2 °C e o valor médio da temperatura mínima de 6,0 °C. Em relação à precipitação, classificou-se como muito seco com o valor médio de 54,0 mm. Neste mês, salientam-se os valores de temperatura máxima no período de 1 a 12 de dezembro, sendo o valor médio da temperatura máxima de 18,7 °C, muito superiores ao normal, e os valores de temperatura mínima do ar que a partir do dia 24 estiveram sempre abaixo da média para a temperatura mínima.

O mês de janeiro de 2019 em Portugal Continental classificou-se como normal em relação à temperatura do ar, sendo o valor médio de 8,63 °C, o valor médio da temperatura máxima de 13,96 °C e o valor médio da temperatura mínima de 3,31 °C. Em relação à precipitação, classificou-se como muito seco com o valor médio de 57,3 mm. Neste mês salienta-se o facto de ter sido o sexto mês mais seco desde 2000, com

valores da temperatura máxima acima do normal nos dias 4 a 9 e 23 a 26, e valores da temperatura mínima muito inferiores ao normal nos dias 1 a 18.

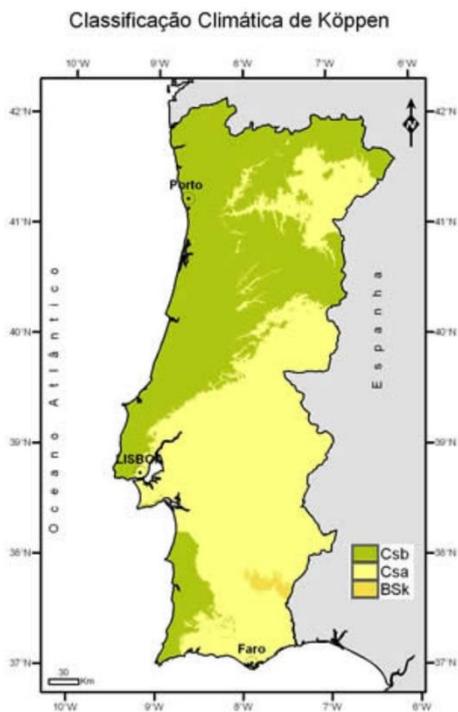
O mês de fevereiro de 2019 em Portugal Continental classificou-se como quente em relação à temperatura do ar, sendo o valor médio de 10,6 °C, o valor médio da temperatura máxima de 16,8 °C sendo o valor mais alto desde 1931, o valor médio da temperatura mínima de 4,5 °C. Em relação à precipitação, classificou-se como muito seco com o valor médio de 34,5 mm. Neste mês salienta-se o facto de ter sido o quarto mês mais seco desde 2000. Os valores da temperatura máxima estiveram quase sempre acima do normal, sendo de realçar o período de 20 a 28 de fevereiro em que os valores foram muito superiores à média, sendo que, entre os dias 23 e 26, o valor médio no continente foi superior a 20 °C.

O mês de março de 2019 em Portugal Continental classificou-se como quente em relação à temperatura do ar, sendo o valor médio de 12,8 °C, o valor médio da temperatura máxima de 19,5 °C, o valor médio da temperatura mínima de 6,1 °C, sendo o terceiro valor mais alto desde 2000 e o nono desde 1931. Em relação à precipitação, classificou-se como seco com o valor médio de 45,3 mm, sendo o sétimo mais seco desde 2000. Neste mês realçam-se os valores diários de temperatura máxima quase sempre acima do normal, exceto entre 4 e 9 e dia 13. Destaque para o período entre 18 e 31 com ocorrência de dias quentes e uma onda de calor entre 22 e 31 que abrangeu grande parte da região Norte. Quanto aos valores da temperatura mínima realça-se o período entre 12 e 23, com valores sempre inferiores ao normal. Nota-se ainda a diminuição significativa da percentagem da água no solo em relação ao mês de fevereiro em todo o país.

O mês de abril de 2019 em Portugal Continental classificou-se como normal em relação à temperatura do ar, sendo o valor médio de 13,0 °C, o valor médio da temperatura máxima de 18,4 °C e o valor médio da temperatura mínima de 7,6 °C, sendo o terceiro valor mais baixo desde 2000. Em relação à precipitação, classificou-se como chuvoso com o valor médio de 117,2 mm, correspondendo a 150% do valor médio mensal. Foi o quinto mês mais chuvoso desde 2000. De realçar o período de 3 a 11 de abril, em que a temperatura do ar foi inferior ao normal, sendo que nos dias 4 e 5 registaram-se anomalias de cerca de -5 °C. Destaca-se o período entre o dia 23 e 26 de abril, em que os valores da temperatura do ar foram inferiores ao normal, sendo de realçar o dia 23 com um desvio de -4,8 °C em relação ao valor médio. Realça-se o período entre 26 a 29 de abril, como um período quente com valores de temperatura muito superiores ao normal, em particular a temperatura máxima sendo de destacar o dia 28 com um desvio

de 7,7 °C em relação ao valor médio. No final do mês verificou-se em relação ao final de março uma recuperação significativa dos valores de percentagem de água no solo em especial nas regiões Norte e Centro, em particular nas regiões do Litoral.

O mês de maio de 2019 em Portugal Continental classificou-se como muito quente em relação à temperatura do ar, sendo o valor médio da temperatura do ar de 18,1 °C, sendo o quarto valor mais alto desde 2000, o valor médio da temperatura máxima de 25,1 °C, sendo o segundo valor mais alto desde 1931 e o valor médio da temperatura mínimo de 11,1 °C. Em relação à precipitação, classificou-se como extremamente seco com o valor médio de 13,3 mm, correspondendo a apenas 19% do valor normal mensal. Destaca-se o período entre 11 e 15 de maio, em que o valor médio da temperatura máximo do ar entre 12 e 14 foi superior a 30 °C, sendo desvio em relação ao valor médio de 10 °C. Realça-se ainda a ocorrência de uma onda de calor, com início a 22 de maio, que se perlongou até aos primeiros dias de junho, abrangendo quase todo o território. No final do mês verificou-se em relação a abril, uma diminuição significativa dos valores de percentagem de água no solo em todo o território.



**Figura 18** - Classificação Köppen-Geiger para Portugal Continental (IPMA, 2019).

As médias da temperatura e da quantidade total da precipitação presentes nas normais climatológicas, durante a período 1981 a 2010, encontram-se representados nas figuras 19 e 20.

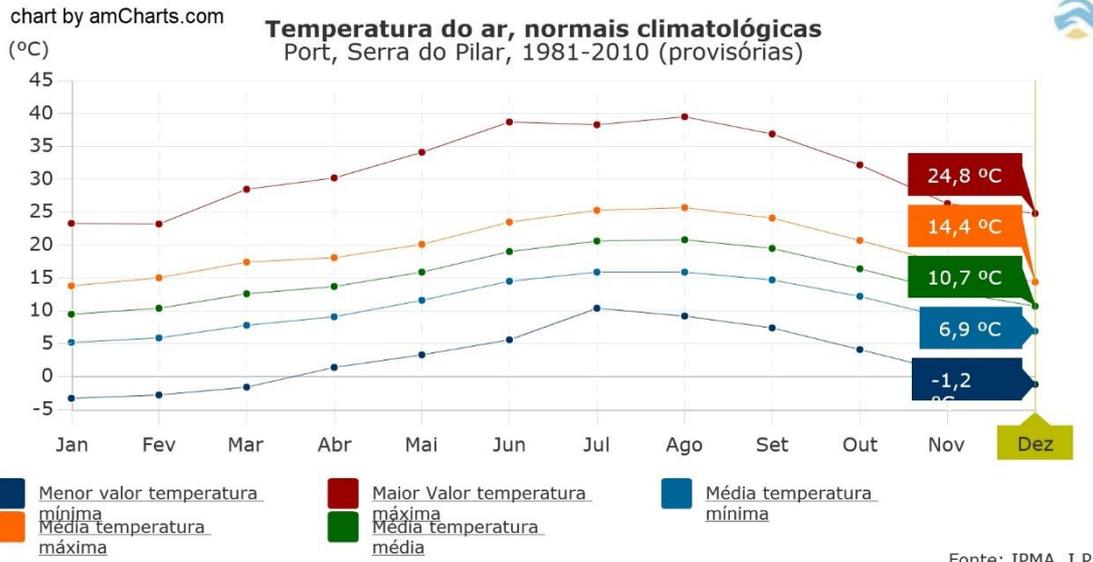


Figura 19 - Normais climatológicas para a temperatura do ar, Serra do Pilar (IPMA, 2019).

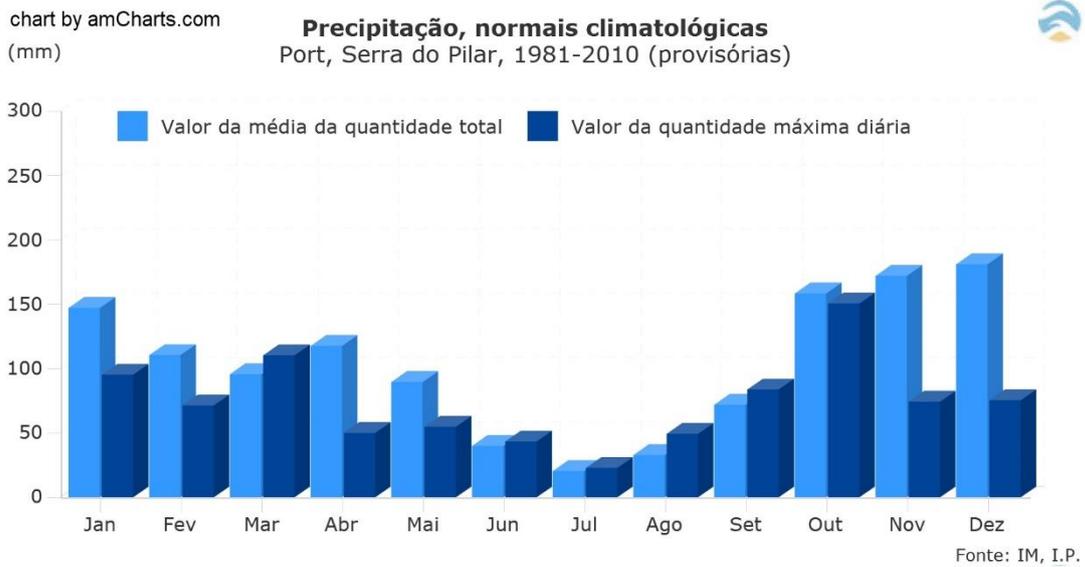


Figura 20 - Normais climatológicas precipitação, Serra do Pilar (IPMA, 2019).

### 3. METODOLOGIAS

#### 3.1. AMOSTRAGEM

A malha de amostragem incluiu cinco pontos de colheita de águas, localizados em São Pedro da Cova: dois pontos na ribeira de Silveirinhos (a montante – A1 e a jusante – A4, do local de descarga dos efluentes mineiros), dois pontos em galerias de drenagem da mina (A2 e A3) e um outro (A5) numa nascente sem exposição à drenagem mineira (figura 21).



**Figura 21** - Pontos de água que constituem o plano de amostragem, nas imediações do antigo Couto Mineiro de São Pedro da Cova (adaptado Google Maps, 2019).

Alguns aspetos e características dos locais de amostragem podem ser observados na figura 22. Nos pontos com influência da drenagem mineira (A2, A3 e A4) é possível a observação de um sedimento de cor ocre, característico de drenagens mineiras, e denominado na bibliografia como “yellow boy”, constituído, normalmente, por hidróxido de ferro (Lottermoser, 2010)



**Figura 22** - Locais de amostragem: a) ribeira de Silveirinhos a montante da descarga dos efluentes (A1); b) canal de escoamento da galeria de drenagem mineira A2; c) emergência do efluente mineiro na galeria A3; d) ribeira de Silveirinhos a jusante da descarga de efluentes A4; e) nascente sem exposição à drenagem mineira (A5).

O plano de amostragem definido para este trabalho compreendeu três campanhas de amostragem nos cinco pontos referidos: novembro de 2018, fevereiro de 2019 e maio de 2019, mantendo-se um período de três meses entre campanhas.

Para complementar o volume de dados disponíveis sobre estes cinco pontos de amostragem de águas, serão ainda utilizados dados de campanhas realizadas em estudos anteriores nos mesmos pontos de água: Silva (2013), Queirós (2017).

As amostras de água foram recolhidas com o auxílio de um jarro de plástico, previamente lavado e enxaguado com água do próprio local (figura 23).



Figura 23 - Recolha de amostra de água.

A água recolhida foi armazenada em diferentes recipientes, com diferentes características, dependendo das análises a realizar e de acordo com as especificações solicitadas pelo laboratório (figura 24).



Figura 24 - Diferentes recipientes utilizados para o armazenamento da água recolhida em cada ponto de amostragem.

### 3.2. MÉTODOS APLICADOS *IN SITU*

A determinação da temperatura, pH e condutividade elétrica (CE) da água foi realizada no campo, com recurso do equipamento da marca *Hanna Instruments* modelo *HI 991300* (figura 25). O procedimento preconizado pressupõe uma calibração prévia do aparelho com soluções padrão de pH 4 e 7 (figura 26).



Figura 25 - Equipamento de medição de temperatura, pH e CE em água (Hanna Instruments HI 991300).



Figura 26 - Calibração do aparelho portátil com soluções padrão de pH 4 e pH 7.

A medição dos parâmetros pH, CE e temperatura foi realizada diretamente nos diferentes pontos de amostragem (figura 27).



**Figura 27** - Medição dos parâmetros de campo nas linhas de água.

Durante as campanhas de amostragem, foi possível observar precipitados de coloração ocre no fundo das linhas de água e nos canais de escoamento influenciados pela drenagem mineira, indiciando a precipitação e deposição de metais, com origem na drenagem mineira (figura 28). O canal de escoamento observado na figura 28 é proveniente do ponto A2, no qual foi recolhida uma amostra de água.



**Figura 28** - Depósito de cor ocre no fundo do canal de escoamento da galeria A2.

### 3.3. MÉTODOS LABORATORIAIS

Após a conclusão de cada campanha de amostragem, as águas recolhidas foram transportadas em saco isotérmico para o Instituto Ricardo Jorge (INSA), onde foram armazenadas em ambiente refrigerado até à realização dos ensaios.

Os ensaios realizados no laboratório do INSA permitiram a determinação dos seguintes parâmetros nas amostras de águas:

**Alcalinidade e Dureza:** determinados por titulação, sendo os resultados expressos em miligramas por litro de carbonato de cálcio (mg/L CaCO<sub>3</sub>).

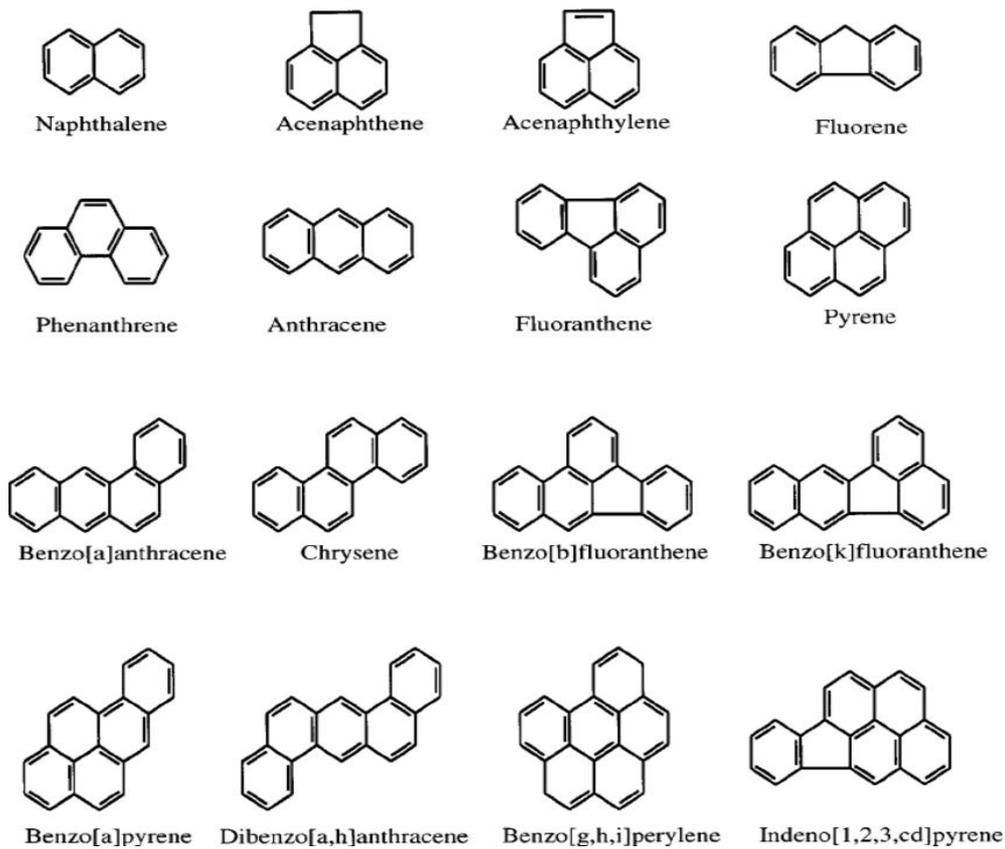
**CE e pH:** determinação com o equipamento *Crison MultiMeter MM41*.

