



Estudo Hidropedológico e Hidrogeoquímico na Área da Mina de Carvão de São Pedro da Cova (N de Portugal)

Vítor José Macedo Martins

Mestrado em Geologia

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

2020

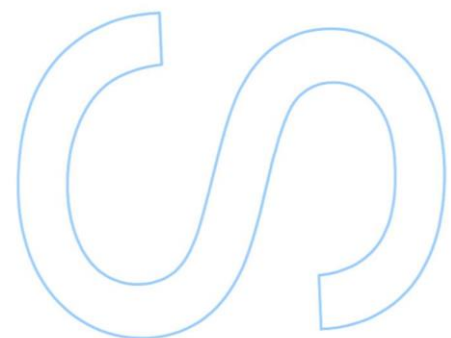
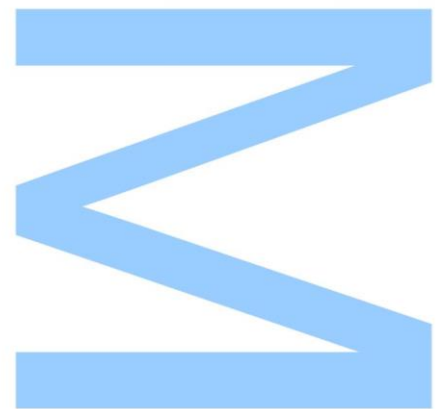
Orientador

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

Coorientadores

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

Doutora Catarina Isabel Rodrigues de Mansilha, Instituto Nacional de Saúde
Doutor Ricardo Jorge

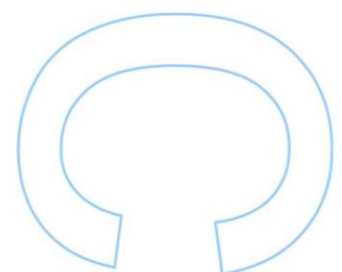
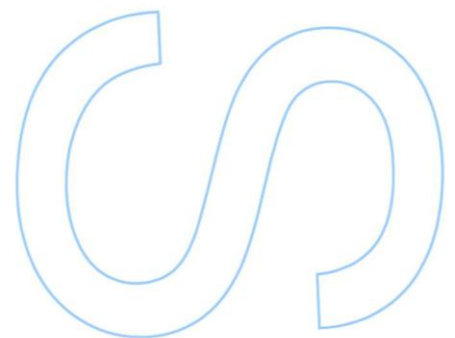
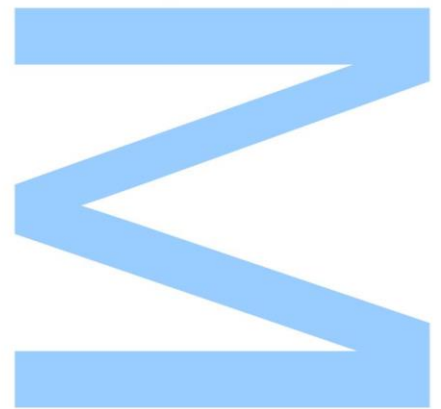




Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____ / ____ / ____





Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu
de Desenvolvimento Regional

Agradecimentos

Chegado a este ponto da minha vida académica e pessoal, as linhas reservadas para este singelo agradecimento, são insuficientes para agradecer a tantos os que me permitiram aqui chegar. Não poderei enunciar todos, mas o meu coração não esquece.

Agradeço em primeiro lugar ao meu orientador o Professor Doutor Jorge Espinha Marques, por tudo aquilo que me transmitiu, pelas experiências que compartilhou, pelas críticas que me fizeram crescer e infindável disponibilidade, mesmo nos momentos difíceis que atravessou.

À Professora Doutora Joana Ribeiro, o meu sincero obrigado, pois mesmo distante foi sempre o apoio que precisei. Possuidora de um conhecimento, rigor e espírito de autocrítica, que servirão para cimentar valores para a minha vida futura.

O meu muito obrigado à Doutora Catarina Mansilha, que apesar do momento particularmente difícil que atravessamos, teve o prazer e disponibilidade de ajudar em tudo o quando necessitei.

À Doutora Patrícia Santos, permita-me a afabilidade com que me dirijo. Foste a companheira de campo perfeita. Obrigado pela paciência, pela ajuda e pelos conhecimentos que transmitiste.

À Viviana Pereira, à Inês Vaz e à Teresa Oliveira, o meu profundo obrigado por tudo o que fizeram, sobretudo no momento complicado do meu regresso à vida académica.

À Maria João, à Joana Novais, à Susete Santos e ao Ricardo Barbosa. Os amigos de sempre e para sempre. Obrigado pelas vossas palavras e carinho ao longo deste percurso.

Ana Carolina, Ana Carvalho, Inês Fonseca, Mariana Costa, Joana Basto e Paula Amorim. Caminhamos juntos, rimo-nos juntos, choramos juntos. Sem vocês era impossível chegar onde cheguei e como cheguei. Já não é só amizade o que nos une, somos família.

Aos meus amados pais e querida esposa. Vocês foram quem mais sofreram com este caminho traçado por mim. Resta-me esperar que no final tenham um pouco mais de orgulho neste vosso filho e esposo que tanto vos ama.

Por fim, agradeço 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

Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo hidropedológico e hidrogeoquímico na área envolvente à mina de carvão de São Pedro da Cova. A mina, desativada desde os anos 70 do século XX, após um longo período de exploração, é um foco de preocupação ambiental e de saúde pública, muito por conta das galerias de drenagem mineira continuarem, ainda nos dias de hoje, a drenar águas de circulação mineira, para cursos de água naturais. A escombreira, resultante da exploração mineira, foi parcialmente afetada por fogos florestais em 2005, encontrando-se ainda em autocombustão, com libertação de gases, partículas e outros compostos para a atmosfera, solo, linhas de água superficiais e aquíferos da zona envolvente.

O estudo hidrogeoquímico dos efluentes da mina e linhas de água, com influência e sem influência da drenagem mineira, foi realizado através da recolha e análise de amostras de água. Estas permitiram determinar a concentração de iões maiores e metais pesados, em laboratório, e o pH, condutividade elétrica e temperatura, *in situ*. Os resultados apurados apontam para uma concentração mais elevada em metais tais como Fe, Mn, Al, As e Ni bem como dos iões SO_4^{2-} e HCO_3^- , assim como uma condutividade elétrica mais elevada nas águas com contribuição da drenagem mineira em relação às águas sem esta contribuição. As águas com contribuição de drenagem mineira apresentam pH neutro, ou aproximadamente neutro, e uma fácies hidrogeoquímica sulfatada-magnésica. As águas sem influência mineira (uma nascente de controle e a Ribeira de Silveirinhos a montante da descarga) apresentam fácies hidrogeoquímica cloretada-sódica.

Em relação ao Tecnosolo da escombreira da mina, a parte que não foi afetada pelos incêndios apresenta sinais de evolução pedológica incipiente e desenvolvimento de dois horizontes distintos (A e C). Na zona afetada pelos incêndios e subsequente autocombustão observou-se a presença de três camadas distintas. Nestas camadas não existem evidências de pedogénese, tendo a matéria orgânica humificada sido destruída devido às elevadas temperaturas atingidas durante a autocombustão. A análise semi-quantitativa ao microscópio eletrónico permitiu a deteção da composição em elementos maiores, destacando-se um aumento da concentração em Fe na camada inferior. A camada mais inferior do solo afetado pela autocombustão apresenta valores de condutividade hidráulica superiores às demais camadas e horizontes. Quanto à hidrofobicidade, verificou-se que ambos locais do Tecnosolo são hidrofílicos.

Palavras-chave: efluente mineiro, escombreira, autocombustão, hidrofobicidade, tecnossolo.

Abstract

This work aimed to carry out a hydrogeological and hydrogeochemical study in the area surrounding the São Pedro da Cova coal mine. The mine, deactivated since the 70s of the 20th century, after a long period of exploration, is a focus of environmental and public health concern, largely because the mining drainage galleries that continues, even today, to drain water from mining circulation, for natural water courses. The heap, resulting from mining, was partially affected by forest fires in 2005, and is still in self-combustion, with the release of gases, particles and other compounds into the atmosphere, soil, surface water lines and aquifers in the surrounding area.

The hydrogeochemical study of mine effluents and water lines, with and without the influence of mining drainage, was carried out through the collection and analysis of water samples. These made it possible to determine the concentration of major ions and heavy metals, in the laboratory, and the pH, electrical conductivity and temperature, *in situ*. The results obtained, point to a higher concentration in metals such as Fe, Mn, Al, As and Ni as well as the SO_4^{2-} and HCO_3^- ions, as well as a higher electrical conductivity in the waters with the contribution of the mining drainage in relation to the waters without this contribution. The waters with the contribution of mining drainage have a neutral pH, or approximately neutral, and a sulfate-magnesian hydrogeochemical facies. The waters without mining influence (a control source and the Ribeira de Silveirinhos upstream of the discharge) have chloride-sodium hydrogeochemical facies.

In relation to the mine heap Technosoil, the part that was not affected by the fires shows signs of incipient pedological evolution and the development of two distinct horizons (A and C). In the area affected by the fires and subsequent self-combustion, the presence of three distinct layers was observed. In these layers there is no evidence of pedogenesis, and the humidified organic matter was destroyed due to the high temperatures reached during self-combustion. The semi-quantitative analysis under the electron microscope allowed the detection of the composition in larger elements, with an increase in the concentration of Fe in the lower layer. The lowest layer of the soil affected by the self-combustion presents values of hydraulic conductivity higher to the other layers and horizons. As for hydrophobicity, it was found that both locations of the Technosoil, are hydrophilic.

Keywords: mining effluent, heap, self-combustion, hydrophobicity, technosoil

Índice

Agradecimentos	V
Resumo.....	vii
Palavras-chave	viii
Abstract.....	ix
Keywords	ix
Lista de Figuras.....	xv
Lista de Tabelas	xix
Lista de Abreviaturas.....	xxi
1. Introdução.....	1
1.1 Exórdio	3
1.2 Objetivos	4
1.3 Estrutura da dissertação.....	5
1.4 Trabalhos anteriores.....	5
2. Conceitos Teóricos	9
2.1 As Águas.....	11
2.1.1. A água e a sua distribuição na Terra.....	11
2.1.2 Ciclo hidrológico.....	12
2.1.2.1. Água subterrânea e a sua circulação.....	13
2.1.2.2. Características físicas e químicas das águas subterrâneas.....	16
2.1.3. Composição química das águas naturais.....	17
2.1.4. Águas de circulação mineira	20
2.1.4.1. Drenagem Mineira Ácida (DMA).....	21
2.1.4.2. Drenagem Mineira Neutra (DMN)	22
2.2. Os Solos e o Homem	23
2.2.1. Conceito de solo	23
2.2.2. Designação dos horizontes dos solos	24
2.2.3. Classificação dos solos.....	27

2.2.4. Caraterísticas físicas dos solos	29
2.2.4.1. Condutividade Hidráulica.....	29
2.2.4.2. Hidrofobicidade	31
3. Caraterização da Área de Estudo	35
3.1. Enquadramento Histórico	37
3.2. Enquadramento Geográfico.....	38
3.3. Enquadramento Geomorfológico	39
3.4. Enquadramento Climático	40
3.5. Enquadramento Geológico	46
3.6. Cartografia de solos	55
3.6.1. Unidade cartográfica de solos em São Pedro da Cova	55
3.6.1.1. Unidades pedológicas dominantes:	56
3.6.1.2. Unidades pedológicas subdominantes	58
4. Amostragem e Metodologias	61
4.1. Amostragem de água	63
4.1.1. Pontos de Amostragem.....	63
4.1.2. Métodos aplicados <i>in situ</i>	65
4.1.3. Métodos de análise das águas em laboratório	66
4.1.3.1. Alcalinidade e Dureza.....	66
4.1.3.2. Condutividade Elétrica (CE) e pH	66
4.1.3.3. Azoto total, fósforo total e carência química de oxigénio (CQO)	66
4.1.3.4. Iões maiores.....	67
4.1.3.5. Carbono orgânico total (COT).....	67
4.1.3.6. Metais pesados	67
4.2. Estudo hidropedológico	67
4.2.1. Infiltrómetro de Minidisco (IMD)	68
4.2.2. Teste do Tempo de Penetração de uma Gota de Água (WDPT).....	73
4.2.3. Perfil do solo	75

4.2.4. Cor do solo	75
4.2.4.1. Significado da cor do solo.....	75
4.2.4.2. Fatores que afetam a cor do solo	76
4.2.4.3. Determinação da cor do solo	76
4.2.5. Textura do Solo.....	77
4.2.6. Microscopia.....	78
4.2.6.1. Microscopia ótica.....	78
4.2.6.2. Microscopia eletrónica.....	79
5. Resultados e Discussão.....	81
5.1 Hidrogeoquímica	83
5.1.1. Condutividade elétrica, pH e Temperatura	83
5.1.2. Concentração dos iões maiores	87
5.1.3. Determinação das fácies hidrogeoquímicas	90
5.1.3.1. Diagrama de Piper.....	90
5.1.3.2. Diagrama de Durov	93
5.1.3.3. Diagrama de Stiff.....	94
5.1.4. Concentração em metais	95
5.1.5. Outros parâmetros	97
5.2 Hidropedologia	98
5.2.1. Perfis do solo	98
5.2.2. Textura do solo	100
5.2.3. Condutividade hidráulica insaturada	101
5.2.4. Resultados do teste do Tempo de Penetração de uma Gotas de Água	102
5.2.5. Cor do solo	102
5.2.6. Análise petrográfica	103
5.2.6.1. Microscopia ótica.....	103
5.2.6.2. Microscopia eletrónica.....	106
6. Conclusões.....	107

Estudo Hidropedológico e Hidrogeoquímico na Área da Mina de Carvão de São Pedro da Cova (N de Portugal)	FCUP xiv
6.1. Símula	109
6.2. Considerações finais	111
Referências bibliográficas	113
Webgrafia.....	123
Anexos	127
Anexo 1.....	129
Anexo 2.....	131

Lista de Figuras

Fig. 1 - Distribuição global da água no planeta Terra (adaptado USGS 2019).	11
Fig. 2 - Esquema exemplificativo do ciclo da água (USGS 2019).....	13
Fig. 3 - Esquema representativo das zonas de descarga e recarga da água subterrânea e da movimentação da água em meio subterrâneo (adaptado de Chernicoff e Venkatakrishnan 1995).....	14
Fig. 4 - Esquema representativo das zonas pelas quais a água subterrânea circula e permanece (adaptado Chernicoff e Venkatakrishnan 1995).....	15
Fig. 5 – Perfil exemplificativo de um solo e respetivos horizontes assinalados (Soil Atlas of Europe 2015).....	24
Fig. 6 - Aspeto das instalações nos anos 40 do sec. XX, sendo já visível o cavalete (Sousa 2017).....	38
Fig. 7 - Localização da área de estudo. Assinalado a vermelho o concelho de Gondomar à esquerda no território de Portugal continental. À direita marcada a vermelho a localização da mina de SPC no concelho de Gondomar.....	39
Fig. 8 - Localização geográfica do Anticlinal de Valongo e área de estudo em SPC assinalada a vermelho (Rocha 2019).....	40
Fig. 9 - A série 1 refere-se à temperatura média mensal, enquanto a série 2 corresponde à precipitação média mensal, entre os anos de 1981-2010, registadas pela estação meteorológica da Serra do Pilar (IPMA 2019).	41
Fig. 10 - Distribuição da classificação climática de Köppen para Portugal continental (IPMA).	42
Fig. 11 - Extrato da carta geológica 9D - Penafiel na escala 1:50 000, com a localização da área de estudo assinalada pela elipse vermelha (adaptado de Medeiros et al. 1981 in Rocha 2019).	47
Fig. 12 - Coluna estratigráfica da região de Valongo (adaptado de Couto 1993).	48
Fig. 13 - Esquema do enquadramento regional da BCD (modificado de Pinto de Jesus, 2001 in Ribeiro e Flores, 2014).....	52
Fig. 14 - Coluna do registo sedimentar da BCD (modificado de Pinto de Jesus, 2001 in Cunha et al. 2012).	54

Fig. 15 - Extrato da Carta dos Solos e Carta de Aptidão da Terra de Entre Douro e Minho. A elipse azul indica a localização da área de estudo (Agroconsultores e Geometral 1995).	55
Fig. 16 - Localização dos pontos de amostragem das águas (Fonte: GoogleEarth). ...	63
Fig. 17 - Aspeto geral da Ribeira de Silveirinhos, após receber as águas de drenagem mineira do primeiro afluente, sendo possível ver os depósitos de hidróxido de ferro no leito.....	64
Fig. 18 - Recolha de amostra de água.	64
Fig. 19 - Frascos para armazenamento das amostras de água e saco de transporte até o laboratório.....	65
Fig. 20 - Executando a calibração prévia do aparelho com soluções padrão de pH 4 e 7 do equipamento da marca Hanna Instruments modelo HI 991300.....	65
Fig. 21 - Medição do pH, CE e temperatura diretamente no ponto de amostragem. ...	66
Fig. 22 - Localização dos pontos de ensaios hidropedológicos na escombreira da mina de SPC (Fonte: GoogleEarth).	67
Fig. 23 - Aspeto geral da escombreira afetada pela autocombustão (à esquerda) e aspeto do perfil do solo do mesmo local (à direita).	68
Fig. 24 - Aspeto geral da escombreira não afetada pela autocombustão (à esquerda) e aspeto do perfil do solo do mesmo local (à direita).	68
Fig. 25 - Esquema com os principais elementos do IMD (adaptado de Decagon Devices 2014).	70
Fig. 26 - Aspeto da folha Excel contendo a macro disponibilizada pelo fabricante (Decagon Devices 2014).....	71
Fig. 27 - Colocação de areia calibrada no local onde o infiltrómetro vai realizar o ensaio.	71
Fig. 28 - Leitura da humidade em cada local dos ensaios com IMD.....	72
Fig. 29 – Sonda de impedância para medição da humidade do solo Theta Probe ML2x e respetivo medidor Moisture Meter HH2 da Delta-T Devices.....	73
Fig. 30 - Realização do teste de WDPT na escombreira da mina de SPC.	73
Fig. 31 - Escavação de pequenos taludes com a finalidade de expor os diferentes horizontes e camadas.....	75

Fig. 32 - Carta da cor dos solos de Munsell, edição de 2000.	77
Fig. 33 - Seções polidas das três camadas sujeitas a autocombustão para análise petrográfica.....	79
Fig. 34 - Microscópio ótico de reflexão acoplado ao conjunto hardware câmara-computador e software de controle.	79
Fig. 35 - Equipamento de MEV disponível no DGAOT (A e C); Amostras colocadas no mostrador fixas por fita adesiva (C).	80
Fig. 36 - Dados da temperatura medidos <i>in situ</i> nas diversas campanhas versus a precipitação mensal e acumulada.	84
Fig. 37 - valores do pH medidos <i>in situ</i> nas diversas campanhas versus a precipitação mensal e acumulada.....	85
Fig. 38 - Valores da CE medidos <i>in situ</i> nas diversas campanhas versus a precipitação mensal e acumulada.....	87
Fig. 39 - Concentrações médias dos aniões de todas amostragens.	89
Fig. 40 - Concentrações médias dos catiões de todas amostragens.....	89
Fig. 41 - Classificação dos tipos de águas num diagrama de Piper (adaptado de Custodio e Llamas 2001).	91
Fig. 42 - Valores médios de todas campanhas. A azul são as águas colhidas nos pontos sem influência de drenagem (A1 e A5). A vermelho e verde os pontos A2 e A3, respetivamente, correspondem aos canais de drenagem mineira. A lilás o ponto A4, correspondente à de mistura de águas.	92
Fig. 43 - Esquema do diagrama de Durov (adaptado de Custodio e Llamas 2001).	93
Fig. 44 - Diagrama de Durov com as médias das amostragens de águas efetuadas durante o projeto CoalMine. Os círculos a vermelho representam as águas sob influência da drenagem mineira, os azuis as águas sem a referida influência.	94
Fig. 45 - Esquema genérico de um diagrama de Stiff (adaptado de Fetter 2001 in Rocha 2019).	95
Fig. 46 - Diagrama de Stiff obtido com a média dos catiões e aniões, de todas amostragens realizadas.	95
Fig. 47 - Concentração de metais em cada ponto de amostragem.	97
Fig. 48 - Perfil do solo que sofreu autocombustão exibindo três camadas. CP - camada preta; CB - camada branca; CV - camada vermelha.	99

Fig. 49 - Perfil do solo da zona não afetada pela autocombustão, sendo possível distinguir os horizontes de solo A e C.	100
Fig. 50 - Amostras de solo para realizar o EETS. A - amostras das 3 camadas do solo sujeito a autocombustão; B - amostras dos horizontes do solo sem efeito da autocombustão.	100
Fig. 51 - Realização do teste de WDPT, utilizando um conta-gotas, na escombreira de SPC.	102
Fig. 52 - Aspeto da camada preta do solo afetado pela autocombustão; A - aspeto petrográfico geral da amostra; B - partículas orgânicas com diferente refletância; C e D- Fusinite oxidada.	104
Fig. 53 - Aspeto da camada preta do solo afetado pela autocombustão; E e F- Fraturas; F e G – vacúolos de desvolatização; H- partícula de char.	104
Fig. 54 - Aspeto da camada preta do solo afetado pela autocombustão; I - matéria mineral a envolver MO; J - orlas de reação na MO.	105
Fig. 55 - Aspeto da camada branca do solo afetado pela autocombustão; K - aspeto petrográfico geral da amostra; L e M – raras ocorrências de MO; N - óxidos de ferro e outra matéria mineral.	105
Fig. 56 - Aspeto da camada vermelha do solo afetado pela autocombustão; O- aspeto petrográfico geral da amostra; P, Q e R- óxidos de ferro e outra matéria mineral.	106

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Iões maiores presentes na água (aniões e catiões) e intervalos de concentração frequentes para iões menores presentes na água (Adaptado de Custódio e Llamas 2001).	17
Tabela 2 - Valores típicos de condutividade hidráulica de alguns materiais utilizados na engenharia em condições de saturação (adaptado Shackelford 2013).	30
Tabela 3 - Classificações de WDPT de acordo com vários autores (Doerr 1998).	74
Tabela 4 - Valores da temperatura da águas medidos <i>in situ</i> nas diversas campanhas.	83
Tabela 5 - Valores do pH medidos <i>in situ</i> nas diversas campanhas.....	85
Tabela 6 - Resultados da CE medidos <i>in situ</i> nas diversas campanhas.....	86
Tabela 7 - Valores dos iões maiores e do fluoreto, constando o menor e o maior valor registado em todas campanhas e respetivo valor médio.....	88
Tabela 8 - Valores das concentrações em metais, medidos em todas campanhas. Constam o menor, o maior e valor médio obtidos para cada elemento.	96
Tabela 9 - Valores médios da condutividade hidráulica (K) para cada camada/horizonte.	101
Tabela 10 - Valores médios da humidade no solo.....	102
Tabela 11 - Registo das cores das camadas/horizontes dos solos avaliados na escombreira de SPC, utilizando a Carta de Cores de Munsell.	103

Lista de Abreviaturas

BCD - Bacia Carbonífera do Douro

CE - Condutividade Elétrica

COS - Carbono orgânico do solo

COT - Carbono Orgânico Total

CQO - Carência Química de Oxigénio

CXG - Complexo Xisto-Grauváquico

DGAOT - Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território

DMA – Drenagem Mineira Ácida

EETS - Ensaio Expedito da Textura do Solo

EPA – United States Environmental Protection Agency

HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IMD - Infiltrómetro de minidisco

INSA - Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge

IPMA - Instituto Português do Mar e da Atmosfera

K – Condutividade Hidráulica

MED - Teste da Molaridade da Gota de Etanol

MEV - Microscopia Eletrónica de Varrimento

MO – Matéria Orgânica

PDSI - Palmer Drought Severity Index

SPC - São Pedro da Cova

USGS – United States Geological Survey

UTS - Unidades tectono-sedimentares

WDPT - Teste de Penetração de uma Gota de Água

ZCI - Zona Centro-Ibérica

1. Introdução

1.1 Exórdio

Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo abrangendo a hidropedologia da escombreira da mina de carvão de São Pedro da Cova (SPC), bem como a hidrogeoquímica dos efluentes mineiros e de uma ribeira por eles afetada. O trabalho foi realizado no âmbito do projeto de investigação “CoalMine – Resíduos de exploração de carvão: avaliação, monitorização e recuperação de impactos ambientais através de deteção remota e análise geoestatística” (POCI-01-0145-FEDER-030138).

O estudo hidrogeoquímico deu continuidade às atividades de investigação anteriormente realizadas no âmbito do projeto CoalMine, que incluíram a monitorização de dois pontos de água correspondentes a galerias de drenagem de efluentes mineiros, dois pontos de água situados na Ribeira de Silveirinhos (um a montante da descarga dos efluentes e outro a jusante da descarga) e uma nascente não afetada pela atividade mineira, que serviu de controlo. Simultaneamente com a amostragem, foram efetuadas medições *in situ* do pH, da condutividade elétrica (CE) e da temperatura. No laboratório foram determinadas as concentrações de iões maiores e de metais pesados.

Em relação aos solos, efetuou-se um estudo do Tecnosolo da escombreira da mina, de forma a comparar uma zona da escombreira com evolução pedológica normal e outra, cuja evolução foi afetada pelos incêndios de 2005 e pelo fenómeno da autocombustão subsequente.

Procurou-se descrever e comparar o perfil do solo, a cor dos diferentes horizontes do solo, para além de terem sido conduzidos ensaios *in situ* para a determinação da condutividade hidráulica não saturada (K) utilizando o infiltrómetro de minidisco (IMD), e da hidrofobicidade recorrendo ao Teste do Tempo de Penetração de uma Gota de Água (WDPT).

Utilizando amostras recolhidas nos locais de ensaio *in situ*, foi realizado o Ensaio Expedito da Textura do Solo (EETS), de forma a determinar a textura das camadas do solo existentes na escombreira da mina.

Foram conduzidos estudos petrográficos através da Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV) e Microanálise por Raios-X, para a caracterização da composição elementar de amostras de solo por espectrometria, e Microscopia Ótica de Reflexão para identificação de componentes orgânicos e inorgânicos presentes nas diferentes camadas do solo sujeito à autocombustão.

1.2 Objetivos

Tendo presente a importância da antiga exploração mineira para esta região, e os impactos socioeconómicos e, sobretudo, ambientais resultantes, a caracterização e monitorização da escombreira e dos efluentes mineiros são fundamentais.

O objetivo geral deste trabalho foi realizar um estudo hidropedológico e hidrogeoquímico na área da mina de carvão de SPC. O estudo abrangeu tecnossolos da escombreira, tendo-se comparando uma área de evolução pedológica normal com uma área sujeita a autocombustão. Por outro lado, prosseguiu-se o estudo hidrogeoquímico em curso, compreendendo os efluentes mineiros e uma ribeira afetada pelos mesmos.

Assim, foram definidos os seguintes objetivos específicos deste trabalho:

- Avaliar as características hidrogeoquímicas dos efluentes mineiros e de uma ribeira nos quais os mesmos são descarregados através da determinação de:
 - parâmetros físico-químicos nomeadamente a CE, pH, T *in situ*, nos diferentes pontos de água;
 - azoto total, fósforo total e carência química de oxigénio (CQO);
 - carbono orgânico total (COT);
 - alcalinidade e dureza;
 - concentração de iões maiores;
 - concentração de metais pesados;
- Comparar Tecnossolos da escombreira da mina, nomeadamente, o solo sujeito a evolução pedológica normal e o solo da escombreira de zonas afetadas pela autocombustão no que respeita a:
 - características morfológicas do perfil do solo;
 - condutividade hidráulica não saturada (K);
 - hidrofobicidade;
 - identificação petrográfica de componentes orgânicos e inorgânicos.

Os resultados obtidos permitiram:

- Caracterizar e avaliar a qualidade dos efluentes da drenagem mineira e da água da Ribeira de Silveirinhos;
- Descrever e discutir a evolução pedológica do Tecnossolo na escombreira da mina.

1.3 Estrutura da dissertação

Esta tese abarca duas temáticas principais: a hidrogeoquímica dos efluentes mineiros e a hidropedologia da escombreira da mina de SPC.

Inicia-se com a Introdução, onde consta, de forma resumida, os objetivos a que se propõe com este trabalho, as tarefas levadas a cabo e descreve de forma concisa os estudos realizados na área de estudo.

No capítulo Conceitos Teóricos, aborda-se os temas da água, sua distribuição e geoquímica, e nos solos dá uma definição holística dos mesmos e descreve características físicas mais importantes para este estudo.

A Caracterização da Área de Estudo, contém todos os enquadramentos para a descrição da área de estudo (geológico, climático, geomorfológico, geopolítico, social e histórico).

Na Amostragem e Metodologias, são descritas as técnicas utilizadas, tanto *in situ*, como no laboratório.

Nos Resultados e Discussão, são apresentados quer os dados hidrogeoquímicos, quer os pedológicos/hidropedológicos.

O capítulo das Conclusões contém as principais conclusões.

Finaliza com as referências bibliográficas utilizadas para a elaboração desta dissertação e os anexos com informação adicional relevante.

1.4 Trabalhos anteriores

A área mineira de SPC tem sido alvo de diversos estudos nos últimos anos, relativamente à geoquímica das suas águas, presença dos dezasseis hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), definidos como prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA) e aos gases emanados da escombreira em autocombustão, não só para se melhor conhecer as condições no interior da mina e na envolvente da escombreira, mas sobretudo para se acompanhar e determinar os impactes ambientais.

Ribeiro et al. (2009) estudou os processos geoquímicos e transformações mineralógicas em amostras das zonas queimadas e não queimadas da escombreira, dos gases emanados e os minerais resultantes da combustão.

A presença de material vítreo e de minerais como a cristobalite e mulite na escombreira, apontam para temperaturas de combustão acima de 1000°C. As amostras das zonas queimadas contêm concentrações maiores de As, Cr, Li, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr e Elementos de Terras Raras Leves e uma diminuição nas concentrações de Zr e Elementos de Terras Raras Pesados.

O S elementar e o salomoniaco foram identificados próximo às zonas de queima, sendo estes os minerais de neoformação associados a combustão dos materiais da escombreira.

Foram detetadas nos gases estudados concentrações elevadas de vários compostos aromáticos, assim como hidrocarbonetos alifáticos.

De acordo com Ribeiro e Flores (2009), para a caracterização da escombreira procedeu-se a análises granulométricas, físico-químicas, de petrografia orgânica e geoquímicas, em zonas que se encontravam em autocombustão e zonas onde não havia autocombustão. Concluiu-se que os materiais possuem uma granulometria extensa, os valores de pH são muito baixos (3.22 - 4.26) nas amostras da escombreira, a matéria orgânica apresenta aspetos resultantes do processo de combustão, os solos têm maior percentagem de cinzas e, de um modo geral, os solos têm valores mais baixos de Al e S e mais altos de Ca, Fe, K e Mg, do que na escombreira.

No estudo de Ribeiro et al. (2010), foram realizadas sondagens na escombreira, para caracterização e estudo geoquímico orgânico e inorgânico do material em profundidade, além da medição da temperatura, monóxido de carbono e inspeção visual do fundo dos furos, tendo determinado que a composição química do material do fundo dos poços, está mais próxima dos arenitos líticos da Bacia Carbonífera do Douro (BCD) do que do carvão.

Os resíduos de carvão foram analisados recorrendo à cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para identificação e quantificação dos 16 HPA prioritários por Ribeiro et al. (2012). O HPA mais abundante foi o fenantreno, seguido pelo fluoranteno e do pireno. Concluiu a existência de uma contribuição petrogénica dos HPA

em amostras não queimadas e uma mistura de HPA de fontes petrogénicas e pirolíticas nas amostras queimadas ou em combustão.

Aplicando técnicas de magnetismo ambiental, Santos (2013) caracterizou amostras de solos para determinar relações entre a atividade da mina e o passivo ambiental no Ribeiro de Murta e terrenos envolventes. Os principais resultados obtidos sugerem que os solos em estudo possuem partículas ferromagnéticas provenientes dos efluentes da mina de carvão de SPC, sendo que, as amostras colhidas em solos irrigados com água do Ribeiro de Murta, apresentam valores de suscetibilidade magnética mais elevados do que as amostras colhidas em solos não agrícolas

Cunha (2013) realizou um trabalho como o objetivo de caracterizar os solos envolventes às saídas das galerias da mina e o Ribeiro da Murta contaminado pelas águas das galerias, tendo demonstrado que esses solos, assim como os solos agrícolas adjacentes ao ribeiro, apresentam um teor elevado de metais indicadores de poluição, principalmente o ferro.