**Turbidez e Cor:** com recurso ao equipamento *Hach 2100N Laboratory Turbidity Meter*, para determinação da turbidez e ao equipamento *Shimadzu UV-1601 Spectrophotometer* para a determinação da cor.

**Azoto total (TN), fósforo total (TP) e carência química de oxigénio (COD):** determinados através do equipamento *Hach DR 2800 Spectrophotometer*.

**Iões maiores, carbono orgânico total e metais pesados:** a determinação da concentração de iões maiores (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) foi realizada através de cromatografia iónica, com recurso ao equipamento *Dionex™ Ion chromatography System DX-120/ICS-1000*; o carbono orgânico total foi obtido através do equipamento *Shimadzu TOC-V (TOC-ASI-V)*; para a determinação da concentração em metais pesados (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd e Pb) realizou-se o método de espectrometria de absorção atómica com o equipamento *Varian AA240*; as concentrações de Al, Fe NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e SiO<sub>2</sub> foram obtidas através de equipamento de fluxo contínuo segmentado (*San-Plus Scalar*).

**Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA):** a concentração dos 16 HPA definidos como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S. EPA) (figura 29) foi obtida por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM).

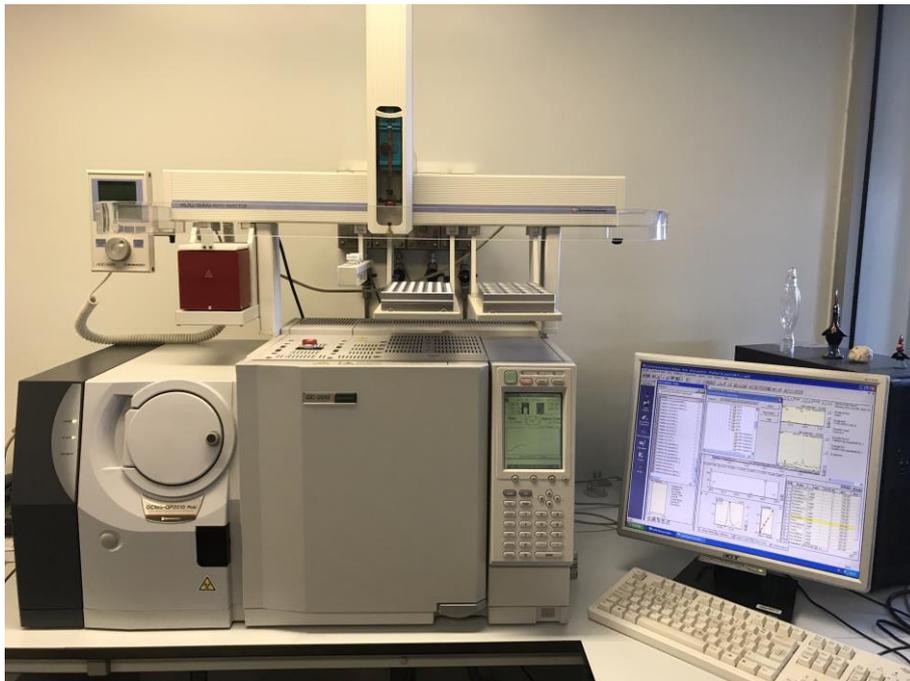


**Figura 29** - Estrutura atómica dos 16 HPA definidos pela U.S EPA como poluentes prioritários (Rogers et al., 2002).

Para determinação da concentração dos HPA, as amostras de água foram recolhidas e armazenadas em recipientes de vidro de cor escura e refrigeradas a 4 °C até à realização dos ensaios. O procedimento de extração dos HPA foi efetuado através de extração em fase sólida das amostras (figura 30) permitindo seguidamente a análise no cromatógrafo. O equipamento utilizado é um *Shimadzu GCMS-QP2010* (figura 31), equipado com um injetor automático *AOC5000*, segundo o método de análise descrito em Mansilha et al. (2014).



**Figura 30** - Amostras concentradas após realizada a extração em fase sólida.



**Figura 31** - Equipamento Shimadzu GCMS-QP2010 com injetor automático AOC5000.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos seguintes subcapítulos, são descritos os resultados obtidos através da realização dos ensaios *in situ* e em laboratório, bem como a análise e interpretação dos resultados.

Os resultados foram tratados e analisados através de análise descritiva, métodos estatísticos e utilizando vários programas informáticos: *Microsoft Excel 365*; *Rockworks 17*; *AutoCAD 2019*; *Statistica 12* e *CorelDRAW 2019*.

### 4.1. pH, TEMPERATURA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os parâmetros físico-químicos pH, CE e temperatura obtidos no decurso das campanhas de amostragem são apresentados nas tabelas 4, 5 e 6.

Para a análise dos resultados de pH, CE e temperatura foram utilizados os dados das campanhas de amostragem de novembro 2018, fevereiro 2019 e maio de 2019.

**Tabela 4** - Valores de temperatura, pH e CE (campanha de amostragem 19/11/2018).

Amostragem 19/11/2018	Temperatura °C	pH <i>in situ</i>	pH laboratório	CE (µs/cm) <i>in situ</i>	CE (µs/cm) laboratório
<b>A1</b>	14,5	7,30	6,19	78	72,4
<b>A2</b>	18,8	6,30	6,32	1060	840
<b>A3</b>	18,8	6,00	6,16	1300	1053
<b>A4</b>	16,6	6,60	6,23	570	587
<b>A5</b>	16,6	6,50	6,58	79	52,5

**Tabela 5** - Valores de temperatura, pH e CE (campanha de amostragem 26/02/2019).

Amostragem 26/02/2019	Temperatura °C	pH <i>in situ</i>	pH laboratório	CE (µs/cm) <i>in situ</i>	CE (µs/cm) laboratório
<b>A1</b>	11,3	6,66	6,44	87	70,3
<b>A2</b>	18,6	6,08	6,10	907	721
<b>A3</b>	19,6	6,07	6,11	957	935
<b>A4</b>	14,9	6,86	6,65	455	412
<b>A5</b>	15,6	5,90	6,53	84	63,0

**Tabela 6** - Valores de temperatura, pH e CE (campanha de amostragem 14/05/2019).

Amostragem 14/05/2019	Temperatura (°C)	pH <i>in situ</i>	pH laboratório	CE (µs/cm) <i>in situ</i>	CE (µs/cm) laboratório
<b>A1</b>	15,6	6,65	6,17	89	67,5
<b>A2</b>	19,3	6,05	6,09	871	833
<b>A3</b>	19,4	6,02	6,00	955	913
<b>A4</b>	17,8	6,81	6,51	472	461
<b>A5</b>	19,9	6,79	6,13	66	74,4

## pH

Os valores registados para o pH, quer diretamente nos pontos de amostragem de água quer em laboratório (tabelas 4, 5 e 6), apresentam-se relativamente constantes no tempo, sendo que os valores para as amostras *in situ* com influência da drenagem mineira (A2, A3 e A4) variam entre 6,00 e 6,86 e para as amostras sem influência da drenagem mineira (A1 e A5) entre 5,90 e 7,30.

Para efetuar a caracterização das amostras de água, foi utilizada a classificação proposta por Morin & Hutt (2001) que divide as águas em diferentes classes de acordo com o pH. Tanto as águas com influência de drenagem mineira, como as águas sem influência dessa mesma drenagem, classificam-se como neutras a quase neutras.

Os valores obtidos podem ser influenciados por diversos fatores. Segundo a classificação utilizada, estes valores são típicos de zonas em que a influência de minerais geradores de acidez é baixa e inferior à influência de minerais geradores de condições neutralizadoras de acidez. Tal facto pode ser justificado através das informações relativas às sondagens realizadas em São Pedro da Cova, descritas em Freire (1981), onde são referidos níveis de calcário e calcite, intercalados com xistos, com espessura máxima de 300 m. Em trabalhos realizados anteriormente, foi apontada a possibilidade de ocorrência águas subterrâneas, de circulação profunda, com pH possivelmente entre 8 e 9 (Queirós, 2017).

As minas de carvão cujos efluentes apresentam valores de pH neutro a quase neutro e que apresentam valores de HCO<sub>3</sub> e SO<sub>4</sub> elevados, bem como elevadas concentrações de metais dissolvidos nas águas de drenagem, caracterizam-se como minas nas quais, em profundidade, ocorrem condições ácidas. Estas condições devem-se principalmente à oxidação da pirite, que contribui para o aumento de SO<sub>4</sub>. A presença de Mn e Al na água é indicadora de dissolução de carbonatos, óxidos e aluminossilicatos, devido à agressividade do pH ácido. Os valores de HCO<sub>3</sub>, que podem ter origem na presença de

minerais como a calcite e siderite, bem como em águas alcalinas, tendem a neutralizar o pH (Cravotta III et al., 1999).

Além destes fatores, a idade da mina, o período de tempo decorrido desde a primeira inundação das galerias, a origem e composição da água que entra no sistema, a possibilidade de estratificação da água mediante a profundidade e as litologias e a localização das galerias de drenagem, podem alterar a composição das águas de drenagem. Por exemplo, as águas podem encontrar-se estratificadas dentro da mina, encontrando-se águas mais antigas e de pior qualidade em profundidade. De forma geral, a água dos níveis superficiais terá melhor qualidade do que a água de poços e minas que acedam a níveis mais profundos (Ladwig, 1983).

### **Temperatura**

A temperatura da água que circula em minas depende, essencialmente, do gradiente geotérmico, da temperatura do ar da região, de transferência de calor entre a água e o encaixante e da forma de circulação de água na mina (Jessop et al., 1995). A circulação de água no interior da mina, depende da localização das galerias e dos espaços vazios e da influência da água que entra no sistema.

A temperatura anómala da água poderá ser, segundo Jessop et al. (1995), causada por correntes de convecção que se instalam nas minas, pela presença de fluxos de água oriundos de maior profundidade, forçados pela entrada de água para o interior da mina e por reações de oxidação, nomeadamente da pirite. As correntes de convecção são controladas pelo gradiente de temperatura da mina, pelo tamanho das galerias e espaços vazios presentes e pelas propriedades físico-químicas da água. O facto de existirem nascentes de água nas imediações da mina e a cotas superiores, demonstra que ocorre a recarga de água ao sistema e que o potencial hidráulico da área é alto o suficiente para criar uma força de movimento no interior da mina (Jessop et al., 1995).

A oxidação de minerais ocorre com a entrada de água meteórica no sistema, provocando a oxidação, que por sua vez leva à libertação de calor e aumento da temperatura da água. Contudo, a influência dos processos de reação de oxidação é extremamente baixa, comparando com os outros fatores enunciados (Jessop et al., 1995).

A análise dos dados medidos *in situ*, presentes nas tabelas 4, 5 e 6, permite verificar que a média da temperatura da água proveniente das galerias de drenagem mineira é de 18,9 °C para A2 e 19,3 °C para A3, sendo mais elevada do que a temperatura medida

a montante das descargas, na ribeira de Silveirinhos (A1) que é 13,8 °C. A temperatura medida na água proveniente das galerias de drenagem mineira é ainda superior ao valor da temperatura média anual do ar para a zona de estudo (15,0 °C), bem como a temperatura média da água de nascente A5 (17,3 °C).

Estudos anteriores relativamente a estes pontos de água (Queirós, 2017) revelam que a temperatura proveniente das galerias de drenagem mineira mantém-se próxima dos valores medidos ao longo de todo o ano.

No caso de São Pedro da Cova, as temperaturas registadas estão de acordo com os fatores enunciados na bibliografia e podem ser explicados pelo gradiente geotérmico e correntes de convecção dentro da mina, a presença de água de circulação profunda através de estruturas geológicas presentes, transferências de calor entre o encaixante e a água de circulação mineira e água meteórica e por fenómenos de oxidação de sulfuretos.

### **Condutividade elétrica**

A CE medida no campo permite fazer uma distinção entre as amostras afetadas por drenagem mineira, das amostras que não têm influência da mina. As amostras provenientes das galerias de drenagem (A2 e A3) apresentam valores de CE entre 871 e 1300  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , sendo verificada uma diminuição nos valores na amostra A4 que apresenta valores entre 455 e 570  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , por se tratar de uma água de mistura entre água superficial e efluente mineiro. As amostras sem influência da drenagem mineira (A1 e A5) apresentam valores entre 66 e 89  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , sendo bastante inferiores aos valores registados para as águas com contribuição da drenagem mineira.

A CE e o  $\text{SO}_4$  são bons indicadores de contaminação por drenagem mineira ácida, estando, normalmente, estreitamente relacionados, uma vez que a CE é muito sensível à presença de iões sulfato. Ao contrário do pH, a CE e o  $\text{SO}_4$  são extremamente sensíveis à influência de drenagem mineira, mesmo quando ocorrem grandes diluições. Ao contrário de outros iões, o  $\text{SO}_4$  não é removido por processos de sorção e precipitação, mantendo-se estável mesmo com a variação de pH na água (Gray, 1996).

Este parâmetro pode ainda ser utilizado para prever as concentrações aproximadas de metais, quando os valores de pH se encontram dentro dos seus limites de solubilidade (Gray, 1996).

A CE é um parâmetro que pode ser influenciado pela concentração de elementos metálicos dissolvidos na água. Esta concentração é influenciada pela quantidade de água presente no solo, que por sua vez é determinado em grande parte pela precipitação ao longo do ano. Para verificar a influência da precipitação sobre a CE da água, foi realizado o gráfico apresentado na figura 32, que mostra as diferentes medições de CE *in situ* e valores de precipitação mensais registados ao longo do tempo.

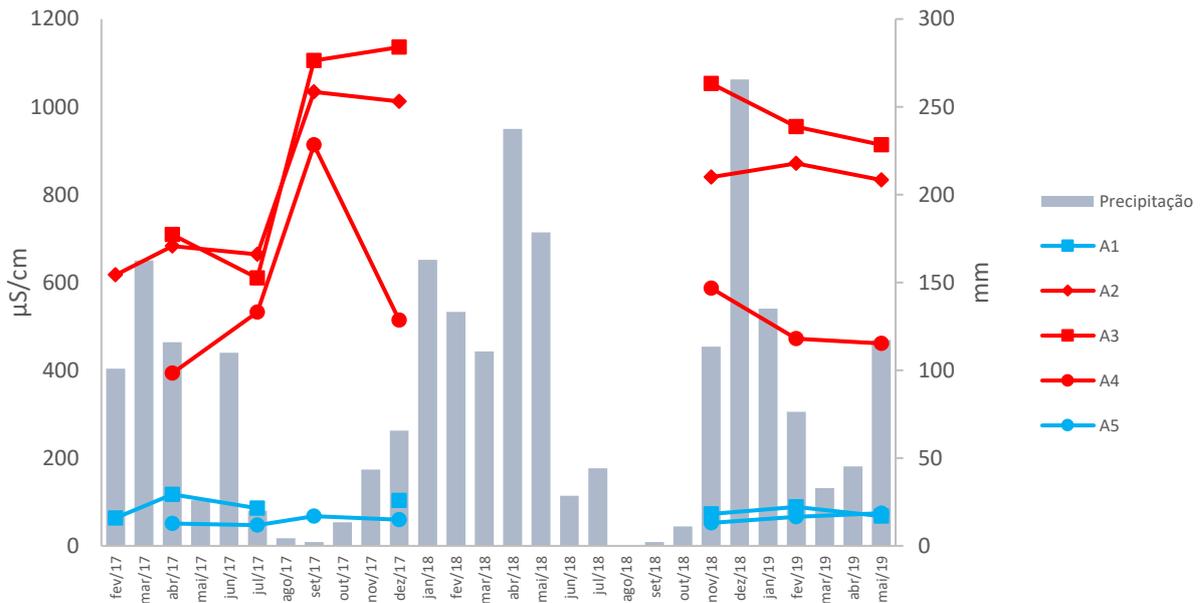


Figura 32 - CE (μS/cm) das águas determinada *in situ* nos pontos de amostragem e valores de precipitação (mm) ao longo do período das amostragens.

Após análise do gráfico apresentado, verifica-se que a CE sofre influência da precipitação nas águas com contribuição de drenagem mineira, sendo que nas águas sem influência de drenagem mineira a condutividade mantém-se relativamente constante ao longo do tempo.

Considerando as amostras com contribuição de drenagem mineira, verifica-se que na estação seca, em que os valores de precipitação são mais baixos e por sua vez a disponibilidade de água no solo também é mais baixa, os valores de CE aumentam, apresentando os valores mais elevados para todas as amostras. Esta variação deve-se ao facto de termos menor diluição dos elementos, aumentando a sua concentração. Na estação húmida, os valores descem para todas as amostras, devido à maior disponibilidade de água promovendo uma maior diluição dos elementos.

## 4.2. CONCENTRAÇÃO EM IÕES MAIORES

Para realizar a caracterização da água de drenagem mineira e efetuar a comparação entre as águas com e sem contribuição de drenagem mineira, procedeu-se à classificação mais utilizada para as águas naturais, tendo em conta a concentração dos iões maiores presentes. Para a análise da concentração em iões maiores foram considerados os valores das campanhas de novembro de 2018 e fevereiro de 2019. Os resultados da campanha de maio de 2019 ainda não se encontravam disponíveis no momento da redação deste trabalho.

As concentrações de iões maiores nas amostras analisadas são apresentadas na tabela 7 e nos gráficos das figuras 33 e 34, nos quais se podem estabelecer a comparação entre as águas dos diferentes locais amostrados.

**Tabela 7** - Concentrações (mg/L) em iões maiores e sílica obtidas, para as amostras de águas dos diferentes pontos de amostragem considerando as campanhas de novembro de 2018 e fevereiro de 2019, organizadas do valor menor para o valor maior.

	A1	A2	A3	A4	A5
<b>HCO<sub>3</sub></b>	9,5 - 10,7	113,2 - 195,8	85,7 - 260,0	79,5 - 257,0	7,4 - 9,5
<b>Cl</b>	12,9 - 13,0	23,6 - 32,9	29,5 - 37,8	20,5 - 22,3	11,0 - 15,2
<b>SO<sub>4</sub></b>	10,7 - 12,4	307,3 - 342,4	335,6 - 483,4	132,8 - 177,1	5,3 - 6,1
<b>Na</b>	6,5 - 6,6	21,3 - 22,8	22,8 - 23,5	13,7 - 14,1	5,7 - 6,0
<b>K</b>	0,0 - 0,9	0,0	0,0	0,0	4,4 - 5,7
<b>Ca</b>	3,0 - 3,6	66,9 - 89,8	77,5 - 116,1	29,9 - 47,4	0,8 - 1,1
<b>Mg</b>	2,8 - 2,9	61,0 - 73,0	67,2 - 88,1	34,6 - 37,1	2,5 - 2,8
<b>F</b>	0,04 - 0,06	0,2 - 0,3	0,3	0,1 - 0,2	0,05 - 0,08
<b>SiO<sub>2</sub></b>	6,2 - 6,5	10,2 - 10,8	11,2 - 11,8	7,6 - 8,6	6,3 - 6,6

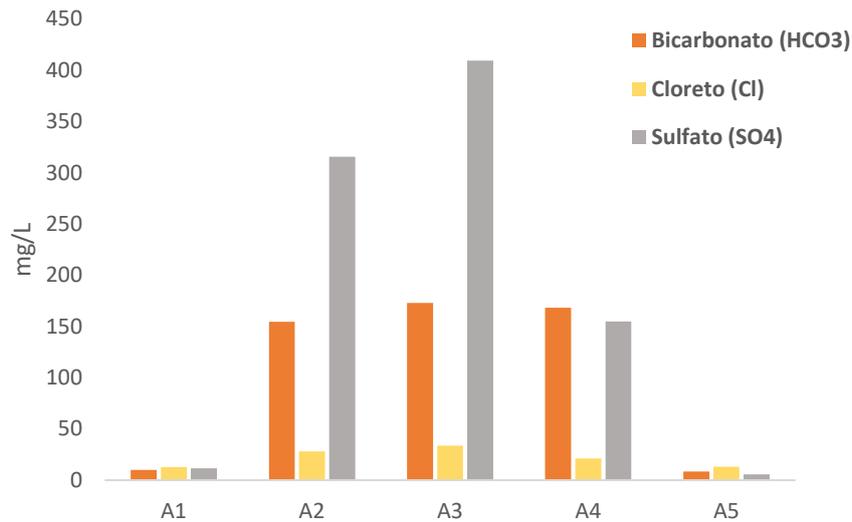


Figura 33 - Concentração média dos aniões bicarbonato, cloreto e sulfato.

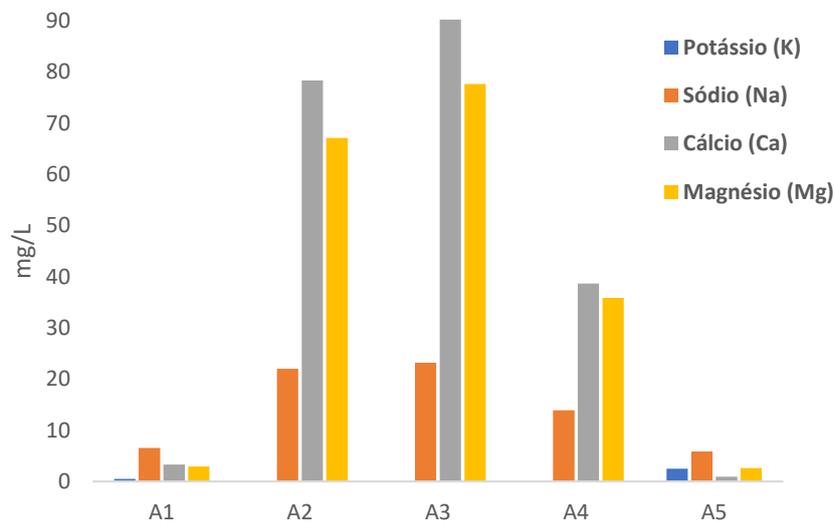


Figura 34 - Concentração média dos catiões potássio, sódio, cálcio e magnésio.

A análise dos gráficos onde são projetadas as concentrações médias de aniões e catiões nas amostras permite verificar que as águas de drenagem mineira (A2 e A3) apresentam concentrações consideravelmente mais elevadas dos diferentes aniões e catiões do que as águas sem influência da drenagem mineira (A1 e A5). A amostra A4, na qual ocorre a mistura de água da ribeira de Silveirinhos com a água de drenagem mineira apresenta uma composição intermédia entre os valores das galerias de drenagem e a água sem influência. Este facto deve-se à diluição dos catiões e aniões das galerias de drenagem nas águas sem contribuição mineira. A elevada concentração de SO<sub>4</sub> observada nos pontos A2 e A3 poderá estar relacionada com a oxidação da pirrite no interior da mina (Younger et al., 2004).

A presença de concentrações elevadas de  $\text{HCO}_3$  pode representar a influência de reações de dissolução de minerais carbonatados e feldspatos, que promovem a neutralização do pH após acidificação das águas por processos de oxidação de sulfuretos (Rose & Cravotta, 1998). Por outro lado, poderá ocorrer mistura com águas minerais sulfúreas ricas em  $\text{HCO}_3$ .

As concentrações de Ca, Na e Mg são normalmente mais elevadas nas zonas de drenagem mineira do que nos cursos de águas naturais nas imediações das explorações. A sua presença deve-se ao facto de as condições no interior das minas serem propícias à sua passagem das rochas encaixantes para o meio aquoso, devido às características químicas particulares destas águas. Estes elementos, são utilizados como elementos indicadores para a avaliação da presença de drenagem mineira, de ácida a alcalina (Rose & Cravotta, 1998).

São, ainda, de destacar os teores relativamente elevados de fluoreto nos efluentes mineiros (A2 e A3). Estes valores, associados à temperatura, também relativamente elevada destas águas, pode ser explicados pela emergência de água termomineral sulfúrea através de estruturas tectónicas existentes nas galerias da mina, o que contribuiria para neutralizar a DMA.

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DE FÁCIES HIDROGEOQUÍMICAS

Com base na concentração em iões maiores procedeu-se à caracterização de fácies hidrogeoquímica das águas através de diagramas de classificação hidrogeoquímica: diagrama de Piper, diagrama de Durov, diagrama de Stiff, e diagrama representativo “Net Alkalinity”. Através do uso destes diagramas foi possível colocar em evidência variações temporais e espaciais da composição das amostras, bem como mostrar relações entre iões de uma mesma amostra (Custodio & Llamas, 2001).

Para a caracterização de fácies hidrogeoquímicas apresentadas seguidamente, foram consideradas apenas os resultados das campanhas de amostragem de novembro de 2018 e fevereiro de 2019.

#### Diagrama de Piper

No diagrama de Piper os iões são projetados em percentagem de miliequivalentes por litro (% meq/L). As espécies iónicas comumente presentes nas águas são:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Estes iões e catiões são projetados em cada um dos triângulos. Desta forma, obtém-se um terceiro ponto que permite a classificação das águas relativamente aos iões dominantes (figura 35) (Custodio & Llamas, 2001).

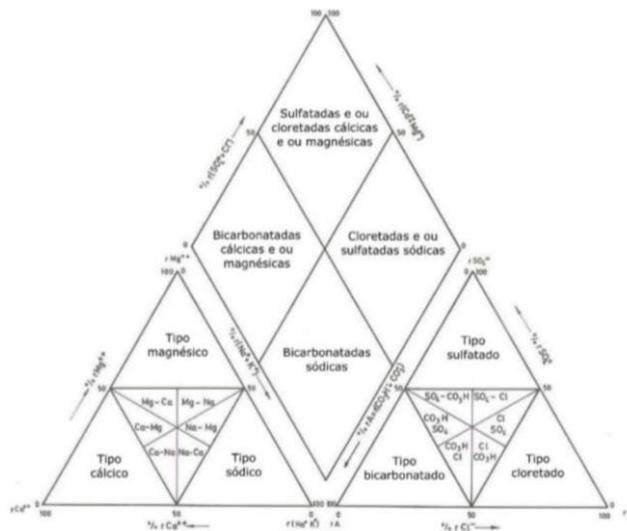


Figura 35 - Classificação de águas em Diagrama de Piper (adaptado de Custodio & Llamas, 2001).

Os dados obtidos nas duas campanhas consideradas nesta análise foram projetados nos diagramas apresentados nas figuras 36 e 37. A azul são representadas as águas

colhidas nos pontos sem influência de drenagem de água da mina e a vermelho são representadas as águas colhidas nos pontos afetados pela drenagem mineira.

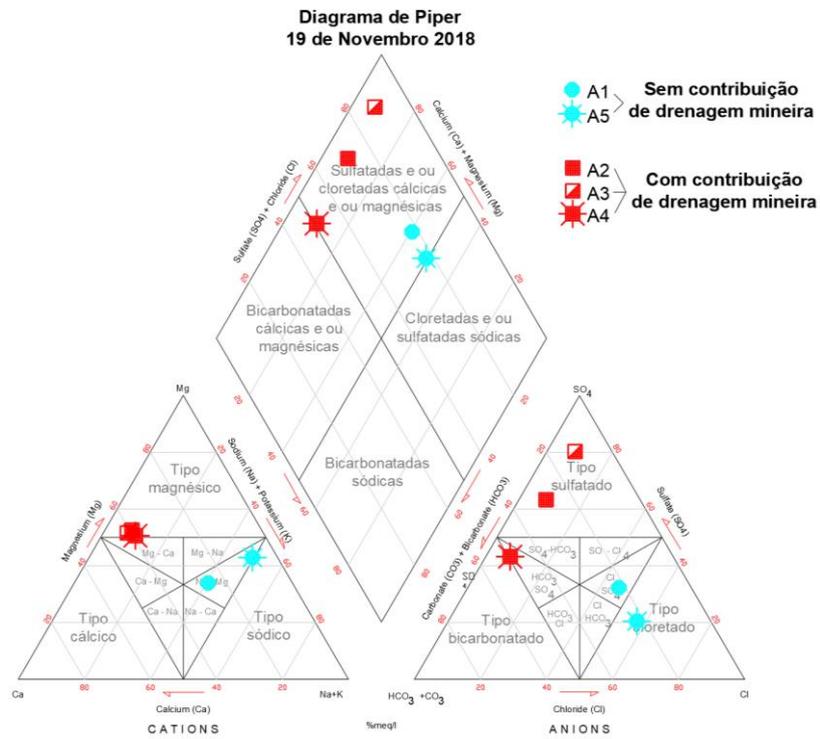


Figura 36 - Diagrama de Piper referente à campanha de amostragem realizada em 19 de novembro de 2018.

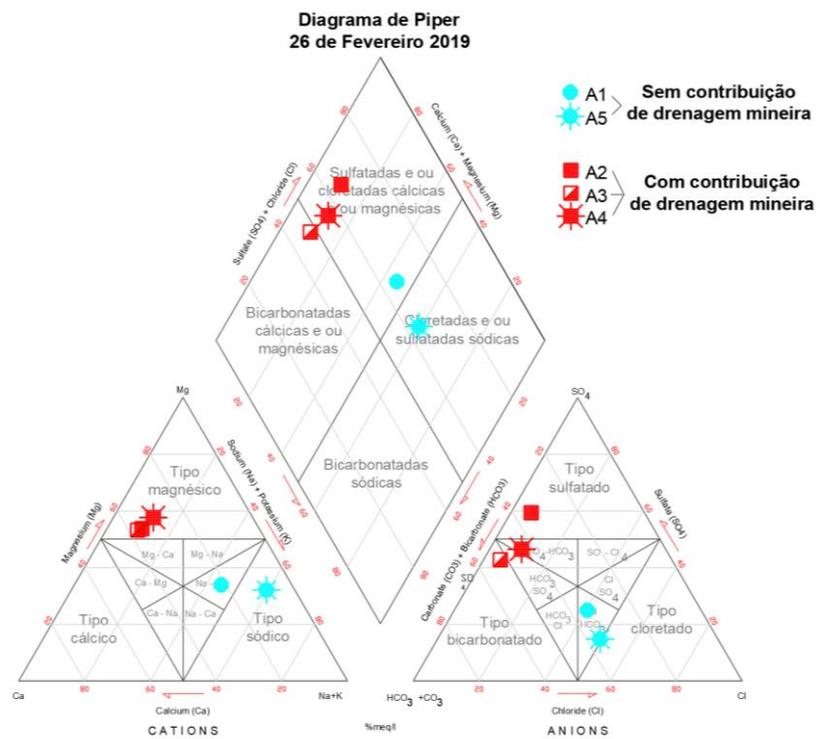


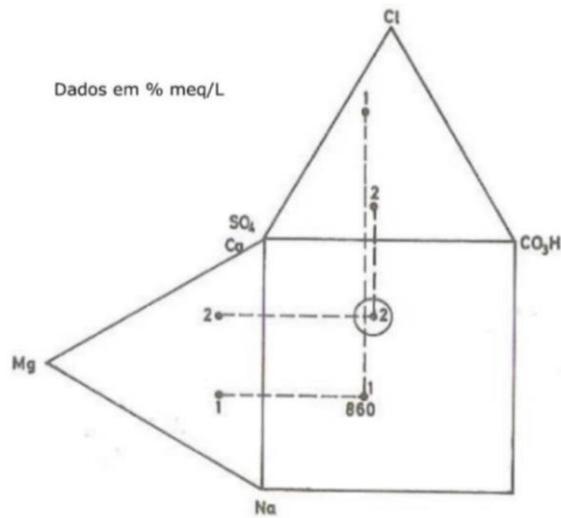
Figura 37 - Diagrama de Piper referente à campanha de amostragem realizada em 26 de fevereiro de 2019.

De acordo com a classificação proposta no diagrama de Piper, a fácies hidrogeoquímica das águas pode ser determinada considerando as espécies iónicas comumente presentes em águas ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Após a projeção dos dados obtidos para as águas em estudo no referido diagrama (figuras 36 e 37), verifica-se que as águas de drenagem mineira (A2 e A3) apresentam fácies sulfatada-magnésica. A água da ribeira de Silveirinhos, a jusante da descarga do efluente mineiro (A4), apresenta fácies sulfatada/bicarbonatada-magnésica. A água da nascente sem influência mineira (A5) classifica-se como cloretada-sódica, enquanto a água a montante das descargas (A1) apresenta uma classificação intermédia sulfatada e cloretada, sódica e magnésica (figura 36 e 37). As classificações obtidas encontram-se próximas de outros trabalhos realizados anteriormente (Silva, 2013; Queirós, 2017). A presença e dominância do  $\text{SO}_4^{2-}$ , segundo Bhattacharya et al. (2006), pode ter uma relação direta com a oxidação da pirite, visto que é um dos produtos da reação de oxidação da pirite.

Os dados de concentrações de iões maiores foram também utilizados para projeção dos diagramas de Durov e Stiff, apresentados seguidamente nas figuras 38 a 43.