Silva (2013) abordou o problema ambiental pela cor das águas drenadas pela mina, relacionando com a presença de cátions de metais. Os resultados demonstraram que as águas próximas das saídas das galerias têm concentrações elevadas de ferro, o Ribeiro da Murta apresenta valores baixos dos cátions metálicos a montante e concentrações elevadas de ferro a jusante da contaminação e os valores de manganês (exceto nas amostras à saída das galerias), cádmio, chumbo, cobre, crómio e fluoreto encontravam-se abaixo do limite de deteção.

O estudo hidrogeoquímico dos efluentes da mina e Ribeiro da Murta, levado a cabo por Queirós (2017), identificou valores de CE elevados, a classificação hidrogeoquímica como sulfatada cálcica e magnésica, apontando para a contaminação dos efluentes da mina por ferro, manganês, arsénio e níquel. A existência de depósitos ferruginosos ao longo dos canais de escoamento dos efluentes mineiros confirmou a hipótese da ocorrência de circulação de água subterrânea através de um meio fissurado rico em sulfuretos existente no maciço explorado em SPC, como fonte da contaminação das águas subterrâneas que alimentam os efluentes mineiros.

Rocha (2019) caracterizou as amostras das águas dos efluentes e da Ribeira de Silveirinhos *in situ*, efetuando a medição de pH, CE e temperatura, e no laboratório, através da determinação da concentração de iões maiores, metais pesados e os 16 HPA. Concluiu que as águas com contribuição de drenagem mineira mostram pH neutro

ou sensivelmente neutro, e valores superiores às águas sem contribuição da drenagem mineira de CE e concentração de alguns metais, a saber, Fe, Mn, Al, As e Ni, assim como de SO_4^{2-} , CaCO_3 e HCO_3^- . Quanto às fácies hidrogeoquímica, as águas de drenagem mineira são sulfatadas-magnésicas, o ponto de mistura entre água da ribeira e água de drenagem mineira tem fácies sulfatada/bicarbonatada-magnésica, o ponto a montante da drenagem mineira tem uma fácies intermédia sulfatada e cloretada, sódica e magnésica e a nascente sem influência da drenagem mineira é cloretada-sódica. Relativamente aos HPA, os resultados apontam para uma origem petrogénica.

2. Conceitos Teóricos

2.1 As Águas

A água é fonte da vida. Ali teve a sua origem. O nosso corpo é constituído em mais de 70% por esta molécula única. E quando o Homem procura por sinais de vida na imensidão do cosmos, a sua pesquisa foca-se sempre na busca desta molécula como indicadora e precursora de vida.

O conhecimento de como se integra no sistema do nosso planeta, é pedra basilar da nossa própria existência e sobrevivência.

2.1.1. A água e a sua distribuição na Terra

A água cobre cerca de 70% da superfície da Terra, contudo, a quantidade de água doce disponível para utilização humana é limitada pelas diferentes condições naturais do planeta.

De toda a água existente na Terra, 97,5% é salgada (encontrando-se a maior parte nos oceanos), sendo apenas os restantes 2,5% doce.

Da água doce, 68,7% encontra-se no estado sólido, em glaciares e nas calotes polares. A água subterrânea corresponde 30,1%, sendo que os restantes 1,2% se localizam nos lagos, rios, zonas húmidas e outros reservatórios (figura 1) (USGS 2019).

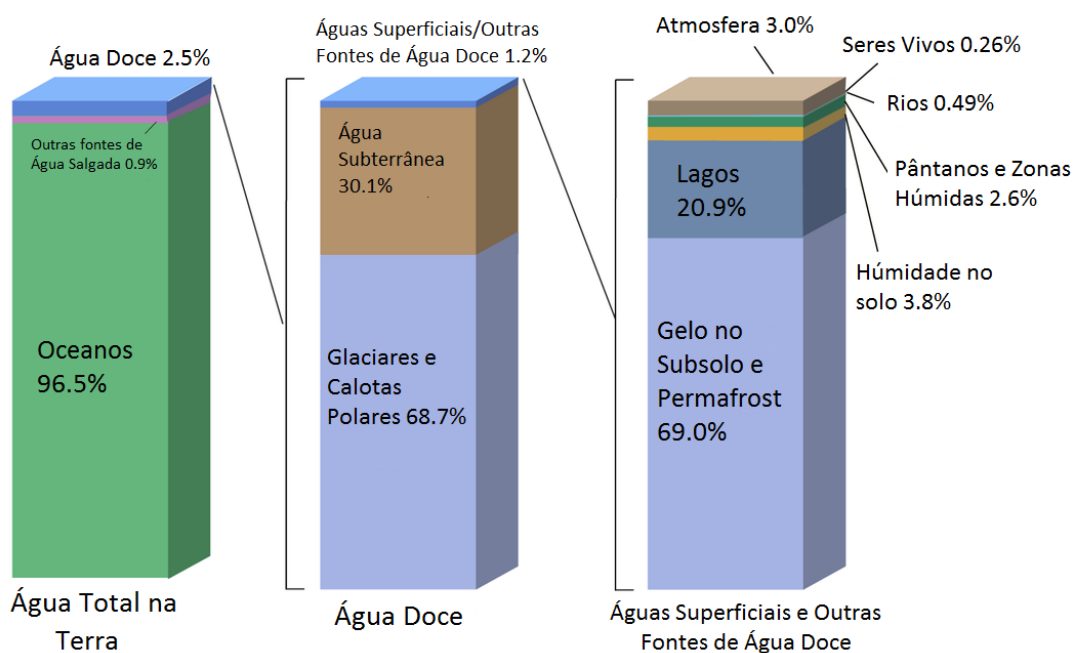


Fig. 1 - Distribuição global da água no planeta Terra (adaptado USGS 2019).

Este baixo rácio de água passível de utilização para as atividades humanas, torna vital preservar o ciclo da água e os recursos hídricos e assim, simultaneamente, preservar o meio ambiente. Em muitas regiões da terra, o ciclo hidrológico natural vem sofrendo muitas alterações. Acresce-se, desigualdade na distribuição da água pelo planeta. Em muitos lugares ela escasseia, limitando a ocupação e o aproveitamento do espaço pelo homem. Na declaração da ONU no Dia Mundial da Água de 2010 refere estes factos, afirmando que “a água potável limpa, segura e adequada é vital para a sobrevivência de todos os organismos vivos e para o funcionamento dos ecossistemas, comunidades e economias. Mas a qualidade da água em todo o mundo é cada vez mais ameaçada, à medida que as populações humanas crescem, atividades agrícolas e industriais se expandem e as mudanças climáticas ameaçam alterar o ciclo hidrológico global.”

A intensa desflorestação decorrente das atividades humanas, promove uma circulação mais rápida na superfície da água precipitada sob a forma de chuva, reduzindo a infiltração no solo e conseqüente recarga dos aquíferos.

Os rios e os aquíferos são um importante sistema, pois além de preservarem grande parte da vida, as suas águas servem para abastecimento, alimento, uso doméstico, irrigação, produção industrial, fonte de energia, e meio de transporte. O crescente aumento populacional e industrial coloca os recursos hídricos sob elevada pressão, podendo em alguns casos colocar a sua quantidade e qualidade em risco (Cunha et al. 1981; Fitts 2002).

O aumento do impacte do Homem na exploração dos recursos hídricos existentes, terá de implicar uma preservação e gestão responsável dos mesmos, sob o risco de influenciarmos negativamente a qualidade dos aquíferos (Fetter 2001).

2.1.2 Ciclo hidrológico

O ciclo da água, igualmente conhecido por ciclo hidrológico, descreve a existência e o movimento contínuo da água sobre, dentro e acima da superfície da Terra (figura 2).

Assumindo como ponto inicial para o ciclo os oceanos, apenas por conveniência e dado ser o maior reservatório de água, tem o Sol como fonte de ignição do ciclo da água, aquecendo-a e conseqüentemente, evaporando-a para a atmosfera. As correntes de ar que ascendem na atmosfera, transportam o vapor de água, ao qual se junta a água da evapotranspiração (água da transpiração das plantas) e a que evaporou da terra, para zonas mais altas e frias da atmosfera, promovendo a sua condensação, formando

nuvens. Estas nuvens, são responsáveis pela precipitação, que pode ocorrer sob a forma de chuva, neve ou granizo, praticamente destituída de sais.

Quando existe humidade suficiente na atmosfera e a temperatura junto à superfície é adequada, essa humidade pode também regressar à superfície sob a forma de orvalho ou geada. A neve que precipita e se acumula, nos climas mais quentes, muito habitualmente, derrete aquando da primavera, escorrendo sobre a superfície, enquanto outra parte da neve e do gelo se sublima novamente em vapor. A maior parte da precipitação cai novamente nos oceanos ou na terra, onde, devido à gravidade, flui sobre o terreno como corrente de superfície, parcialmente alimentando lagos e rios, transportando parte desta novamente para o mar. A água que se infiltra no solo, através dos poros, fraturas e fissuras presentes (escoamento subterrâneo), origina a recarga dos aquíferos (zona saturada) emergindo novamente em nascentes ou alimentando cursos de água. Aquela que se infiltra na zona mais superficial e não saturada pode voltar à atmosfera por evaporação direta do solo ou pela evapotranspiração (Rodrigues 1984; Hamblin e Christiansen 1998; USGS 2019).

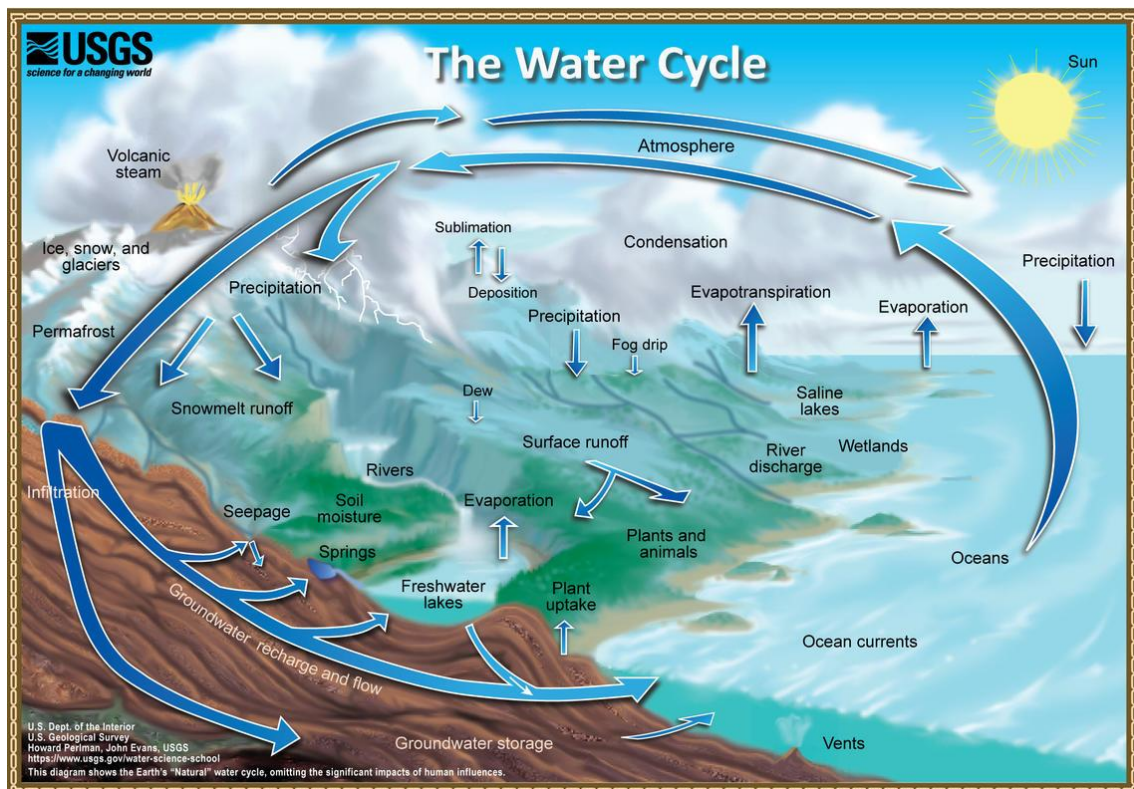


Fig. 2 - Esquema exemplificativo do ciclo da água (USGS 2019).

2.1.2.1. Água subterrânea e a sua circulação

O ciclo hidrológico pode ser subdividido em vários subciclos, onde a água subterrânea realiza um desses subciclos (figura 3).

Primeiramente, sob a forma de precipitação (chuva, granizo, neve ou geada) na superfície da Terra, a água infiltra-se e vai ser a principal razão da recarga das águas subterrâneas. O volume que se infiltra depende de fatores como do tipo de solo, morfologia da superfície, do tipo e abundância da cobertura vegetal, das condições de humidade dos terrenos e da distribuição temporal da precipitação (Chernicoff e Venkatakrisnan 1995).

Solos mais arenosos e com declive pouco acentuado, com abundante cobertura vegetal e com precipitação bem distribuída no tempo, são mais favoráveis à infiltração, com menor escorrência superficial. Ao invés, chuvas muito intensas e de curta duração, originando um maior escoamento superficial e conseqüente redução da infiltração subterrânea, assim como solos mais argilosos e declives acentuados do terreno, são características desfavoráveis à infiltração (Chernicoff e Venkatakrisnan 1995).

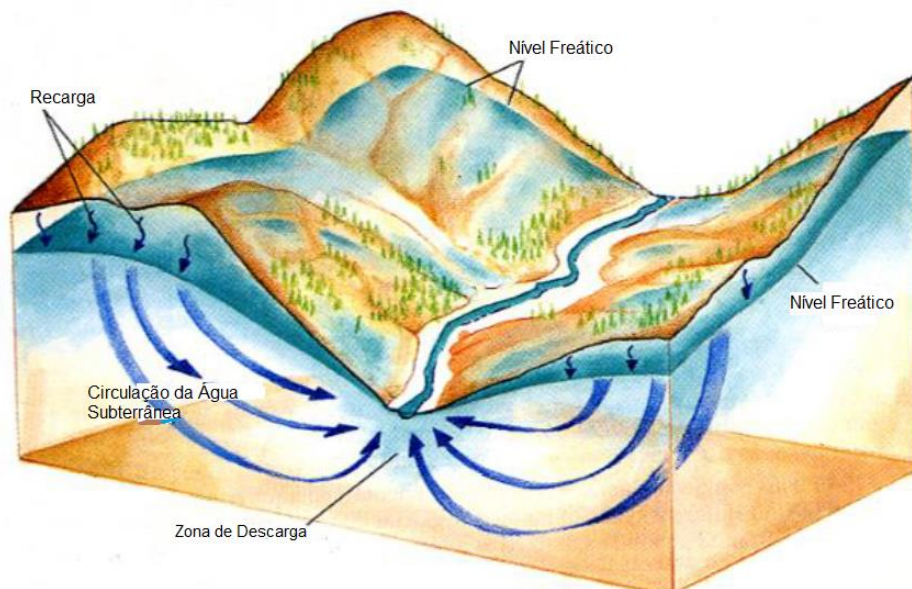


Fig. 3 - Esquema representativo das zonas de descarga e recarga da água subterrânea e da movimentação da água em meio subterrâneo (adaptado de Chernicoff e Venkatakrisnan 1995).

Após a infiltração da água nas zonas de recarga, a água circula por meios porosos sucessivos, com diferentes características (figura 4):

Infiltração

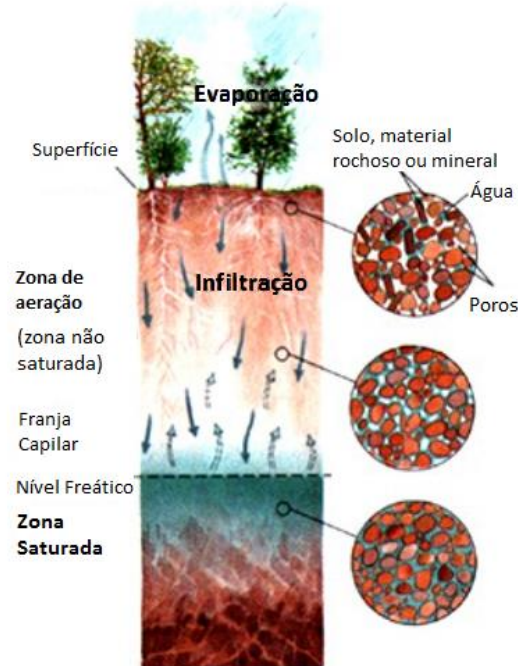


Fig. 4 - Esquema representativo das zonas pelas quais a água subterrânea circula e permanece (adaptado Chernicoff e Venkatakishnan 1995).

- Entre a superfície do terreno (superfície topográfica) e a superfície freática, surge a zona não saturada (ou zona vadosa), a qual tem os espaços porosos preenchidos por ar e água (Custodio e Llamas 2001). Esta divide-se em três subzonas (Dingman 1994):
 - Zona da evapotranspiração - É nesta subzona que ocorrem as trocas com a atmosfera, através da evaporação direta ou por transpiração das plantas. Com uma espessura habitual entre um e dois metros, depende da temperatura, do regime de ventos, da cobertura vegetal, da intensidade de iluminação e da disponibilidade de humidade (Rodrigues 1984);
 - Zona intermédia - Nesta subzona o teor de água encontra-se abaixo da saturação, sendo a quantidade existente, aquela que os terrenos conseguem reter contra a ação da gravidade (valor denominado de retenção específica). A água deixa de estar acessível e disponível para evapotranspiração (Rodrigues 1984);
 - Franja capilar - Corresponde à subzona imediatamente acima da zona de saturação. A sua espessura varia entre os poucos milímetros em terrenos arenosos e alguns metros em terrenos argilosos. O teor de água varia entre a saturação e a retenção específica (Rodrigues 1984).

- A zona seguinte, corresponde à zona saturada, situada abaixo da superfície freática. Esta zona está a uma pressão, igual à pressão atmosférica. Aqui os poros estão totalmente preenchidos por água, e esta água, passa a fazer parte da circulação subterrânea, levando à recarga dos aquíferos (Custodio e Llamas 2001).

2.1.2.2. Características físicas e químicas das águas subterrâneas

a) Temperatura

O potencial calorífico pode ser definido relacionando com uma origem, por exemplo, a temperatura de fusão do gelo. As unidades de temperatura são o Kelvin (K, unidade do sistema internacional), os graus Celsius (°C) ou Fahrenheit (°F). A temperatura pode afetar outros parâmetros como a viscosidade ou a absorção de gases. A temperatura das águas subterrâneas varia muito pouco, em que o seu valor correspondendo à média anual das temperaturas atmosféricas locais, aumentando em profundidade, em média, 1°C por cada 33 m (Custodio e Llamas 2001).

b) Condutividade elétrica (CE)

A CE traduz a capacidade da água de conduzir corrente elétrica (Custodio e Llamas 2001), e expressa-se em microsiemens por centímetro ($\mu\text{S}/\text{cm}$), aumentando com a temperatura numa proporção de 2% por °C (Custodio e Llamas 2001).

Sendo o movimento dos iões em solução responsáveis por esta corrente, também a sua magnitude está diretamente proporcional com a concentração iónica. Assim sendo, a água teoricamente pura não conduz corrente elétrica (tendo um valor muito baixo de cerca 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$), ao passo que a água do mar, rica em sais dissolvidos, apresenta CE elevada (cerca de 40000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Kiely 1999 *in* Silva 2013).

c) pH

Encontrando-se a molécula da água ionizada em iões H^+ e HO^- , o pH corresponde ao logaritmo do inverso da concentração do ião H^+ :

$$pH = \log\left(\frac{1}{[\text{H}^+]}\right),$$

e representa a acidez ou basicidade de uma solução.

A maioria das águas naturais tem um valor de pH entre 6 e 9, onde o pH da água pura corresponde a 7, à temperatura de 25°C (Kiely 1999 *in* Silva 2013).

O pH das águas subterrâneas cifra-se entre 5,5 e 8,5, podendo, excecionalmente, variar entre 3 e 11 em algumas situações. Já o pH da água do mar é cerca de 8 (Custódio e Llamas 2001).

2.1.3. Composição química das águas naturais

A água contém várias substâncias dissolvidas, maioritariamente no estado iónico. Destes iões, alguns são denominados maiores ou fundamentais, em que a sua soma corresponde praticamente à totalidade dos iões dissolvidos. Os remanescentes iões existentes designam-se de menores, podendo estes estar também dissolvidos (Tabela 1) (Custodio e Llamas 2001).

Tabela 1 - Iões maiores presentes na água (aniões e catiões) e intervalos de concentração frequentes para iões menores presentes na água (Adaptado de Custódio e Llamas 2001).

Menores				Majores	
Concentrações frequentes				Catiões	Aniões
0,0001-0,1 mg/L		0,1-10 mg/L			
Br ⁻	Fe ³⁺	NO ³⁻	K ⁺	Sódio (Na ⁺)	Cloreto (Cl ⁻)
S ²⁻	Mn ²⁺	CO ₃ ²⁻	Fe ²⁺	Cálcio (Ca ²⁺)	Sulfato (SO ₄ ²⁻)
PO ₄ ³⁻	H ⁺	NO ²⁻	NH ₄ ⁺	Magnésio (Mg ²⁺)	Hidrogenocarbonato (HCO ₃ ⁻)
NO ²⁻	Al ³⁺	F ⁻	Sr ²⁺		

Também são frequentemente incluídos no grupo dos iões maiores, os aniões nitrato (NO³⁻) e carbonato (CO₃²⁻), o catião potássio (K⁺), assim como por vezes o catião ferro II (Fe²⁺).

São considerados gases fundamentais o dióxido de carbono (CO₂) e o oxigénio dissolvido (O₂). Também de grande importância são os ácidos e aniões derivados da sílica (SiO₂), que formam substâncias pouco iónicas ou coloidais (Custodio e Llamas 2001).

Os iões menores, são denominados elementos vestigiais quando presentes em quantidades dificilmente comensuráveis por métodos químicos comuns, correspondem a menos de 1% do conteúdo iónico total. Os catiões metálicos são, habitualmente, elementos vestigiais, ao passo que os restantes iões se encontram normalmente em concentrações inferiores a 0,0001 mg/L (Custodio e Llamas 2001).

A quantidade máxima de substâncias dissolvidas nos diferentes tipos de águas, varia entre 1000-2000 mg/L em águas subterrâneas doces, até 5000 mg/L em águas salobras, 40 000 mg/L em águas salgadas e de 40 000-300 000 mg/L em águas relacionadas com depósitos salinos, petrolíferos ou águas muito antigas e de grande profundidade (Custodio e Llamas 2001).

Sinteticamente as características químicas dos iões fundamentais são:

Anião Cloreto (Cl^-)

Normalmente é um ião solúvel e estável, e que dificilmente precipita, sendo considerado como um anião conservativo, dada que a sua circulação nas águas subterrâneas se dá sem alterações significativas com o meio envolvente. Não se oxida, nem reduz, em águas naturais, surgindo geralmente associado ao catião sódio em águas salinas (Custodio e Llamas 2001). Nas águas doces surge em concentrações que variam entre 10 e 250 mg/L, contudo, pode ocorrer em valores de milhares de mg/L.

O valor para as águas de consumo humano é de 250 mg/L (D.L. nº 152/2017).

Anião Sulfato (SO_4^{2-})

Resulta de ambientes com condições áridas ou marinho, assim como da oxidação de sulfuretos, como a pirite, podendo ocorrer, por exemplo associado a carvão. Poderá resultar da lixiviação de compostos sulfatados tais como a anidrite ou o gesso (Correia 2001). É moderadamente solúvel a muito solúvel, exceto quando combinado com Sr ou Ba. Em meios redutores ricos em matéria orgânica, pode ser reduzido a S ou S^{2-} por ação bacteriológica (Custodio e Llamas 2001).

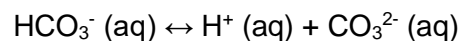
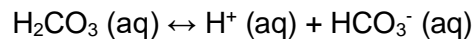
A sua concentração varia em águas doces entre 2-150 mg/L. As águas subterrâneas apresentam teores de sulfatos geralmente inferiores a 100 mg/L, mas na forma de SO_4^{2-} e HSO_4^- , os valores podem atingir os 1500 mg/L (Custodio e Llamas, 2001).

Um elevado teor de sulfato, dá origem a águas e plantas, com um sabor desagradável e amargo (Custódio e Llamas, 2001).

O valor para as águas de consumo humano é de 250 mg/L (D.L. nº 152/2017).

Anião Hidrogenocarbonato (HCO_3^-)

Existem relações entre o CO_2 gasoso, o CO_2 dissolvido, HCO_3^- , CO_3^{2-} e o pH (Custodio e Llamas, 2001). Estas espécies químicas, reagem de acordo com as equações das reações seguintes, correspondendo as constantes de equilíbrio:



$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^{*}]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

K_{a_1} e K_{a_2} correspondem às constantes de equilíbrio, com os valores respetivamente de 6,35 e 10,33. A distribuição das espécies químicas em solução varia em função do pH (Chang 2009).

As águas doces têm concentrações entre 50 e 330 ppm, podendo atingir 800 ppm. Em relação à água do mar, o teor de hidrogenocarbonato é de 100 ppm.

As águas carbonatadas sódicas não são recomendadas para rega, uma vez que a fixação de Na^+ no solo, dá origem a um meio alcalino (Custodio e Llamas 2001).

Catião Sódio (Na^+)

De elevada solubilidade e de difícil precipitação, normalmente associando-se ao Cl^- .

As águas naturais com teores elevados de Na^+ , também podem possuir teores elevados de fluoreto (F^-), para além de que estas concentrações elevadas de sódio, são prejudiciais às plantas, dado que diminuem a permeabilidade do solo, sobretudo quando as concentrações de Ca e Mg são baixas (Custodio e Llamas 2001).

O valor para as águas de consumo humano é de 200 mg/L (D.L. nº 152/2017).

Catião Cálcio (Ca_2^+)

Sendo um catião moderadamente solúvel a muito solúvel, precipita facilmente sob a forma de carbonato de cálcio (CaCO_3).

A concentração nas águas doces varia entre os 10 e 250 mg/L, até aos 600 mg/L em águas selenitosas. As águas marinhas contêm em média 400 mg/L (Custodio e Llamas 2001).

O valor para as águas de consumo humano não está definido, mas não se recomenda que a concentração exceda os 100 mg/L (D.L. nº 152/2017).

Catião Magnésio (Mg^{2+})

Idêntico ao cálcio, mas sendo, contudo, mais solúvel e mais difícil de precipitar do que este, associa-se muitas vezes a ele, podendo inclusive substituí-lo em ligações químicas.

A concentração de magnésio em águas doces varia entre 1 e 100 mg/L, podendo ser de milhares de mg/L em águas salgadas e salmouras (Custodio e Llamas 2001).

O valor recomendado para as águas de consumo humano é de 50 mg/L (D.L. nº 152/2017).

2.1.4. Águas de circulação mineira

Sendo a água um componente fundamental na atividade mineira, os furos e/ou galerias abertos na rocha durante a exploração, potenciam a circulação da água por esses meios, originando o transporte e inclusão na sua composição de compostos solúveis existentes nos materiais com que contacta. Estas águas são responsáveis por muitos dos problemas ambientais, apenas reconhecidos e estudados a partir da década de 50 do século passado (Collon 2003 *in* Santos 2008), dos quais resultam a contaminação de aquíferos, cursos superficiais e solos envolventes (Nordstrom 2000; Clarke 1995).

Apesar da terminologia 'Drenagem Mineira Ácida' ser amplamente utilizada, na realidade apenas uma pequena fração das águas mineiras contaminadas, têm um pH inferior a 4,5, e muitos dos problemas de poluição resultam da contaminação da água por metais, podendo o pH nestas situações, variar entre 4,5 e 8,5 (Banks et al. 1997 *in* Santos 2008).

De acordo com a acidez total dos efluentes, distinguem-se dois tipos de drenagem mineira (Hedin et. al 1994 e Cravotta III 1998 *in* Santos 2008):

- Drenagem mineira ácida (DMA), quando a acidez total do efluente excede a alcalinidade total;
- Drenagem mineira neutra (DMN), quando a alcalinidade total iguala ou excede a acidez total.

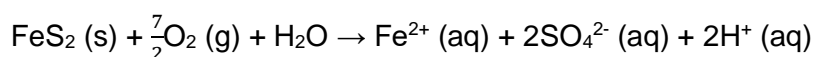
2.1.4.1. Drenagem Mineira Ácida (DMA)

É um processo natural, que resulta da oxidação de alguns sulfuretos (pirite, pirrotite e marcassite) na presença de oxigénio, seja atmosférico ou presente na água (Morin e Hutt 2001), podendo ser induzido e promovido, por exemplo, pela exploração e processamento dos minérios metálicos e do carvão (Johnson e Hallberg 2005).

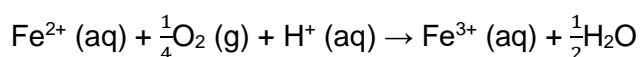
A circulação de oxigénio em zonas profundas, resultante da abertura de minas subterrâneas, onde a ocorrência de sulfuretos pode ser importante, e a subsequente geração de escombreliras, permitindo o contacto dos materiais retirados do subsolo com oxigénio, leva a que as reações de oxidação possam ocorrer tanto no subsolo como à superfície (Younger et al. 2002; Banks 2004).

Acelerada oxidação da pirite (FeS_2), a principal causa da origem da DMA (Johnson e Hallberg 2005).

Este processo de oxidação dá-se em várias fases. Inicialmente, a pirite sofre a oxidação pelo oxigénio, ao longo de uma reação lenta e apenas quando o pH é maior que 4,5 (Akcil e Kudas, 2006 *in* Silva, 2013), dando-se a libertação de um protão H^+ e duas moléculas de sulfato (SO_4^{2-}), traduzido na equação seguinte:



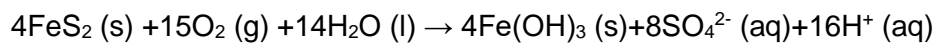
O SO_4^{2-} , o Fe^{2+} e o H^+ gerados na reação, produzem um aumento dos sólidos dissolvidos totais e da acidez da água. Se o ambiente for suficientemente oxidante, a maioria do Fe^{2+} oxida a Fe^{3+} , de acordo com a reação indicada pela equação seguinte (Akcil e Kudas 2006 *in* Silva 2013):



Quando os valores de pH, se cifram entre 2,3 e 3,5, o Fe^{3+} , precipita-se na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ficando algum Fe^{3+} em solução, enquanto concomitantemente diminui o pH (Akcil e Kodas 2006 *in* Silva 2013), expresso na próxima equação:



Portanto, globalmente a oxidação da pirite, pode ser traduzida na equação seguinte (Akcil e Kodas 2006 *in* Silva 2013):



2.1.4.2. Drenagem Mineira Neutra (DMN)

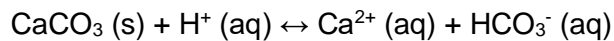
As drenagens quase-neutras a alcalinas, podem suceder em virtude de vários fatores que, segundo (Rose e Cravotta, 1998; Banks et al. 1997; Banks et al. 2002 *in* Santos 2008) são tais como:

- A baixa concentração dos sulfuretos;
- A existência de monossulfuretos em detrimento de pirite e marcassite;
- Pirite em grãos de grandes dimensões, limitando a taxa de oxidação;
- A ação de carbonatos ou silicatos, na neutralização dos ácidos;
- Devido a decisões de engenharia durante a construção da mina, como a introdução de pó de cal como forma de prevenção de explosões e de grandes quantidades de cimento ou pó de rocha;
- A neutralização do ácido por águas naturais com elevada alcalinidade;
- A percolação de água que não contacta diretamente com os sulfuretos;
- A ausência de contacto entre o oxigénio e os sulfuretos.

A meteorização de minerais redutores e a libertação de protões para o meio, dá-se com a infiltração de água durante os trabalhos mineiros, levando à descida de pH.

A existência de minerais, como carbonatos ou silicatos, que absorvem os protões (H^+) à medida que são diluídos, levam à subida do pH (Santos 2008).