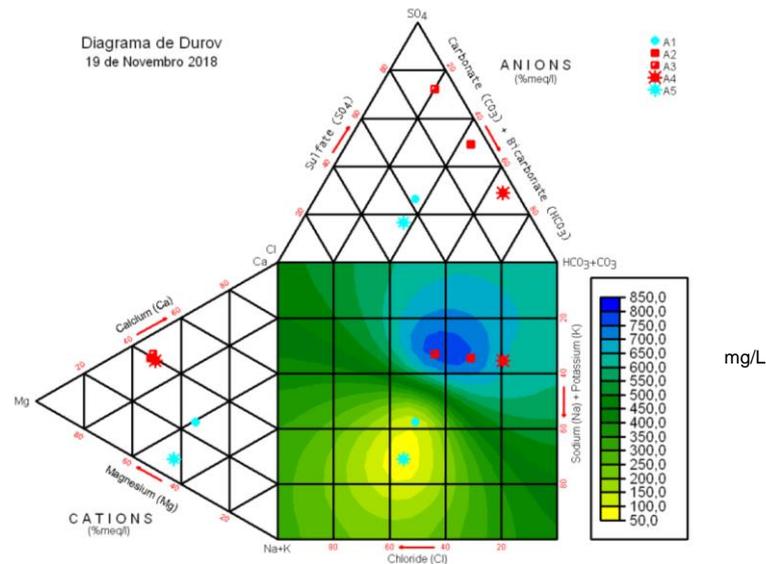
### Diagrama de Durov

Diagrama similar ao diagrama de Piper, sendo constituído por dois triângulos e um quadrado, em vez de um losango. No quadrado são projetados os cátions e aniões em meq/L (figura 38). A gradação de cores apresentadas no diagrama representa a concentração de sólidos dissolvidos na água. Originalmente, este diagrama era frequentemente utilizado em países de influência russa (Fetter, 2001).

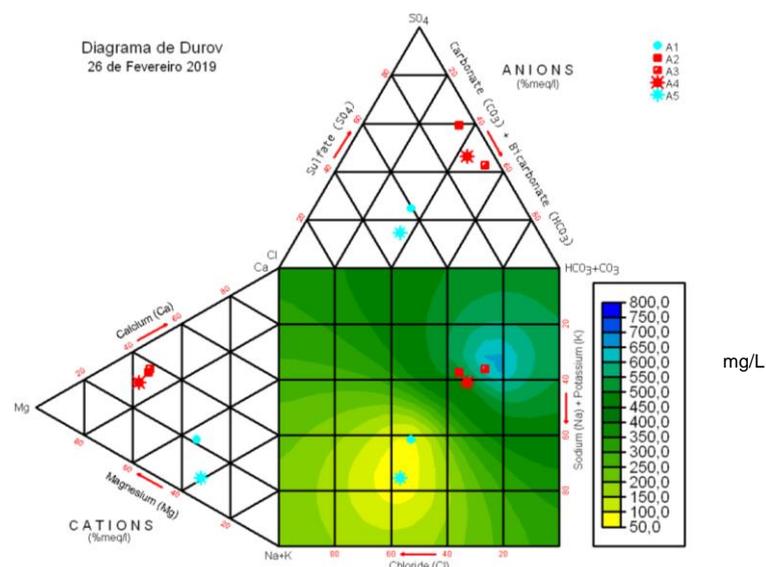


**Figura 38** - Diagrama de Durov esquematizado (adaptado de Custodio & Llamas, 2001).

Seguidamente, apresentam-se projetados em diagramas Durov os resultados referentes às duas campanhas de amostragem (novembro 2018 e fevereiro 2019) realizadas nos diferentes pontos de água (figura 39 e 40).



**Figura 39** - Diagrama de Durov relativo à campanha de amostragem realizada a 19 de novembro de 2018. As diferentes cores representam a concentração de sólidos dissolvidos.



**Figura 40** - Diagrama de Durov relativo à campanha de amostragem realizada a 26 de fevereiro de 2019. As diferentes cores representam a concentração de sólidos dissolvidos.

A representação das fácies hidrogeoquímicas das diferentes águas nas figuras 39 e 40 (a vermelho as águas com influência da drenagem mineira e a azul as águas sem influência da drenagem mineira) permite agrupar as amostras de água em dois grupos: o grupo das amostras com influência da drenagem mineira e o grupo sem influência da drenagem mineira. As diferenças entre os dois grupos são a sua composição química e a concentração de minerais dissolvidos nas águas. Tal facto é confirmado pela observação dos diagramas de Piper apresentados anteriormente.

## Diagrama de Stiff

Diagrama que permite a apresentação gráfica de análises químicas, em que os iões principais ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ), são projetados em meq/L. Este diagrama apresenta uma forma poligonal, construído a partir de três eixos horizontais paralelos e igualmente espaçados entre si, divididos verticalmente por outro eixo. Do lado esquerdo do eixo, representam-se os cátions e do lado direito os aniões (figura 41). Este diagrama apresenta grande utilidade na comparação visual entre amostras de diferentes origens. A área é proporcional à concentração dos vários iões (Custodio & Llamas, 2001, Fetter, 2001). Seguidamente são apresentados diagramas de Stiff referentes às campanhas de amostragem realizadas (figura 42 e 43).

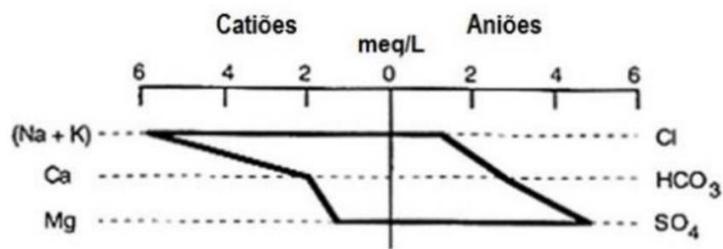


Figura 41 - Representação de um diagrama de Stiff (adaptado de Fetter, 2001).

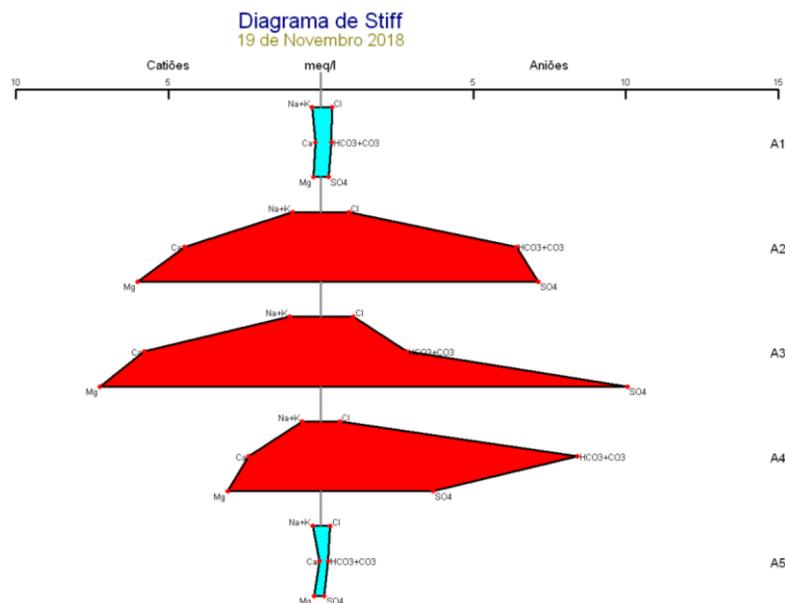


Figura 42 - Diagrama de Stiff referente à campanha de amostragem realizada em 19 de novembro de 2018.

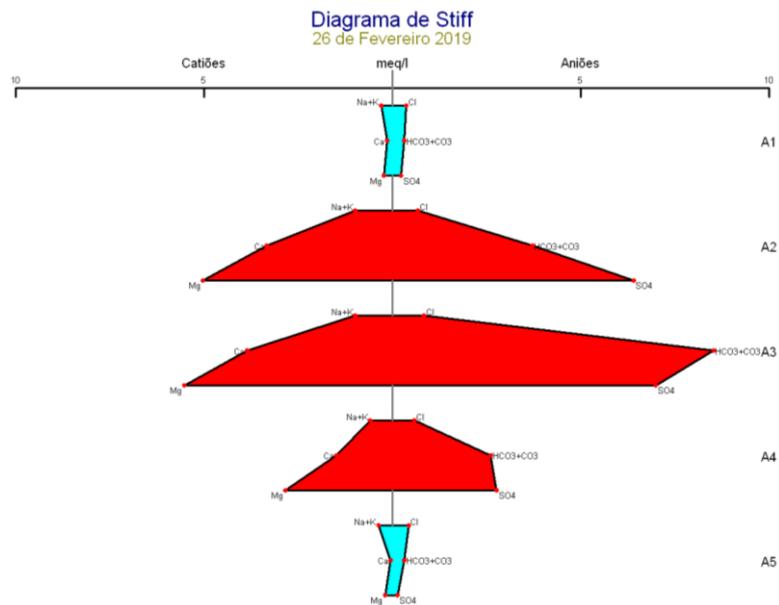


Figura 43 - Diagrama de Stiff referente à campanha de amostragem realizada em 26 de fevereiro de 2019.

Os diagramas de Stiff (figuras 42 e 43) permitem representar em forma de área a concentração dos iões maiores presentes. Tal como nos diagramas apresentados anteriormente é possível observar o contraste entre a composição química das águas com influência mineira (A2, A3 e A4) e sem influência mineira (A1 e A5).

### Classificação “Net Alkalinity”

A aplicação dos diagramas hidrogeoquímicos de Piper, Durov e Stiff aqui apresentados, utilizados usualmente para realizar a classificação das características químicas das águas, embora úteis na classificação iónica de águas, apresentam limitações na caracterização de águas com influência de drenagem mineira devido a:

- Nestes diagramas, elementos químicos importantes e com elevadas concentrações tais como o Fe e o Al não são considerados;
- O facto de ocorrer alteração da fácies hidrogeoquímica não tem relação direta com contaminação. A contaminação depende da concentração dos elementos presentes na água. Estes gráficos expressam relações entre iões e não concentrações (Santos, 2008).

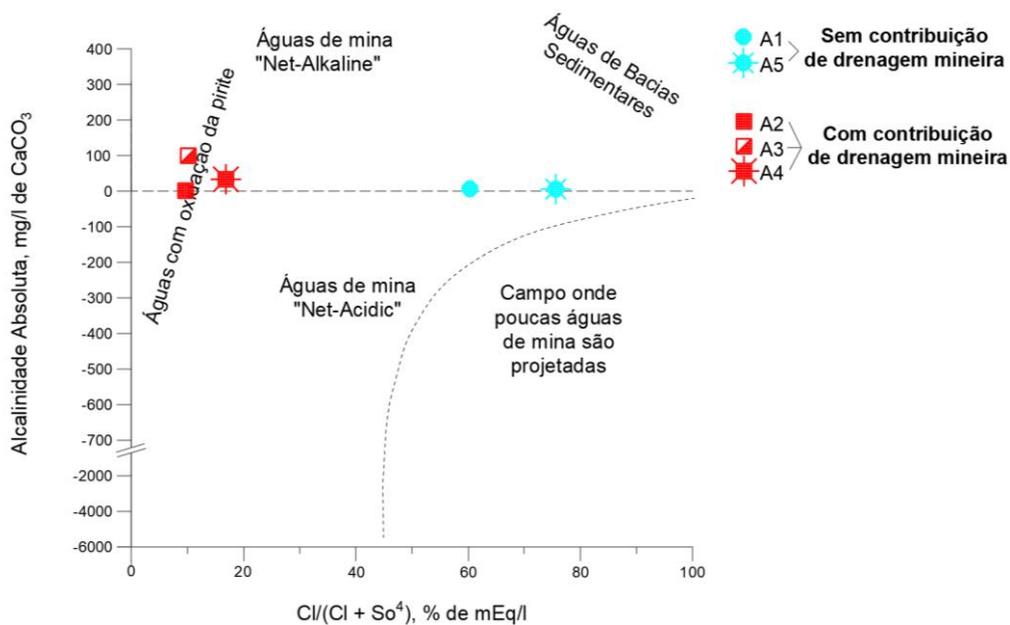
Nas águas com influência mineira, o balanço entre alcalinidade total e acidez total é uma medida importante para identificar as características químicas da água.

Younger et al. (2004) apresenta a versão final de um diagrama de classificação de águas de mina. Neste diagrama, o eixo vertical representa a "Net alkalinity" ou alcalinidade absoluta, que é igual à alcalinidade total menos a acidez total.

A alcalinidade total foi obtida diretamente do laboratório. A acidez total foi calculada através da fórmula apresentada em Kirby & Cravotta (2005).

$$Acidez\ total = 50(10^{3-pH} + \frac{2C_{Fe}}{55.8} + \frac{2C_{Mn}}{54.9} + \frac{3C_{Al}}{27})$$

No gráfico, o eixo horizontal apresenta o balanço entre o sulfato (componente representativa do grau de oxidação da pirite) e o ião cloreto (em elevadas concentrações, é indicador de águas provenientes de bacias sedimentares). O diagrama apresentado na figura 44 foi aplicado à campanha de amostragem realizada em fevereiro de 2019, na qual se determinou a concentração do Al nas águas em estudo.



**Figura 44** - Classificação das águas amostradas em termos de "Net Alkalinity" segundo Younger et al. (2004).

A análise do diagrama apresentado permite fazer a diferenciação do padrão químico, tendo em conta o local de amostragem e a influência da drenagem mineira. As amostras com influência da drenagem mineira apresentam-se, como esperado, na região das águas com oxidação da pirite, e com alcalinidade absoluta positiva. A alcalinidade absoluta positiva pode ser explicada pela influência de fatores como a presença de carbonatos nas rochas e a ocorrência de mistura com água mineral sulfúrea. As águas sem contribuição mineira, apresentam-se na região fora da influência de águas de mina-

#### 4.4. CONCENTRAÇÃO EM METAIS

A drenagem mineira pode ser do tipo ácido, neutro ou alcalino. No entanto, um fator comum a todos tipos de drenagem mineira, seja em minas de carvão ou outras, é a concentração de metais presentes na água de drenagem. As reações de oxidação que ocorrem, as condições de pH, a temperatura da água, a introdução de oxigénio por águas externas e o contacto da água com as diferentes litologias, são fatores que provocam a libertação de metais para as águas, que se mantêm usualmente em solução até à saída da mina, onde alguns destes se depositam.

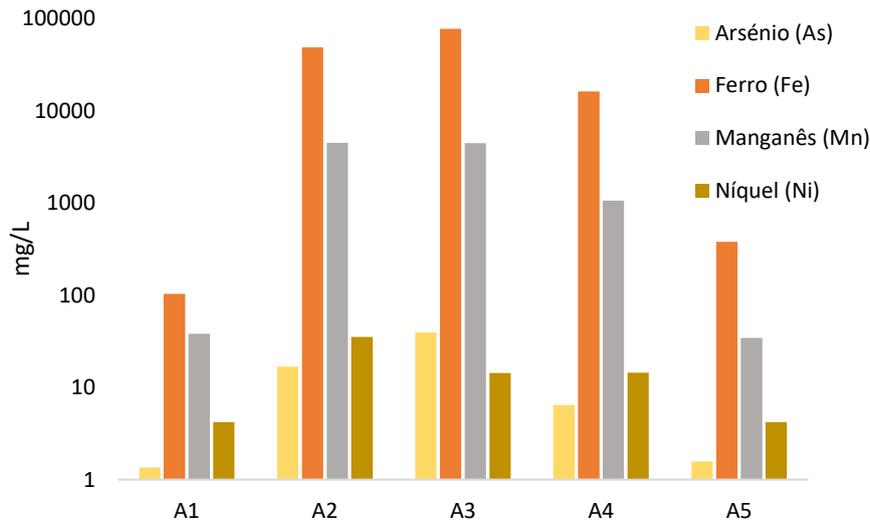
Os resultados da concentração em metais são referentes às campanhas de amostragem realizadas em novembro de 2018 e fevereiro de 2019. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 8, onde se apresentam as concentrações de diferentes metais nas amostras de águas dos diferentes pontos de água.

**Tabela 8** – Concentrações de metais, obtidas para as amostras de águas dos diferentes pontos de amostragem considerando as campanhas de novembro de 2018 e fevereiro de 2019, organizadas do valor menor para o valor maior.