A equação química que traduz a reação geral entre o carbonato de cálcio e o ácido forte é a seguinte:



A dissolução da calcite consome prótons e liberta iões hidrogenocarbonato. Esta reação é rápida o suficientemente para manter a descarga da água da mina em equilíbrio de solubilidade com os minerais presentes (Younger et al. 2002).

2.2. Os Solos e o Homem

Os solos exercem um papel fundamental para o Homem, pois são a base para nossa produção de alimentos, fornecendo às plantas os nutrientes e a água que necessitam. São responsáveis por filtrar a água da chuva e transformá-la em água limpa. Juntamente com os oceanos, são fundamentais na regulação do clima e no aprisionamento do carbono (Chemnitz e Weigelt 2015).

O solo é um recurso finito que está sob pressão de muitas atividades, principalmente induzidas pelo Homem (Chemnitz e Weigelt 2015).

Cerca de 65 % do solo livre de gelo, possui clima adequado à agricultura, embora apenas 10 a 11 % esteja cultivado (Foth 1990). Contudo, o aumento da população mundial, tem significado um decréscimo acentuado na área de solo arável disponível por pessoa (Foth 1990; Chemnitz e Weigelt 2015), tornando a gestão e preservação deste recurso crucial à existência e bem-estar do Homem.

A elevada taxa média de perda de solo, por exemplo na União Europeia, excede a taxa média de formação do mesmo num fator de 1,6, em que as regiões mais afetadas são o Mediterrâneo e as regiões alpinas da Eslovénia e do oeste da Áustria, sobretudo devido à combinação de alta erosividade causada pelas chuvas e topografia íngreme (Panagos et al. 2015).

2.2.1. Conceito de solo

A Pedologia define o solo como uma camada pouco espessa de material não consolidado na superfície terrestre, possuindo proporções variáveis de substâncias minerais e orgânicas, água e gases e servindo de suporte a plantas com raízes (e.g. Radojević e Bashkin 1999; Hillel 2004), operando como recetor e redistribuidor de energia solar (Galopim de Carvalho 2011).

Uma definição mais global é-nos dada pela FAO (2015), em que o solo deve incluir “qualquer material situado a menos de dois metros de profundidade e que esteja em contacto com a atmosfera, excetuando os organismos vivos, as áreas de gelo contínuo não cobertas por outros materiais e os corpos de água com mais de 2 m de profundidade”. Desta forma, ficam incluídas áreas como os afloramentos rochosos, solos de áreas urbanas pavimentadas, solos de áreas industriais, solos de grutas e solos subaquáticos, que até aqui não eram considerados como solo.

2.2.2. Designação dos horizontes dos solos

Um horizonte do solo resume as observações do solo, descrevendo-o e caracterizando os processos genéticos que deram origem ao solo.

Na figura 5 são distinguíveis os diferentes horizontes, ao longo do perfil de um solo.

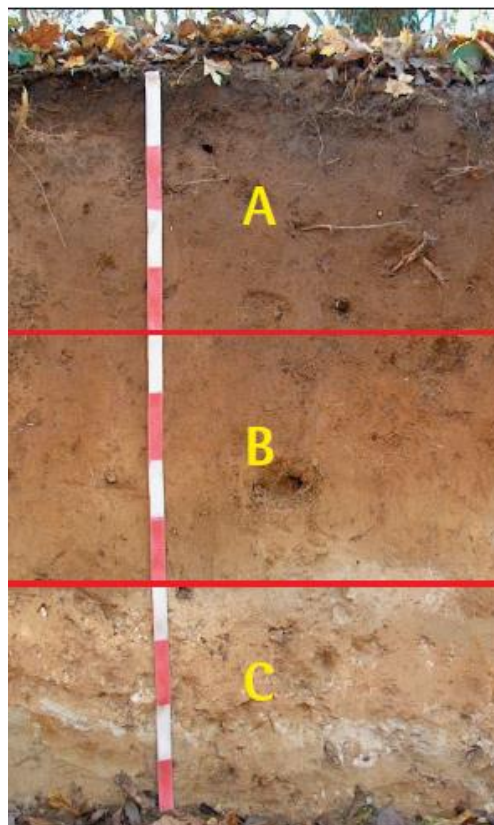


Fig. 5 – Perfil exemplificativo de um solo e respetivos horizontes assinalados (Soil Atlas of Europe 2015).

Horizonte H

Correspondem a camadas dominadas por acumulações de material orgânico não decomposto ou parcialmente decomposto na superfície do solo. Todos os horizontes H são saturados com água por um período prolongado de tempo ou foram saturados, mas,

entretanto, podem ter sido drenados artificialmente. Um horizonte H pode estar no topo de solos minerais ou a qualquer profundidade abaixo da superfície, se estiver soterrado (FAO 2006).

Horizonte O

São camadas com predominância de material orgânico, correspondente a materiais não decompostos ou detritos parcialmente decompostos como folhas, galhos, musgo e líquenes, que se acumulam na superfície, podendo estar por cima de solos minerais ou orgânicos. Os horizontes O não são saturados com água por períodos prolongados. A fração mineral deste material é apenas uma pequena percentagem do volume do material e geralmente, muito menos da metade do peso (FAO 2006).

Horizonte A

Estes são horizontes minerais formados na superfície ou abaixo de um horizonte O, em qual toda ou grande parte da estrutura original da rocha foi destruída e quais são caracterizados por um ou mais dos seguintes:

- uma acumulação de matéria orgânica humificada, misturada com a fração mineral;
- com propriedades resultantes de cultivo, pastagem ou tipos semelhantes de perturbação;
- uma morfologia diferente do horizonte B ou C subjacente, resultante de processos relacionados com a superfície (FAO 2006).

Horizonte E

Estes são horizontes minerais nos quais a principal característica é a perda de argilas silicatadas, ferro, alumínio, húmus, ou alguma combinação destes, deixando uma concentração de areia e silte, nas quais toda ou grande parte da estrutura original da rocha foi destruída.

Encontra-se situado sob um horizonte H, O ou A e sobre um B.

Um horizonte E é mais comumente diferenciado de um horizonte B subjacente no mesmo perfil de solo pela:

- cor mais clara;
- por uma textura mais grosseira;
- ou por uma combinação de ambas as propriedades (FAO 2006).

Horizonte B

São horizontes formados abaixo do horizonte A, E, H ou O, e nos quais, as características dominantes são a destruição de toda ou quase toda estrutura original da rocha que lhe deu origem, a que se junta uma ou combinação dos seguintes aspetos:

- concentração iluvial de argilas silicatadas, ferro, alumínio, húmus, carbonatos, gesso ou sílica;
- evidências da remoção de carbonatos;
- concentração residual de sesquióxidos;
- os revestimentos de sesquióxidos dão um tom ao horizonte mais escuro ou mais avermelhado, do que os horizontes subjacentes e sobrejacentes, sem aparente iluviação de ferro;
- a alteração que dá origem às argilas silicatadas, liberta óxidos ou ambos, e que promove a formação de estruturas granulares, blocos ou prismáticas, além de que mudanças no teor de humidade ocorrem com as alterações de volume;
- friabilidade (FAO 2006).

Horizonte C

Este horizonte mineral, pouco afetado por processos pedogenéticos, não possuindo as propriedades dos horizontes H, O, A, E ou B. Este horizonte pode ser constituído por diversos materiais escaváveis manualmente, por exemplo rochas sedimentares não consolidadas. As raízes das plantas podem penetrar no horizonte C, fornecendo um importante meio de desenvolvimento. Solos que se formam em material que já se encontra meteorizado e que não contêm aos requisitos dos horizontes A, E ou B é designado C. Camadas contendo acumulações de sílica, carbonatos ou gesso, mesmo que endurecidos, podem ser incluídos nos horizontes C, a menos que a camada seja

obviamente afetada por processos pedogenéticos, sendo então um horizonte B (FAO 2006).

Horizonte R

Estes consistem em rocha firme subjacente ao solo, tais como granito, basalto, quartzito, calcário endurecido ou arenito.

A camada R é suficientemente coerente, mesmo quando húmida, impossibilitando realizar escavações manuais com uma pá, embora possa ser lascada ou raspada.

Pode conter fraturas, mas estas além de serem poucas e pequenas, que raras raízes conseguem penetrar, poderão estar revestidas ou preenchidas com argila ou outro material (FAO 2006).

2.2.3. Classificação dos solos

Para este estudo considerou-se a classificação de solos da World Reference Base for Soil Resources 2014, atualizada em 2015 (FAO 2015). Esta classificação, introduz o conceito de Tecnossolo, para descrever solos de grande importância resultantes da atividade humana, e que até aqui não se encontravam classificados.

Os solos mais comumente encontrados na região estudada e sua envolvente são:

Cambissolos

Os Cambissolos combinam solos com pelo menos alguma formação incipiente de subsolo. Apresenta reduzida meteorização do material original, falta de quantidades apreciáveis de argila iluviada, matéria orgânica e compostos de Al e/ou Fe. A transformação do material original (material com textura média a fina proveniente de variadas rochas) é evidente a partir da formação de estrutura e descoloração acastanhada, além do aumento da percentagem de argila e/ou remoção de carbonatos. Surgem em terrenos montanhosos, e em todos os climas, suportando uma grande variedade de tipos de vegetação. Os Cambissolos geralmente originam bons solos agrícolas e são usados intensivamente.

Leptossolos

Os Leptossolos compreendem a solos muito finos, sobre vários tipos de rochas contínuas ou de materiais não consolidados. São solos extremamente ricos em fragmentos grosseiros, com menos de 20% (em volume) de terra fina, sendo particularmente comuns em regiões montanhosas. Os Leptossolos têm potencial para pastagem na estação das chuvas e como terras florestais.

Regossolos

Os Regossolos são solos minerais muito pouco desenvolvidos, sem horizontes de diagnóstico, em materiais não consolidados, geralmente material fino, sem horizonte mólico ou úmbrico. Não são tão finos ou ricos em fragmentos grosseiros como os Leptossolos, ou arenosos como os Arenossolos e sem materiais flúvicos característicos dos Fluvissolos. São particularmente comuns em regiões áridas (incluindo os trópicos secos) e nas áreas montanhosas. Em áreas desérticas têm pouca importância agrícola, uma vez que necessitam de irrigação para uma produção satisfatória, dada a baixa capacidade de retenção de humidade. Em regiões montanhosas é preferível mantê-los com cobertura florestal, dada a delicadeza dos mesmos.

Tecnossolos

Os Tecnossolos são dominantes nas áreas urbanas, industriais, de tráfego, mineração e militares, onde existem apenas remanescentes de solos naturais e onde solos radicalmente transformados por diferentes atividades humanas.

Existem quatro variedades principais de Tecnossolos:

- solos selados por material técnico rígido (material duro criado por humanos em processos industriais), por exemplo asfalto ou cimento;
- solos contendo uma grande quantidade (mais de 20% no solo superior a 1 m) de artefactos (objetos no solo formados ou fortemente transformados pela atividade humana, por exemplo resíduos de minas, lixo orgânico, etc.);
- solos com geomembranas ou membranas sintéticas feitas, por exemplo, de PVC colocado na superfície ou no solo;

- solos rasos construídos ou desenvolvidos naturalmente em edifícios, sem qualquer contato com outro material do solo.

2.2.4. Características físicas dos solos

Os conceitos que se abordam de seguida, serão os fundamentais para a realização e interpretação dos resultados do estudo a realizar.

2.2.4.1. Condutividade Hidráulica

A condutividade hidráulica do solo é a taxa à qual a água se pode mover através do solo sob certas condições e gradiente hidráulico (Decagon Devices 2014), correspondendo ao coeficiente de proporcionalidade na lei de Darcy, que descreve o fluxo de líquido através de meios porosos, de acordo com a equação:

$$q = QA = -Ki$$

Onde:

- “ q ” é o caudal por unidade de área (comprimento / tempo, LT^{-1});
- “ Q ” o caudal escoado ($L^3 T^{-1}$);
- “ A ” é a área da seção transversal total do solo, perpendicular à direção do fluxo (L^2);
- “ K ” é a condutividade hidráulica ou coeficiente de permeabilidade (LT^{-1});
- “ i ” é o gradiente hidráulico (adimensional).

O gradiente hidráulico está associado à energia do fluxo de líquido.

Diversos fatores influenciam a condutividade hidráulica saturada do solo, tais como o relevo, atributos físicos do solo (textura, estrutura, MO), cobertura vegetal e uso do solo. (Mello e Silva 2013 *in* Junqueira et al. 2018).

O fluxo em meio saturado e não saturado depende da condutividade hidráulica (Hillel 2004). Um solo saturado, contém todos os poros preenchidos resultando numa condutividade máxima nessa condição, enquanto num solo não saturado, alguns poros estão preenchidos por ar e a condutividade hidráulica decresce rapidamente nesse caso (Fitts 2002). A condutividade hidráulica do solo não saturado, é particularmente afetada pelo conteúdo de água no solo (Libardi e Melo Filho 2006), cuja elevada sensibilidade à variação deste parâmetro, podem resultar em acréscimos superiores a 170 % na

condutividade, com variações de apenas 1 a 2 % no conteúdo de água no solo (Falleiros et al. 1998).

A condutividade hidráulica (K) está entre as propriedades do solo mais variáveis. Na tabela 2 estão alguns valores típicos de condutividade hidráulica de vários materiais, sob condições saturadas (Shackelford 2013).

Tabela 2 - Valores típicos de condutividade hidráulica de alguns materiais utilizados na engenharia em condições de saturação (adaptado Shackelford 2013).

Material	Condutividade hidráulica em meio saturado (m/s⁻¹)	Observações
Cascalho	10 ⁻² - 10 ⁻³	para solos "limpos"
Areia	10 ⁻³ - 10 ⁻⁵	K _{saturação} depende da distribuição granulométrica do solo
Silte	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁸	K _{saturação} depende da mineralogia do silte
Argila	10 ⁻⁸ - 10 ⁻¹²	K _{saturação} depende da mineralogia das argilas
Argila geossintética	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹¹	valores dependem da disposição da bentonite sódica nos geotêxteis
Mistura areia-bentonite	10 ⁻⁹ - 10 ⁻¹⁰	valores dependem da mistura de areia sem finos com 4-10% de bentonite sódica

À escala regional, a água subterrânea flui das zonas de recarga em áreas mais altas, onde a água da chuva ou do degelo se infiltra e percola até à superfície freática, para zonas de descarga em áreas de menor altitude, onde a água emerge em nascentes. A topografia a uma escala local e a variabilidade espacial da condutividade hidráulica (heterogeneidade), afetam os fluxos de água subterrânea, e com isto o transporte de solutos (Fryar e Mukherjee 2019).

Os valores de K da camada superficial do solo, sofrem frequentemente mudanças com o tempo, refletindo o que podem ser variações sazonais ou tendências temporais. Isso ocorre devido à secagem da camada superficial do solo durante a estação seca ou após a introdução da drenagem. Os valores de K do subsolo são menos variáveis no tempo,

porque estão menos sujeitos a secagem e humedecimento, e com processos biológicos menos acentuados (Bouwer e Jackson 1974 *in* Oosterbaan e Nijland 1994).

Existem vários métodos *in situ* de pequena escala para a determinação de K. Os métodos se enquadram em dois grupos: aqueles que são usados para determinar K acima da superfície freática (solo não está saturado) e aqueles que são usados abaixo do nível freático. Nos primeiros, para medir a condutividade hidráulica saturada, deve-se então aplicar água suficiente para obter condições quase saturadas, sendo conhecidos por "métodos de infiltração". Para calcular o valor K, usam a relação entre a taxa de infiltração medida e a carga hidráulica (Bouwer e Jackson 1974 *in* Oosterbaan e Nijland 1994).

Os métodos *in situ* de pequena escala não são aplicáveis a grandes profundidades e, portanto, os resultados não são representativos para aquíferos profundos (Bouwer e Jackson 1974 *in* Oosterbaan e Nijland 1994).

Abaixo da superfície freática, o solo está saturado por definição, bastando remover a água do solo, para um reservatório, e observar a razão de água drenada com a carga hidráulica induzida. Estes métodos são chamados de "métodos de extração" (Bouwer e Jackson 1974 *in* Oosterbaan e Nijland 1994).

2.2.4.2. Hidrofobicidade

A repelência à água, ou hidrofobicidade dos solos, é uma propriedade com enormes repercussões no crescimento das plantas, hidrologia subsuperficial e superficial e para a erosão do solo. A hidrofobicidade do solo é a reduzida afinidade de solo para a infiltração da água causada pela presença de materiais orgânicos hidrofóbicos que revestem as partículas minerais, resultando em inibição de molhamento por períodos que variam de alguns segundos a várias semanas (Doerr et al. 2000).

Nos últimos anos, tem crescido o interesse no estudo desta propriedade, motivado por evidências crescentes sobre o impacto nas taxas de infiltração de água, escoamento superficial e risco de erosão, movimento de fertilizantes e pesticidas em direção às águas subterrâneas, efeitos na germinação de sementes e crescimento de plantas naturais e em agroecossistemas. (Blackwell 2000; DeBano 2000; Shakesby et al. 2000; Bonanomi et al. 2012 *in* Doerr et al. 2000).

A repelência dinâmica do solo à água é um desafio pendente na pesquisa da hidrofobicidade. A mudança dinâmica ou dependência temporal da hidrofobicidade é

comumente expressa como a persistência da repelência. Persistência, ou mudanças dinâmicas no ângulo de contato, são, no entanto, difíceis de medir diretamente e incorporar em conceitos e modelos numéricos. Solos naturais ou antropogenicamente alterados exibem variabilidade na severidade e persistência da hidrofobicidade.

A molhabilidade fracionada é um termo comumente usado para descrever, em áreas de estudo como a dos contaminantes, de que algumas partes das superfícies são molháveis (com ângulos de contato menores de 90°) e outras são repelentes à água (com ângulos de contato maiores que 90°) (Al-Futaisi e Patzek 2004 e O'Carroll et al. 2005 *in* Beatty e Smith 2014).

Num meio natural, a molhabilidade fracionada, pretende descrever uma área como um meio contínuo, como sendo completamente molhável ou repelente à água, independente da heterogeneidade dos ângulos de contato entre a água e o meio (Doerr et al. 2000 *in* Beatty e Smith 2014).

Sistemas com ângulos de contato extremos (de 0° e 180°), geram resultados significativos em modelos hidrológicos difíceis de quantificar e modelar com precisão usando abordagens tradicionais, o que, estudos orientados para investigar a molhabilidade fracionada e a dinâmica do ângulo de contato em materiais naturais, não são surpreendentemente incomuns (Beatty e Smith 2014).

Apesar de todas as limitações, testes como o do Tempo de Penetração da Gota de Água (WDPT) e da molaridade da gota de etanol, apreendem informações fundamentais sobre a molhabilidade fracionada e mudanças dinâmicas das superfícies por metodologias simples e confiáveis (Dekker et al. 2000 e Letey et al. 2000 *in* Beatty e Smith 2014). O WDPT permite medir as mudanças dinâmicas ou persistência da água à repelência quando a superfície fica exposta à água e pese embora seja informativo em pequena escala e apto para uma grande variedade ambientes, numa escala maior são funcionalmente difíceis (Logsdon 1997 *in* Beatty e Smith 2014).

Contudo, avaliações sistemáticas, tendem a ocorrer com maior frequência em laboratório e em testes de curta duração (Beatty e Smith 2014). Subsistem dúvidas sobre a escala temporal e espacial adequadas para a apreensão das características significativas e do comportamento dos fluidos, em sistemas hidrológicos com propriedades hidráulicas dinâmicas (Moody et al. 2013 e O'Carroll et al. 2010 *in* Beatty e Smith 2014).

Um conjunto de estudos relataram que uma textura arenosa do solo, baixo pH e alto teor de carbono orgânico do solo (COS), são fatores que promovem o desenvolvimento da hidrofobicidade do solo (Zavala et al. 2009b e Allegrezza et al. 2016 *in* Bonanomi et al. 2016). Uma correlação positiva entre o conteúdo COS e a hidrofobicidade, foi descrito quando compostos como resinas, ceras, fenóis, e óleos aromáticos são libertados durante a decomposição em aterro (Doerr et al. 2000, Mao et al. 2014 e Cesarano et al. 2016 *in* Bonanomi et al. 2016).

3. Caracterização da Área de Estudo

Neste capítulo são descritos os diversos enquadramentos, desde o histórico, que aborda a evolução da atividade mineira, aos enquadramentos geológicos e climáticos.

3.1. Enquadramento Histórico

A região onde se encontra SPC, hoje pertencente à União das Freguesias de Fânzeres e São Pedro da Cova, no Concelho de Gondomar, é povoada desde os tempos da ocupação romana da Península Ibérica, dada a importante exploração de ouro principalmente nas Serras de Santa Justa, Pias, Santa Iria e Banjas, por aquele povo (Couto 1993) e cuja proximidade ao rio Ferreira potenciou a fixação da população ao longo das suas margens.

É pela mão de Manuel Alves de Brito, que se identifica o potencial do carvão ali descoberto em 1795 e obtém a primeira licença de exploração da zona, mais tarde cassada pelo estado e entregue a exploração a um frade e ao Dr. José Jacinto (Sousa 2017).

Só em 1854, com a abertura de novos poços após a venda da concessão a um novo dono, o Conde de Farrobo, é que as condições e eficiência da lavra melhoram. Apesar disto, a exploração continuava a realizar-se sem o uso de maquinaria, tendo sido o esforço do trabalho manual dos operários que levam os poços a atingir a profundidade de 143 m em 1887 (Sousa 2017).

Em 1921 é fundada a Companhia das Minas de São Pedro da Cova, que explorou o couro mineiro até ao seu encerramento (Sousa 2017).

Em 1930 foi construído o cavalete daquele que seria o último poço do couro mineiro, o Poço de São Vicente (figura 6). Alcançando os 157 m de profundidade, possibilitou a extração de aproximadamente 180 mil toneladas de carvão (Sousa 2017).

Em 1934 é instalada uma lavaria mecânica e outros equipamentos, facilitando a extração e tratamento do carvão, aumentando assim a produção. A produção de 1932 representa apenas 60% da conseguida em 1935 e até ao final da II Guerra Mundial, a mina de SPC era a mais importante do país, tendo mais de 1800 pessoas a laborar, de onde se extraía cerca de 70% da produção nacional de carvão (Sousa 2017).

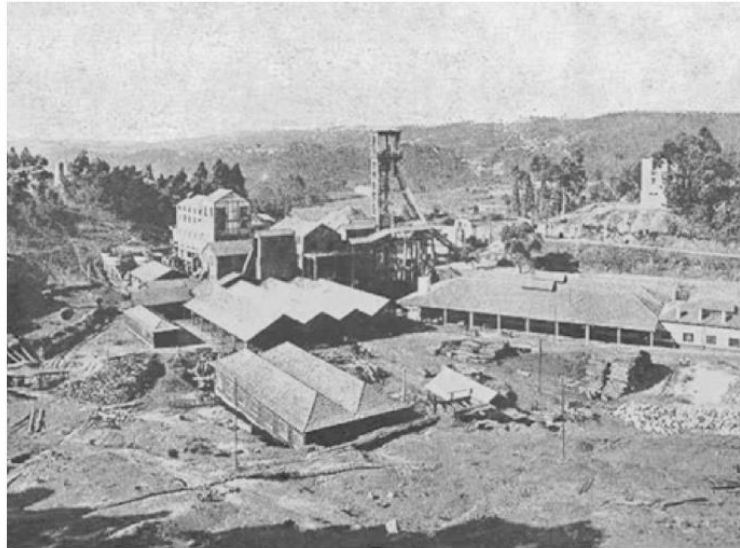


Fig. 6 - Aspeto das instalações nos anos 40 do sec. XX, sendo já visível o cavalete (Sousa 2017).

O encerramento das minas dá-se em 1970, cuja rentabilidade vinha a cair, face à concorrência de carvão importado mais barato e de melhor qualidade. A pressão económica obrigou a população a procurar outras perspetivas laborais alternativas, apesar da atividade mineira já ter marcado a freguesia em toda a sua dimensão (Santos 2003).

A mina volta às notícias no início do século (em 2001 e 2002), pela altura em que são ali depositados resíduos perigosos provenientes da Siderurgia Nacional da Maia. O processo de remoção de cerca de 105 mil toneladas de resíduos, teve a primeira intervenção concluída em 2015, mas a mesma veio revelar que o problema é muito mais extenso, subsistindo ainda 126 mil toneladas de resíduos por remover (CCDRN 2017).

3.2. Enquadramento Geográfico

A zona de estudo localiza-se na União das Freguesias de Fânzeres e São Pedro da Cova, concelho de Gondomar, no Norte de Portugal, a cerca de 10 km do Porto e a 4 km da sede do Concelho (Cidade de Gondomar - S. Cosme) (figura 7). Esta freguesia, estende-se por uma área de 16,1 km², ocupando 12% da área total do Concelho de Gondomar. Faz fronteira a Norte com a Vila de Fânzeres (Gondomar) e o concelho de Valongo; a Sul com as Freguesia de Jovim e Foz do Sousa (Gondomar); a Oeste com a Vila de Fânzeres e a Cidade de Gondomar (S. Cosme); e a Este com os Concelhos de Valongo e Paredes (Junta da União de Freguesias de Fânzeres e S. Pedro da Cova 2019).



Fig. 7 - Localização da área de estudo. Assinalado a vermelho o concelho de Gondomar à esquerda no território de Portugal continental. À direita marcada a vermelho a localização da mina de SPC no concelho de Gondomar.

3.3. Enquadramento Geomorfológico

A área estudada situa-se na Zona Centro-Ibérica (ZCI), cuja erosão diferencial do Anticlinal de Valongo, dá origem a dois alinhamentos de serras. A Serra de Santa Justa forma o flanco ocidental, seguida pelas Serras de Pias, Santa Iria, Banjas e Boneca. Por sua vez, o flanco oriental é formado pelas Serras do Castiçal, Flores e S. Domingos (Couto 1993).

As cristas quartzíticas que compõem as Serras de Pias e Santa Justa, correspondem aos flancos do anticlinal (flanco oriental e ocidental, respetivamente), separados por um vale muito encaixado, correspondente a parte do percurso do rio Ferreira (figura 8).

Os relevos envolventes à área cartografada estão marcados pelas cristas quartzíticas intercaladas com xistos e grauvaques do Anticlinal de Valongo que correspondem a relevos residuais (Carrington da Costa e Teixeira 1957).



Fig. 8 - Localização geográfica do Anticlinal de Valongo e área de estudo em SPC assinalada a vermelho (Rocha 2019).

3.4. Enquadramento Climático

De acordo com a Organização Meteorológica Mundial, o clima é caracterizado pelos valores médios ao longo de 30 anos, dos vários elementos climáticos.

O valor normal de um elemento climático, corresponde ao valor médio por um número de anos suficientemente longo, de forma a que se possa admitir que ele representa o valor predominante daquele elemento no local considerado (IPMA 2019).

Assim a normal registada na Estação Meteorológica da Serra do Pilar, V. N. Gaia, estação climatológica número: 546, localização: Latitude: 41° 08' N; Longitude: 08° 36' W; Altitude: 93 m, pertencente à rede de monitorização climatológica do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA), e localizada a cerca de 9 km da área de estudo, para o período entre 1981-2010, de temperatura e precipitação, são apresentadas na figura 9.

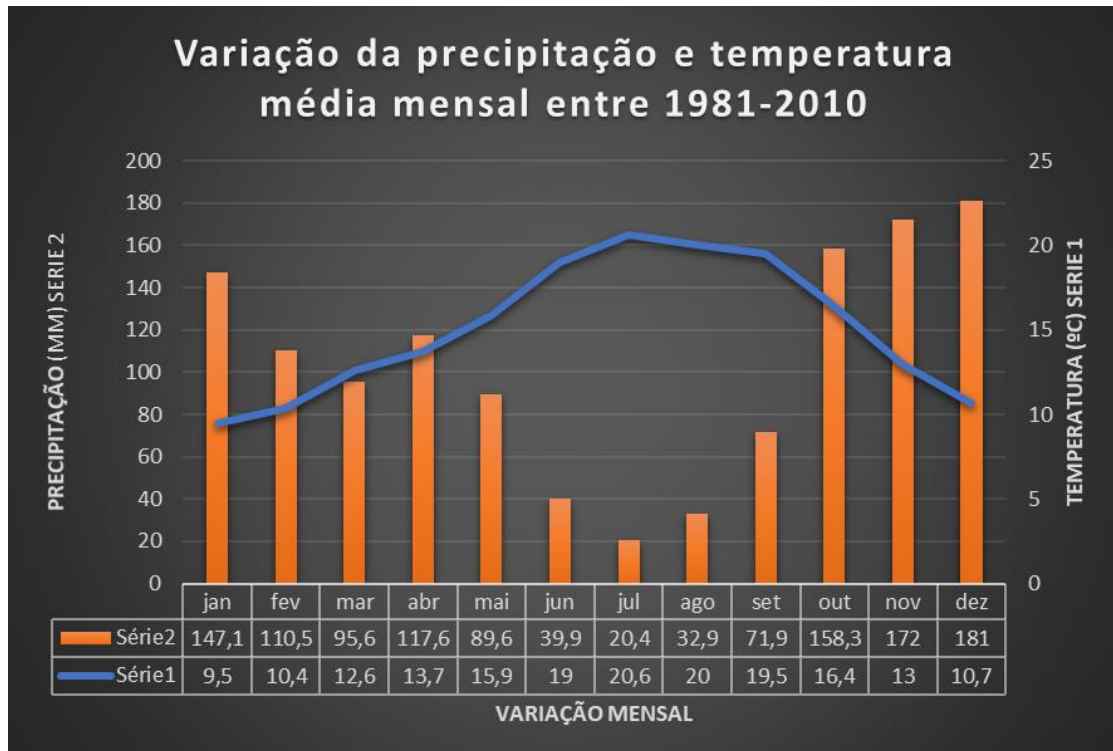


Fig. 9 - A série 1 refere-se à temperatura média mensal, enquanto a série 2 corresponde à precipitação média mensal, entre os anos de 1981-2010, registadas pela estação meteorológica da Serra do Pilar (IPMA 2019).

De acordo com estas normais climatológicas, pode-se categorizar o clima da região de estudo, recorrendo à classificação de Köppen-Geiger (figura 10), como um clima Temperado, do Tipo C, verificando-se o Subtipo Cs (Clima temperado com Verão seco) (Kottek et al., 2006), e variedade Csb (clima temperado com Verão seco e suave, em quase todas as regiões a Norte do sistema montanhoso Montejunto-Estrela e nas regiões do litoral oeste do Alentejo e Algarve) (IPMA 2019).

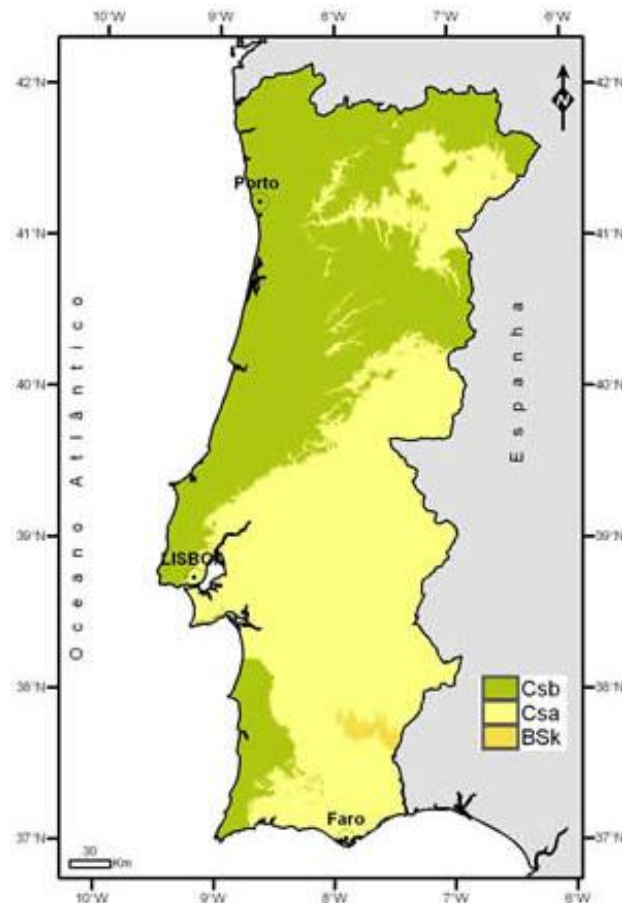


Fig. 10 - Distribuição da classificação climática de Köppen para Portugal continental (IPMA).