		A1	A2	A3	A4	A5
<b>Fe</b>	µg/L	78,5 - 129,7	45655,7 - 52280,4	57959,7 - 97418,7	15719,6 - 16836,5	339,9 - 420,0
<b>Mg</b>	µg/L	29,8 - 46,5	3940,0 - 5080,0	3740,0 - 5190,0	1701,3 - 2122,5	44,4 - 66,6
<b>As</b>	µg/L	0,7 - 2,0	11,0 - 22,6	34,4 - 44,5	5,3 - 7,6	0,9 - 2,3
<b>Cd</b>	µg/L	0,0 - 0,1	0,0 - 0,1	0,0	0,0 - 0,1	0,0
<b>Ni</b>	µg/L	4,1 - 4,3	32,2 - 38,3	14,2 - 14,6	12,7 - 16,2	4,0 - 4,4
<b>Cu</b>	µg/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7 - 2,0
<b>Cr</b>	µg/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Zn</b>	mg/L	0,0 - 0,03	0,0 - 0,03	0,0 - 0,03	0,0 - 0,03	0,0 - 0,04
<b>Pb</b>	µg/L	0,0 - 0,7	0,0	0,0	0,0	0,0 - 0,7

A presença de quantidades elevadas de metais dissolvidos é um fator indicativo da presença de reações de oxidação de sulfuretos dentro da mina, os quais vêm transferidos metais presentes neles para as águas (Rose & Cravotta, 1998).

Os metais que apresentam as maiores diferenças entre os pontos sem contribuição de drenagem mineira e os pontos com contribuição de drenagem mineira são apresentados no gráfico da figura 45.



**Figura 45** - Concentração média dos metais que apresentam os maiores aumentos entre as amostras sem contribuição de drenagem mineira (A1 e A5) e com contribuição de drenagem mineira (A2, A3 e A4).

A relação positiva entre o Fe e  $\text{SO}_4$  nas amostras com contribuição de drenagem mineira, apresentada na figura 46, indica a presença de reações de oxidação de pirite (Rose & Cravotta, 1998). A pirite ( $\text{FeS}_2$ ), durante a sua oxidação, segundo a reação apresentada seguidamente, liberta para a água  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Quanto maior a taxa de oxidação da pirite, maiores serão os valores de Fe e  $\text{SO}_4^{2-}$  libertados para o sistema.



Analisando o gráfico da figura 45, é possível inferir que a galeria A3, se encontra a drenar zonas da mina nas quais a oxidação da pirite é um processo com mais expressão do que em A2. Os valores registados no ponto A4, podem estar relacionados com a distância percorrida pelas águas até ao ponto de recolha, durante a qual o  $\text{Fe}^{\text{II}}$  formado durante a oxidação da pirite sofre oxidação devido à presença de  $\text{O}_2$  atmosférico e de outras águas que se misturam, provocando a sua precipitação sobre a forma de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e ainda com a mistura de água proveniente do ponto A1 da ribeira de Silveirinhos, tanto os valores de  $\text{SO}_4$  e de Fe decrescem, devido a processos de diluição, por mistura entre os efluentes e a água da ribeira de Silveirinhos.

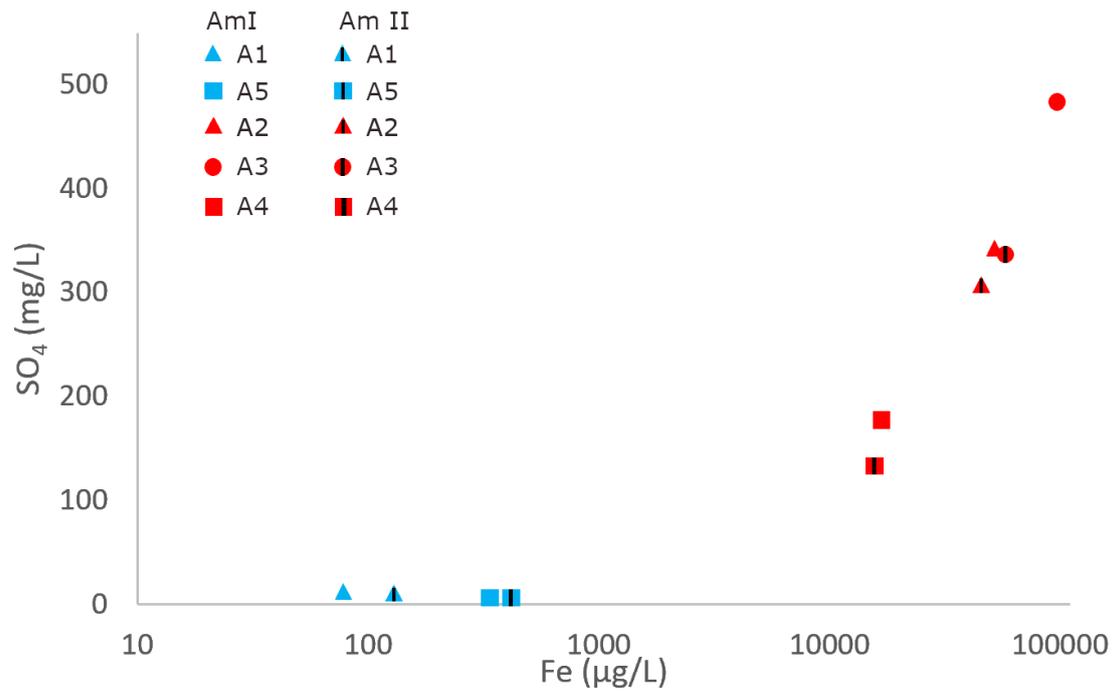


Figura 46 - Relação entre Fe e SO<sub>4</sub>. Am I – Novembro 2018, Am II – Fevereiro 2019.

#### 4.5. CORRELAÇÕES ENTRE PARÂMETROS

Procedeu-se a uma análise estatística, através do programa *Statistica 12*, com o objetivo de identificar possíveis correlações entre os elementos químicos e parâmetros físico-químicos. Para isso foram determinados os coeficientes de correlação de Pearson.

Para a realização desta análise foi necessária a compilação de dados obtidos para este trabalho e de dados de trabalhos realizados anteriormente (com recolha de amostras de águas nos mesmos pontos de amostragem), que incluem campanhas de amostragem de abril de 2017, julho de 2017, setembro de 2017, dezembro de 2017, novembro de 2018 e fevereiro de 2019, perfazendo um total de 30 amostras, com 32 variáveis. Para a correção da falta de dados em algumas campanhas foi usado o método “Pairwise Deletion”, na qual é calculada uma correlação entre cada par de variáveis a partir de todos os casos que possuem dados válidos sobre essas duas variáveis.

Na tabela 9 apresenta-se a matriz de correlação obtida. As variáveis que se encontram a negrito apresentam uma correlação significativa para  $p < 0,05$ , isto é, para um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 9 - Matriz de correlação de elementos e parâmetros físico-químicos.

	pH	CE	A.T.	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	F	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub>	N	P	SiO <sub>2</sub>	CN	PO <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	COT	CQO	B	Fe	Mn	As	Cd	Ni	Cu	Cr	Zn	Pb	Al			
pH	1,00																																		
CE	0,17	1,00																																	
A.T.	0,07	<b>0,81</b>	1,00																																
HCO <sub>3</sub>	0,07	<b>0,81</b>	<b>1,00</b>	1,00																															
Cl	0,23	<b>0,89</b>	<b>0,76</b>	<b>0,76</b>	1,00																														
SO <sub>4</sub>	0,15	<b>0,86</b>	<b>0,71</b>	<b>0,71</b>	<b>0,96</b>	1,00																													
F	0,08	<b>0,88</b>	<b>0,65</b>	<b>0,65</b>	<b>0,67</b>	<b>0,69</b>	1,00																												
NO <sub>3</sub>	<b>-0,57</b>	-0,23	-0,22	-0,22	-0,25	-0,21	-0,06	1,00																											
NO <sub>2</sub>	0,16	0,09	0,06	0,06	0,04	-0,03	0,20	0,05	1,00																										
NH <sub>4</sub>	0,20	0,49	0,43	0,43	0,43	0,47	0,46	-0,19	0,30	1,00																									
N	-0,04	0,32	0,28	0,28	0,29	0,32	0,37	-0,22	0,14	0,29	1,00																								
P	-0,12	-0,06	-0,12	-0,12	-0,20	-0,10	0,16	-0,24	-0,01	-0,03	0,25	1,00																							
SiO <sub>2</sub>	0,12	<b>0,82</b>	<b>0,72</b>	<b>0,72</b>	<b>0,65</b>	<b>0,64</b>	<b>0,82</b>	-0,21	0,17	<b>0,52</b>	0,31	0,12	1,00																						
CN	-0,27	-0,38	-0,32	-0,32	-0,49	-0,38	-0,11	0,35	0,18	0,23	0,04	0,21	-0,22	1,00																					
PO <sub>4</sub>	-0,44	-0,04	0,10	0,10	0,04	0,02	-0,29	0,00	-0,13	-0,30	-0,12	0,05	-0,26	-0,34	1,00																				
Na	0,19	<b>0,97</b>	<b>0,81</b>	<b>0,81</b>	<b>0,94</b>	<b>0,90</b>	<b>0,82</b>	-0,22	0,09	0,42	0,38	-0,11	<b>0,78</b>	-0,43	-0,02	1,00																			
K	0,02	0,38	0,44	0,44	<b>0,51</b>	0,38	0,27	-0,09	0,37	-0,03	0,22	-0,11	0,23	-0,41	0,36	0,45	1,00																		
Ca	0,18	<b>0,91</b>	<b>0,74</b>	<b>0,74</b>	<b>0,97</b>	<b>0,98</b>	<b>0,74</b>	-0,22	-0,01	0,47	0,30	-0,12	<b>0,68</b>	-0,43	0,00	<b>0,94</b>	0,39	1,00																	
Mg	0,19	<b>0,91</b>	<b>0,75</b>	<b>0,75</b>	<b>0,95</b>	<b>0,98</b>	<b>0,76</b>	-0,22	-0,01	<b>0,52</b>	0,32	-0,10	<b>0,69</b>	-0,34	-0,05	<b>0,94</b>	0,32	<b>0,99</b>	1,00																
COT	0,18	0,39	0,25	0,25	0,24	0,22	0,40	0,00	0,29	-0,03	-0,19	-0,11	0,25	-0,28	0,36	0,40	0,15	0,30	0,30	1,00															
CQO	-0,13	0,40	0,37	0,37	0,27	0,26	0,39	-0,15	0,16	0,10	0,38	0,19	<b>0,57</b>	-0,09	-0,01	0,39	0,25	0,25	0,25	-0,12	1,00														
B	<b>-0,58</b>	<b>0,97</b>	<b>0,59</b>	<b>0,59</b>	<b>0,97</b>	<b>0,98</b>	<b>0,94</b>	-0,43	-0,23	<b>0,58</b>	0,44	-0,09	<b>0,98</b>	-0,01	0,02	<b>0,97</b>	-0,41	<b>0,97</b>	<b>0,98</b>	-0,16	0,27	1,00													
Fe	0,00	<b>0,90</b>	<b>0,73</b>	<b>0,73</b>	<b>0,83</b>	<b>0,81</b>	<b>0,77</b>	-0,20	0,11	0,39	0,32	0,01	<b>0,85</b>	-0,42	0,14	<b>0,88</b>	<b>0,51</b>	<b>0,83</b>	<b>0,80</b>	0,22	<b>0,54</b>	<b>0,97</b>	1,00												
Mn	0,14	<b>0,92</b>	<b>0,80</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,84</b>	<b>0,77</b>	-0,20	0,14	0,36	0,30	-0,12	<b>0,78</b>	-0,49	0,05	<b>0,97</b>	0,47	<b>0,89</b>	<b>0,88</b>	0,46	0,38	<b>0,98</b>	<b>0,88</b>	1,00											
As	-0,11	<b>0,75</b>	<b>0,66</b>	<b>0,66</b>	<b>0,67</b>	<b>0,69</b>	<b>0,69</b>	-0,18	0,11	0,43	0,33	0,08	<b>0,83</b>	-0,23	0,14	<b>0,73</b>	0,42	<b>0,69</b>	<b>0,67</b>	0,07	<b>0,51</b>	<b>0,89</b>	<b>0,92</b>	<b>0,72</b>	1,00										
Cd	-0,46	-0,39	-0,30	-0,30	-0,38	-0,36	-0,41	-0,07	-0,24	-0,32	0,11	0,09	-0,41	0,06	0,32	-0,39	-0,20	-0,37	-0,38	-0,16	-0,03	-0,09	-0,34	-0,35	-0,30	1,00									
Ni	0,05	0,36	0,42	0,42	<b>0,57</b>	<b>0,54</b>	0,18	-0,14	-0,23	0,18	<b>0,52</b>	0,07	0,17	-0,28	0,12	0,46	0,24	<b>0,52</b>	<b>0,51</b>	-0,36	0,21	<b>0,70</b>	0,34	0,44	0,22	-0,10	1,00								
Cu	-0,22	-0,29	-0,15	-0,15	-0,28	-0,25	-0,21	-0,05	-0,14	-0,25	0,14	<b>0,71</b>	-0,21	-0,04	0,36	-0,28	-0,04	-0,27	-0,27	-0,10	-0,07	-0,42	-0,20	-0,23	-0,09	0,45	0,13	1,00							
Cr	-0,18	-0,13	-0,09	-0,09	-0,22	-0,22	-0,12	0,04	-0,04	-0,33	0,03	<b>0,57</b>	-0,14	-0,09	<b>0,59</b>	-0,14	0,01	-0,20	-0,22	0,21	0,00	-	-0,09	-0,07	-0,06	0,27	-0,02	<b>0,79</b>	1,00						
Zn	-0,19	-0,25	-0,10	-0,10	-0,21	-0,17	-0,21	-0,09	-0,22	-0,18	0,03	<b>0,58</b>	-0,15	-0,10	0,34	-0,25	-0,11	-0,20	-0,20	-0,16	0,01	-0,05	-0,17	-0,17	-0,11	0,36	0,26	<b>0,86</b>	<b>0,70</b>	1,00					
Pb	-0,06	-0,24	-0,15	-0,15	-0,24	-0,21	-0,16	-0,07	-0,15	-0,24	0,15	<b>0,68</b>	-0,11	-0,11	0,16	-0,23	-0,10	-0,22	-0,23	-0,06	-0,12	<b>-0,55</b>	-0,16	-0,19	-0,08	0,29	0,13	<b>0,92</b>	<b>0,69</b>	<b>0,77</b>	1,00				
Al	<b>-0,95</b>	<b>0,82</b>	<b>0,80</b>	<b>0,80</b>	<b>0,84</b>	<b>0,88</b>	<b>-0,75</b>	-0,14	0,12	<b>0,58</b>	-0,24	<b>0,89</b>	0,34	0,42	<b>0,81</b>	-0,27	<b>0,85</b>	<b>0,79</b>	-0,12	<b>0,66</b>	<b>0,85</b>	<b>0,89</b>	<b>0,81</b>	<b>0,91</b>	-	<b>0,59</b>	-0,18	-	-	-	-	1,00			

A.T. – Alcalinidade total; CE – Condutividade elétrica; COT – Carbono orgânico total; CQO - Carência química de oxigênio

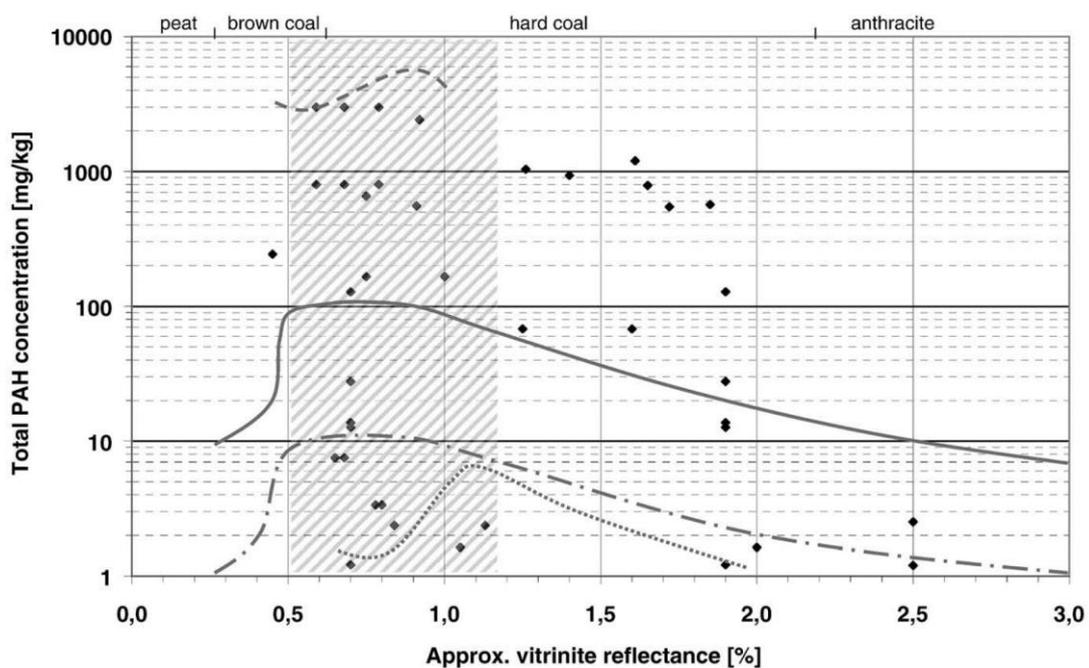
A análise da matriz de correlação realizada permitiu observar os seguintes aspectos:

- O pH apresenta uma correlação negativa ou fraca com a maioria dos elementos, pode ser explicada devido ao aumento na mobilidade dos elementos com a diminuição do pH;
- São observadas correlações positivas, por vezes fortes, entre o  $\text{SO}_4^{2-}$  e os metais, o que pode indicar a ocorrência de parte destes metais como sulfatos na água (Equeenuddin et al., 2010);
- É observada uma correlação positiva entre o  $\text{SO}_4^{2-}$  e o Fe, o que indica que estão a ocorrer processos de oxidação da pirite. A correlação entre estes dois elementos encontra-se também representada no gráfico da figura 46 para os diferentes locais de amostragem;
- Verifica-se uma forte correlação entre o Fe, Mn, As e Al e o  $\text{SO}_4^{2-}$ , o que pode indicar origem semelhante, através da oxidação de sulfuretos no interior da mina (Equeenuddin et al., 2010);
- A CE encontra-se fortemente correlacionada com os metais, o que seria de esperar tendo em conta que a CE é influenciada pela quantidade de metais dissolvidos na água (Gray, 1996; Equeenuddin et al., 2010). Verifica-se ainda uma correlação positiva forte entre a CE e o  $\text{SO}_4^{2-}$ . Como referido anteriormente, a CE é bastante sensível ao  $\text{SO}_4^{2-}$ , que é um subproduto da oxidação da pirite (Gray, 1996), sendo bastante resistente a processos de sorção e diluição;
- As relações observadas entre o  $\text{SO}_4^{2-}$ , alcalinidade total e  $\text{HCO}_3^-$ , podem ter origem após a formação de drenagem ácida, provocada pela oxidação da pirite, a interação desta água ácida com os carbonatos, como a calcite ou a dolomite, promove a libertação de inicialmente carbonatos e posteriormente bicarbonatos (pH > 6,3) para o sistema, podendo neutralizar o pH (Rose & Cravotta, 1998).
- Observam-se fortes correlações entre o Al e  $\text{SiO}_2$ , o que pode indicar reações de dissolução de aluminossilicatos. A dissolução destes minerais é responsável pela maior parte de K, Na, Al, Mg e parte do Ca (Rose & Cravotta, 1998).

## 4.6. CONCENTRAÇÃO EM HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os carvões possuem HPA na sua composição, que podem ser libertados para o meio ambiente durante os processos de mineração, mesmo sem ocorrer a combustão desse carvão. Os HPA, presentes de forma nativa em carvões, podem ser libertados para solos, sedimentos, águas subterrâneas e superficiais e atmosfera de uma região de diversas formas, durante as atividades extrativas, bem como durante o armazenamento em escombrelas, podendo ser uma importante fonte de contaminação ambiental (Achten & Hofmann, 2009).

Dependendo do grau do carvão, as concentrações de HPA podem variar (figura 47).



**Figura 47** - Concentração de HPA para carvões de diferentes graus propostos por diferentes autores (Achten & Hofmann, 2009).

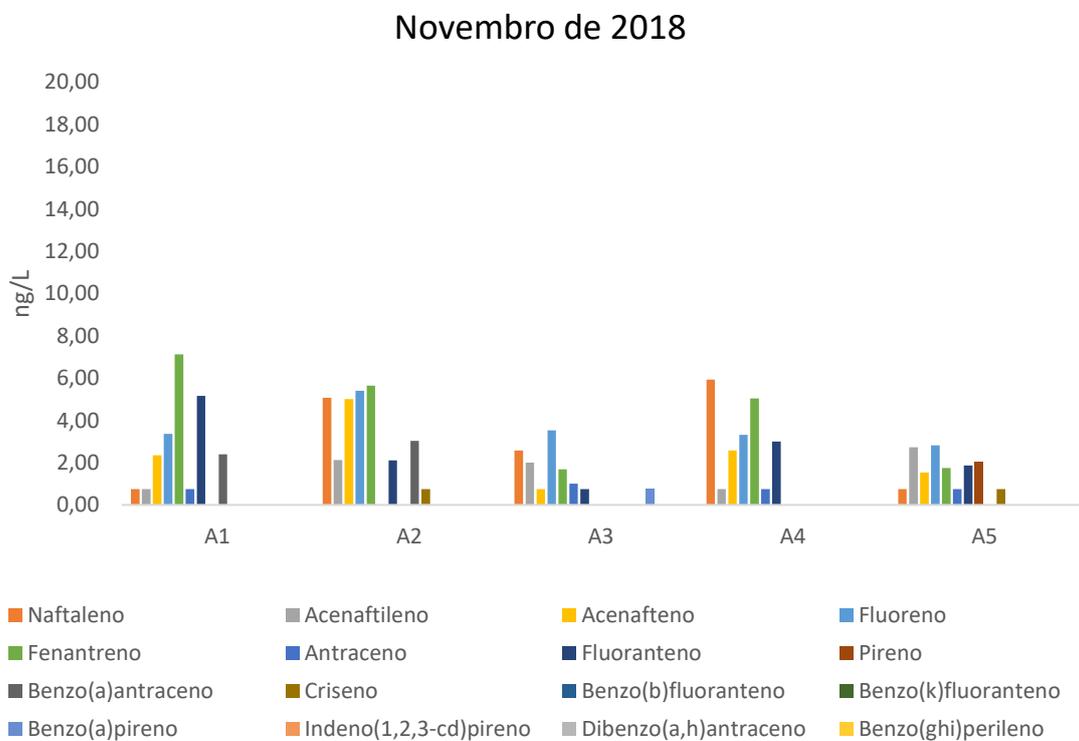
Os HPA podem também ter origem antropogénica, sendo a causa principal a queima de combustíveis fósseis (Achten & Hofmann, 2009).

A escombrela de São Pedro da Cova encontra-se em autocombustão desde 2005, após terem ocorrido fogos florestais na região, o que pode levar à formação de diferentes HPA termodinamicamente mais estáveis de origem pirolítica (Ribeiro et al., 2012). Estes HPA podem ter diferentes características, podendo entrar na atmosfera e

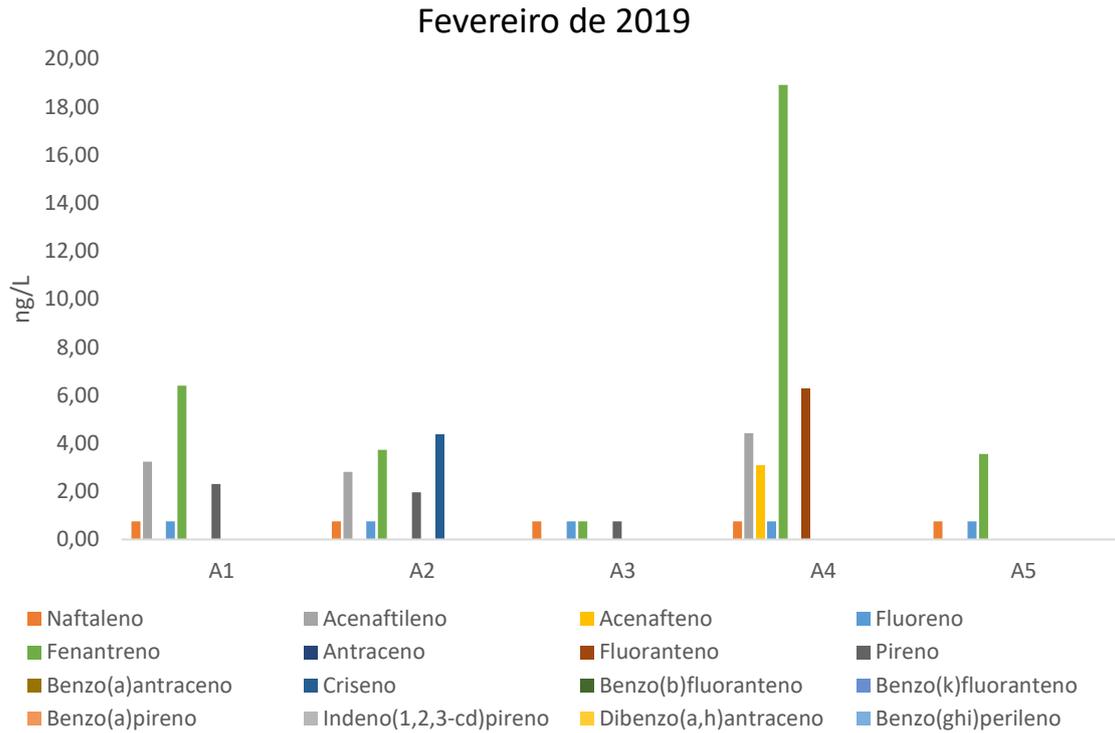
infiltrarem-se nos solos e águas da região (Ribeiro et al., 2012).

Com o propósito de investigar a presença de HPA nos pontos de água da área estudada, foram analisados os 16 HPA definidos como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA). Os valores obtidos foram sintetizados na tabela 10.

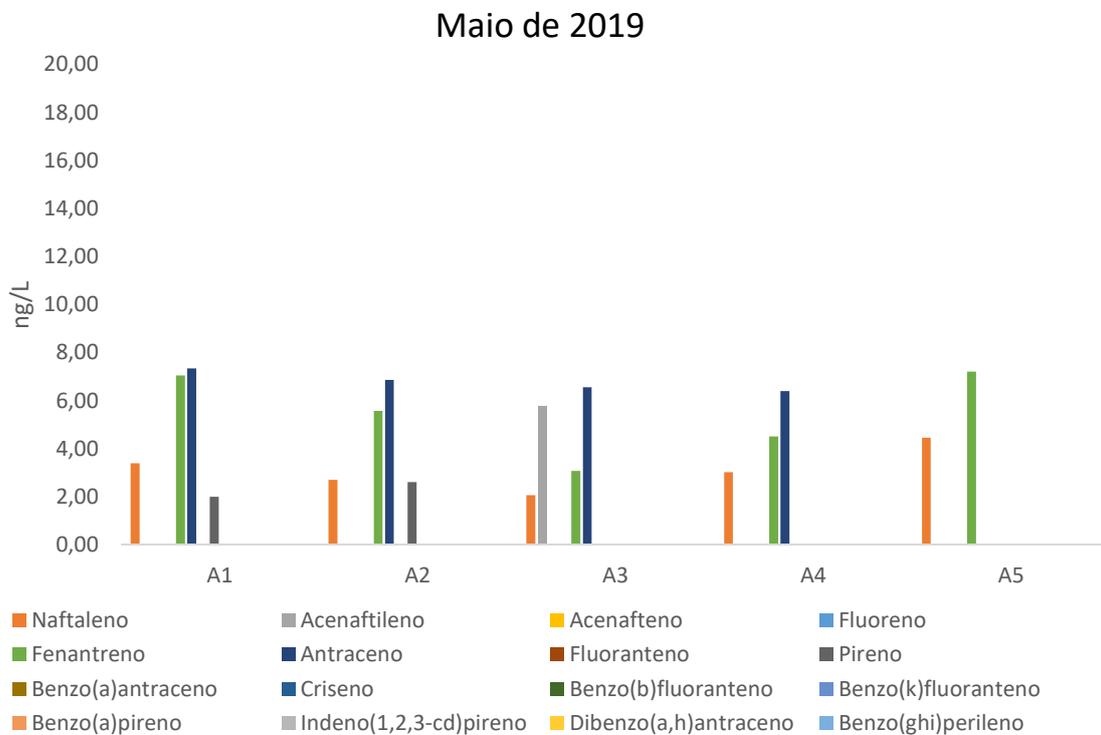
Para a análise dos HPA foram considerados os dados referentes às campanhas de novembro de 2018, fevereiro de 2019 e maio de 2019. Dos 16 HPA prioritários, foram detetados 9 em novembro de 2018, 9 em fevereiro de 2019 e 6 em maio de 2019, tal como se verifica nos gráficos apresentados nas figuras 48, 49 e 50.



**Figura 48** - Concentração de HPA nas águas da campanha de amostragem de novembro de 2018.



**Figura 49** Concentração de HPA nas águas da campanha de amostragem de fevereiro de 2019.



**Figura 50** - Concentração de HPA nas águas da campanha de amostragem de maio de 2019.

Os valores da concentração dos 16 HPA obtidos neste estudo foram comparados com os valores estabelecidos na legislação Portuguesa, que estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano (D.L. nº 306/2017 alterado pelo D.L. nº 152/2017), com os valores máximos sugeridos pela Comissão Europeia para águas subterrâneas (Comissão Europeia, 2010), e com valores máximos para águas superficiais apresentados na diretiva 2008/105/CE do parlamento europeu e do conselho (Diretiva 2008/105/CE, 2008).

Os HPA com 2 e 3 anéis aromáticos (HPA de baixo peso molecular - BPM) encontram-se presentes em quase todas as amostras, contudo os seus valores encontram-se abaixo dos valores utilizadas como comparação: valores limite mínimos sugeridos para águas subterrâneas segundo a Comissão Europeia (Comissão Europeia, 2010) e valores definidos na diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de dezembro de 2008 (Diretiva 2008/105/CE) para águas superficiais. Os valores obtidos para o naftaleno situam-se entre 2,05 e 5,07 ng/l, acenaftileno entre 2,0 e 5,77 ng/l, acenafteno entre 1,54 e 5,01 ng/L, fluoreno entre 2,81 e 5,41 ng/L, fenantreno 1,68 e 18,92 ng/L e antraceno entre 1,00 e 7,33 ng/L.

Quanto aos HPA com 4 a 6 anéis aromáticos (HPA de alto peso molecular - APM), a sua presença é inferior ao verificado para os HPA BPM, sendo que apenas o fluoranteno, pireno e benzo(a)antraceno apresentam expressão acima do limite de deteção do equipamento, com concentrações entre 1,86 e 6,30 ng/L, 1,96 e 2,60 ng/L, 2,40 e 3,03 ng/L. Foi ainda possível obter em apenas uma medição valor para o criseno com 4,39 ng/L.

Quanto aos HPA para os quais a legislação portuguesa estabelece valores paramétricos, segundo o D.L. nº 306/2007 de 27 de agosto alterado pelo o D.L. nº 152/2017, que são: benzo(a)pireno, benzo(ghi)perileno, benzo(b)fluoranteno, benfo(k)fluoranteno e indeno(1,2,3)pireno, não foram detetados nas análises, sendo apenas detetado o benzo(a)pireno, contudo abaixo dos limites estabelecidos.

A soma dos 16 HPA para a amostra A1 varia entre 11,94 e 20,39 ng/L, para a amostra A2 entre 12,89 e 28,39 ng/l, para a amostra A3 entre 0,0 e 17,43 ng/L, para a amostra A4 entre 13,89 e 32,74 ng/L e para A5 entre 3,56 e 12,71 ng/L.

Foram calculadas as percentagens relativas dos HPA de BPM e de APM, com o objetivo de determinar a origem dos HPA presentes. Segundo Zhang et al. (2008), quando a razão HPA BPM / HPA APM é inferior a 1, os HPA têm origem essencialmente pirogénica, resultando da combustão incompleta da matéria orgânica a altas temperaturas, durante curtos espaços de tempo, com predominância de compostos com

4 a 6 anéis benzénicos. Quando esta razão é superior a 1, os HPA têm origem essencialmente petrogénica, através da maturação lenta da matéria orgânica, com predominância de compostos com 2 e 3 anéis benzénicos (Zhang et al., 2008).

Para as amostras analisadas, as razões HPA BPM / HPA APM revelam-se sempre superiores a 1, indicando uma origem petrogénica dos HPA detetados, com prevalência dos HPA com 2 e 3 anéis.

**Tabela 10** - Concentração de HPA nas amostras das três campanhas de amostragem, soma dos HPA (valores em ng/l), percentagem relativa de HPA de BMP e de APM, razão HPA BPM / HPA /APM e dados de referência segundo a Diretiva 2008/105/CE (1), Comissão Europeia, 2010 (2) e D. L. nº 152/2017 (3).