A caracterização climatológica mensal foi realizada, recorrendo aos boletins climatológicos de junho de 2019 a setembro de 2020, para Portugal Continental, disponibilizados pelo IPMA, dado que as campanhas ocorreram dentro dessa janela temporal.

O mês de junho de 2019 classificou-se como muito frio (13º mais frio desde 1931 e o mais frio desde 2000), em relação à temperatura do ar e normal em relação à precipitação. De acordo com o índice Palmer Drought Severity Index (PDSI), em relação ao final de maio, manteve-se a situação de seca meteorológica no final de junho, com um ligeiro aumento da área em seca extrema na região Sul. A distribuição percentual do índice de seca no território, no final de junho era a seguinte: 5.9 % na classe de seca extrema, 28.0 % na classe de seca severa, 22.7 % na classe de seca moderada, 40.9 % na classe de seca fraca e 1.9 % na classe normal e 0.6% na classe chuva fraca.

O mês de julho de 2019 classificou-se como normal em relação à temperatura do ar e seco em relação à precipitação. De acordo com o índice PDSI, manteve a situação de seca meteorológica no final de julho, com um aumento da área em seca moderada nas regiões do Norte e Centro e da área em seca extrema na região Sul. A distribuição

percentual do índice de seca foi a seguinte: 29.2 % na classe de seca fraca, 33 % na classe de seca moderada, 28.3 % na classe de seca severa e 9.5 % na classe de seca extrema.

Agosto de 2019 classificou-se como quente em relação à temperatura do ar e normal em relação à precipitação. De acordo com o índice PDSI, a situação de seca meteorológica no final de agosto manteve-se, apesar de um ligeiro desagravamento em alguns locais das regiões do Norte e Centro, resultando na distribuição percentual por classes do índice de seca no território seguinte: 1.2 % normal, 34.3 % seca fraca, 29.6 % seca moderada, 22.9 % seca severa e 12.0 % seca extrema.

Setembro de 2019 classificou-se como quente em relação à temperatura do ar e seco em relação à precipitação. Segundo o índice PDSI, no final setembro, mantinha-se a situação de seca meteorológica, com um aumento da área em seca moderada nas regiões do Norte e Centro, e uma diminuição da área em seca extrema na região Sul. Assim, no final de setembro, a distribuição percentual por classes do índice de seca no território era a seguinte: 15.4 % seca fraca, 48.4 % seca moderada, 32.7 % seca severa e 3.4 % seca extrema.

Outubro de 2019 classificou-se como normal em relação à temperatura do ar e seco em relação à precipitação. Em relação ao índice PDSI, no final de outubro, ocorreu um desagravamento da situação de seca meteorológica nas regiões do Norte e Centro. A região Sul mantinha a situação de seca meteorológica. Deste modo, cerca de 36% do território estava em situação de seca severa e extrema, com a distribuição percentual por classes do índice de seca no território seguinte: 6.0 % chuva fraca, 6.8 % normal, 17.5 % seca fraca, 33.5 % seca moderada, 31.9 % seca severa e 4.3 % seca extrema.

Novembro de 2019 classificou-se como frio em relação à temperatura do ar e chuvoso em relação à precipitação, com o valor médio da quantidade de precipitação em novembro, superior em cerca de 150 % do valor normal mensal, em particular, nas regiões do Norte (Minho e Douro Litoral) e Centro. No final do mês de novembro verificou-se um aumento dos valores de percentagem de água no solo, sendo de destacar as regiões do Norte e Centro. No final de novembro, houve um desagravamento da situação de seca meteorológica em todo o território do Continente, de acordo com o índice PDSI. Grande parte da região Norte e Centro já não se encontrava na situação de seca meteorológica. As regiões a sul do Tejo, mantiveram a situação de seca (moderada a severa), destacando-se o sotavento Algarvio ainda em seca extrema. A distribuição percentual por classes do índice PDSI no território foi

seguinte: 7.5 % chuva moderada, 23.8 % chuva fraca, 9.4. % normal, 24.5 % seca fraca, 23.3 % seca moderada, 10.9 % seca severa e 0.6 % seca extrema.

Dezembro de 2019, em Portugal continental, classificou-se como quente em relação à temperatura do ar e chuvoso em relação à precipitação. De significativo foram os valores de temperatura média e máxima do ar quase sempre superiores ao valor normal e o valor médio da quantidade de precipitação em dezembro foi superior ao normal e corresponde a cerca de 127 % do valor normal mensal. No final do mês dezembro verificou-se um aumento dos valores de percentagem de água no solo, em relação ao final de novembro em todo o território, com o índice PDSI a colocar as regiões do Norte e Centro fora das classes de seca meteorológica, verificando-se até chuva severa e moderada em grande parte do território a norte do cabo Mondego. Na região Sul verificou-se um desagravamento significativo da intensidade da seca, persistindo, contudo, seca severa no sotavento algarvio. Assim no final de dezembro apenas 37 % do território estava em situação de seca meteorológica, sendo que 24.8 % seca fraca, 9.0 % seca moderada e 3.5 % seca severa.

O mês de janeiro de 2020, em Portugal continental, classificou-se como quente e seco, sendo o 14º valor mais alto desde 1931, e o mais alto desde 2008. De acordo com o índice PDSI, a situação de seca meteorológica, subsistia nas regiões a sul do Tejo, destacando-se as regiões do Baixo Alentejo e Algarve com seca moderada e severa. A distribuição percentual por classes do índice PDSI no território foi a seguinte: 1.3% chuva severa, 26.0 % chuva moderada, 19.4 % chuva fraca, 12.4 % normal, 23.1 % seca fraca, 11.7 % seca moderada e 6.1 % seca severa.

O mês de fevereiro de 2020, em Portugal continental, classificou-se como extremamente quente e extremamente seco, sendo o mais quente desde 1931 e o 5º mais seco desde 1931 (e o mais seco desde 2012). O valor médio da quantidade de precipitação, foi apenas a 17 % do valor normal de 1971-2000. De acordo com o índice PDSI, ocorreu um aumento a área e a intensidade da seca meteorológica nas regiões a sul do Tejo, sendo de realçar as regiões do Alentejo e Algarve em seca severa e extrema. A distribuição percentual por classes do índice PDSI no território é a seguinte: 0.8 % chuva moderada, 9.1 % chuva fraca, 37.5 % normal, 11.0 % seca fraca, 15.1 % seca moderada, 19.2 % seca severa e 7.3% seca extrema.

O mês de março de 2020, em Portugal continental, classificou-se como quente em relação à temperatura do ar e normal em relação à precipitação. O valor médio da quantidade de precipitação em março, corresponde a 118 % do valor normal 1971-2000.

Os valores de precipitação foram superiores ao normal em grande parte do território, sobretudo nas regiões a norte de Coimbra, alguns locais no interior do Alentejo e do Algarve. Nas regiões do litoral centro, do Oeste, de Lisboa e Vale do Tejo e da Península de Setúbal os valores foram inferiores ao normal. De acordo com o índice PDSI, verificou-se uma diminuição da intensidade da seca meteorológica nas regiões a sul do Tejo, onde já não se verificava seca extrema, mantendo-se, porém, o Baixo Alentejo e o Algarve, em seca severa.

O mês de abril de 2020, em Portugal continental, classificou-se como quente (o 5º mais alto desde 2000 e o 14º desde 1931) e muito chuvoso (148 % do valor normal 1971-2000). De acordo com o índice PDSI, verificou-se uma diminuição da área e da intensidade da seca meteorológica nas regiões do Centro e do Sul, onde já não se verificou seca severa, passando a seca moderada no Baixo Alentejo e Algarve.

Mai de 2020 foi o mais quente desde 1931, igualando maio de 2011, classificando-se como extremamente quente e seco. No período de 17 a 31 de maio, ocorreu uma onda de calor, em grande parte do território de Portugal continental. O valor médio da quantidade de precipitação, correspondeu a 72 % do valor normal 1971-2000 (71.2 mm). Na região Norte e em particular nas zonas de altitude, os valores de precipitação foram muito inferiores ao normal. De acordo com o índice PDSI, verificou-se uma diminuição da área e da intensidade da seca meteorológica na região Sul, embora no interior Norte voltou a surgir a classe de seca fraca. A distribuição percentual por classes no território é a seguinte: 2.6 % chuva fraca, 75.2 % normal, 17.5 % seca fraca e 4.7 % seca moderada.

O mês de junho classificou-se como normal em relação à temperatura do ar e muito seco em relação à precipitação. O valor médio da quantidade de precipitação em junho, foi de apenas 27 % do valor normal 1971-2000. De acordo com o índice PDSI, verificou-se um aumento da área em seca meteorológica no território do continente. Desta forma as regiões do interior Norte-Centro e a região de Lisboa e Vale do Tejo, estavam na classe de seca fraca, e a região Sul encontrava-se nas classes de seca fraca e seca moderada. A distribuição percentual por classes do índice PDSI no território era a seguinte: 0.2 % chuva fraca, 38.5 % normal, 53.0 % seca fraca, 8.1 % seca moderada e 0.2 % seca severa.

Julho de 2020 classificou-se como extremamente quente e seco, sendo o mais quente desde 1931. Ocorreram 3 períodos com onda de calor, contribuindo para que o período de janeiro a julho de 2020 fosse o mais quente dos últimos 90 anos (desde 1931). O

valor médio da quantidade de precipitação em julho, foi 30 % do valor normal 1971-2000. De acordo com o índice PDSI, no final julho, verificou-se um aumento da área em seca meteorológica no território do continente, sendo de realçar as regiões do Baixo Alentejo e Algarve com um aumento de intensidade (classe de seca moderada, pontualmente severa). A distribuição percentual por classes do índice PDSI no território foi a seguinte: 8.4 % normal, 71.4 % seca fraca, 19.9 % seca moderada e 0.3 % seca severa.

O mês de agosto de 2020, classificou-se como quente em relação à temperatura do ar e normal em relação à precipitação. Contudo ocorreu elevada variabilidade da temperatura do ar, com 2 períodos com temperatura acima e outros abaixo do normal. O período de janeiro a agosto de 2020, foi o mais quente dos últimos 90 anos (desde 1931), como já tinha ocorrido nos primeiros 7 meses deste ano. O valor médio da quantidade de precipitação em agosto, foi muito próximo do valor normal 1971-2000. De acordo com o índice PDSI, manteve-se a situação de seca moderada, pontualmente severa, no Baixo Alentejo e Algarve. Nas regiões do Norte e Centro verificou-se uma diminuição da área em seca fraca. A distribuição percentual por classes do índice PDSI no território era a seguinte: 22.6 % normal, 58.9 % seca fraca, 18.0 % seca moderada e 0.5 % seca severa.

Setembro de 2020, classificou-se como quente em relação à temperatura do ar (sendo o 11º valor mais alto desde 1931 e 5º mais alto desde 2000) e normal em relação à precipitação. O mês de setembro foi caracterizado por 2 períodos distintos em relação à temperatura do ar, com temperaturas acima do normal na 1ª quinzena do mês, e temperaturas abaixo do normal na 2ª quinzena. Considerando o período de janeiro a setembro de 2020, este é o mais quente dos últimos 90 anos (desde 1931). O valor médio da quantidade de precipitação em setembro, foi ligeiramente inferior ao valor normal 1971-2000. De acordo com o índice PDSI, no final setembro, verificou-se um desagravamento da situação de seca meteorológica em grande parte do território; ainda que no Baixo Alentejo e Algarve, se encontre em muitos locais a classe de seca moderada. A distribuição percentual por classes do índice PDSI no território foi a seguinte: 34.3 % normal, 52 % seca fraca e 13.7 % seca moderada

3.5. Enquadramento Geológico

A área de estudo situa-se na ZCI, inserida numa estrutura designada por Anticlinal de Valongo (figura 11). Esta estrutura corresponde à antiforma anticlinal assimétrica de

orientação NW-SE, com vergência para W e que se formou durante a primeira fase de deformação Varisca. O seu eixo mergulha entre 5° e 15° para NW e o seu plano axial inclina 60° para NE (Couto et al. 1997).

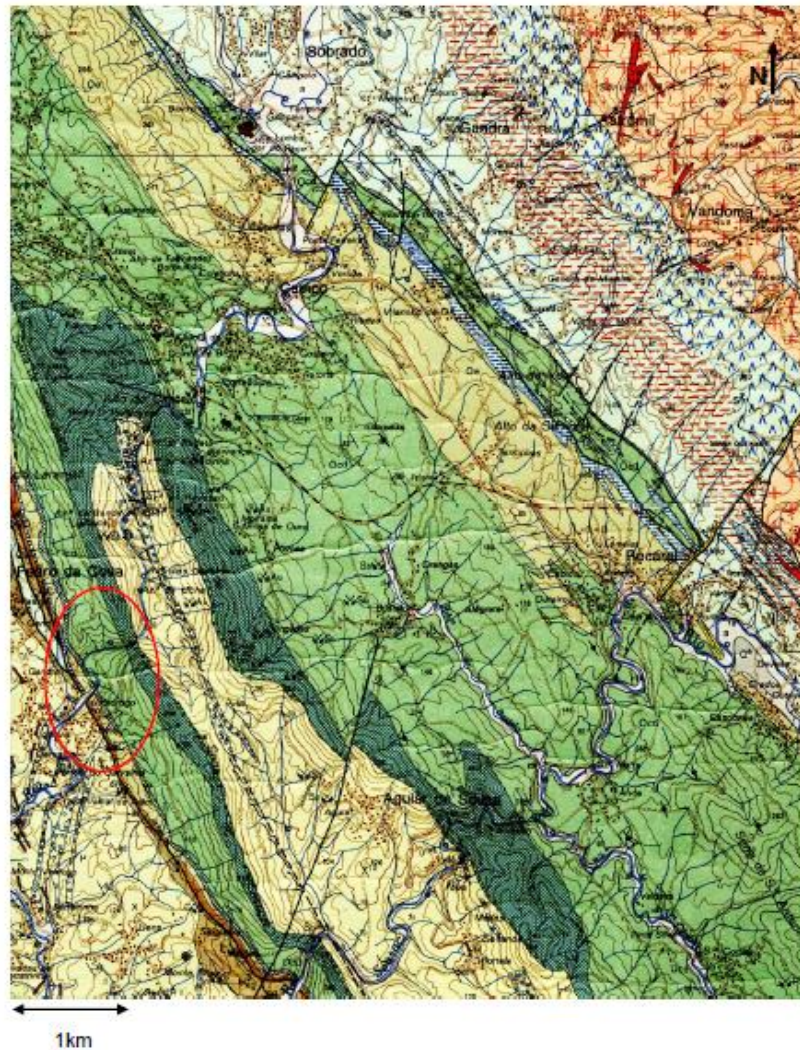


Fig. 11 - Extrato da carta geológica 9D - Penafiel na escala 1:50 000, com a localização da área de estudo assinalada pela elipse vermelha (adaptado de Medeiros et al. 1981 in Rocha 2019).

O Anticlinal de Valongo apresenta dois flancos: o flanco normal a Este e o flanco inverso para Oeste. O flanco normal estende-se desde Valongo, ao longo de 20 km, até Castelo de Paiva, sendo intruído por granitos variscos e patenteia uma inclinação de 35° para NE. O flanco inverso encontra-se subvertical e prolonga-se, por cerca de 50 km, até ser cortado pelo maciço granítico de Castro Daire (Couto 1993; Couto et al. 1997).

No Anticlinal de Valongo depositaram-se sedimentos de fácies marinha de idades desde o Pré-câmbrico (?) e/ou Câmbrico até ao Devónico (figura 12). O Anticlinal está delimitado a W pelo Sulco Carbonífero Dúrico-Beirão, no qual se depositaram sedimentos de fácies continental de idade Carbonífera (Couto 2013).

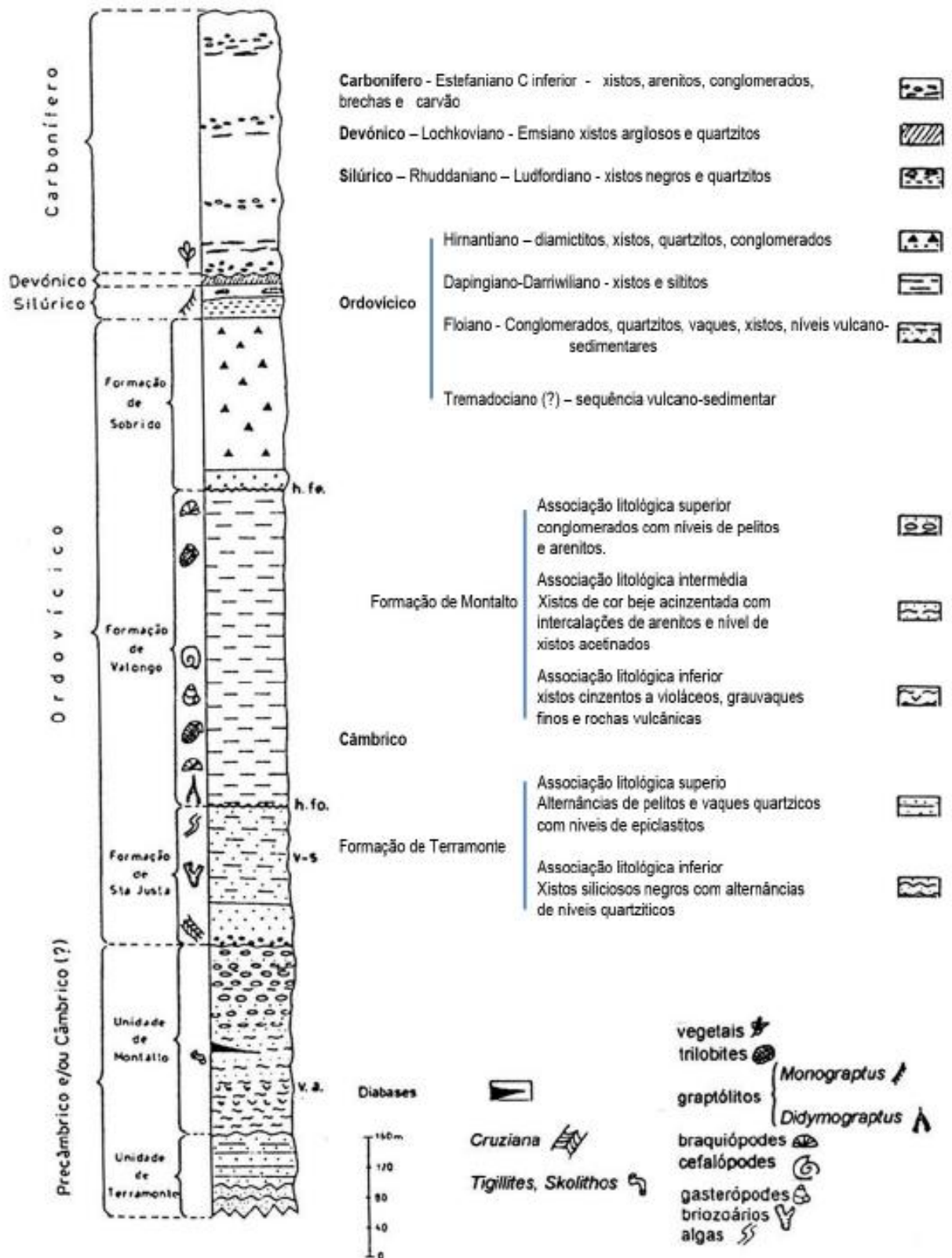


Fig. 12 - Coluna estratigráfica da região de Valongo (adaptado de Couto 1993).

Pré-Câmbrico (?) e/ou Câmbrico

Na área do anticlinal de Valongo, o seu núcleo e o SW do flanco inverso são formados pelas rochas que correspondem ao Complexo Xisto-Grauváquico (CXG) (Couto 1993).

Esta unidade litostratigráfica agrupa sequências anteordovícicas representadas por xistos, conglomerados, alguns níveis de grauvaques e rochas carbonatadas (Valle Aguado e Martínez-Catalán 1994), admitindo-se para estas rochas uma idade do Neoproterozóico ao Câmbrico Inferior (Rodríguez Alonso et al. 2004).

Esta denominação (CXG) tem sido substituída por Super Grupo Dúrico-Beirão (e.g. Sousa e Sequeira 1989, Medina 1996, Sá e Gutiérrez-Marco 2006 em Rocha 2008), formado por duas unidades principais: o Grupo do Douro a Norte e o Grupo das Beiras a Sul, separadas por uma linha limítrofe que passa por S. João da Madeira, Viseu e Serra da Malcata (Oliveira et al. 1992 em Rocha 2008). Estas duas unidades litológicas distinguem-se entre si pela sua localização geográfica, pela litoestratigrafia, pela eventual diferença de idades (o Grupo das Beiras será mais antigo) e ainda pela ausência de depósitos carbonatados no grupo das Beiras relativamente ao grupo do Douro (Dias et al. 2006).

Segundo Couto (1993), no setor de Terramonte, correspondente ao núcleo do Anticlinal de Valongo, o CXG é formado por sedimentos de origem turbidítica, do tipo "flysch". Ao passo que a SW do flanco inverso, no correspondente aos setores de Alto do Sobrido e Montalto, este apresenta características mais superficiais, e é constituído por xistos, grauvaques, arenitos, quartzitos e conglomerados. Assim o CXG está dividido em duas unidades:

- Unidade de Terramonte

A base desta unidade é formada por xistos negros carbonosos com alternâncias arenosas para topo. Sobrepõe-se uma formação de cor esverdeada, constituída por alternâncias laminadas de sedimentos gresosos mais claros e sedimentos lutíticos mais escuros, de origem turbidítica, nas quais foram detetados níveis de epiclastitos. Apesar de não ter sido descrito a ocorrência de fósseis, são frequentes nódulos de pequenas dimensões, oxidados, de provável origem orgânica (Couto 1993).

- Unidade de Montalto

Esta unidade foi dividida em três associações litológicas: a associação inferior correspondente a xistos cinzentos a violáceos, grauvaques finos e rochas vulcânicas ácidas; a intermédia formada por alternâncias de xistos de cor bege acinzentada e arenitos; a superior constituída por conglomerados poligénicos, com elementos predominantemente quartzosos, com níveis de pelitos e arenitos (Couto 1993).

Ordovícico

O Ordovícico assenta em discordância angular com o CXG. Esta discordância é provocada pela fase Sarda, associada à abertura do Oceano Rheic (Couto 1993), sendo distinguíveis três formações no Anticlinal de Valongo.

- Ordovícico Inferior (Formação de Santa Justa)

Na base corresponde a um conglomerado descontínuo e irregular, de granulometria variável e elementos essencialmente quartzosos (Couto 1993).

Seguem-se os quartzitos maciços denominados “Quartzitos Armorianos”, onde é possível encontrar estruturas orgânicas, tais como *cruzianas* e *skolithos* (Couto 1993). Também é possível encontrar estruturas sedimentares como *ripple marks* e *slumps*, típicas de ambiente deposicional marinho litoral (Couto 2013). Estes quartzitos correspondem às cristas do anticlinal.

No topo ocorrem alternâncias de níveis gresosos (que incluem vaques quártzicos e vaques líticos), níveis de arenitos quártzicos e níveis vulcano-sedimentares (Couto 1993).

- Ordovícico Médio (Formação de Valongo)

A formação de Santa Justa passa gradualmente a siltitos de cor rosada, a que se seguem siltitos de cor cinza. A estes estratos sobrepõem-se siltitos de cor cinza e xistos, esta sequência corresponde à Formação de Valongo com cerca de 300m de espessura (Couto 1993). Nos xistos ocorrem fósseis de trilobites, graptólitos, moluscos, braquiópodes, equinodermes (Couto et al. 1997). No topo desta formação surgem frequentemente nódulos siliciosos (Couto et al. 2013).

- Ordovícico Superior (Formação de Sobrido)

A transição entre a Formação de Sobrido e a Formação de Valongo subjacente, dá-se através de uma paraconformidade. Na base desta formação, surgem quartzitos cinza-esbranquiçados imaturos maciços, lenticulares, intercalados com siltitos e argilitos (Couto 2013; Couto et al. 2013).

No topo desta formação, ocorre uma sequência diamictítica com dropstones e grauvaques, correspondente a formações de origem glaciária (Couto, 1993). Enquanto no flanco normal a transição dos quartzitos para os diamictitos é gradual, no flanco inverso esta transição passa por uma descontinuidade erosiva, para uma camada de argilitos laminados, ocorrendo os diamictitos acima desta camada. Para o topo desta formação, os diamictitos são menos frequentes e pontualmente ocorrem intercalados com quartzitos, conglomerados e xistos (Couto et al. 2013).

Silúrico

No anticlinal de Valongo, o Silúrico ocorre em duas faixas extensas: uma estreita e descontínua a ocidente, estendendo-se até SE da região de Arouca; outra mais ampla a oriente, desde o rio Sousa até NW da região de Esposende. É composto por xistos carbonosos e liditos (Formação dos Xistos Carbonosos), com intercalações de quartzitos (Quartzitos do Bougado) (Couto 1993; Couto et al. 1997).

O Silúrico superior é formado por uma camada muito espessa de grauvaques vermelho-arroxeados e de xistos, surgindo intercalações de quartzitos e de ftanitos com *Monograptus* (Carrington da Costa e Teixeira 1957).

Devónico

O Devónico surge como uma faixa estreita e descontínua, que vai desde Seixo a Costa do Reguengo, alargando-se na zona de Cabeda, Telheiras e Vilar. Encontra-se delimitado a Norte pelo granito do Porto, pelos xistos metamórficos do CXG e a Oeste pelo Carbonífero. Corresponde a xistos finos amarelo-arroxeados fossilíferos e por intercalações de quartzitos e arenitos amarelados (Carrington da Costa e Teixeira 1957).

A Formação de Telheiras, surge no flanco normal do Anticlinal de Valongo, engloba um membro inferior quartzítico, com intercalações de xisto e arenitos negros micáceos, e um membro superior constituído por xistos arroxeados (Couto et al. 1997).

Carbonífero

O Sulco Dúrico-Beirão, corresponde a uma faixa de cisalhamento, cuja atividade durante o ciclo varisco (Dias e Ribeiro 1991 *in* Pinto de Jesus 2003), permitiu a estruturação de várias bacias continentais intramontanhas, das quais a Bacia Carbonífera do Douro (BCD), corresponde ao maior afloramento do carbonífero continental em Portugal, ao longo de 50 km de comprimento, entre SPC (Este do Porto) e Janarde (Este de Arouca), raramente excedendo os 500 m de largura (Pinto Jesus 2003; Cunha 2012) (figura 13). As camadas apresentam atitudes situadas entre $N130^{\circ} \pm 10^{\circ} E$; 45° - $90^{\circ} NE$ (Cunha et al. 2012).

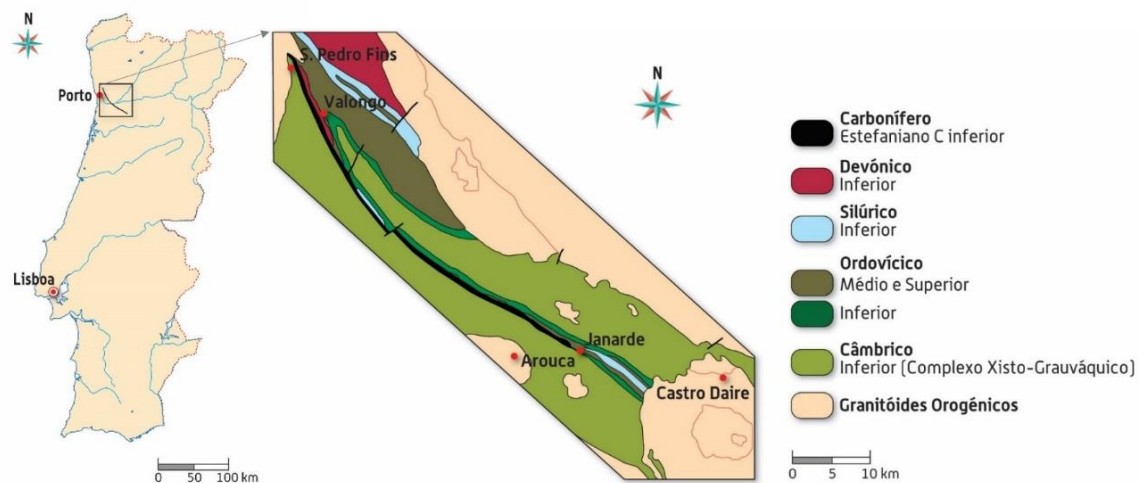


Fig. 13 - Esquema do enquadramento regional da BCD (modificado de Pinto de Jesus, 2001 *in* Ribeiro e Flores, 2014).

Os estudos paleobotânicos (Wagner e Lemos de Sousa 1983 *in* Pinto de Jesus 2003), paleozoológicos (Eagar 1983 *in* Pinto de Jesus 2003) e palinológicos (Fernandes et al. 1997 *in* Pinto de Jesus 2003), permitiram datar a BCD do Estefaniano C inferior.

A existência de elementos paleobotânicos exteriores à bacia, permitiu a Wagner e Lemos de Sousa (1983a), deduzir as características intramontanhas da bacia, já sugeridas por Schermerhorn (1956), e reconfirmadas mais recentemente por Wagner e Álvarez-Vásquez (2010) (Cunha et al. 2012).

A atividade tectónica relacionada com a fase D₃ varisca, originou a abertura de bacias em regime pull-apart, cujos depocentros evoluíram de NW para SE (Pinto de Jesus 2003).

Estratigraficamente a BCD está dividida em unidades tectono-sedimentares (UTS) (figura 14), que correspondem de muro para teto (Pinto de Jesus 2003):

UTS A1- Depósitos da brecha de base: rochas de cor vermelha-acastanhada ou cor cinza escura, correspondendo a conglomerados polimíticos. A teto da brecha surgem argilitos, de cor cinza-escuro a negra (Pinto de Jesus 2001).

UTS B1- Depósitos pelíticos e fitogénicos da base da série: corresponde a camadas alternantes de xisto (com presença de fósseis vegetais) e carvão (Pinto de Jesus 2001).

UTS C1- Depósitos fluviais: resultantes da sedimentação de um sistema fluvial tipo *braided*, composto por camadas de conglomerados, arenitos e siltitos, evoluindo para topo para uma deposição pelítica (Pinto de Jesus 2001).

UTS D1- Depósitos pelíticos e fitogénicos do topo da série: A teto das sequências fluviais, ocorre uma alternância de siltitos, argilitos e carvão, muito ricos em registo fóssil. Pode ocorrer intercalado na sequência pelítica, lentículas de conglomerados ou arenitos grosseiros (Pinto de Jesus 2001).

UTS A2- Depósitos da “brecha intracarbonífera”: estes depósitos contactam através de falha inversa com as camadas carboníferas subjacentes, ou estratigraficamente com as escamas do Paleozóico inferior no interior da BCD (Pinto de Jesus 2001).

UTS B2- Depósitos pelíticos e fitogénicos da base da série: contém um registo estratigráfico idêntico à UTS B1 (Pinto de Jesus 2001).

UTS C2- Depósitos fluviais: Idêntica à UTS C1, mas de menor possança (Pinto de Jesus 2001).

UTS D2- Depósitos pelíticos e fitogénicos do topo da série: Mais uma vez registo idêntico à UTS D1, apenas diferindo na maior frequência das lentículas, mas menos possantes (Pinto de Jesus 2001).