Abrev	Anéis	HPA	(1)	(2)	(3)	Novembro 2018					Fevereiro 2019					Maio 2019				
						A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3	A4	A5
<b>NAP</b>	2	Naftaleno	2400	100 - 13300	-	<l.d.	5,07	2,58	5,93	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	3,38	2,69	2,05	3,01	4,45	
<b>ACFT</b>	2	Acenaftileno	-	-	-	<l.d.	2,12	2,00	<l.d.	2,73	3,23	2,81	n.d.	4,42	n.d.	n.d.	n.d.	5,77	n.d.	n.d.
<b>ACE</b>	2	Acenafteno	-	-	-	2,35	5,01	<l.d.	2,57	1,54	n.d.	n.d.	n.d.	3,10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>FLUO</b>	2	Fluoreno	-	-	-	3,36	5,41	3,53	3,32	2,81	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>PHE</b>	3	Fenantreno	-	-	-	7,12	5,64	1,68	5,04	1,75	6,40	3,73	<l.d.	18,92	3,56	7,04	5,57	3,07	4,50	7,20
<b>ANT</b>	3	Antraceno	100	100 - 60000	-	<l.d.	n.d.	1,00	<l.d.	<l.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,33	6,86	6,55	6,39	n.d.
<b>FLT</b>	4	Fluoranteno	100	-	-	5,16	2,11	<l.d.	3,00	1,86	n.d.	n.d.	n.d.	6,30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>PYR</b>	4	Pireno	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,03	2,31	1,96	<l.d.	n.d.	n.d.	1,99	2,60	n.d.	n.d.	n.d.
<b>BaA</b>	4	Benzo(a)antraceno	-	-	-	2,40	3,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>CRY</b>	4	Criseno	-	-	-	n.d.	<l.d.	n.d.	n.d.	<l.d.	n.d.	4,39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>BbF</b>	4	Benzo(b)fluoranteno	*	100	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>BkF</b>	4	Benzo(k)fluoranteno	-	50 - 100	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>BaP</b>	5	Benzo(a)pireno	50	5 - 30	10	n.d.	n.d.	<l.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>InP</b>	5	Indeno(123-cd)pireno	**	100	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>DaA</b>	5	Dibenz(ah)antraceno	-	10-100	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>BgP</b>	6	Benzo(ghi)perileno	**	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		BbF + BkF + InP + DaA	-	-	100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		∑ 16 HPA				20,39	28,39	10,79	19,87	12,71	11,94	12,89	0,00	32,74	3,56	19,74	17,72	17,43	13,89	11,64
		% HPA BPM				66,61	79,77	88,50	85,94	69,02	82,81	55,90	75,00	81,60	100	89,91	85,33	100	100	100
		% HPA APM				33,39	20,23	11,50	14,06	30,98	17,19	44,10	25,00	18,40	0,00	10,09	14,67	0,00	0,00	0,00
		HPA BPM / HPA APM				2,00	3,94	7,69	6,11	2,23	4,82	1,27	3,00	4,43	-	8,91	5,81	-	-	-

n.d. - valor não detetado; <l.d. - abaixo do limite de deteção;  
 HPA BPM – HPA de baixo peso molecular; APM – HPA de alto peso molecular;  
 \* Somatório BbF e BkF = 30;  
 \*\* Somatório InP e BgP = 2

#### 4.7. COMPARAÇÃO COM VALORES DE REFERÊNCIA E LEGISLAÇÃO

Após realizada a análise dos resultados obtidos nas campanhas de amostragem efetuadas, procedeu-se à comparação dos dados obtidos para os vários parâmetros com valores obtidos em campanhas de amostragem passadas, valores de outros casos conhecidos nos quais ocorrem processos de drenagem mineira e comparação com valores de legislação e de referência.

Os dados escolhidos para comparação com os resultados obtidos neste trabalho foram os seguintes:

- Campanhas de amostragem anteriores nos mesmos pontos de amostragem realizadas em abril de 2017, julho 2017, setembro 2017 e dezembro 2017;
- Valores de qualidade de água para consumo humano (D. L. n.º 152/2017);
- Valores de qualidade de água destinada à rega (D. L. n.º 236/98);
- Valores de referência internacionais (Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME, 1999);
- Valores para águas de drenagem de outras minas de carvão (Ribeiro et al., 2019; Banks et al., 1997);
- Lixiviados da escombreira da mina de São Pedro da Cova (Ribeiro et al., 2011).

Através destas comparações (tabela 11) pretende-se verificar se os valores são concordantes com dados anteriores e se estão compreendidos dentro dos limites legais recomendados/admitidos para os diferentes usos da água.

**Tabela 11** – Resumo dos parâmetros físico-químicos determinados nas águas das diferentes campanhas de amostragem e valores de referência e legislação para comparação.

		A1	A1	A2	A2	A3	A3	A4	A4	A5	A5	D.L.	D.L.	Banks et al.	CCME	Ribeiro et al.		Ribeiro et al.	
		min-max n=5	média n=5	min - max n=6	média n=6	152/2017	236/1998	(1997)	(1999)	Epoca seca	Epoca Húmida								
pH		6,2-6,4	6,31	6,1-6,4	6,3	6,1-6,2	6,1	6,2-6,7	6,5	5,2-6,6	6,1	6,5 - 9,5*	6,5 - 8,4	2,7-5,5	n.a.	3,5	2,8	3,6 - 3,9	3,6 - 4,5
CE	µs/cm	70,3-117,3	89,8	664-1034	825,7	610-1136	924,7	393-913	558,5	47,1-67,3	56,6	2500	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	62 - 95	38 - 452
Cl <sup>-</sup>	mg/l	12,5-15,5	13,6	23,6-36,8	32,7	23,6-37,8	32,7	20,5-34,8	26,1	10,4-15,2	11,9	250	70	4,5-7	n.a.	3,4	8,1	25 - 48	36 - 48
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	10,5-19,0	14,0	307,3-363,1	342,6	44,6-483,4	341,9	132,8-382,9	226,4	2,4-10,5	5,9	250	575	77-1358	n.a.	495	853	n.a.	n.a.
F	mg/l	0-0,1	0,02	0-0,4	0,2	0,2-0,3	0,3	0,1-0,2	0,1	0-0,14	0,1	1,5	1	n.a.	1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,2-2,2	0,7	0-1,6	0,5	0-0,4	0,2	0,1-0,9	0,6	0-18	3,2	50	50	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	6,3-10,7	7,8	113,2-195,8	161,9	85,7-260	190,3	67,3-257	118,8	5,6-48,9	14,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A.T.	mg/l	5,2-8,8	6,4	92,8-160,5	132,7	70,2-213,1	156,0	55,2-210,6	97,4	4,9-40,1	11,5	150-500*	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
NO <sub>2</sub>	mg/l	0-0,01	0	0-0,03	0,01	0-0,04	0,02	0-0,03	0,01	0-0,1	0,02	0,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
NH <sub>4</sub>	mg/l	0-0,02	0,01	0,6-1,8	0,9	0,6-2,6	1	0,2-2,2	0,9	0-1,9	0,3	0,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Na	mg/l	6,5-8,7	7,2	21,3-26,7	23,6	22,1-25,1	23,6	13,7-26,4	17,6	5,7-6,3	6,1	200	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K	mg/l	0-1,2	0,6	0-4,5	2,6	0-9,5	3,9	0-2,5	1	0,2-4,4	1,2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ca	mg/l	3,0-6,5	4,3	66,9-99,3	85,6	35,5-116,1	82,5	29,9-96,6	55,9	0,6-1,6	1,2	100	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Mg	mg/l	2,5-4,1	3,1	56,1-77,5	66,8	24,2-88,1	61,9	29,2-74,9	44,3	2-3,2	2,6	50	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CQO	mg/l	0-6-7,4	5,4	0-12,7	8,9	4,5-19,1	12,6	7,2-11	8,7	6,1-9,6	7,7	5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
As	µg/L	0-2,0	0,7	9-22,6	14,9	27,2-44,5	38,0	4,2-11,4	8	0,8-9,7	3	10	100	n.a.	100	<l.d.	<l.d.	11 - 15	7 - 65
Cd	µg/L	0-0,3	0,2	0-0,1	0,03	0-0,1	0,02	0-0,2	0,1	0-0,5	0,1	5	10	n.a.	5,1	2,8	<l.d.	1 - 5	<0,5 - 10
Cr	µg/L	0-6,2	1,5	0-2,4	1	0-3	0,9	0-2,6	0,8	0-10	2,2	50	100	n.a.	8	0,7	<l.d.	n.a.	n.a.
Cu	µg/L	0-10,9	3,3	0-3,5	1,1	0-14	2,4	0-3,8	0,9	0,7-74,8	14,5	2000	200	<7-168	n.a.	32	121	26 - 42	3 - 55
Fe	µg/L	26,1-129,7	82,8	45655,7-59554,0	52678,6	57959,7-115084,8	87521,1	15719,6-45980	27512,5	339,94-7856,4	2249,9	200	5000	15000 - 287000	5000	2185	95,897	5000 - 8000	3000 - 7000
Mn	µg/L	29,8-85,7	55,0	3940-7025	5395,5	3740-7410	5193,3	1701,3-5705,0	3197,7	9-484	151	50	200	400-5200	200	7065	68,472	590 - 4250	340 - 9470
Ni	µg/L	4,1-9,1	5,7	0,5-47,5	34,7	0,2-26,3	15,3	1-30,1	17,4	3,3-27,5	8,9	20	500	n.a.	200	297	3660	61 - 240	15 - 984
Pb	µg/L	0-22,2	4,7	0-5,5	1,4	0-3,9	1,1	0-2,7	0,8	0-50	8,7	10	5000	n.a.	200	3,4	<l.d.	<3 - 20	<3 - 7
Zn	µg/L	0-40	8,0	0-80	15,0	0-20	3,3	0-30	5	0-20	3,4	n.a.	2000	50-1300	n.a.	589	5190	350 - 2100	90 - 2510
Al	µg/L	134,0	134,0	394,0	394,4	463,6	463,6	87	87	204,6	204,6	200	5000	970-27500	5000	13486	211182	7-11	6-59
CN	µg/L	0,4-2,0	1	0-2,3	0,5	0-2	0,4	0-2	0,4	0,3-2,2	1	50	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. - não avaliado; <l.d. abaixo do limite de detecção; VP – valor paramétrico; VMR – valor máximo recomendado; A.T. – Alcalinidade total; CE – Condutividade elétrica; COT – Carbono orgânico total; O<sub>2</sub>; Carência química de oxigênio; CQO – Carência química de oxigênio \* - Intervalo de valores recomendados

Após a análise da tabela 11 verifica-se que:

- Os dados obtidos nas campanhas de amostragem realizadas em novembro de 2018, e em fevereiro e maio de 2019 são consistentes com os dados obtidos nas campanhas realizadas anteriormente; as variações verificadas podem dever-se às variações associadas à sazonalidade das estações do ano, que por sua vez influenciam a infiltração da água no subsolo, fazendo variar as concentrações das diferentes espécies químicas nas águas.
- Analisando os valores tendo em conta a legislação referente a águas para consumo humano (D.L. nº 152/2017), verifica-se que as amostras do ponto A1 apresentam um valor médio de pH abaixo do recomendado e a concentração de Mn acima do valor paramétrico (VP). As amostras do ponto A2 e A3 apresentam valores de pH abaixo do recomendado,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4$ , Mg, As, Fe, Mn e Al acima do VP. As amostras do ponto A2 apresentam ainda Ni acima do VP. As amostras do ponto A4 apresentam valores de pH abaixo do recomendado, Fe e Mn acima do VP. As amostras do ponto A5 apresentam valores médios de pH abaixo do recomendado, e concentrações de Fe, Mn e Al acima do VP.
- Quanto à legislação referente a águas destinadas a rega (D.L. nº 236/1998), os valores médios de pH apresentam-se fora do recomendado para as águas dos pontos A1, A2 e A3 e A5. Os valores de Fe e Mn apresentam-se acima do limite máximo recomendado (VMR) para as amostras dos pontos A2, A3 e A4 em todas as amostragens.
- Comparando os valores das amostragens realizadas com os guias canadianos para a proteção da agricultura, secção de irrigação (Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME, 1999), as águas dos pontos A2, A3 e A4 apresentam valores de Fe e Mn acima dos valores referenciados .
- Comparando com os parâmetros de águas de escoamento de minas de carvão apresentadas em (Banks et al., 1997) e da escombreira da mina de El Bierzo, Espanha (Ribeiro et al., 2019, considerando a amostra A2 deste trabalho), a água de drenagem da mina de São Pedro da Cova apresenta pH mais próximo da neutralidade, e valores de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe e Mn igualmente elevados. Os valores de Al apresentam-se inferiores aos casos apresentados. Tal facto pode estar relacionado com o baixo pH dos casos apresentados para comparação. Na presença de pH tão ácido, as argilas como a caulinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), que apresentam na sua constituição uma componente importante de aluminossilicatos reagem, dissociando-se e libertando Al para o sistema (Banks et al., 1997).

- Comparando os valores médios obtidos para os diferentes pontos de amostragem com os dados recolhidos para os lixiviados da escombreira de São Pedro da Cova (Ribeiro et al., 2011), pode-se verificar que o pH resultante dos lixiviados é mais baixo do que o encontrado nas águas analisadas neste trabalho. Assumindo que o material presente na escombreira era constituinte do que agora são alguns dos espaços vazios da mina ocupados por água, podemos inferir que outras variáveis estão a contribuir para a neutralização do pH à saída das galerias. Mistura com águas de maior profundidade (Queirós, 2017) com características diferentes e a presença de carbonatos no encaixante, referidos nos boletins de sondagens mineiras da área (Freire, 1981) são duas explicações para esta variação. Os valores de Fe e Mn, embora não tão elevados como os obtidos à saída das galerias, apresentam valores consideráveis. A presença de metais em concentrações elevadas pode estar relacionada com a sua presença em sulfuretos e aluminossilicatos, que ao sofrerem oxidação são dissolvidos na água, mantendo-se em solução em meio ácido (Johnson, 2003) e precipitando a pH neutro.

## 5. CONCLUSÕES

A herança deixada pela atividade mineira passada no nosso país originou, em muitos casos, um passivo ambiental significativo com impactes negativos nas águas e solos das regiões envolventes. O estudo da drenagem associada a minas abandonadas necessita de uma abordagem multidisciplinar, considerando os numerosos fatores que influenciam e condicionam o funcionamento dos sistemas afetados.

A região de São Pedro da Cova integra-se numa área de elevada complexidade geológica, com a presença de diferentes litologias e mineralizações associadas, assim como um contexto tectónico complexo, envolvendo estruturas com expressão regional e local. A exploração mineira de carvão nesta região tão complexa, é responsável por importantes impactes ambientais resultantes da perturbação dos sistemas hidrogeológicos, nomeadamente, devido à influência antrópica sobre os processos de interação água-rocha.

Este estudo revelou evidências dessa perturbação, materializadas na alteração de propriedades físico-químicas das águas que circulam no interior da mina de carvão de São Pedro da Cova, em comparação com águas não afetadas por estas condições. As diferentes campanhas de amostragem realizadas foram essenciais para a caracterização das águas e avaliação da contaminação presente. Através dos resultados obtidos através de medições *in situ* e dos resultados obtidos por análise laboratorial, foi possível avaliar interações água-rocha presentes, bem como a interação entre água contaminada e linhas de água sem contaminação. Através do estudo da variação temporal das amostras foi possível identificar as variações das características físico-químicas da água em função da variação da precipitação ao longo do ano.

De acordo com os diagramas de Piper, verifica-se que as águas de drenagem mineira (A2 e A3) apresentam fácies sulfatada-magnésica. A água da ribeira de Silveirinhos a jusante da descarga do efluente mineiro (A4), apresenta fácies sulfatada/bicarbonatada-magnésica. A água da nascente sem influência mineira (A5) classifica-se como cloretada-sódica, enquanto a água a montante das descargas (A1) apresentam fácies intermédia sulfatada e cloretada, sódica e magnésica.

Os diagramas de Durov, Stiff e “net alkalinity”, dividem as amostras em dois grupos distintos. Amostras sem exposição à contaminação proveniente da mina (A1 e A5) e amostras com exposição à contaminação proveniente da mina (A2, A3 e A4), sendo que se observou que a amostra A4 apresenta diminuição nas diferentes componentes

químicas, visto tratar-se de um local onde ocorre a mistura da água da ribeira de Silveirinhos e as águas de drenagem mineira.

As águas de drenagem mineira apresentam uma carga metálica elevada especialmente de Fe, e Mn, sendo também de destacar o As, o Ni e o Al. A esta composição está associada uma maior CE e temperatura da água.

A análise da CE em comparação com a precipitação, permitiu verificar que as variações da precipitação ao longo do ano são um dos fatores influenciadores da concentração dos elementos, sendo que nos meses secos, em que a precipitação é menor, os valores de CE tendem a aumentar.

As relações entre o  $\text{SO}_4^{2-}$  e os metais Fe, Mn, e Al permitem concluir que a oxidação da pirite está presente, através da correlação entre o  $\text{SO}_4^{2-}$  e o Fe, e que a correlação forte entre estes pode indiciar proveniência de todos estes nos sulfuretos.

A presença de  $\text{HCO}_3^-$  na água pode ter diversas origens: (i) a presença de rochas carbonatadas no sistema (os registos de sondagens, provam a ocorrência de calcite, que pode através de processos de dissolução contribuir para os valores de pH registados e  $\text{HCO}_3^-$  nas águas de drenagem); (ii) a contribuição de águas de circulação profunda (possivelmente, água termomineral sulfúrea, cujo pH é alcalino), indiciada pela temperatura dos efluentes e pelo teor relativamente elevado de fluoreto; (iii) a hidrólise de feldspatos.

A forte correlação encontrada entre o Al e  $\text{SiO}_2$  pode estar relacionada com a dissolução de aluminossilicatos presentes na mina, nas zonas em que o pH é mais ácido.

A análise aos HPA permitiu verificar a origem petrogénica, não se verificando valores acima dos valores de comparação utilizados.

Quanto à comparação dos valores obtidos com a legislação em vigor, todas as águas apresentam valores acima do permitido, sendo os Fe e Mn os que apresentam concentrações mais significativas, e pH abaixo dos limites recomendados. Quanto aos valores indicados para rega, A2, A3 e A4 apresentam valores de Fe, Mn e  $\text{HCO}_3^-$  acima dos valores permitidos, sendo que A1, A2, A3 e A5 apresentam valores de pH abaixo do recomendado.

Comparando com outros casos de drenagem mineira conhecidos, os valores obtidos para São Pedro da Cova são semelhantes na concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe e Mn, contudo apresenta um pH mais neutro e menor concentração de Al, que poderá estar relacionado com o pH mais neutro determinado.

Considera-se que o trabalho desenvolvido representa uma contribuição para a resolução de um problema tão complexo como a drenagem mineira nesta região, pelo que, em trabalhos futuros, deverão ser realizadas novas campanhas de amostragem, em diferentes pontos de água, com o intuito de se compreender se outras linhas de água estão contaminadas. Será ainda importante realizar o estudo mineralógico do sedimento ocre encontrado nas linhas de água e o estudo microbiológico das águas e do sedimento, a fim de se entender qual a contribuição dos seres vivos nos processos de drenagem aqui descritos. A compreensão hidrodinâmica do local através de estudos geofísicos, hidroquímicos e modelação hidrogeoquímica seriam essenciais para identificar os locais que contribuem para as alterações apresentadas e para a averiguação do perigo de contaminação, não só nas águas superficiais, mas também nas águas subterrâneas da região.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Achten, C. & Hofmann, T., 2009. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals – A hardly recognized source of environmental contamination. *Science of The Total Environment*, 407 (8), 2461-2473 pp.
- Banks, D., 2004. Geochemical processes controlling minewater pollution em Groundwater Management in Mining Areas. *Proceedings of the 2nd Image-Train Advanced Study Course*, 17-44 pp.
- Banks, D., Parnachev, V. P., Frengstad, B., Holden, W., Vedernikov, A. A. & Karnachuk, O. V., 2002. Alkaline mine drainage from metal sulphide and coal mines: examples from Svalbard and Siberia. *Geological Society, London, Special Publications*, 198 (1), 287-296 pp.
- Banks, D., Younger, P. L., Arnesen, R.-T., Iversen, E. R. & Banks, S. B., 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*, 32 (3), 157-174 pp.
- Bhattacharya, A., Routh, J., Jacks, G., Bhattacharya, P. & Mörrth, M., 2006. Environmental assessment of abandoned mine tailings in Adak, Västerbotten district (northern Sweden). *Applied Geochemistry*, 21 (10), 1760-1780 pp.
- Brake, S., Dannelly, H. & Connors, K., 2001. Controls on the nature and distribution of an alga in coal mine-waste environments and its potential impact on water quality. *Environmental Geology*, 40 (4-5), 458-469 pp.
- Bice, D, 2019. Earth in the future, <https://www.e-education.psu.edu/earth103/node/701>.
- Brendler, V., Foerstendorf, H., Bok, F. & Richter, A., 2012. Annual Report 2012 - Institute of Resource Ecology, 119 pp.
- Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME, 1999. Canadian Environmental Quality Guidelines.
- CCDRN, 2017. Avaliação das quantidades e das características físico-químicas dos resíduos depositados nas escombreliras das antigas minas de São Pedro da Cova (Gondomar). *Laboratório Nacional de Engenharia Civil*, (93/2017), 2250 pp.
- Chang, R., 2009. Química geral, 4 ed. AMGH Editora, McGraw Hill, 778 pp.
- Clarke, L., 1995. Coal mining and water quality. IEA Coal Research, London (United Kingdom), 101 pp.
- Comissão Europeia, 2010. Groundwater Directive 2006/118/EC on the establishment of groundwater threshold values. Brussels, 44 pp.

- Couto, H., 1993. As mineralizações de Sb-Au da região Dúrico-Beirã. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Tese de Doutoramento), 2, 607 pp.
- Cravotta III, C. A., Brady, K. B., Rose, A. W. & Douds, J. B., 1999. Frequency distribution of the pH of coal-mine drainage in Pennsylvania em US Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program–Proceedings of the Technical Meeting: US Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 313-324 pp.
- Cunha, L., Gonçalves, A. S., Figueiredo, V. d. & Lino, M., 1981. Gestão da água, princípios fundamentais e sua aplicação em Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 697 pp.
- Custodio, E. & Llamas, M., 2001. Hidrología Subterránea. Ediciones Omega, Barcelona. 2350 pp.
- D.L. n.º 152/2017. Diário da República n.º 235/2017, Série I de 2017-12-07. Lisboa: Ministério do Ambiente.
- D.L. n.º 236/98. Diário da República n.º 176/1998, Série I-A de 1998-08-01. Lisboa: Ministério do Ambiente.
- D.L. n.º 306/2007. Diário da República n.º 164/2007, Série I de 2007-08-27. Lisboa: Ministério do Ambiente.
- Directiva 2008/105/CE. Directiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do conselho de 16 de Dezembro de 2008. Parlamento Europeu: Jornal Oficial da União Europeia.
- Dugan, P., 1987. Prevention of formation of acid drainage from high-sulfur coal refuse by inhibition of iron-and sulfur-oxidizing microorganisms. II. Inhibition in “run of mine” refuse under simulated field conditions. *Biotechnology and bioengineering*, 29 (1), 49-54 pp.
- Equeenuddin, S. M., Tripathy, S., Sahoo, P. K. & Panigrahi, M. K., 2010. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage and water pollution at Makum Coalfield, India. *Journal of Geochemical Exploration*, 105 (3), 75-82 pp.
- Evangelou, V., 1995. Pyrite oxidation and its control, CRC press, 77-83 pp.
- Fetter, C. W., 2001. *Applied Hydrogeology*, 4 ed. Prentice Hall, New Jersey, 598 pp.
- Fitts, C. R., 2002. *Groundwater science*, Elsevier, Academic Press, London, 692 pp.
- Freire, J., 1981. Bacia Carbonífera do Norte de Portugal. Os jazigos de S. Pedro da Cova e do Pejão, Ministério da Indústria e Energia e Exportação / Direcção-Geral de Geologia e Minas, Lisboa, 380 pp.
- Gray, N. F., 1996. Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and ground water. *Environmental Geology*, 27 (4), 358-361 pp.
- Hamblin, K. & Christiansen, E. H., 2003. *Earth's dynamic systems*, Prentice Hall, 816 pp.

- Hedin, R. S., Watzlaf, G. R. & Nairn, R. W., 1994. Passive treatment of acid mine drainage with limestone. *Journal of Environmental Quality*, 23 (6), 1338-1345 pp.
- Instituto Geográfico do Exército, 2012a. Carta militar de Portugal 1:25000, Continente, série M888, número 123 - Valongo. I.G.E.
- Instituto Geográfico do Exército, 2012b. Carta militar de Portugal 1:25 000, Continente, série M888, 134 - Lever - Vila Nova de Gaia. I.G.E.
- IPMA, 2019. Instituto Português do Mar e da Atmosfera - Boletins climatológicos mensais, <http://www.ipma.pt/pt/oclima/normais.clima/>.
- Jessop, A., K. Macdonald, J. & Spence, H., 1995. Clean Energy from Abandoned Mines at Springhill, Nova Scotia. *Energy Sources*, 93-106 pp.
- Johnson, D. B., 1998. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. *FEMS microbiology ecology*, 27 (4), 307-317 pp.
- Johnson, D. B., 2003. Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3 (1), 47-66 pp.
- Johnson, D. B. & Hallberg, K. B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of The Total Environment*, 338 (1), 3-14 pp.
- Junta da União de Freguesias de Fânzeres e S. Pedro da Cova, 2019. <http://www.fanzeres-saopedrodacova.pt/index.php/conhecer/historia>.
- Kirby, C. S. & Cravotta, C. A., 2005. Net alkalinity and net acidity 2: Practical considerations. *Applied Geochemistry*, 20 (10), 1941-1964 pp.
- Kottek, M., Grieser, J., Beck, C., Rudolf, B. & Rubel, F., 2006. World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift*, 15 (3), 259-263 pp.
- Ladwig, K. J., 1983. Stratification in water quality in inundated anthracite mines, eastern Pennsylvania. Report of investigations United States. Bureau of Mines 8837. 40 pp.
- Leatherwood, J. & Kunzler, L., 1989. Coal Refuse Weathering Under Cold Desert Conditions. *Geology and Hydrology of Hazardous-Waste, Mining-Waste, Waste-Water, and Repository Sites in Utah*, 159-164 pp.
- Ledin, M. & Pedersen, K., 1996. The environmental impact of mine wastes—roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth-Science Reviews*, 41 (1-2), 67-108 pp.
- Lemos de Sousa, M., 1984. Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000. Notícia Explicativa da Folha 9-D - Penafiel. Aditamento relativo ao Carbonífero., Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 3 pp.

- Lottermoser, B., 2010. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, 400 pp.
- Luther III, G. W., 1987. Pyrite oxidation and reduction: molecular orbital theory considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 (12), 3193-3199 pp.
- Mansilha, C., Carvalho, A., Guimarães, P. & Espinha Marques, J., 2014. Water Quality Concerns Due to Forest Fires: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Contamination of Groundwater From Mountain Areas. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, , 77 (14-16), 806-815 pp.
- Marques, J., Samper, J., Pisani, B., Alvares, D., Carvalho, J. M., Chaminé, H. I., Marques, J. M., Vieira, G. T., C.Mora & Borges, F. S., 2010. Evaluation of water resources in a high-mountain basin in Serra da Estrela, Central Portugal, using a semi-distributed hydrological model. *Environmental Earth Sciences*, 1-16 pp.
- Medeiros, A., Pereira, E. & Moreira, A., 1980. Notícia explicativa da folha 9-D (Penafiel) da carta geológica de Portugal à escala 1: 50 000, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 47 pp.
- Medeiros, A., Pereira, E., Moreira, A. & Sousa, M., 1981. Carta geológica de Portugal. 9-D (Penafiel). Instituto Geográfico e Cadastral, Lisboa.
- Morgan, J. J. & Stumm, W., 1970. *Aquatic chemistry*, 3 ed. Wiley-Interscience, 1040 pp.
- Morin, K. A. & Hutt, N. M., 2001. *Environmental geochemistry of minesite drainage: Practical theory and case studies*, MDAG Publishing, Surrey, British Columbia, 349 pp.
- Moses, C. O. & Herman, J. S., 1991. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 (2), 471-482 pp.
- Moses, C. O., Nordstrom, D. K., Herman, J. S. & Mills, A. L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 (6), 1561-1571 pp.
- Nordstrom, D., 2000. Advances in the Hydrogeochemistry and Microbiology of Acid Mine Waters. *International Geology Review*, 42 (6), 499-515 pp.
- Oliveira, J., Pereira, E., Piçarra, J., Young, T. & Romano, M., 1992. O Paleozóico Inferior de Portugal: síntese da estratigrafia e da evolução paleogeográfica. *Paleozóico Inferior de Ibero-América*. Universidade de Extremadura, 359-375 pp.
- Pinto de Jesus, A., 2001. *Génese e evolução da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal); um modelo*. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Tese de Doutoramento), 232 pp.
- Pinto, M. C., 2015. A história da vila que guarda uma mina dentro, <https://www.publico.pt/2015/03/29/portugal/noticia/a-historia-da-vila-que-guarda-uma-mina-dentro-1690395>.

- Queirós, M., 2017. Estudo hidrogeoquímico de um efluente da mina de S. Pedro da Cova, Gondomar (não publicado). Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Relatório de Estágio), 58 pp.
- Ribeiro, A., 1979. Essai de reconstitution paléogéographique par cycles orogéniques. Le cycle Hercynien. Introduction à la géologie générale du Portugal, 31-45 pp.
- Ribeiro, A., Munhá, J., Dias, R., Mateus, A., Pereira, E., Ribeiro, L., Fonseca, P., Araújo, A., Oliveira, T., Romão, J., Chaminé, H., Coke, C., Pedro, J. (2007). Geodynamic evolution of the SW Europe Variscides. *Tectonics*, 26(6), 38 pp
- Ribeiro, J., Ania, C.O., Suárez-Ruiz I., Flores, D., 2019. The Spontaneous Combustion of Coal-Mine Waste and Stream Effects in the El Bierzo Coalfield, Spain. In: Stracher, G.B. (Ed.), *Coal and Peat Fires: A Global Perspective: Volume 5: Case Studies – Advances in Field and Laboratory Research*. Elsevier. 97-124 pp.
- Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Flores D., 2010. Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): Petrological, geochemical and mineralogical characterization. *International Journal of Coal Geology* 81, 359-372.
- Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Pinto de Jesus, A., Flores, D., 2011. Petrographic and geochemical characterization of coal waste piles from Douro Coalfield. *International Journal of Coal Geology* 87, 226-236.
- Ribeiro, J., Silva, T.F., Mendonça Filho, J.G., Flores, D., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in burning and non-burning coal waste material. *Journal of Hazardous Materials* 199-200, 105-110.
- Rodrigues, J., 1984. Noções de Hidrogeologia. Geonovas, Lisboa, 7 11-30 pp.
- Rogers, S. W., Ong, S. K., Kjartanson, B. H., Golchin, J. & Stenback, G. A., 2002. Natural Attenuation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Contaminated Sites: Review em *Practice Periodical of Hazardous Toxic and Radioactive Waste Management*, 6 (3), American Society of Civil Engineers, Reston, 141-155 pp.
- Rose, A. & Cravotta, C., 1998. Geochemistry of coal mine drainage em *Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania*, 1, Pennsylvania Department of Environmental Protection, Pennsylvania, 1-22 pp.
- Santos, R., 2008. Caracterização Hidrogeológica e Hidrogeoquímica da Área Mineira de Germunde, Pejão. Instituto Superior Técnico (Tese de Doutoramento), 212 pp.
- Seal, R. & Hammarstrom, J., 2003. Geoenvironmental models of mineral deposits: examples from massive sulfide and gold deposits em *Environmental aspects of mine wastes*, Mineralogical Association of Canada, Vancouver, 11-50 pp.
- Silva, D., 2013. Estudo da Contaminação de Águas pela Extração Mineira de Carvão em S. Pedro da Cova. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Tese de Mestrado), 99 pp.

- Singer, P. C. & Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*, 167 (3921), 1121-1123 pp.
- Sousa, A., 2017. Breve História da Exploração Mineira em Gondomar. Universidade Aberta (Seminário II Licenciatura), 48 pp.
- Thadeu, D., 1977. Hercynian paragenetic units of the Portuguese part of the Hesperic Massif. *Serviços Geológicos de Portugal*, 20 (3), 247-276 pp.
- The water cycle - USGS, 2019. [https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/water-cycle-adults-and-advanced-students?qt-science\\_center\\_objects=0#qt-science\\_center\\_objects](https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/water-cycle-adults-and-advanced-students?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects).
- United States Environmental Protection Agency, 2019. National recommended water quality criteria - human health criteria table. Section 304(a) of the Clean Water Act, <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-human-health-criteria-table>.
- Wagner, R. & De Sousa, M. L., 1983. The Carboniferous megafloras of Portugal: A revision of identifications and discussion of stratigraphic ages, *Serviços Geológicos de Portugal*, Braga, 127 pp.
- Younger, P., 1995. Hydrogeochemistry of minewaters flowing from abandoned coal workings in County Durham. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 28 (2), 101-113 pp.
- Younger, P. L., Banwart, S. A. & Hedin, R. S., 2002. *Mine water: hydrology, pollution, remediation*, Springer Science & Business Media, Netherlands, 442 pp.
- Younger, P. L., Wolkersdorfer, C. & Consortium, E., 2004. Mining Impacts on the Fresh Water Environment: Technical and Managerial Guidelines for Catchment Scale Management. *Mine Water and the Environment*, 23 (1), 2-80 pp.
- Zhang, W., Zhang, S., Wan, C., Yue, D., Ye, Y. & Wang, X., 2008. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution*, 153 (3), 594-601 pp.