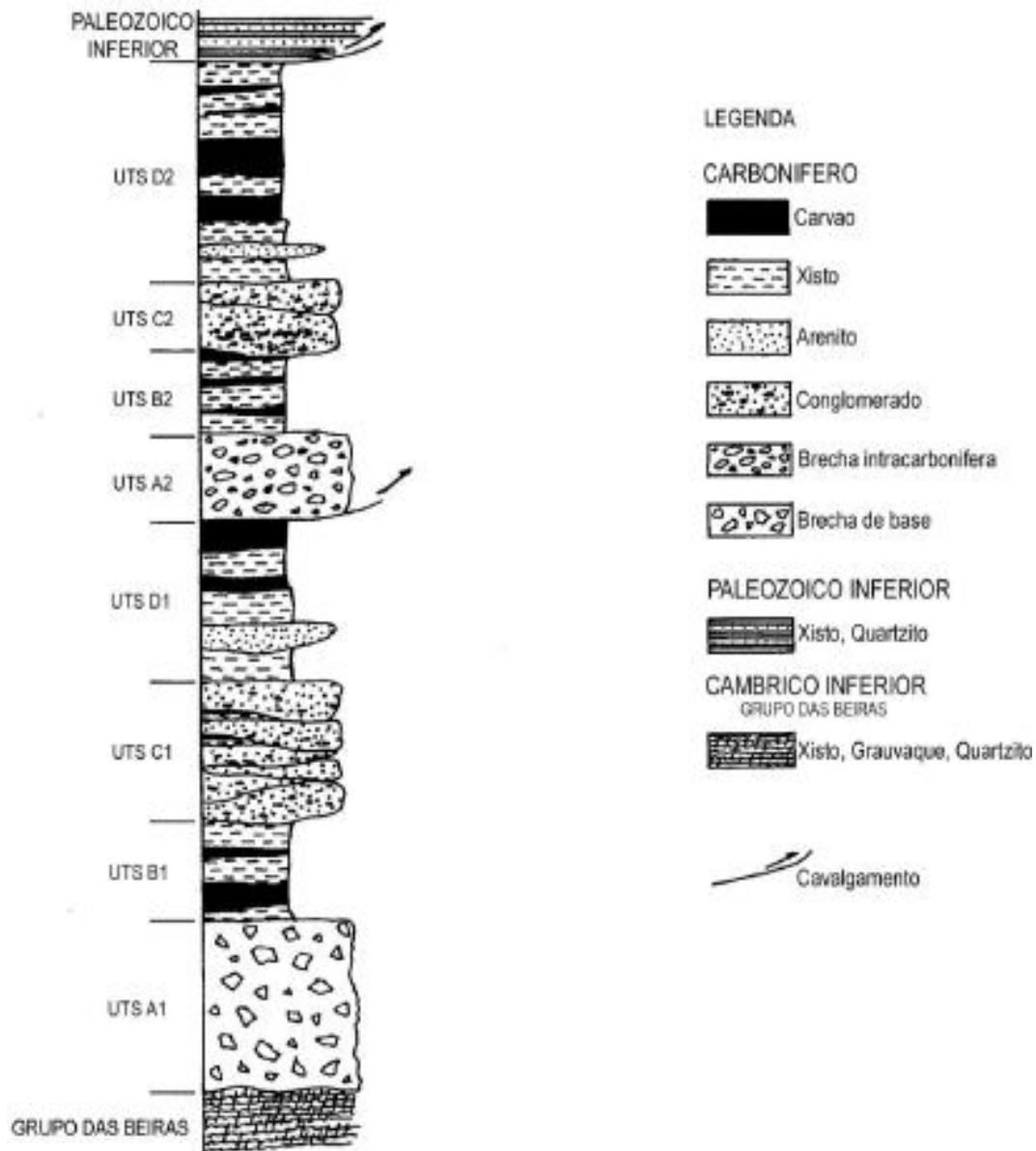


Fig. 14 - Coluna do registo sedimentar da BCD (modificado de Pinto de Jesus, 2001 in Cunha et al. 2012).

Este registo sedimentar, reflete de uma forma global, uma passagem de ambientes de maior energia para menos energéticos, deduzindo-se uma acalmia tectónica (Pinto de Jesus 2003).

Segundo Pinto de Jesus (2001, 2003), ocorreu uma duplicação das camadas, além de que a atual estruturação da BCD resultou da formação de escamas tectónicas.

A instalação dos granitoides variscos pós-fase D₃, terão tido um papel fundamental na incarbonização da BCD (Pinto de Jesus 2003).

3.6. Cartografia de solos

A cartografia dos solos da região está descrita na Carta dos Solos e Carta de Aptidão da Terra de Entre Douro e Minho, na escala 1:100 000 (Agroconsultores e Geometral 1995), tendo sido usada como base de apoio a respetiva memória descritiva. A figura 15 apresenta um extrato desta carta referente à região do estudo.

As divisões fisiográficas definidas nesta cartografia, correspondem a zonas com afinidades nos aspetos morfológicos, litológicos, climáticos, uso da terra, entre outros.

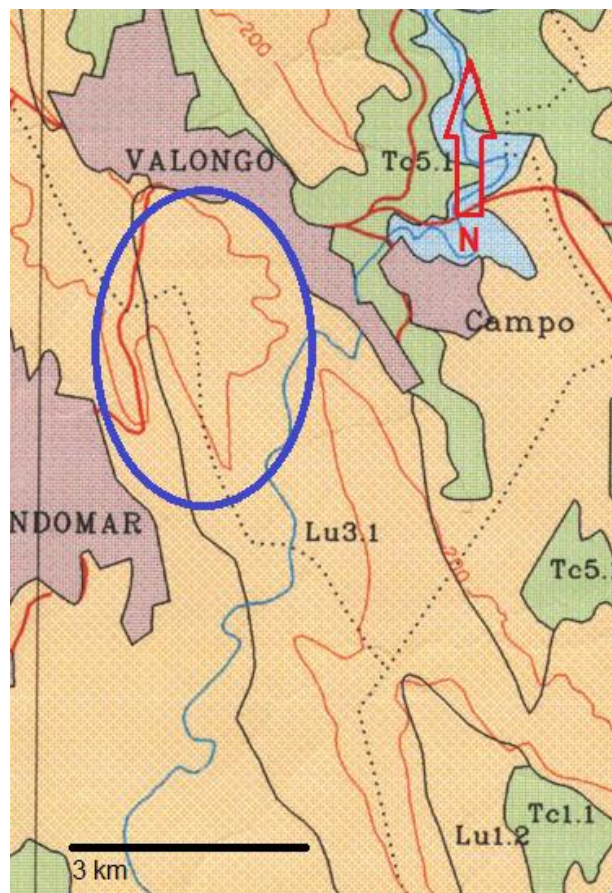


Fig. 15 - Extrato da Carta dos Solos e Carta de Aptidão da Terra de Entre Douro e Minho. A elipse azul indica a localização da área de estudo (Agroconsultores e Geometral 1995).

3.6.1. Unidade cartográfica de solos em São Pedro da Cova

As unidades taxonómicas descritas para os solos da área de estudo são Leptosolos, Regossolos e Cambissolos (Agroconsultores e Geometral 1995).

A unidade cartográfica para os solos de São Pedro da Cova é a Lu 3.1 (figura 15), subdividindo-se em unidades pedológicas dominantes e subdominantes, que se descrevem de seguida.

3.6.1.1. Unidades pedológicas dominantes:

As definições das unidades taxonómicas identificadas no local de estudo e de acordo com a memória descritiva da carta de solos, são:

LPu.x

Leptossolos (LP)

“Solos limitados em profundidade, até 30 cm a partir da superfície, por rocha contínua e dura ou material muito calcário ou camada cimentada contínua ou com menos de 20% de terra fina até 75 cm a partir da superfície; não tendo outros horizontes de diagnóstico além de um A mólico, úmbrico ou ócrico, com ou sem horizonte B câmbico”.

Leptossolos úmbricos (LPu)

“São Leptossolos com horizonte A úmbrico, sem rocha dura ou camada cimentada, contínuas, até 10 cm a partir da superfície”.

Perfil é do tipo A-R ou A-C-R

Horizonte A com 10/30 cm, pardo escuro, franco, franco arenoso ou arenoso-franco e por vezes arenoso ou franco-limoso, frequentemente húmico e/ou cascalhento; sobre horizonte C constituído por material grosseiro da desagregação da rocha subjacente com alguma terra e/ou rocha contínua e dura, em transição abrupta, a partir de 10/30 cm de profundidade.

Leptossolos úmbricos em xistos (LPu.x)

- Em xistos ou rochas afins;
- Horizonte A, franco-arenoso, franco ou franco-limoso, frequentemente húmico;
- Com representação média em todo território, em áreas com declives superiores a 3-5%, mais frequentemente com relevo movimentado; clima muito variado;
- Inculto com matos ou matas de pinheiros ou mistas.

CMux.x

Cambissolos (CM)

“Solos tendo um horizonte câmbico e sem outros horizontes de diagnóstico além de um A ócrico ou úmbrico, ou um A mólico assentando sobre um B câmbico com um grau de saturação em bases (pelo acetato de amônio) menor que 50%; sem propriedades sálicas; sem as características de diagnóstico dos Vertissolos ou Andossolos; sem propriedades gleícas até 50 cm a partir da superfície”.

Cambissolos húmicos (CMu)

“Cambissolos com um horizonte A úmbrico ou mólico, sem propriedades vérticas; sem profundidades ferrálicas no horizonte B câmbico; sem propriedades gleícas até 100 cm a partir da superfície; sem congelação permanente (“permafrost”) até 200 cm a partir da superfície”.

Cambissolos húmicos-úmbricos crómicos (CMux)

“Cambissolos húmicos com horizonte A úmbrico e horizonte B crómico”.

O perfil é do tipo A-B-C-R, A-B-R, A-B-C-2C ou A-B-2C:

- Horizonte A com 20/50 cm, pardo escuro ou pardo avermelhado escuro, franco-arenoso ou franco, com algum a muito material grosseiro, horizonte B até 40/150 cm, crómico, franco, franco-limoso ou franco-arenoso, com algum a muito material grosseiro; horizonte C constituído por material grosseiro e terra fina da desagregação e alteração da rocha subjacente ou de sedimentos detríticos em terraços antigos, ou material de colúviação em encostas e bases de encostas ou fundos de vales, frequentemente sobre material da desagregação da rocha subjacente (2C).

CMux.x

- Em xistos e rochas afins;

- Horizonte A com 20/30 cm, franco ou franco-arenoso; horizonte B câmbico até 40/80 cm, crómico, franco, franco-limoso ou franco-arenoso; horizonte C constituído por material da alteração e desagregação da rocha subjacente; sobre rocha dura e contínua (R);

- Representação pequena a média, sobretudo em áreas não agricultadas, em situações de relevo ondulado suave ou muito suave; zonas climáticas T, Qa, Ql, L e F;
- Matas de pinheiros, eucaliptos ou mistas, culturas de regadio ou incultos com matos.

3.6.1.2. Unidades pedológicas subdominantes

RGul.x

Regossolos (RG)

“Solos de materiais não consolidados, com exclusão de materiais com textura grosseira ou propriedades flúvicas, não tendo outro horizonte de diagnóstico além de um A úmbrico ou ócrico; sem propriedades gleícas em 50 cm a partir da superfície; sem características para Vertissolos ou Andossolos; sem propriedades sálicas”.

Regossolos úmbricos (RGu)

“Regossolos tendo um horizonte A úmbrico; sem camadas permanentemente congeladas até 200 cm a partir da superfície”.

Regossolos úmbricos delgados (RGul)

Regossolos úmbricos formados a partir de materiais da alteração e desagregação da rocha subjacente, a qual se encontra relativamente próxima da superfície (entre 30 e 50 cm), quer dura e contínua, quer fendilhada ou desagregada em pequenos blocos compactos, com fendas ou intervalos preenchidos por material terroso.

O perfil normal é do tipo A-C-R ou A-R.

Horizonte A com 20/50 cm, franco, franco-arenoso, eventualmente arenoso-franco, por vezes húmico; horizonte C constituído, em geral, por material grosseiro e duro (pedra e/ou blocos) com material terroso envolvente ou nas fendas; a rocha dura e contínua encontra-se a profundidade superior a 30 cm.

RGul.x

- Em xistos e rochas afins;
- Horizonte A com 20/50 cm, franco ou franco arenoso e C constituído por rocha fragmentada e alguma terra; rocha dura e contínua a partir de 30/50 cm de profundidade;
- Representação média a grande em zonas de relevo ondulado ou muito ondulado, em climas diversos, mas mais frequentemente a altitudes médias ou grandes (zonas A, M e F);
- Incultos com matos, matas de pinheiros ou mistas e culturas arvenses de sequeiro.

CMup.vq

- Em depósitos de vertente de quartzitos e/ou xistos;
- Solo em geral pedregoso;
- Horizonte A com 25/50 cm, franco ou franco-arenoso, pedregoso; frequentemente horizonte de transição BA, franco, franco-limoso ou franco-arenoso, pedregoso; horizonte B (até 60/150 cm) crómico, franco, franco-limoso ou franco-arenoso, pedregoso; horizonte C franco-arenoso ou franco, pedregoso e/ou horizonte 2C constituído por material da desagregação da rocha xistenta ou quartzítica subjacente;
- Representação pequena em encostas declivosas (20-25 a 40-45%) em áreas de quartzitos ou de xistos, frequentemente com cristas quartzíticas; zonas climáticas F, T, Q ou Qa;
- Matas estremes ou mistas de pinheiros e eucaliptos, ou incultos com matos.

4. Amostragem e Metodologias

Neste capítulo serão abordadas as diferentes técnicas utilizadas para a elaboração deste trabalho, quer no laboratório, quer no campo.

4.1. Amostragem de água

4.1.1. Pontos de Amostragem

A malha de amostragem incluiu cinco pontos de colheita de águas, localizados em SPC: 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 16).



Fig. 16 - Localização dos pontos de amostragem das águas (Fonte: GoogleEarth).

O aspeto característico dos pontos A2, A3 e A4 (com influência da drenagem mineira), evidencia um sedimento de cor ocre (figura 17), característico das drenagens mineiras, correspondendo, essencialmente, a hidróxido de ferro (Lottermoser 2010).



Fig. 17 - Aspeto geral da Ribeira de Silveirinhos, após receber as águas de drenagem mineira do primeiro afluente, sendo possível ver os depósitos de hidróxido de ferro no leito.

As amostras de água foram recolhidas com o auxílio de um jarro de plástico, previamente lavado e enxaguado com água do próprio local (figura 18).



Fig. 18 - Recolha de amostra de água.

A água recolhida foi armazenada em diferentes frascos, apropriados para as diferentes análises a realizar e de acordo com as especificações solicitadas pelo laboratório (figura 19).



Fig. 19 - Frascos para armazenamento das amostras de água e saco de transporte até o laboratório.

4.1.2. Métodos aplicados *in situ*

A determinação da temperatura, pH e CE das águas foi realizada no campo, com recurso ao equipamento da marca *Hanna Instruments* modelo *HI 991300*. O procedimento preconizado pressupõe uma calibração prévia do aparelho com soluções padrão de pH 4 e 7 (figura 20).



Fig. 20 - Executando a calibração prévia do aparelho com soluções padrão de pH 4 e 7 do equipamento da marca Hanna Instruments modelo HI 991300.

A medição dos parâmetros pH, CE e temperatura foi realizada diretamente nos diferentes pontos de amostragem (figura 21).



Fig. 21 - Medição do pH, CE e temperatura diretamente no ponto de amostragem.

4.1.3. Métodos de análise das águas em laboratório

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

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

4.1.3.1. Alcalinidade e Dureza

Determinados por titulação, sendo os resultados expressos em miligrama por litro de carbonato de cálcio (mg/L CaCO_3).

4.1.3.2. Condutividade Elétrica (CE) e pH

São determinados usando o equipamento *Crison MultiMeter MM41*.

4.1.3.3. Azoto total, fósforo total e carência química de oxigénio (CQO)

Os respetivos valores, serão determinados utilizando o equipamento *Hach DR 2800 Spectrophotometer*.

4.1.3.4. Iões maiores

A determinação da concentração de iões maiores (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Cl^- , NO_3^- , F^- e SO_4^{2-}) é realizada através de cromatografia iónica, com recurso ao equipamento *DionexTM Ion chromatography System DX-120/ICS-1000*.

4.1.3.5. Carbono orgânico total (COT)

O valor do carbono orgânico total será obtido utilizando o equipamento *Shimadzu TOC-V (TOC-ASI-V)*.

4.1.3.6. Metais pesados

Para a determinação da concentração em metais pesados (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd e Pb) utiliza-se o método de espectrometria de absorção atómica com o equipamento *Varian AA240*, enquanto as concentrações de Al, Fe, NO_2^- , NH_4^+ e SiO_2 são obtidas através de equipamento de fluxo contínuo segmentado *San-Plus Scalar*.

4.2. Estudo hidropedológico

Foram conduzidos ensaios de hidrofobicidade, condutividade hidráulica e registo de características do solo, como por exemplo, da cor, para caracterização pedológica e hidropedológica da escombreira, em dois locais e em duas campanhas: a primeira realizou-se no dia 27 de maio e a segunda a 11 de setembro de 2020. Os locais escolhidos correspondem a uma zona sujeita a autocombustão (SPC 1), e o outro local não afetado pela autocombustão (SPC 2) (figura 22).



Fig. 22 - Localização dos pontos de ensaios hidropedológicos na escombreira da mina de SPC (Fonte: GoogleEarth).

A zona sujeita à autocombustão tem um declive acentuado e praticamente não tem cobertura vegetal (figura 23).



Fig. 23 - Aspeto geral da escombreira afetada pela autocombustão (à esquerda) e aspeto do perfil do solo do mesmo local (à direita).

Em relação à zona sem efeitos da autocombustão, o declive é ligeiramente inferior e com abundante cobertura vegetal (figura 24).



Fig. 24 - Aspeto geral da escombreira não afetada pela autocombustão (à esquerda) e aspeto do perfil do solo do mesmo local (à direita).

4.2.1. Infiltrómetro de Minidisco (IMD)

Os "métodos de infiltração" podem ser divididos em métodos de estado estacionário e métodos de estado instável. Os métodos de estado estacionário baseiam-se na aplicação contínua de água para que o nível de água (abaixo do qual ocorre a infiltração) seja mantido constante. Os métodos de estado instável baseiam-se na observação da taxa de escoamento do nível de água abaixo do qual ocorre a infiltração, após a interrupção da aplicação de água. Será um destes métodos o que se aplicou ao estudo realizado.

Entre os métodos de campo para a estimativa das propriedades hidráulicas em solos não saturados, a utilização de infiltrómetros de tensão, como o IMD, permite obter medições confiáveis (Donhal et al 2010; Ankeny et al. 1991).

O fluxo através de um solo não saturado é complexo, uma vez que os macroporos geralmente estão preenchidos com ar, ficando apenas os microporos para acomodar o movimento da água. A condutividade hidráulica do solo, vai assim, depender bastante da geometria dos poros, do conteúdo de água e das diferenças no potencial hidráulico (Brady e Weil, 1999)

Os IMD são normalmente construídos para manter pressão de água na superfície do solo negativa, ou seja, inferior à atmosférica, ajustando a pressão da água no disco (Donhal et al. 2010)

Para calcular o valor da condutividade hidráulica em solos não saturados, é habitualmente utilizado o método proposto Zhang (1997), que para além de simples, obtém resultados bastante bons.

Neste método, são necessários os valores da infiltração acumulada (I), em função do tempo (t), e ajustar à equação seguinte:

$$I = C_1 t + C_2 \sqrt{t}$$

Onde os parâmetros C_1 está relacionado com a condutividade hidráulica e C_2 relaciona-se com a absorção do solo. A condutividade hidráulica (K) é determinada pela expressão que se segue:

$$K = \frac{C_1}{A}$$

onde C_1 é o declive da reta da infiltração acumulada em função da raiz quadrada do tempo, e A é um valor relacionado com os parâmetros van Genuchten para um determinado tipo de solo, para a taxa de sucção e o raio do disco do infiltrómetro (Decagon Devices 2014).

Na figura 25 é uma imagem descritiva dos elementos principais do IMD.

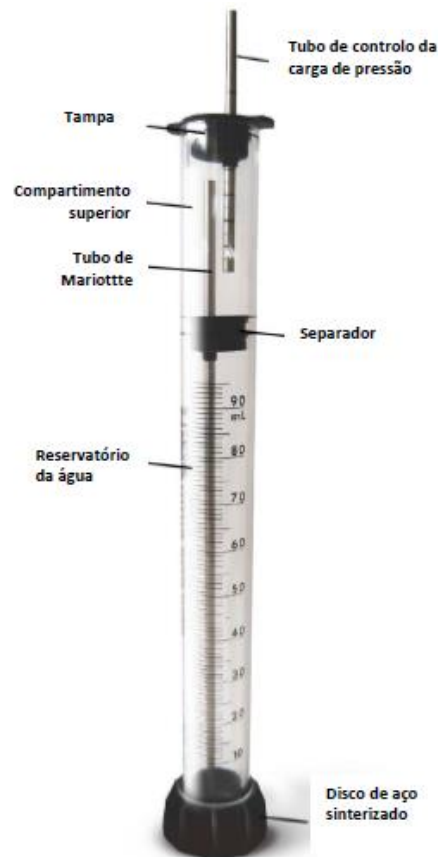


Fig. 25 - Esquema com os principais elementos do IMD (adaptado de Decagon Devices 2014).

Para operar o equipamento, enchem-se de água os compartimentos superior e inferior (reservatório de água), sendo que o primeiro controla a sucção (ou seja, a carga de pressão negativa, expressa em cm), que vai determinar a taxa de infiltração do volume de água (controlável pela escala graduada associada em mL) contido no compartimento inferior, que se escoar por um disco de aço inoxidável sinterizado na base.

Após colocar o IMD no solo, a água começa a infiltrar-se no solo a um ritmo proporcional às propriedades hidráulicas deste, registando-se os valores do volume contido no compartimento inferior em intervalos de tempo regulares. A condutividade hidráulica insaturada é calculada utilizando os valores registados e lançados numa macro de Excel disponibilizada na página online da empresa fornecedora do equipamento (figura 26). (www.decagon.com/macro).

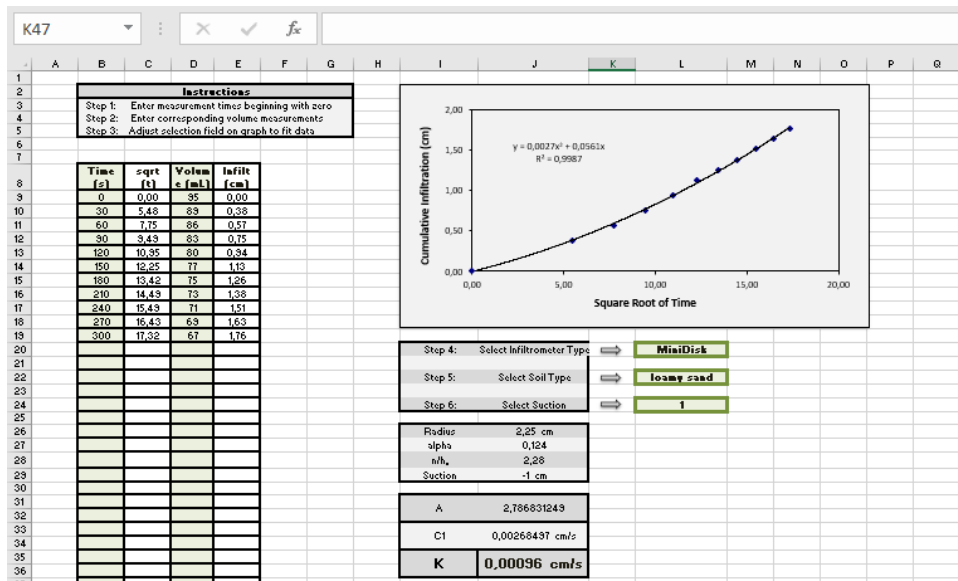


Fig. 26 - Aspeto da folha Excel contendo a macro disponibilizada pelo fabricante (Decagon Devices 2014).

Atendendo que a superfície na zona de trabalho é extremamente irregular, sendo difícil de obter uma posição estável para o infiltrómetro operar, utilizou-se uma fina camada de areia calibrada, de granulometria da areia fina (figura 27), de acordo com as instruções do fabricante, de forma a promover um contacto uniforme entre o solo e o equipamento.



Fig. 27 - Colocação de areia calibrada no local onde o infiltrómetro vai realizar o ensaio.

Foram realizados pelo menos cinco ensaios em cada uma das três camadas do solo que sofreu autocombustão, assim como nos horizontes do solo sem influência da autocombustão.

Os ensaios foram conduzidos até que pelo menos fosse registado um decréscimo no volume inicial do infiltrómetro de 20 mL, ou o mesmo ficasse vazio.

O intervalo de tempo a que se efetuavam os registos variou de forma a que se pudesse obter um número de registos satisfatório para introduzir na macro de Excel.

Simultaneamente ao ensaio era registada o valor da humidade no solo (figura 28).



Fig. 28 - Leitura da humidade em cada local dos ensaios com IMD.

Para o efeito, foi utilizada uma sonda de impedância Theta Probe ML2x, acoplada a um medidor Moisture Meter HH2, ambos produzidos pela Delta-T Devices (figura 29). Esta sonda mede o teor volumétrico de água no solo.



Fig. 29 – Sonda de impedância para medição da humidade do solo Theta Probe ML2x e respetivo medidor Moisture Meter HH2 da Delta-T Devices.

4.2.2. Teste do Tempo de Penetração de uma Gota de Água (WDPT)

O teste WDPT é realizado colocando uma gota de água na superfície do solo (figura 30), e registando o tempo necessário para a infiltração completa da mesma (Letey 1969 *in* Doerr 1998).



Fig. 30 - Realização do teste de WDPT na escombreira da mina de SPC.

Se a hidrofobicidade fosse constante, independentemente do tempo do contacto do solo com a água, esta penetraria imediatamente num material poroso (solo hidrofílico) ou manter-se-ia na superfície até evaporar (solo hidrofóbico) (Tschapek 1994 *in* Doerr 1998). O WDPT pode variar de penetração instantânea a muitas horas, existindo várias classificações relacionadas com os níveis de hidrofobicidade (Tabela 3).

Tabela 3 - Classificações de WDPT de acordo com vários autores (Doerr 1998).

Classificação	Adams et al. 1969	Bisdorn et al. 1993	Doerr et al. 1996	Ma'shum e Farmer 1985	McGhie e Posner 1981	Roberts e Carbon 1971
Hidrofílico	<10	<5	<60	<1	<60	<1
Semi hidrofóbico	10-60	5-60	-	-	-	1-10
Fortemente hidrofóbico	-	60-600	-	-	-	10-60
Severamente hidrofóbico	>60	600-3600	-	-	-	>60
Extremamente hidrofóbico	-	>3600	>3600	-	-	-

Tempo de penetração da gota de água expresso em segundos.

Apesar de a escolha destes tempos ser subjetiva, são, no entanto, úteis para resumir e comparar diferentes níveis de hidrofobicidade. O teste para ser completo, teria de ser executado, até que todas as gotículas se infiltrassem. Dado que tal se pode tornar muito demorado e, além da evaporação de gotículas influenciar os resultados de amostras muito hidrofóbicas, para efeitos práticos, os testes de WDPT são finalizados após alguns minutos.

Neste estudo, o teste WDPT foi padronizado da seguinte forma. De acordo com o tipo de experiência, cinco ou 15 gotas de água destilada (a 20°C) são aplicadas na superfície do solo usando uma seringa hipodérmica ou conta-gotas. A categoria do tempo de penetração de cada gota é registada e o tempo médio de penetração considerado como representativo do WDPT de cada amostra. Amostras com WDPT acima de 1h, serão cobertas com tampas para evitar a evaporação da gota, permitindo que os testes se estendam por mais de 5 h, se necessário (Doerr 1998).

Neste trabalho utilizou-se uma versão modificada da classificação de Bisdorn et al. (1993) de forma a melhor se ajustar aos resultados a obtidos no campo.

Desta forma os solos foram classificados como hidrofílicos quando a água se infiltra em menos de 5 segundos, semi hidrofóbicos para infiltração entre 5 e 60 segundos e fortemente hidrofóbico para um tempo de infiltração superior a 60 segundos.

4.2.3. Perfil do solo

Foram escavados alguns pontos ao longo da área de estudo, de forma a expor o perfil do solo, para a identificação das diversas camadas e horizontes (figura 31).



Fig. 31 - Escavação de pequenos taludes com a finalidade de expor os diferentes horizontes e camadas.

4.2.4. Cor do solo

A cor é a propriedade do solo mais óbvia e fácil de determinar, sendo utilizada para a medida indireta de características relevantes, como drenagem da água, aeração, teor de MO e inferências importantes sobre a formação e uso do solo (Foth 1990)

4.2.4.1. Significado da cor do solo

Muitas pessoas têm a tendência de associar solos superficiais de cor escura com solos férteis e produtivos. Estas generalizações nem sempre são válidas. Numa dada região, o aumento no conteúdo de MO pode estar relacionado com a fertilidade do solo, uma vez que a MO é um importante reservatório de nitrogénio (Foth 1990).

As cores do subsolo são muito úteis para prever a probabilidade de saturação em água e aeração insuficiente. A cor cinza do subsolo indica condições de saturação de água razoavelmente constantes. Os subsolos com cores castanhas e vermelhas brilhantes são indicativos de boa aeração e drenagem. Os horizontes B com manchas de cor, são

indicativos de solos intermediários entre a saturação de água frequente e solos com condições contínuas de boa drenagem. Durante a estação das chuvas, o ferro é hidratado e reduzido, e durante a estação seca, o ferro é desidratado e oxidado. Isso causa um padrão misto de cores no solo chamado de manchado (Foth 1990).

4.2.4.2. Fatores que afetam a cor do solo

A MO é o principal corante que afeta a cor do solo, dependendo da sua natureza, quantidade e distribuição no perfil do solo. A turfa é geralmente castanha; a MO bem decomposta, como húmus, é preta ou quase preta (Foth 1990).

Em alguns solos os óxidos de manganês finamente divididos contribuem para a cor preta. Os principais corantes da maioria dos horizontes do subsolo são os compostos de ferro em vários estados de oxidação e hidratação. A cor vermelha brilhante de muitos solos tropicais é devido ao óxido de ferro desidratado e oxidado, hematite (Fe_2O_3). O ferro hidratado e oxidado, a goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), apresenta cor amarela ou castanha-amarelada, e o óxido de ferro hidratado e reduzido apresenta cor cinza. Assim, a cor dos óxidos de ferro está relacionada às condições de aeração e hidratação (Foth 1990).

4.2.4.3. Determinação da cor do solo

As cores do solo são determinadas combinando a cor de uma amostra de solo com as cores do livro de cores de solo Munsell. O livro consiste em páginas, cada uma com uma carta de cores, organizada sistematicamente de acordo com a sua matiz, valor e croma, as três variáveis que se combinam para dar cores.

Matiz refere-se ao comprimento de onda dominante ou cor da luz. O valor corresponde ao brilho da cor, ou seja, quantidade de luz. Croma é a pureza relativa do comprimento de onda dominante da luz.

A cor do solo foi determinada utilizando a carta de cores do solo de Munsell (figura 32), edição de 2000.

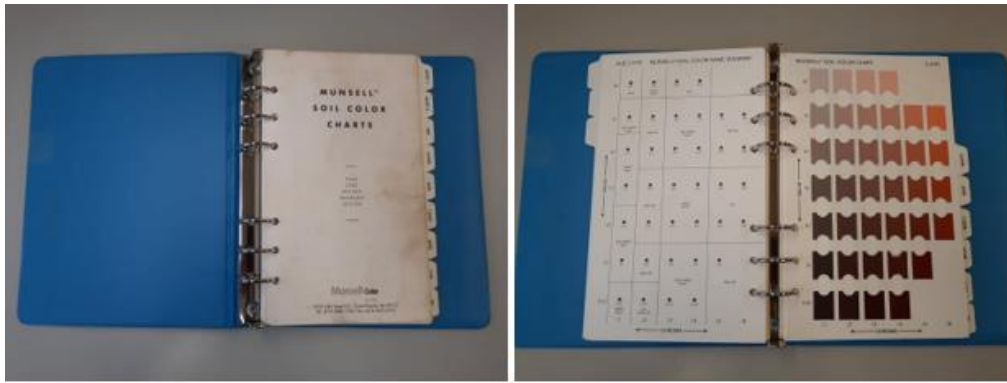


Fig. 32 - Carta da cor dos solos de Munsell, edição de 2000.

Para determinar a cor, basta colocar a carta sobre o solo, e comparar até se encontrar a cor idêntica, que consta na carta e registar o código da mesma.

4.2.5. Textura do Solo

As proporções relativas de areia, silte e argila, presentes num solo, resultantes da meteorização física e química das rochas e minerais que lhe deram origem, determina a sua aspereza, finura ou textura (Foth 1990).

É possível estimar no campo a classe de textura de um solo, baseado em critérios qualitativos, como a sensação do solo (arenoso, liso, pegajoso) e resposta à compressão entre os dedos (Foth 1990).

As partículas de areia além do aspeto característico, podem ser vistas individualmente a olho nu. As partículas de silte produzem uma sensação suave nos dedos quando secas ou molhadas, não podendo ser vistas individualmente sem ampliação. Se a quantidade de MO presente for elevada, dá uma sensação de um solo mais liso e rico em silte do que na realidade é, sobretudo em solos argilosos. Solos argilosos apresentam características pegajosas em algumas áreas e não pegajosas noutras, dependendo do tipo de argila predominante. Por exemplo se a caulinite for predominante a sensação é menos pegajosa (Foth 1990).

De acordo com Foth 1990, para realizar o teste de campo comparativo entre solos, deve-se certificar que os valores da humidade dos solos em comparação não são muito diferentes. De seguida devemos:

1. humedecer uma amostra de solo do tamanho de uma bola de golfe, sem a molhar muito. Trabalhe até que fique uniformemente húmida; em seguida, aperte-a entre o polegar e o indicador para tentar formar uma fita.
2. Primeira escolha: se o solo húmido é:

- a) extremamente pegajoso e duro – é um dos argilosos
 - b) se pegajoso e duro para apertar – é um argilo-siltoso
 - c) se macio, fácil de apertar e apenas ligeiramente pegajoso – é um siltoso
3. segunda escolha: adiciona-se um adjetivo para aprimorar a descrição:
- a) o solo parece muito liso – usar o adjetivo franco ou siltoso
 - b) o solo parece um pouco arenoso – não se usa adjetivo
 - c) o solo parece muito, muito arenoso – usa-se o adjetivo arenoso

4.2.6. Microscopia

Foram estudadas amostras recolhidas nas três diferentes camadas identificadas no ponto de ensaio SPC1, onde o material foi acometido por autocombustão, de forma a se poder identificar e caracterizar os minerais e a matéria orgânica presentes.

Os microscópios utilizados fazem parte dos equipamentos existentes no Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território (DGAOT) da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

4.2.6.1. Microscopia ótica

A microscopia ótica de reflexão é uma técnica que permite a caracterização de materiais, que em virtude das suas propriedades óticas como opacidade, não podem ser analisados por um microscópio ótico de transmissão (Moreira 2017).

O material geológico que se encontra na escombreira de SPC é constituído, parcialmente, por material carbonoso. A identificação dos vários componentes microscópicos orgânicos através de microscopia ótica, está sujeita a normas específicas. As observações petrográficas foram para a análise microscópica e identificação dos macerais foram realizadas sob luz branca refletida em blocos polidos preparados de acordo com a norma ISO 7404-2:2009.

Os macerais que constituem a MO observada nas amostras foram identificados de acordo com as normas do *International Committee for Coal and Organic Petrology* (ICCP 1998, 2001). Os aspetos correspondentes aos efeitos causados pela autocombustão foram identificados de acordo com a classificações proposta por Misz-Kennan et. al (2020).

Foram preparados três blocos polidos (figura 33), um de cada camada.



Fig. 33 - Seções polidas das três camadas sujeitas a autocombustão para análise petrográfica.

O microscópio ótico de reflexão utilizado foi um Leica DM4000 M (IMG), com objetivas de imersão em óleo e ampliação de 50 vezes, acoplado a um conjunto de hardware câmara-computador, controlado pelo software Fossil Student v3.0.7558 (figura 34).

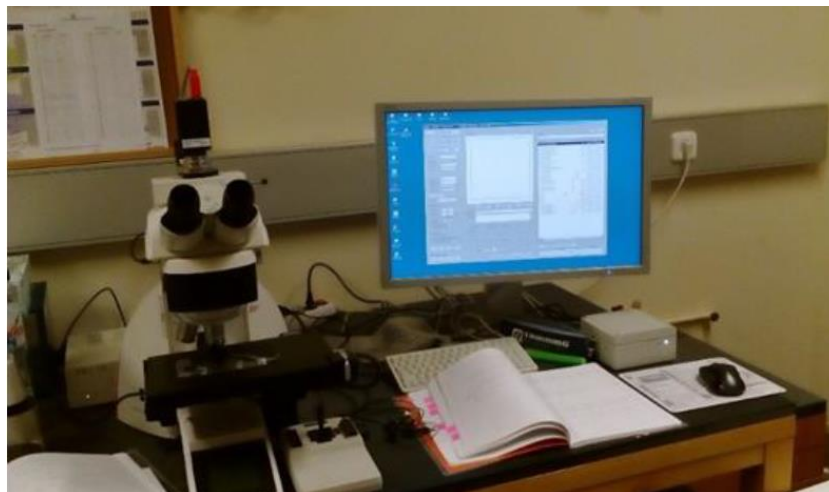


Fig. 34 - Microscópio ótico de reflexão acoplado ao conjunto hardware câmara-computador e software de controle.

4.2.6.2. Microscopia eletrónica

O equipamento de microscopia eletrónica de varrimento (MEV) gera um feixe de eletrões altamente energético e focado, efetuando uma varredura da amostra em estudo.

O MEV permite obter informações sobre a topografia (resultante da emissão de eletrões secundários), morfologia, composição (os eletrões retrodifundidos permitem determinar o número atómico) e natureza cristalográfica dos materiais analisados. Os raios-X permitem uma análise qualitativa e quantitativa dos materiais analisados (Dedavid et al. 2007; Flores e Ribeiro 2008; Girão et al. 2017).

O equipamento utilizado, um Hitachi FlexSem 1000, permite analisar as amostras sem preparação prévia (figura 35-A). Com o auxílio de fita adesiva de carbono (ou seja, não condutora), é colocada uma amostra de solo de cada camada no amostrador (figura 35-

B). Neste caso é possível colocar as três amostras diferentes simultaneamente no amostrador e assim agilizar a análise (figura 35-C).



Fig. 35 - Equipamento de MEV disponível no DGAOT (A e C); Amostras colocadas no mostrador fixas por fita adesiva (C).

5. Resultados e Discussão

5.1 Hidrogeoquímica

Nos seguintes subcapítulos, são descritos os resultados da realização dos ensaios *in situ* e no laboratório, obtidos não só nas duas últimas campanhas de amostragem de águas, a 05 de setembro de 2019 e a 11 de dezembro de 2019, como todas as realizadas desde abril de 2017.

5.1.1. Condutividade elétrica, pH e Temperatura

Ao longo do estudo, ocorreram períodos de seca prolongada (por exemplo aquando da campanha de setembro de 2019), bem como períodos precipitação significativos (como no caso de dezembro de 2019). Os resultados obtidos nas campanhas de amostragem, constam das tabelas seguintes e foram projetados em gráficos versus a precipitação do mês da colheita, e precipitação acumulada do mês em questão e do mês anterior. Acrescem os dados dos valores médios e respetivo desvio padrão, assim como os valores mínimos e máximos. Na tabela 4 encontram-se os valores da temperatura da água medidos *in situ* em todas campanhas do projeto CoalMine.

Tabela 4 - Valores da temperatura da água medidos *in situ* nas diversas campanhas.

	A1	A2	A3	A4	A5	Precipitação mensal (mm)	Precipitação acumulada (mm)
fev/17						162,6	263,5
abr/17	14,3	18,7	19,6	17,2	17,2	116,0	278,6
ago/17	24,5	19,9	19,1	20,5	18,6	20,0	130,0
set/17		18,9	18,7	18,4	17,1	13,4	15,6
dez/17						162,8	109,1
nov/18	14,5	18,8	18,8	16,6	16,6	265,6	124,5
fev/19	11,3	18,6	19,6	14,9	15,6	32,8	109,2
mai/19	15,6	19,3	19,4	17,8	19,9	7,6	196,3
set/19		19,1	19,2	19,4	19,1	19,5	55,6
dez/19	12,3	18,1	18,4	14,3	14,5	248,3	554,9
Média	15,4	18,9	19,1	17,4	17,3		
σ	4,3	0,5	0,4	2,0	1,7		
Mínimo	11,3	18,1	18,4	14,3	14,5		
Máximo	24,5	19,9	19,6	20,5	19,9		

Temperatura em °C; σ – Desvio Padrão

Na figura 36 estão projetados estes resultados, juntamente com a precipitação do mês da amostragem e da acumulada com o mês anterior:

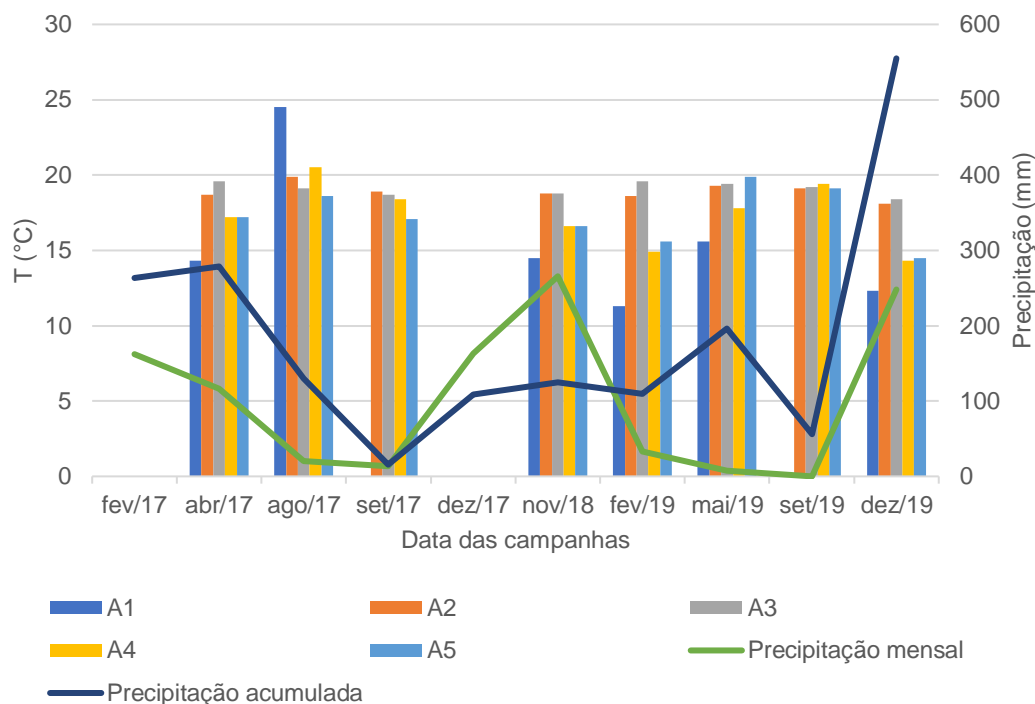


Fig. 36 - Dados da temperatura medidos in situ nas diversas campanhas versus a precipitação mensal e acumulada.

A temperatura da água que circula no interior das minas, varia em função, entre outras coisas, 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 *in* Rocha 2019).

Correntes de convecção, fluxos de água mais profundos e reações de oxidação como o da pirite, podem ser responsáveis por valores anómalos (Jessop et al. 1995 *in* Rocha 2019).

A ribeira a montante dos efluentes da mina, regista a maior amplitude térmica (13,2°C), resultado das variações térmicas sazonais na atmosfera. Já os efluentes mineiros, praticamente apresentam uma temperatura constante ao longo do tempo e com valores médios mais altos (18,9 °C para A2 e 19,1 °C para A3). Os valores do ponto A4, correspondente à mistura, são em tudo idênticos à da nascente.

Para o pH obtiveram-se os seguintes resultados (tabela 5):

Tabela 5 - Valores do pH medidos *in situ* nas diversas campanhas.

	A1	A2	A3	A4	A5	Precipitação mensal (mm)	Precipitação acumulada (mm)
fev/17						162,6	263,5
abr/17	6,0	6,0	5,8	6,5	6,6	116,0	278,6
ago/17						20,0	130,0
set/17						13,4	15,6
dez/17						162,8	109,1
nov/18	7,3	6,3	6	6,6	6,5	265,6	124,5
fev/19	6,7	6,1	6,1	6,9	5,9	32,8	109,2
mai/19	6,6	6,0	6,0	6,8	6,8	7,6	196,3
set/19	–	6,1	6,0	6,9	6,6	19,5	55,6
dez/19	6,4	5,7	6,8	6,8	6,6	248,3	554,9
Média	6,6	6,0	6,1	6,7	6,5		
σ	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3		
Mínimo	6,0	5,7	5,8	6,5	5,9		
Máximo	7,3	6,3	6,8	6,9	6,8		

σ – Desvio Padrão

Projetando estes resultados em função da precipitação (figura 37):

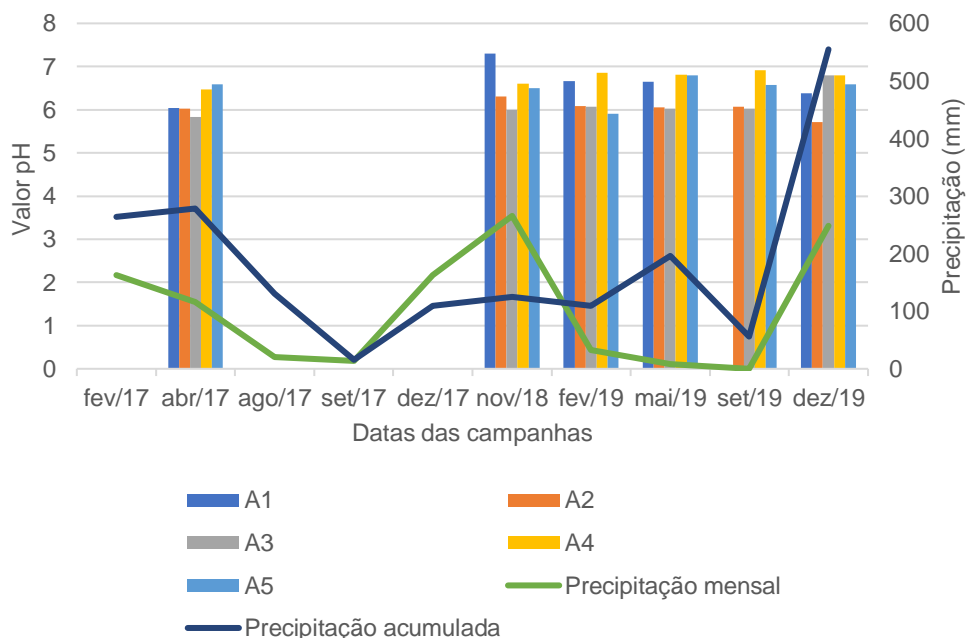


Fig. 37 - valores do pH medidos *in situ* nas diversas campanhas versus a precipitação mensal e acumulada.

No que toca ao pH, a ribeira a montante, registou o valor mais alto em absoluto, ao passo que os canais de drenagem têm os valores médios mais baixos, na mesma ordem de registo que os encontrados na nascente.

Estes valores pH, patenteiam uma certa constância no tempo, para os valores das amostragens *in situ*. As linhas de água da drenagem mineira (A2, A3) variam entre 5.71 e 6,91 enquanto as sem influência da drenagem mineira (A1 e A5) e o ponto de mistura (A4) variam entre 5,90 e 7,30.

Os valores obtidos nas amostragens, corroboram as conclusões de Rocha (2019), que classifica as águas sem e com influência da drenagem mineira, como neutras a quase neutras.

Para a CE os resultados obtidos constam da tabela 6:

Tabela 6 - Resultados da CE medidos *in situ* nas diversas campanhas.

	A1	A2	A3	A4	A5	Precipitação mensal (mm)	Precipitação acumulada (mm)
fev/17						162,6	263,5
abr/17	88	1054	1095	578	60	116,0	278,6
ago/17	123	1163	1190	978	57	20,0	130,0
set/17		1114	630	547	42	13,4	15,6
dez/17						162,8	109,1
nov/18	78	1060	1300	570	79	265,6	124,5
fev/19	87	907	957	455	84	32,8	109,2
mai/19	89	871	955	472	66	7,6	196,3
set/19	–	1007	1140	1024	70	19,5	55,6
dez/19	79	825	910	440	84	248,3	554,9
Média	91	1000	1022	633	68		
σ	15	113	194	218	14		
Mínimo	78	825	630	440	42		
Máximo	123	1163	1300	1024	84		

CE em $\mu\text{S/cm}$; σ – Desvio Padrão

Projetados os resultados em função da precipitação (figura 38), obtém-se:

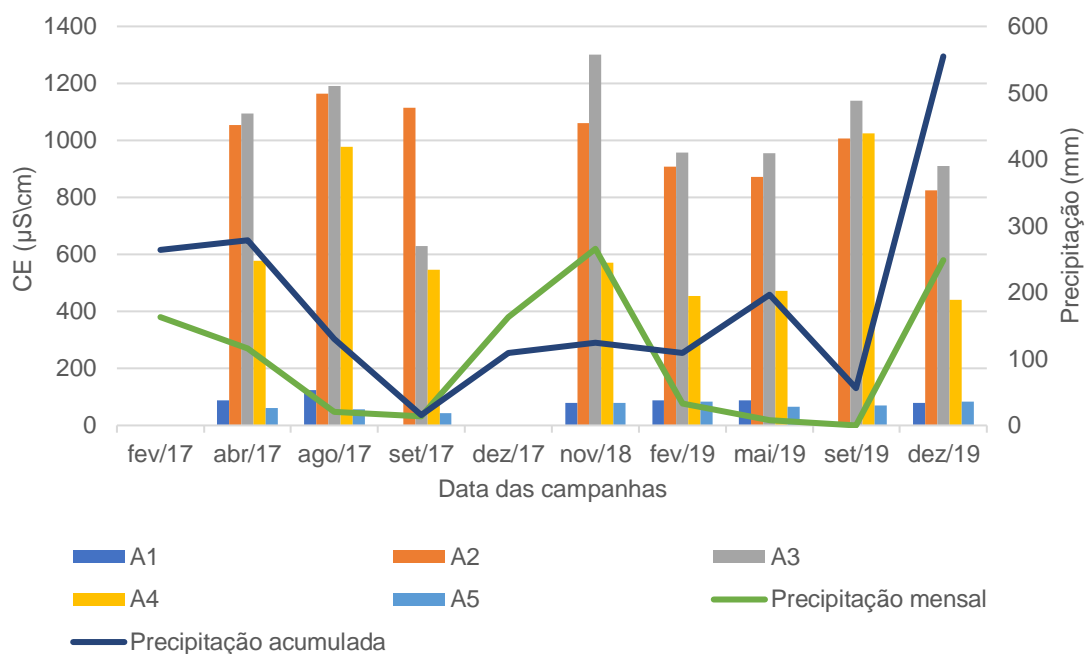


Fig. 38 - Valores da CE medidos *in situ* nas diversas campanhas versus a precipitação mensal e acumulada.

Em relação à CE, os pontos com influência da drenagem mineira, têm valores muito superiores aos registados na linha de água sem influência destas, sendo que a nascente regista os valores mais baixos.

As amostras das galerias de drenagem (A2 e A3) apresentam valores de CE entre 825 e 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na amostra A4, respeitante à mistura das águas com e sem influência da drenagem mineira, os valores variam entre 440 e 1024 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tendo-se registados os valores mais elevados no final da época seca, onde a linha de água superficial e nascente (A1 e A5, respetivamente), transportam pouca ou nenhuma água. Os pontos sem influência da drenagem mineira (A1 e A5) apresentam valores entre 42 e 123 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sendo bastante inferiores aos valores registados para as águas com contribuição da drenagem mineira.

5.1.2. Concentração dos iões maiores

Para se caracterizar as águas dos efluentes mineiros e compará-las com águas sem contribuição de drenagem mineira, no que respeita aos iões maiores, consideraram-se os valores mínimos e máximos para cada ião, assim como o valor médio e o desvio padrão (Tabela 7). Os valores correspondem à totalidade das amostragens realizadas desde abril de 2017.

Tabela 7 - Valores dos iões maiores e do fluoreto, constando o menor e o maior valor registado em todas campanhas e respetivo valor médio.

		A1	A2	A3	A4	A5
HCO₃	Mínimo	5,00	113,20	85,70	39,80	3,20
	Máximo	10,70	244,70	281,50	257,00	48,90
	Média	7,28	182,05	205,70	104,02	11,11
	σ	1,88	40,39	60,01	62,94	13,45
Cl	Mínimo	11,82	16,79	23,63	18,31	9,91
	Máximo	15,61	36,75	37,78	34,82	15,16
	Média	13,41	30,49	32,03	25,60	11,70
	σ	1,09	5,90	4,14	5,84	1,47
SO₄	Mínimo	8,50	284,50	291,50	111,11	2,38
	Máximo	19,00	363,10	483,40	392,14	10,49
	Média	12,43	329,97	390,64	223,83	5,99
	σ	3,58	27,48	61,13	105,18	2,20
Na	Mínimo	6,49	21,27	22,11	12,65	5,68
	Máximo	8,74	26,68	25,70	26,43	7,37
	Média	7,22	23,56	23,73	18,01	6,21
	σ	0,82	1,77	1,21	4,71	0,46
K	Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21
	Máximo	1,17	16,40	19,40	13,11	4,37
	Média	0,56	5,02	6,74	3,08	0,98
	σ	0,38	4,86	6,18	4,15	1,23
Ca	Mínimo	2,30	29,42	35,49	25,55	0,45
	Máximo	6,45	99,32	116,05	96,56	1,59
	Média	3,70	76,40	82,40	54,20	1,00
	σ	1,28	19,20	21,15	24,49	0,39
Mg	Mínimo	2,12	49,03	24,24	19,87	1,98
	Máximo	4,10	79,10	88,10	74,91	3,24
	Média	2,88	64,28	61,96	42,01	2,58
	σ	0,63	10,25	15,97	17,66	0,36
F	Mínimo	0,00	0,00	0,16	0,09	0,00
	Máximo	0,07	0,38	0,35	0,27	0,14
	Média	0,03	0,26	0,28	0,15	0,07
	σ	0,03	0,10	0,07	0,05	0,04
SiO₂	Mínimo	4,35	6,35	7,41	4,75	3,56
	Máximo	7,44	13,51	17,85	15,62	6,96
	Média	5,79	9,29	11,72	8,31	5,83
	σ	0,89	1,89	2,95	2,83	0,97

Valores em mg/L; σ – Desvio Padrão

Nas figuras 39 e 40 respetivamente estão projetadas em gráfico as concentrações médias dos aniões e catiões, respetivamente, em função do local de amostragem.

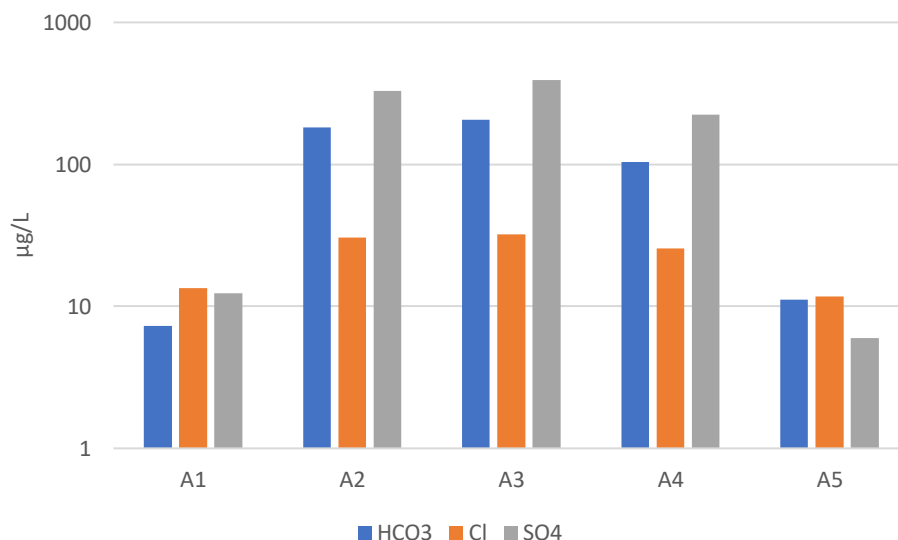


Fig. 39 - Concentrações médias dos aniões de todas amostragens.

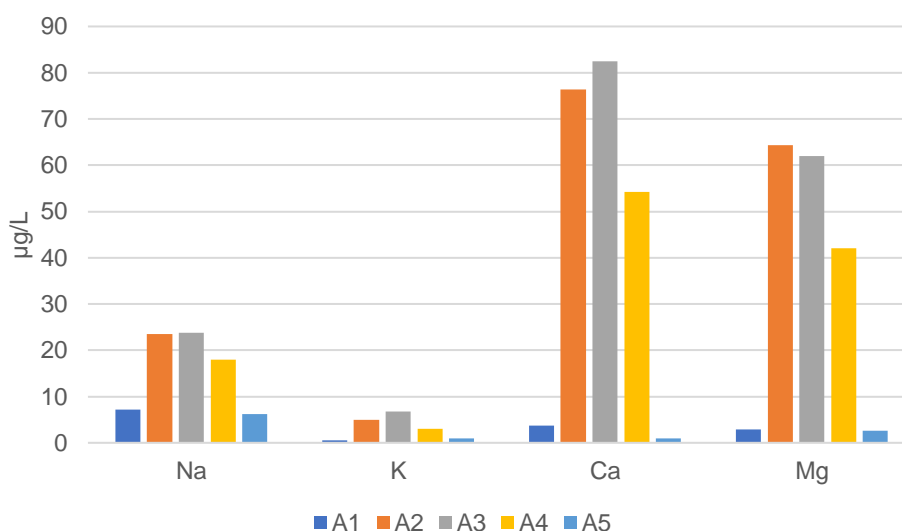


Fig. 40 - Concentrações médias dos catiões de todas amostragens.

A análise dos gráficos onde são projetadas as concentrações médias de aniões e catiões das amostras A2 e A3, permite verificar que as águas de drenagem mineira, têm concentrações mais elevadas do que as águas sem influência da drenagem mineira (A1 e A5). A amostra A4, que corresponde à mistura de água superficial com a de drenagem mineira, mostra uma composição intermédia, resultante da diluição dos efluentes mineiros na água superficial da Ribeira de Silveirinhos, tal como é indicado por Rocha (2019).

A concentração mais elevada de SO₄ registada nos pontos A2 e A3, é apontada como produto da oxidação da pirite no interior da mina (Younger et al. 2004 in Rocha 2019).

Possíveis reações de dissolução de minerais carbonatados (as quais podem contribuir para a neutralização do pH das águas acidificadas pelos processos de oxidação de

sulfuretos) e de feldspatos, poderão estar na origem dos valores relativamente elevados de HCO_3^- (Rose e Cravotta 1998 *in* Rocha 2019).

O pH dos efluentes mineiros pode, também, dever-se à neutralização da água de drenagem mineira ácida por águas termominerais sulfúreas, ricas em HCO_3^- , que, eventualmente, emergem ao longo das estruturas tectónicas presentes nas galerias da mina (Rocha 2019). Os valores mais elevados de fluoreto dos efluentes mineiros, bem como a temperatura de emergência de cerca de 19°C , ao longo de todo o ano, suportam esta hipótese.

Rose e Cravotta (1998 *in* Rocha 2019), referem que os teores de Ca, Na e Mg, indicativos da presença de uma drenagem mineira ácida ou alcalina, são mais elevados em zonas de drenagem mineira, do que nos cursos de águas naturais circundantes, o que será fruto da lixiviação destes elementos nas rochas encaixantes.

5.1.3. Determinação das fácies hidrogeoquímicas

As características organoléticas e físico-químicas das águas, permitem determinar a sua adequação ao consumo humano, agrícola, industrial e outros. Estas características ajudam a compreender como determinado aquífero se relaciona com outras águas subterrâneas e superficiais, contexto geológico e climático.

De forma a resumir estas informações, destacando as relações entre os iões, recorre-se a diagramas hidrogeoquímicos, como o de Piper, Durov e de Stiff, utilizando a concentração média dos iões maiores.

Foram utilizados os valores médios dos iões obtidos nas diferentes campanhas desde abril de 2017.

5.1.3.1. Diagrama de Piper

Neste diagrama, os iões mais comuns encontrados nas águas (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- e SO_4^{2-}), são projetados em percentagem de miliequivalentes por litro (% meq/L), em cada um dos triângulos dos respetivos triângulos (figura 41), gerando um terceiro ponto que determina a classificação das águas relativamente aos iões dominantes (Custodio e Llamas 2001).

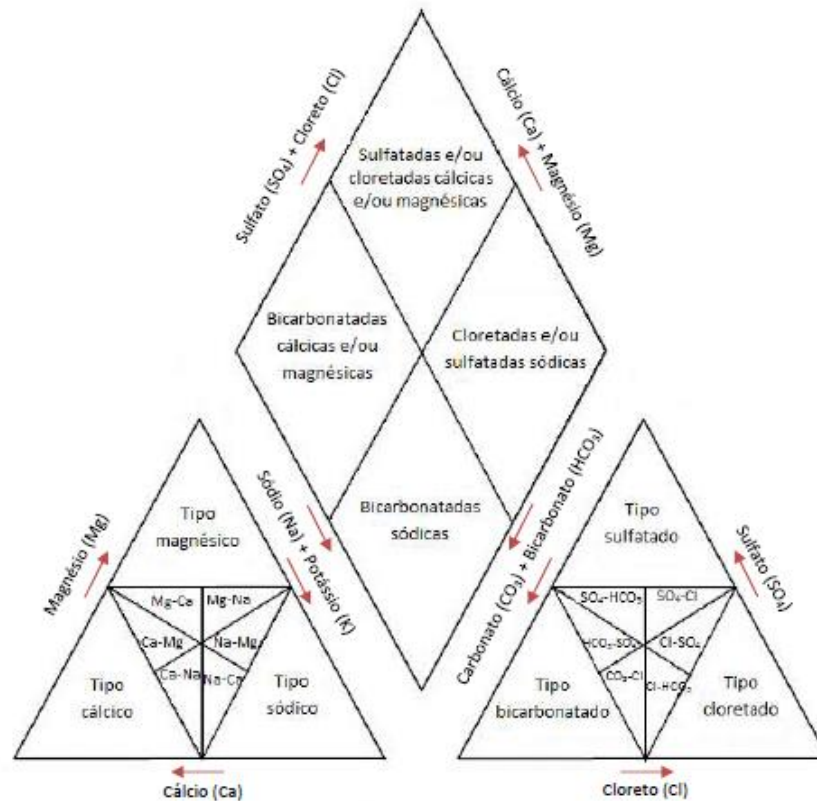


Fig. 41 - Classificação dos tipos de águas num diagrama de Piper (adaptado de Custodio e Llamas 2001).

Os valores médios obtidos em todas campanhas foram projetados no diagrama apresentados na figura 42. A azul são as águas colhidas nos pontos sem influência de drenagem de água da mina (A1 e A5), a vermelho e verde os pontos A2 e A3, respetivamente, as águas colhidas nos pontos afetados pela drenagem mineira e a lilás o ponto com mistura de ambas (A4).

Diagrama de Piper

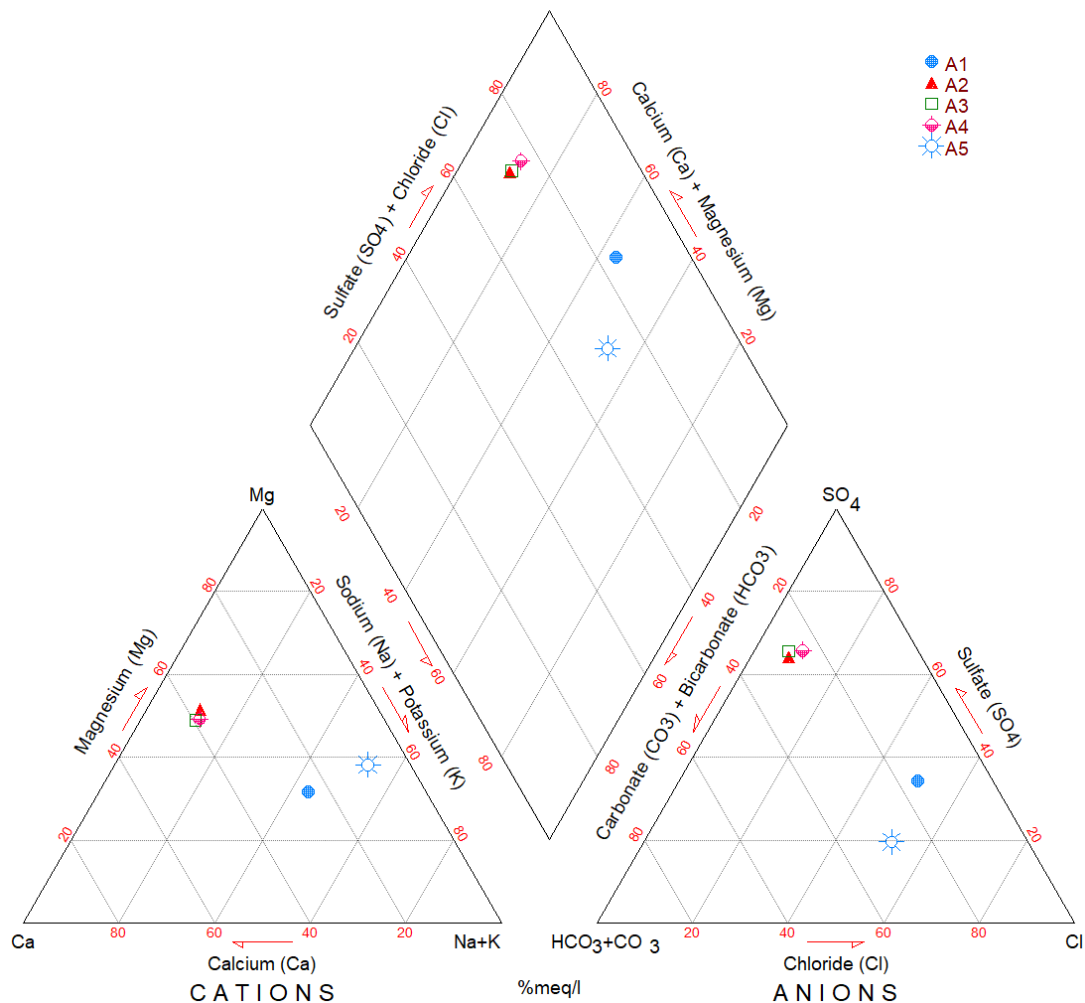


Fig. 42 - Valores médios de todas campanhas. A azul são as águas colhidas nos pontos sem influência de drenagem (A1 e A5). A vermelho e verde os pontos A2 e A3, respetivamente, correspondem aos canais de drenagem mineira. A lilás o ponto A4, correspondente à de mistura de águas.

Com os dados obtidos as águas de drenagem mineira (A2 e A3) são idênticas (fácies sulfatada cálcica e magnésica).

A fácies do ponto A4, correspondente à mistura, também se classifica como sulfatada cálcica e magnésica. Pontualmente, surgem pequenas variações como a de Rocha (2019), cujas amostragens classificavam-na como sulfatada/bicarbonatada-magnésica, mas que se deverão a variações sazonais, refletindo maior ou menor contribuição da água superficial da Ribeira de Silveirinhos, uma vez não ser incomum na época de estio, correr seca. Ou seja, a jusante das descargas, é a fácies destas que prevalece. A ribeira nem sempre transporta água ao contrário das galerias de drenagem onde nunca foi registado qualquer ponto seco.

A água da nascente (A5) e da Ribeira de Silveirinhos a montante da descarga (A1), classificam-se como cloretada sódica.

As classificações resultantes da média ao longo do projeto, suportam os dados encontrados noutros trabalhos realizados anteriormente, em campanhas pontuais, como Queirós (2017) e Rocha (2019).

Segundo Bhattacharya et al., 2006, a presença e predomínio de SO_4^{2-} , terá uma relação direta com a oxidação da pirite, sendo um dos seus produtos da reação de oxidação (Queirós 2017; Rocha 2019).

5.1.3.2. Diagrama de Durov

Idêntico ao diagrama de Piper, é formado por dois triângulos, mas ao contrário de apresentar um losango, os catiões e os aniões são projetados num quadrado (figura 43). O gradiente de cores é proporcional à concentração de iões dissolvidos. Esta representação é fundamentalmente utilizada pelos países sob a esfera russa (Fetter 2001).

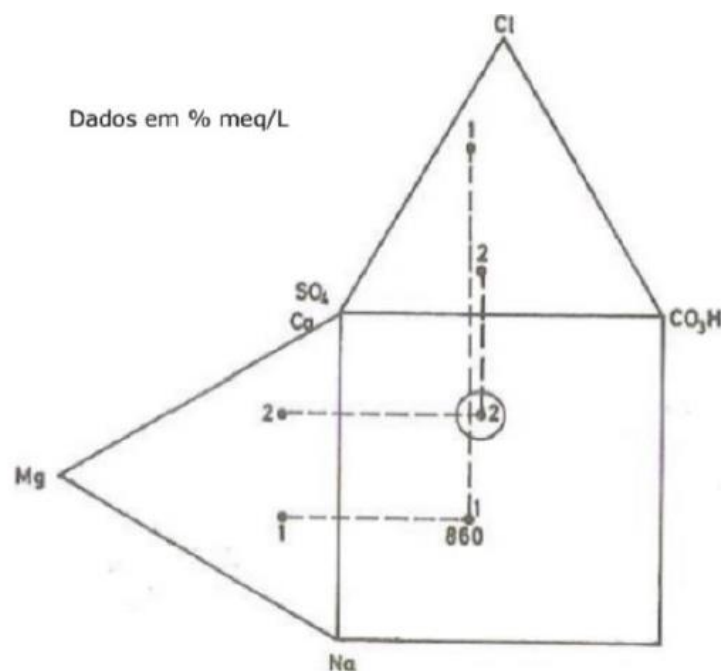


Fig. 43 - Esquema do diagrama de Durov (adaptado de Custodio e Llamas 2001).

Com os valores médios obtidos em todas as campanhas, e projetados, obteve-se o diagrama da figura 44. Para ser mais fácil a visualização, os pontos com influência da drenagem mineira estão contidos num círculo vermelho, enquanto os pontos sem influência da mesma estão no interior de um círculo azul.

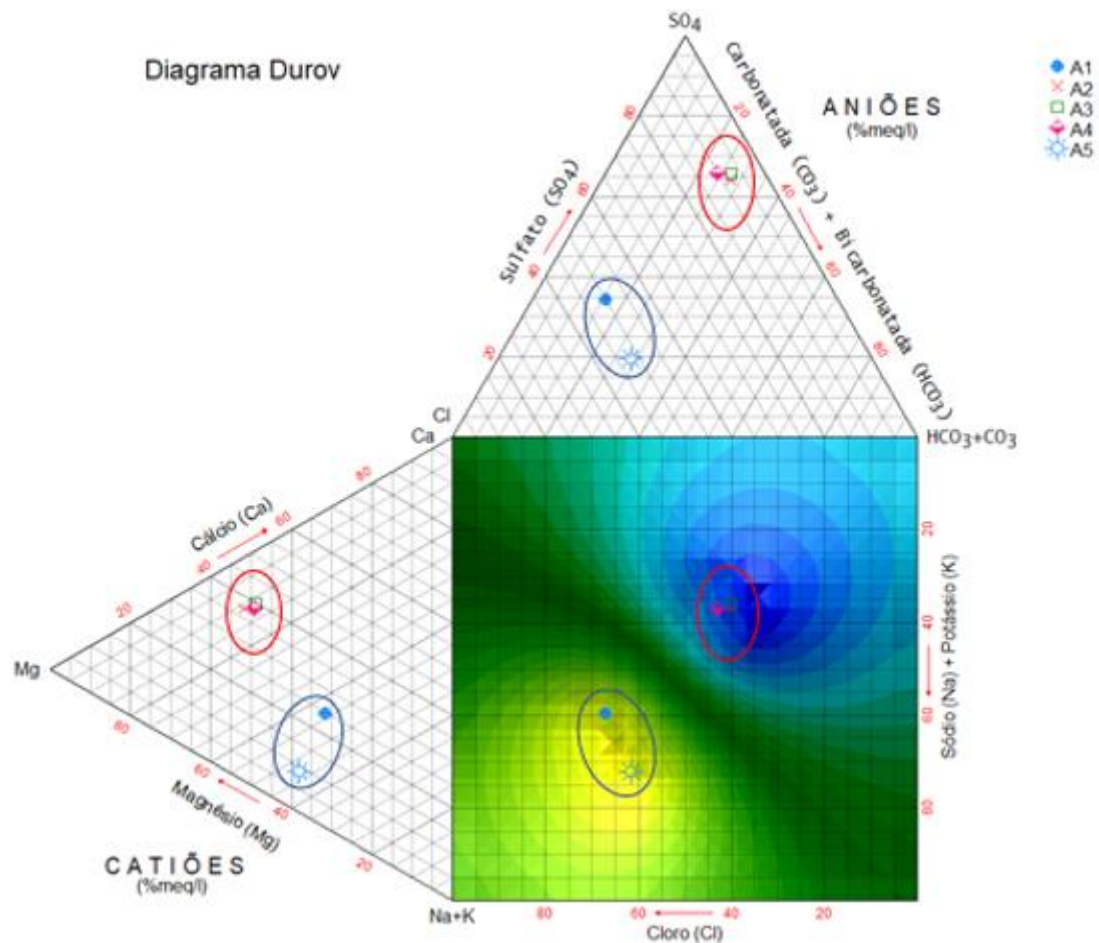


Fig. 44 - Diagrama de Durov com as médias das amostragens de águas efetuadas durante o projeto CoalMine. Os círculos a vermelho representam as águas sob influência da drenagem mineira, os azuis as águas sem a referida influência.

Como já depreendido pelo diagrama de Piper, as diferenças entre as águas com e sem influência da drenagem mineira, é a sua composição química e a concentração de minerais dissolvidos nas águas. Estas médias são idênticas às análises parciais realizadas nos trabalhos de Queirós (2017) e Rocha (2019).

5.1.3.3. Diagrama de Stiff

Os diagramas de Stiff são uma forma de apresentação gráfica de análises químicas, em que os iões principais (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- e SO_4^{2-}) são projetados em meq/L. Este diagrama é formado por um polígono, gerado a partir de três eixos horizontais paralelos e espaçamento igual entre si, divididos verticalmente por um outro eixo, onde do lado esquerdo estão representados os cátions e do lado direito os aniões (figura 45). A área do polígono é diretamente proporcional à concentração dos iões (Custodio e Llamas 2001; Fetter 2001).

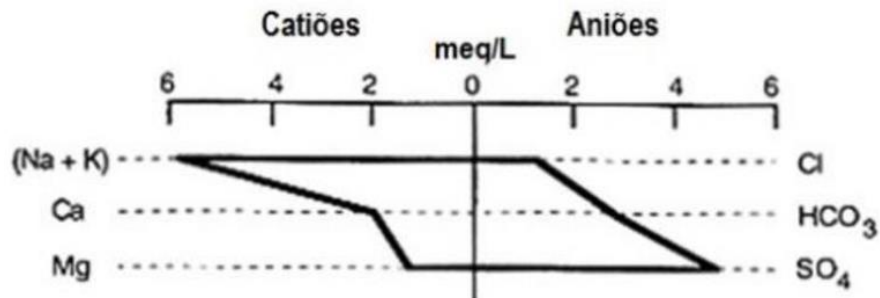


Fig. 45 - Esquema genérico de um diagrama de Stiff (adaptado de Fetter 2001 in Rocha 2019).

Com os valores médios já utilizados anteriormente, obteve-se o seguinte diagrama de Stiff (figura 46):

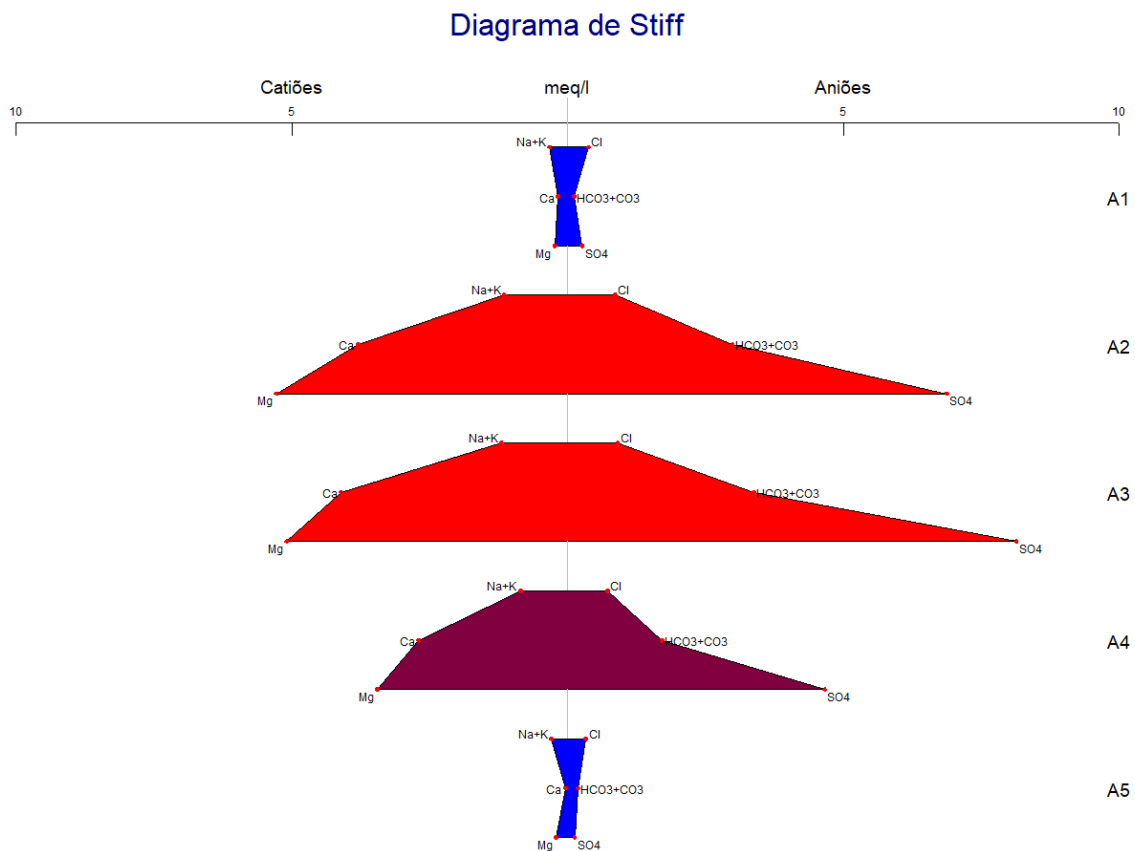


Fig. 46 - Diagrama de Stiff obtido com a média dos cátions e aniões, de todas amostragens realizadas.

São visíveis as semelhanças entre si, das águas dos canais de drenagem, A2 e A3 a vermelho, e entre as águas superficiais sem influência de drenagem mineira (A1 e A5 a azul). O ponto A4, a lilás, evidencia características de mistura entre os dois tipos de águas atrás referidas.

5.1.4. Concentração em metais

A determinação do teor em metais é uma importante ferramenta para se distinguirem as águas com contaminação por drenagem mineira das águas não contaminadas.

A existência de quantidades elevadas de metais dissolvidos, aponta para a presença de reações de oxidação de sulfuretos no interior da mina, das quais resulta a transferência dos metais constituintes dos sulfuretos, para as águas (Rose e Cravotta, 1998).

Os resultados das análises químicas estão expressos na tabela 8, permitindo identificar as amostras contaminadas e também a concentração dos diversos metais analisados.

Tabela 8 - Valores das concentrações em metais, medidos em todas campanhas. Constam o menor, o maior e valor médio obtidos para cada elemento.

		Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	As (µg/L)	Cd (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Cr (µg/L)	Zn (mg/L)	Pb (µg/L)
A1	Mínimo	26	29,8	0,00	0,00	4,10	0,00	0,00	0,00	0,00
	Máximo	466	85,7	2,25	0,30	9,10	10,90	6,20	0,90	22,20
	Média	128	55,4	0,91	0,09	5,31	2,73	1,03	0,12	3,04
	σ	133	15,6	0,81	0,11	1,57	4,06	1,98	0,29	7,25
A2	Mínimo	45425	3430,0	9,00	0,00	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00
	Máximo	62388	7025,0	22,60	0,10	47,50	3,45	2,38	0,08	5,45
	Média	52278	4843,8	15,35	0,02	35,70	0,84	0,72	0,01	0,82
	σ	5150	1033,9	4,18	0,04	12,61	1,35	0,85	0,02	1,63
A3	Mínimo	57653	42,7	16,30	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00
	Máximo	115085	7410,0	44,50	0,10	26,30	13,95	2,95	0,03	3,90
	Média	82251	4358,1	34,31	0,01	15,57	1,79	0,64	0,01	0,76
	σ	20578	1865,9	8,91	0,03	6,86	4,60	0,94	0,01	1,20
A4	Mínimo	15720	805,0	4,20	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Máximo	62794	5705,0	13,90	0,20	30,10	3,80	2,60	0,03	2,70
	Média	29215	2934,0	8,14	0,05	16,97	0,69	0,50	0,01	0,54
	σ	15913	1619,1	3,14	0,07	7,85	1,25	0,85	0,01	0,90
A5	Mínimo	215	9,0	0,00	0,00	2,10	0,00	0,00	0,00	0,00
	Máximo	7856	484,0	9,70	0,50	27,50	74,75	10,00	0,17	50,00
	Média	1601	118,1	2,16	0,08	7,28	10,84	1,47	0,03	5,78
	σ	2340	140,6	2,78	0,16	7,37	24,20	3,09	0,05	15,64

σ - Desvio Padrão

Os metais cuja concentração apresenta maior contraste entre os pontos sem contribuição de drenagem mineira e os pontos com contribuição de drenagem mineira (Fe, As, Ni e Mn) são apresentados na figura 47.

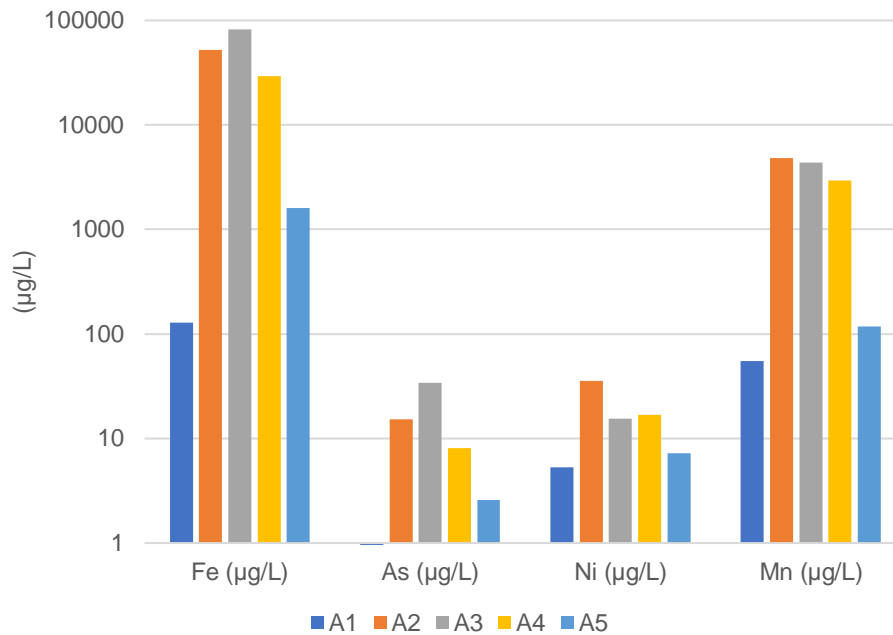


Fig. 47 - Concentração de metais em cada ponto de amostragem.

A análise do gráfico anterior permite concluir que as maiores concentrações ocorrem nos pontos de água com influência da drenagem mineira.

A existência de depósitos de aspeto ferruginoso ao longo dos canais de escoamento dos efluentes mineiros, descritos também por Queirós (2017) e Rocha (2019), estarão relacionados com hipótese, também por eles formulada, como sendo resultado das concentrações elevadas de ferro registadas nas linhas de drenagem mineira (A2 e A3), em todas amostragens.

É de assinalar que os valores registados no ponto A4 são intermédios, refletindo a mistura de água não contaminada proveniente da ribeira de Silveirinhos (ponto A1) com os efluentes mineiros.

5.1.5. Outros parâmetros

Em relação a outros parâmetros químicos determinados, cujos gráficos das concentrações em função da precipitação, estão no anexo dois, a alcalinidade total, amónio, boro e alumínio têm valores das concentrações médias maiores nos pontos de influência de drenagem mineira. Os nitratos e os nitritos registam um aumento das concentrações na época seca. Os cianetos, têm concentrações médias idênticas em todos pontos amostrais. O azoto tem concentrações médias idênticas em todos pontos, sendo, contudo, os pontos com influência mineira ligeiramente superiores. O carbono orgânico total e a carência química de oxigénio têm um aumento das concentrações

médias durante a época seca, respetivamente, nos pontos sem influência da drenagem mineira e nos pontos com influência da drenagem mineira.

5.2 Hidropedologia

O estudo hidropedológico decorreu em dois locais da escombreira (figura 22), um na zona de autocombustão (SPC 1), e outro (SPC 2) na área não afetada.

Apresenta-se, de seguida, os resultados obtidos no estudo hidropedológico.

5.2.1. Perfis do solo

A camada mais superficial da escombreira da mina de SPC classifica-se pedologicamente como Tecnoossolo, de acordo com os critérios de FAO (2014).

Na zona afetada pela autocombustão, o perfil do solo (figura 48) é constituído por três camadas. A camada mais superficial (que se passará a denominar por “camada preta” - CP) é escura, de aspeto semelhante ao dos resíduos mineiros não sujeitos a autocombustão e com espessura entre 10 cm e 30 cm. No entanto, este material atingiu uma temperatura suficientemente alta para destruir a matéria orgânica humificada.

A camada intermédia é de cor amarelada a branca (passando a denominar-se por “camada branca” - CB). Esta camada nem sempre se encontra presente e a sua espessura varia entre menos de 5 cm e cerca de 20 cm. Tem um aspeto que parece indicar a presença de argilas, sendo também possível distinguir material lítico e carbonoso.

A camada inferior, apresenta uma cor vermelha (passando a denominar-se por “camada vermelha” - CV), resultante, provavelmente, da presença de óxidos de ferro. Outra característica desta camada, surge visualmente, do facto de conter muito pouco material de granulometria fina em detrimento de presença maioritária de material mais grosseiro.

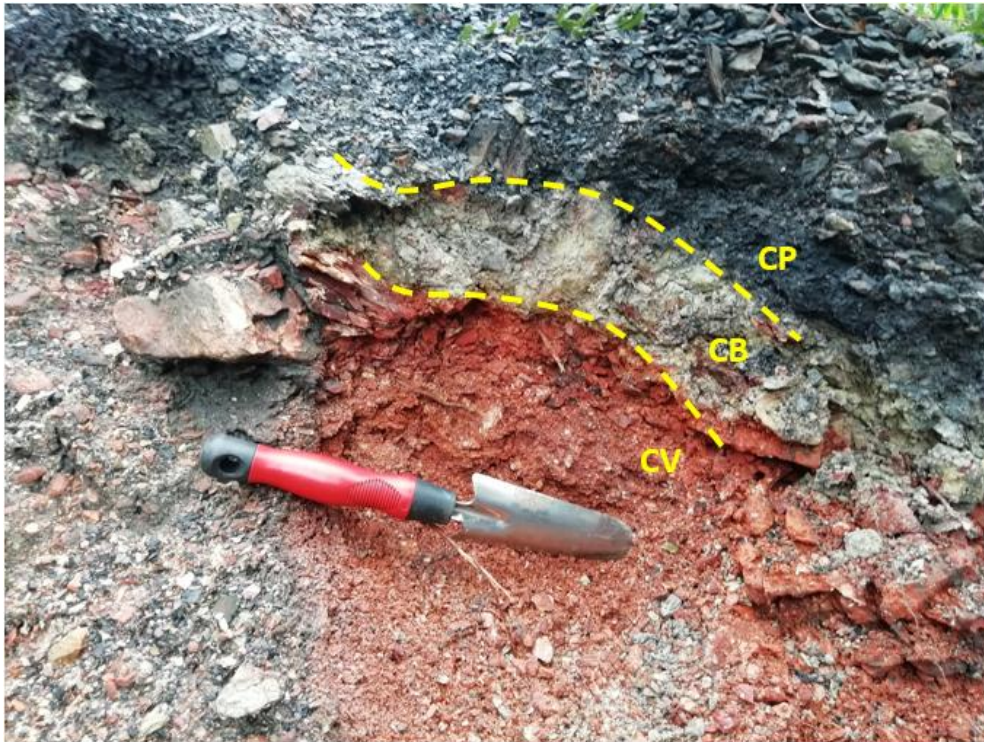


Fig. 48 - Perfil do solo que sofreu autocombustão exibindo três camadas. CP - camada preta; CB - camada branca; CV - camada vermelha.

Por seu lado, na zona não afetada pela autocombustão, o solo sofreu uma evolução pedológica normal, sob influência dos fatores da pedogénese, especialmente da cobertura vegetal abundante, a qual originou a acumulação de matéria orgânica humificada no horizonte mineral mais superficial (figura 49).

À superfície observam-se detritos vegetais com origem em diversas espécies de plantas, particularmente, o pinheiro, o sobreiro e acácia. Este material, com reduzido teor de matéria mineral e espessura entre menos de 5 cm e cerca de 10 cm, constitui o horizonte O.

Abaixo do horizonte O observou-se uma camada cuja espessura varia entre 20 cm e 40 cm, na qual se distingue a presença de MO humificada misturada com a matéria mineral, com cor diferente da camada subjacente (ver subcapítulo 5.2.5). A esta camada corresponde o horizonte A.

Abaixo do horizonte A, o material da escombreira não apresenta evidências de evolução pedológica significativa, nomeadamente, a presença de matéria orgânica humificada. A esta camada corresponde o horizonte C.



Fig. 49 - Perfil do solo da zona não afetada pela autocombustão, sendo possível distinguir os horizontes de solo A e C.

5.2.2. Textura do solo

O Ensaio Expedito da Textura do Solo (EETS) foi realizado no laboratório (figura 50), usando amostras recolhidas nos locais quer afetados, quer livres de autocombustão.



Fig. 50 - Amostras de solo para realizar o EETS. A - amostras das 3 camadas do solo sujeito a autocombustão; B - amostras dos horizontes do solo sem efeito da autocombustão.

A avaliação da textura foi importante para o cálculo de K, através do modelo matemático incorporado na macro de Excel do IMD.

Obtiveram-se os seguintes resultados:

- Solo da zona afetada pela autocombustão:
 - Camada preta: arenoso-franco
 - Camada branca: franco-argiloso
 - Camada vermelha: arenoso-franco

- A camada branca revelou-se um pouco mais sedosa ao tato e hidrofóbica que as outras.
- Solo da zona não afetada pela autocombustão:
 - Horizonte A: franco-arenoso
 - Horizonte C: franco-arenoso

5.2.3. Condutividade hidráulica insaturada

A condutividade hidráulica insaturada foi avaliada em duas campanhas (maio e setembro de 2020) através do método do infiltrómetro de minidisco, aplicando-se uma carga de pressão de -0,5 cm. Em cada uma das camadas e horizontes identificados, quer na área sem autocombustão, quer na área com autocombustão, realizaram-se cinco ensaios.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 9, da qual constam os valores médios da condutividade hidráulica, para todas as camadas e horizontes.

Tabela 9 - Valores médios da condutividade hidráulica (K) para cada camada/horizonte.

Ponto amostragem	Camada	1º Campanha		2º Campanha	
		Média de K	σ	Média de K	σ
SPC 1	Camada preta	$1,15 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$	$4,18 \times 10^{-4}$
	Camada branca	$7,84 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-4}$	$9,36 \times 10^{-4}$	$4,05 \times 10^{-4}$
	Camada vermelha	$2,00 \times 10^{-2}$	$5,10 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-2}$	$1,56 \times 10^{-2}$
SPC 2	Horizonte A	$2,43 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-3}$
	Horizonte C	$4,35 \times 10^{-3}$	$1,29 \times 10^{-4}$	$4,68 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-3}$

K em cm/s; σ - Desvio Padrão

Os resultados da Tabela 9 permitem concluir que o valor médio de K é mais elevado nos solos sujeitos à autocombustão ($7,72 \times 10^{-3}$ cm/s) do que nos solos não sujeitos a autocombustão ($3,37 \times 10^{-3}$ cm/s).

Os resultados indicam que K tem maior variabilidade nos solos sujeitos a autocombustão: os valores da camada branca, provavelmente devido à sua textura franco-argilosa, são duas ordens de grandeza menores do que os valores da camada vermelha, que tem os valores de K mais elevados de todos ensaios.

Já a camada preta tem valores de K na mesma ordem de grandeza dos horizontes dos solos não afetados pela autocombustão.

Os resultados referentes à humidade média medida em cada camada/horizonte, constam da tabela 10.

Tabela 10 - Valores médios da humidade no solo.

Ponto amostragem	Camada	1º Campanha		2º Campanha	
		Média de humidade	σ	Média de humidade	σ
SPC 1	Camada preta	20,9	4,6	8,6	3,4
	Camada branca	13,0	1,6	8,5	1,1
	Camada vermelha	9,6	2,8	2,2	1,7
SPC 2	Horizonte A	17,6	0,6	12,3	2,6
	Horizonte C	17,2	1,4	17,6	0,7

Humidade do solo expressa em % de volume; σ – Desvio Padrão

O solo sem autocombustão retém melhor a humidade, mesmo à superfície, devido quer à presença de matéria orgânica humificada, quer devido à menor incidência da radiação solar resultante da cobertura vegetal. No caso do solo com autocombustão, a matéria orgânica humificada foi destruída e não existe cobertura vegetal que reduza a incidência da radiação solar, o que contribui para um menor teor de água no solo.

5.2.4. Resultados do teste do Tempo de Penetração de uma Gota de Água

A avaliação da hidrofobicidade do solo foi realizada através do teste do Tempo de Penetração de uma Gota de Água, nos mesmos locais dos ensaios com o IMD (figura 51).



Fig. 51 - Realização do teste de WDPT, utilizando um conta-gotas, na escombreira de SPC.

Em todos os testes, as gotas infiltraram-se num tempo inferior a 5 s, o que, segundo o critério de Bisdorn et al. (1993), utilizado neste trabalho, classifica os solos como hidrofílicos.

5.2.5. Cor do solo

Utilizando a Carta de Cores do Solo de Munsell, obtiveram-se as seguintes descrições (tabela 11):

Tabela 11 - Registo das cores das camadas/horizontes dos solos avaliados na escombreira de SPC, utilizando a Carta de Cores de Munsell.

	Camada/Horizonte	Código	Descrição
Solo afetado pela autocombustão	Camada Preta	5Y2,5/1	Preto
	Camada Branca	5Y8/4	Amarelo pálido
	Camada Vermelha	10R5/8	Vermelho
Solo não afetado pela autocombustão	Horizonte A	5Y3/1	Cinza muito escuro
	Horizonte C	5Y2,5/1	Preto

No caso do solo sujeito a autocombustão, as cores amareladas e avermelhadas são devidas à pigmentação dos óxidos de ferro. A cor vermelha poderá ser resultante do conteúdo de sesquióxidos e óxidos de ferro não-hidratados (hematite), enquanto as cores amarelas poderão depender do conteúdo em óxidos hidratados (goethite). No entanto, a mineralogia destas camadas ainda não é conhecida.

No caso do solo sem autocombustão, a diferença de cor dos horizontes é subtil, e deve-se à presença de matéria orgânica humificada no horizonte A. O facto de a cor dos resíduos da escombreira ser muito escura impede que ocorra maior contraste de cor entre os horizontes A e C

5.2.6. Análise petrográfica

Constam neste subcapítulo as observações realizadas nas três camadas do solo afetado pela autocombustão utilizando o microscópio ótico e eletrónico.

5.2.6.1. Microscopia ótica

As figuras seguintes contêm aspetos petrográficos da camada preta. A figura 52 A corresponde a um aspeto geral da amostra camada preta. Nesta amostra as partículas orgânicas apresentam alguma oxidação, evidenciada pela variação da refletância (figs. 52 B, C, D).

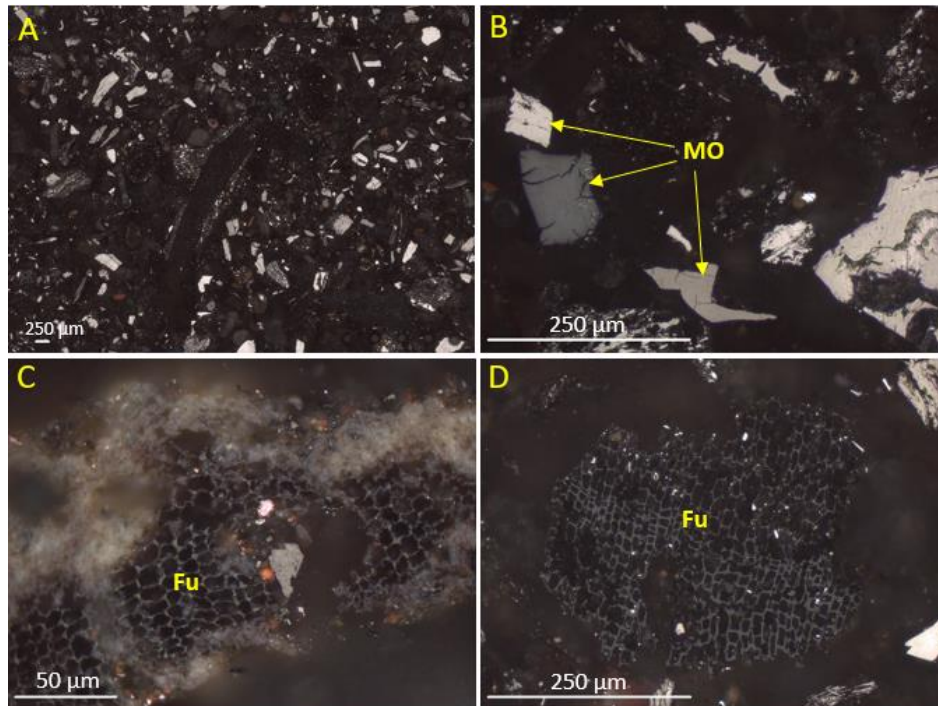


Fig. 52 - Aspeto da camada preta do solo afetado pela autocombustão; A - aspeto petrográfico geral da amostra; B - partículas orgânicas com diferente refletância; C e D- Fusinite oxidada.

Na figura 53, são visíveis efeitos da autocombustão, nomeadamente fraturas (F) (fig. 53 E, F), vacúolos de desvolatilização (figs. 53 F e G), alteração de refletância (fig. 53 G) e ocorrência de partícula de char (fig. 53 G).

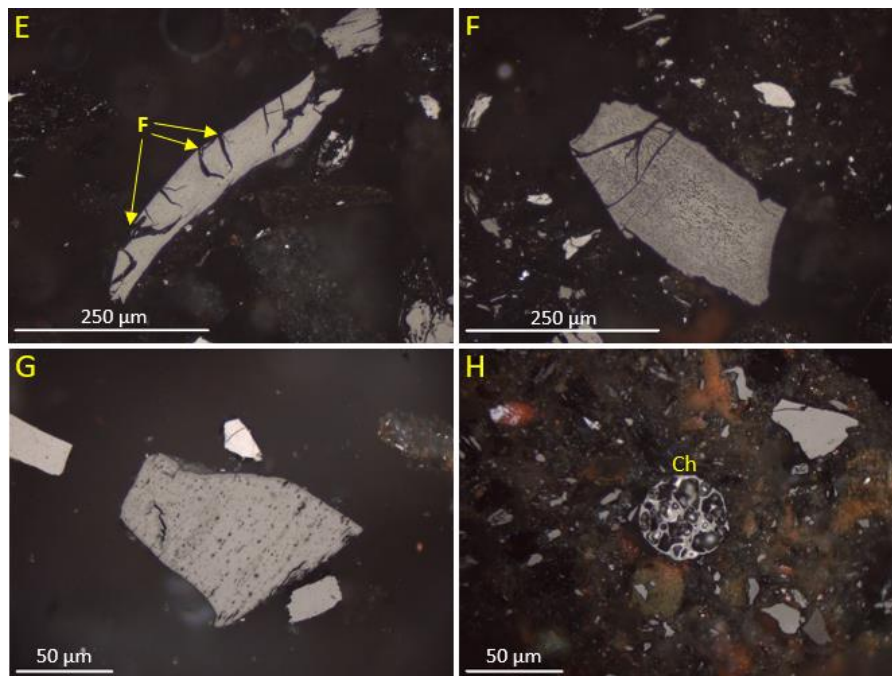


Fig. 53 - Aspeto da camada preta do solo afetado pela autocombustão; E e F- Fraturas; F e G – vacúolos de desvolatilização; H- partícula de char.

Na figura 54 I mostra a MO sem evidência de alteração térmica e envolta em matéria mineral (MM). Outro aspeto atribuído ao processo de autocombustão nas partículas de MO são as orlas de reação mais escuras (DR - *dark reaction rings*) (fig. 54 J).

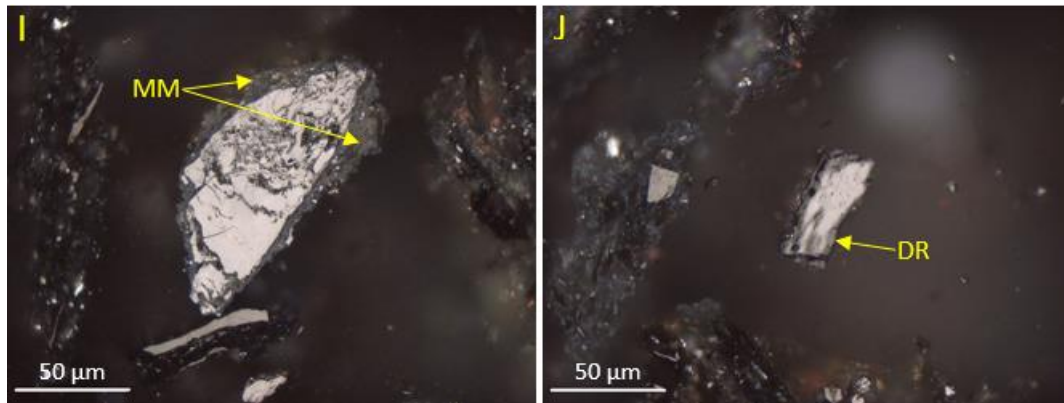


Fig. 54 - Aspeto da camada preta do solo afetado pela autocombustão; I - matéria mineral a envolver MO; J - orlas de reação na MO.

Na amostra da camada branca observaram-se poucas partículas de MO. A figura 55 mostra alguns aspetos petrográficos observados na amostra da camada branca. Na figura 55 K pode-se observar o aspeto petrográfico geral da amostra. Nas figuras 55 L e M mostram exemplos das raras partículas de MO observadas nesta amostra. Nesta amostra predomina a ocorrência de matéria mineral, incluindo óxidos de ferro (fig. 55 N), cuja formação é atribuída ao processo de autocombustão.

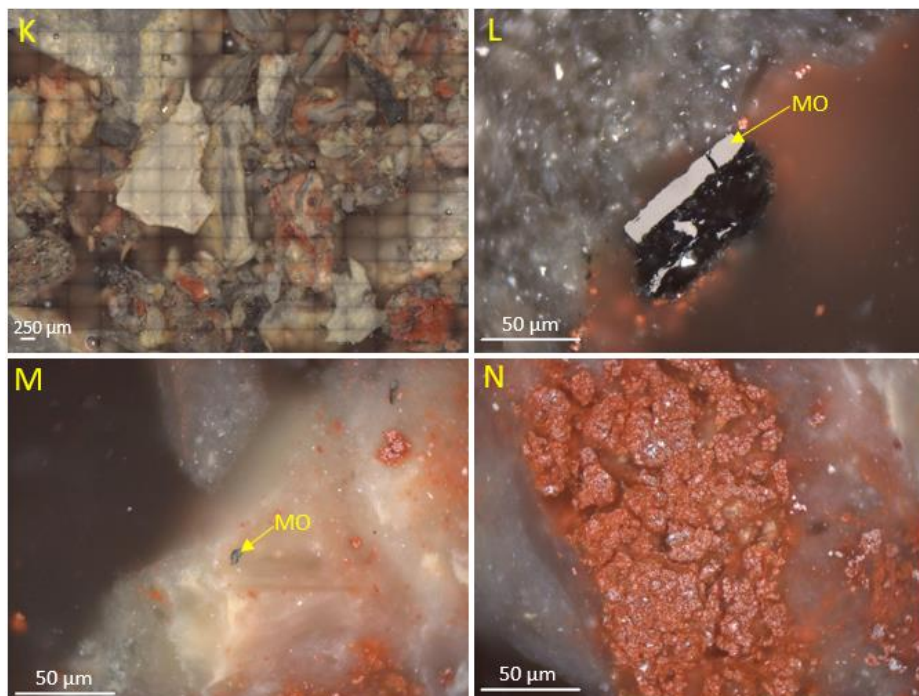


Fig. 55 - Aspeto da camada branca do solo afetado pela autocombustão; K - aspeto petrográfico geral da amostra; L e M – raras ocorrências de MO; N - óxidos de ferro e outra matéria mineral.

Finalmente para a camada vermelha, a figura 56 mostra algumas imagens das observações petrográficas efetuadas. A figura 56 O, que mostra o aspeto geral da amostra, evidencia a presença significativa de matéria mineral, principalmente de óxidos de ferro. As figuras 56 P, Q e R mostram alguns aspetos dos óxidos de ferro nesta amostra.

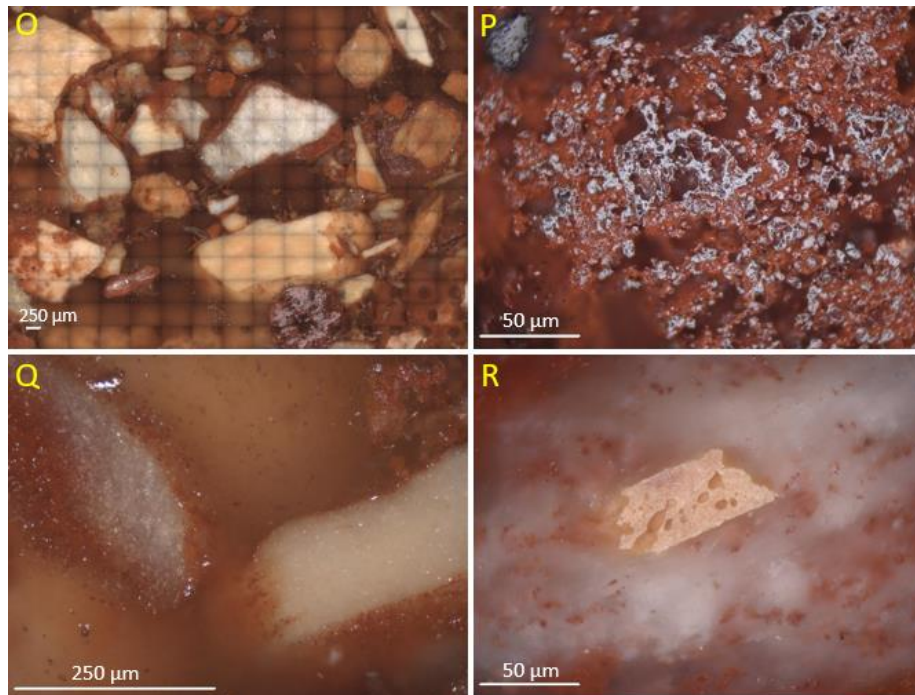


Fig. 56 - Aspeto da camada vermelha do solo afetado pela autocombustão; O- aspeto petrográfico geral da amostra; P, Q e R- óxidos de ferro e outra matéria mineral.

Assim, verifica-se que na camada preta a MO é relativamente abundante e facilmente identificada. No entanto, são observados frequentemente indícios da autocombustão, a saber: fraturas, vacúolos de desvolatização, orlas de reação mais escuras e variação da refletância.

Na camada branca as partículas de MO são raras e não foram de todo observadas na camada vermelha. Nestas amostras predomina a matéria mineral, nas quais se destacam os óxidos de ferro. A formação de óxidos é atribuída ao processo de autocombustão.

5.2.6.2. Microscopia eletrónica

O MEV acoplado à microanálise por raios-X, existente no DGAOT, é um equipamento com uma resolução limitada, permitindo apenas uma análise semi-quantitativa dos elementos maiores.

Foram escolhidos dois pontos para realizar a análise em cada amostra das três camadas do solo afetado pela autocombustão analisadas.

Todas as amostragens têm valores idênticos para os elementos identificados, destacando-se um acréscimo nos valores do Fe na camada vermelha.

6. Conclusões

6.1. Símula

Os resultados obtidos na avaliação e caracterização hidrogeoquímica das águas de drenagem mineira e do Tecossolo da escombreira da mina de São Pedro da Cova, permitem um conhecimento mais vasto de um sistema complexo.

O estudo hidrogeoquímico deu continuidade a trabalhos anteriores nas avaliações *in situ* da temperatura dos pontos da rede de monitorização. Nos efluentes mineiros, a temperatura apresentou os valores médios mais elevados do estudo, bem como reduzida variação sazonal, indicando uma circulação profunda no interior da mina. As maiores amplitudes térmicas, resultantes das variações sazonais, foram registados na Ribeira de Silveirinhos a montante da descarga.

O pH medido nos efluentes da drenagem mineira, na ribeira a montante da descarga de efluentes e na nascente de controlo apresentam valores próximos, permitindo classificar as águas sem e com influência da drenagem mineira, como neutras a quase neutras.

A condutividade elétrica registada nos pontos com influência da drenagem mineira, é muito superior aos registados nos pontos de água sem influência destas, onde os valores mais baixos foram verificados na nascente.

A análise dos iões maiores determinou a existência de concentrações superiores de aniões e catiões nas águas de drenagem em relação às águas sem influência mineira, com teores de Ca, Na e Mg mais elevados, devido à da lixiviação destes iões nas rochas encaixantes. A concentração de SO_4 é de especial interesse, uma vez que este ião indica a oxidação da pirite no interior da mina. Os valores de HCO_3 serão efeito das reações de dissolução de feldspatos e, eventualmente, de minerais carbonatados, podendo estar relacionados com a neutralização do pH das águas acidificadas pelos processos de oxidação de sulfuretos. A concentração relativamente elevada de fluoreto nos efluentes mineiros, juntamente com o padrão de temperatura anteriormente descrito, poderá ter origem na emergência de água termomineral sulfúrea no interior da mina, contribuindo, deste modo, para a ocorrência de drenagem mineira neutra.

Através da projeção das análises químicas no diagrama de Piper, determinou-se que as águas naturais têm fácies hidrogeoquímica cloretada-sódica, enquanto que as águas com influência mineira têm fácies hidrogeoquímica sulfatada/bicarbonatada-magnésicas. As projeções dos iões maiores nos diagramas de Durov e Stiff, mostram

também as diferenças entre as águas naturais e das com influência de drenagem mineira.

A elevada concentração de Fe nas águas com influência mineira é concordante com a presença de depósitos ferruginosos ao longo dos canais de escoamento dos efluentes mineiros. O Fe destas águas tem origem na oxidação da pirite, originada pela presença de oxigénio e circulação de água subterrânea no interior da mina.

A avaliação do Tecnosolo afetado por autocombustão revelou o desenvolvimento de uma camada de cor branca\amarelada, intermédia, entre a camada mais superficial, de cor escura, e outra, subjacente, de cor vermelha, em resultado da abundante presença de óxidos de ferro, afetada pela combustão. As observações de campo indicam que, a granulometria deste material aumenta com a profundidade. No entanto, a referida camada intermédia aparenta textura mais argilosa.

Parte do Tecnosolo não afetado pela autocombustão evidencia evolução pedológica incipiente, sob o efeito da vegetação que o cobre. É possível distinguir dois horizontes, um horizonte A, de cor cinza escuro, contendo matéria orgânica humificada, sob o qual ocorre um horizonte C, de tom cinza escuro, sem matéria orgânica humificada.

Quanto à textura, o Tecnosolo não afetado pela autocombustão e a camada branca do solo afetado pela autocombustão são franco-argilosos, enquanto que as camadas preta e vermelha da zona em autocombustão são arenosos-francos.

A determinação da hidrofobicidade pelo método do Tempo de Penetração de uma Gota de Água permitiu concluir que o material do Tecnosolo é hidrofílico, independentemente de ser, ou não, sujeito a autocombustão.

Verificou-se, ainda, que a camada vermelha do Tecnosolo afetado pela autocombustão apresenta valores de condutividade hidráulica superiores e de teor volumétrico de água mais baixos do que todas as outras camadas.

Na observação microscópica das amostras do Tecnosolo afetado pela autocombustão verifica-se que a matéria orgânica presente na camada preta apresenta oxidação e sinais de ter sido sujeita a combustão, tais como fraturas, vacúolos de desvolatilização e orlas de reação. Foi ainda identificada uma partícula de char e matéria orgânica preservada envolta em matéria mineral. Já na camada branca, a matéria orgânica é

residual, sendo que desaparece completamente na camada vermelha, predominando nestas camadas os óxidos de ferro.

Desta forma é possível estabelecer um gradiente de intensidade de combustão e de temperatura associada, mais intensa na camada vermelha e gradualmente menos intensa na camada branca e depois na camada preta (a mais superficial).

A combustão e afetação térmica mais intensas na camada vermelha, assim como a sua textura (material mais grosseiro e mais poroso) poderá explicar o facto desta camada apresentar condutividade hidráulica mais elevada.

A análise através de microscópio eletrónico permitiu a determinação da composição em elementos maiores, destacando-se a maior concentração de Fe na camada vermelha, corroborando o aumento da presença de óxidos de ferro observado macroscopicamente e através na microscopia ótica.

6.2. Considerações finais

Todas as atividades mineiras geram passivos ambientais, nem sempre fáceis de quantificar, sejam eles nos solos circundantes, na água subterrânea e superficial ou na atmosfera, devido à emissão de gases e poeiras, cujas implicações para a saúde humana, poderão ter impactes, muitas das vezes cumulativos, a escalas temporais envolvendo várias gerações.

A região envolvente à mina de São Pedro da Cova situa-se geograficamente entre um dos concelhos mais populosos da Área Metropolitana do Porto, e ao mesmo tempo, no sopé de um património geológico e biológico único e a preservar.

Este trabalho trouxe um conjunto de novos resultados, que, contribuíram para a compreensão do impacte ambiental da atividade mineira nesta região, sendo importante que os trabalhos de investigação científica prossigam em futuros estudos.

Será importante realizar estudos semelhantes noutras escombrelas de explorações mineiras de carvão, os quais permitam levar a cabo comparações referentes aos efeitos da autocombustão, bem como à evolução pedológica.

Será igualmente importante realizar estudos mineralógicos, sobretudo da nova camada descrita na zona em autocombustão, assim como realizar mais estudos

hidropedológicos para uma avaliação mais detalhada da condutividade hidráulica e da hidrofobicidade destes solos, ao longo de vários anos hidrológicos.

O conhecimento assim obtido, contribuirá para o desenvolvimento de métodos de mitigação dos problemas ambientais atuais, decorrentes da exploração mineira, como também, encontrar soluções futuras de minimização e remediação em infraestruturas idênticas, e de melhores mecanismos para a lavra e gestão dos depósitos de rejeitados gerados pela atividade mineira.

Referências bibliográficas

Agroconsultores e Geometral (1995) Carta dos Solos e Carta de Aptidão da Terra de Entre Douro e Minho - Memórias.

Ankeny MD, Ahmed M, Kaspar TC, Horton R (1991) Simple field method for determining unsaturated hydraulic conductivity. *Soil Science Society of America Journal* 55:467-469.

Banks D (2004) Geochemical processes controlling minewater pollution. *Groundwater Management in Mining Areas, Proceedings of the 2nd Image-Train Advanced Study Course*, pp 17-44.

Bát'ková K, Matula S, Miháliková M (2013) *Multimedial Study Guide of Field Hydropedological Measurements*, 2nd revised edn. Czech University of Life Sciences Prague.

Beatty SM, Smith JE (2014) Infiltration of water and ethanol solutions in water repellent post wildfire soils. *Journal of Hydrology* 514:233-248.

Bonanomi G, Gaglione SA, Antignani V, Cesarano G (2016) Unimodal pattern of soil hydrophobicity along an altitudinal gradient encompassing Mediterranean, temperate, and alpine ecosystems. *Plant and Soil* 406:49.

Brady NC, Weil RR (1999) *The Nature and Properties of Soils*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.

Carta geológica de Portugal na escala de 1/50.000. Folha 9-D (Penafiel). *Serviços Geológicos de Portugal*. Lisboa. 1981.

CCDRN, 2017. Avaliação das quantidades e das características físico-químicas dos resíduos depositados nas escombreyras das antigas minas de São Pedro da Cova (Gondomar). *Laboratório Nacional de Engenharia Civil (93/2017)*, pp 250.

Chang R (2010) *Química geral*, 10a edn. Interamericana Editores, S.A. de C.V., McGraw Hill.

Chemnitz C, Weigelt J (2015) *Soil Atlas, Facts and figures about earth, land and fields* 5th Edn, Heinrich Böll Foundation, Berlin, Germany, and the Institute for Advanced Sustainability Studies, Potsdam, Germany.

Chernicoff S, Venkatakrishnan R (1995) *Geology. An Introduction to Physical Geology*. Worth publishers, New York.

- Clarke L (1995) Coal mining and water quality. IEA Coal Research, London.
- Couto H (1993) As mineralizações de Sb-Au da região Dúrico-Beirã. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- Cunha D (2013) Estudo da Contaminação de Solos por Exploração Mineira em S. Pedro da Cova. Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- Cunha L, Gonçalves AS, Figueiredo VD, Lino M (1981) Gestão da água, princípios fundamentais e sua aplicação em Portugal. Fundação Calouste Gulbenkian.
- Cunha PP, Lemos de Sousa MJ, Pinto de Jesus A, Rodrigues CF, Telles Antunes M, Tomás CA (2012) O Carvão em Portugal: Geologia, Petrologia e Geoquímica. Em: Lemos de Sousa MJ, Rodrigues CF, Dinis MAP (eds) O Carvão na Actualidade, Vol 1 - Petrologia, Métodos analíticos, Classificação e Avaliação de Recursos e Reservas, Papel no contexto energético. Academia das Ciências de Lisboa, pp 309-381.
- Custodio E, Llamas M (2001) Hidrología Subterránea. Ediciones Omega, Barcelona.
- D.L. n.º 152/2017. Diário da República n.º 235/2017, Série I de 2017-12-07. Lisboa: Ministério do Ambiente.
- Dane JH, Topp GC (2002) Part 4 - Physical Methods, Soil Science Society of America Book Series 5. Methods of Soil Analysis, pp 888-896.
- Decagon Devices, Inc (2014) Operator's Manual. Mini Disk Infiltrometer METER Group Inc., USA 2365 NE Hopkins Court Pullman WA 99163.
- Dedavid BA (2007) Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras – materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS.
- Dias R (2006) O Varisco do Setor Norte de Portugal. Em Dias R, Araújo A, Terrinha P, Kullberg C (eds) Geologia de Portugal no contexto da Ibéria. Universidade de Évora, Évora 9-15.
- Dingman SL (1994) Phvsical Hvdmlpov. Macmillan Publishinn company, New York.

Doerr SH (1998) On Standardizing the “Water Drop Penetration Time” and the “Molarity of an Ethanol Droplet” techniques to classify soil hydrophobicity: A Case Study using Medium Texture soils. *Earth Processes and Landforms* 23:7:663-668.

Doerr SH, Shakesby RA, MacDonald LH (2009) Soil water repellency: A key factor in post-fire erosion. In: Cerdá A, Robichaud, PR (eds) *Fire Effects on Soils and Restoration Strategies*: Boca Raton, Florida. CRC Press, pp 197–223.

Dohnal M, Dusek J, Vogel T (2010) Improving hydraulic conductivity estimates from Minidisk Infiltrometer measurements for soils with wide pore-size distributions. *Soil Science Society of America Journal* 74:804-811.

Falleiros MC, Portezan O, Oliveira JMC, Bacchi OOS, Reichardt K (1998) Spatial and temporal variability of soil hydraulic conductivity in relation to soil water distribution using an exponential model. *Soil Tillage. Res.*, 45:279-285.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations (2006) *Guidelines for soil description*, 4th edn. Rome.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations (2015) *World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports*, 106. Rome.

Fetter CW (2001) *Applied Hydrogeology*, 4th edn. Prentice Hall, New Jersey.

Fitts CR (2002) *Groundwater science*. Elsevier, Academic Press, London.

Flores D, Ribeiro J (2008) Estudo de Compostos Orgânicos Associados a Materiais Geológicos por GC-MS. *GEOlogos* 7:53-57.

Foth HD (1990) *Fundamentals of soil science*. John Wiley and Sons, New York.

Fryar AE, Mukherjee A (2019) *Groundwater Hydrology, Reference Module. Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier.

Galopim de Carvalho AM (2011) *Dicionário de Geologia*. Âncora Editora, Lisboa.

Girão AV, Caputo G, Ferro MC (2017) Comprehensive Analytical Chemistry. Rocha-Santos T, Duarte A, Elsevier (eds), Characterization and Analysis of Microplastics, pp 154

Glenn NF, Finley CD (2010) Fire and vegetation type effects on soil hydrophobicity and infiltration in the sagebrush-steppe: I. Field analysis. *Journal of Arid Environments*, 74:653-659.

Hamblin K, Christiansen EH (2003) *Earth's dynamic systems*. Prentice Hall.

Hillel D (2004) *Introduction to environmental soil physics*. Elsevier Academic Press, Amsterdam, San Diego.

International Committee for Coal and Organic Petrology - ICCP (1998). The new vitrinite classification (ICCP System 1994) *Fuel* 77:349-358.

International Committee for Coal and Organic Petrology - ICCP (2001). The new inertinite classification (ICCP system 1994) *Fuel* 80:459-471.

ISO 7404-2 (2009) *Methods for the petrographic analysis of coals - Part 2: Methods of preparing coal samples*. International Organization for Standardization, pp 12.

Johnson DB, Hallberg KB (2005) Acid Mine Drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338:3-14.

Junqueira R., Mello C. R., Oliveira A. S., Alves G. J., Aires, U. R. V. (2018) análise da condutividade hidráulica saturada em uma floresta de cedro em Madrid, Espanha. *Revista Agrogeoambiental, Pouso Alegre*, 10:75-89.

Libardi PL, Melo e Filho JF (2006) Análise exploratória e variabilidade dos parâmetros da equação da condutividade hidráulica, em um experimento de perfil instantâneo. *R. Bras. Ci. Solo*, 30:197-206.

Lottermoser B (2010) *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Springer Heidelberg Dordrecht London, New York.

Marques J, Samper J, Pisani B, Alvares D, Carvalho JM, Chaminé HI, Marques JM, Vieira GT, Mora C, Borges FS (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*, pp 1-16.

Misz-Kennan M, Kus J, Flores D, Avila C, Bückün Z, Choudhury N, Christanis K, Hower JC, Joubert JP, Kalaitzidis S, Karayigit AI, Malecha M, Marques M, Martizzi P, O'Keefe J, Panaitescu C, Pickel W, Predeanu G, Pusz S, Ribeiro J, Rodrigues S, Singh A, Suárez-Ruiz I, Sýkorová I, Wagner N, Životić D (2020) Development of a petrographic classification of organic particles in coal wastes (An ICCP Classification System, Self-heating Working Group - Commission III). *International Journal of Coal Geology* 220: 103-411.

Morin KA, Hutt NM (2001) *Environmental geochemistry of minesite drainage: Practical theory and case studies*. MDAG Publishing, Surrey, British Columbia.

Nordstrom D (2000) *Advances in the Hydrogeochemistry and Microbiology of Acid Mine Waters*. *International Geology Review*, 42:499-515.

Oosterbaan RJ, Nijland HJ (1994) *Determining the saturated hydraulic conductivity*. Em: Ritzema HP (ed) *Drainage Principles and Applications*. International Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen, The Netherlands.

Panagos P, Borrelli P, Poesen J, Ballabio C, Lugato E, Meusburger K, Montanarella L, Alewell C (2015) The new assessment of soil loss by water erosion in Europe. *Environmental Science & Policy*, 54:438-447.

Philip JR (1957) The theory of infiltration: 4. Sorptivity and algebraic infiltration equations *Soil Science*, 84:257-264.

Pinto de Jesus A (2001) *Génese e evolução da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal): Um modelo*. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Pinto de Jesus A (2003) *Evolução sedimentar e tectónica da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal)*. *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe Coruña*, 28:107-125.

Queirós M (2017) *Estudo hidrogeoquímico de um efluente da mina de S. Pedro da Cova, Gondomar*. Relatório de Estágio (não publicado). Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Radojević M, Bashkin VN (1999) *Practical Environmental Analyses*. The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK.

Ribeiro J, Ferreira da Silva E, Flores D (2009) Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): Petrological, geochemical and mineralogical characterization. *International Journal of Coal Geology*, 81:359-372.

Ribeiro J, Flores D (2009) A escombreira de S. Pedro da Cova (Bacia Carbonífera do Douro, Portugal) – Caracterização e Implicações Ambientais. VII Congresso Ibérico de Geoquímica e a X Congresso Nacional de Geoquímica, Soria, Espanha, CD-ROM, pp 437-446.

Ribeiro J, Flores D (2014) Autocombustão de escombreiras de carvão em Portugal. *Revista indústria e ambiente* 86:26-28.

Ribeiro J, Moura R, Flores D (2010) Contribuição para o estudo das escombreiras da Bacia Carbonífera do Douro- geoquímica de amostras de sondagens da escombreira de S. Pedro da Cova. X Congresso Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa / XVI Semana Geoquímica, pp 355-363.

Ribeiro J, Silva T, Graciano Mendonça Filho J, Flores D (2011) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in burning and non-burning coal waste piles. *Journal of hazardous materials* 199-200:105-110.

Rocha D (2008) Inventariação, caraterização e avaliação do património geológico do concelho de Arouca. Tese de mestrado. Escola de Ciências da Universidade do Minho.

Rocha J (2019) Caracterização hidrogeoquímica ambiental de efluentes da mina de São Pedro da Cova, Norte de Portugal. Tese de mestrado. Faculdade de Ciência da Universidade do Porto.

Rodrigues J (1984) Noções de Hidrogeologia. *Geonovas* 7:11-30.

Rodríguez-Alonso MD, Peinado M, López-Plaza M, Franco P, Carnicero A, Gonzalo JC (2004) Neoproterozoic–Cambrian synsedimentary magmatism. The Central Iberian Zone (Spain): geology, petrology and geodynamic significance. *International Journal Earth Sciences* 93: 897–920.

Rose A, Cravotta C (1998) Geochemistry of coal mine drainage. Em: Pennsylvania Department of Environmental Protection (ed) Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania. Pennsylvania, pp 1-22.

Santos P (2013) Estudo da Suscetibilidade Magnética nos Solos da Extração Mineira de São Pedro da Cova. Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Santos R (2008) Caracterização hidrogeológica e hidrogeoquímica da área mineira de Germunde, Pejão. Tese de Doutoramento em Engenharia de Minas. Instituto Superior Técnico.

Shackelford CD (2013) Geoenvironmental Engineering in Reference Module. Earth Systems and Environmental Sciences.

Silva D (2013) Estudo da Contaminação de Águas pela Extração Mineira de Carvão em S. Pedro da Cova. Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Soil Atlas of Europe (2005) European Soil Bureau Network European Commission, Office for Official Publications of the European Communities, L-2995 Luxembourg.

Sousa AFTV (2017) Breve História da Exploração Mineira em Gondomar. Seminário II Licenciatura em História, Artes e Património, Universidade Aberta.

Valle Aguado B, Martínez Catalán JR (1994) Contribución para el conocimiento del Esquisto-grauváquico de la region de Arouca (N de Portugal). Instituto Geológico Mineiro 80:27-34.

van Genuchten MT (1980) A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. Soil Science Society of America Journal 44:892-898.

Younger PL, Banwart SA, Hedin RS (2002) Mine water: hydrology, pollution, remediation. Springer Science & Business Media, Netherlands.

Zhang R (1997) Determination of soil sorptivity and hydraulic conductivity from the disk infiltrometer. Soil Science Society of America Journal 61:1024-1030.

Webgrafia

U.S. Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/> Acedido a 11 jan 2020.

U.S. Geological Survey. <https://www.usgs.gov/media/images/distribution-water-and-above-earth> Acedido a 15 dez 2019.

U.S. Geological Survey. https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/o-ciclo-d-gua-water-cycle-portuguese?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects Acedido a 15 dez 2019.

UN - Nações Unidas. <https://nacoesunidas.org/acao/agua/> Acedido a 15 dez 2019.

Anexos

Anexo 1

Neste anexo consta a tabela T1 com os demais parâmetros analisados em todas as campanhas de amostragem de águas. Contém os valores máximos, mínimos, média e desvio padrão registados.

Tabela T1- Valores de parâmetros registados em todas as amostragens de água.

		A1	A2	A3	A4	A5
AI (µg/L)	Média	188	366	439	209	181
	σ	40	52	78	164	44
	Mínimo	134	277	310	87	120
	Máximo	230	410	519	489	236
B (mg/L)	Média	0,07	0,24	0,26	0,14	0,06
	σ	0,01	0,06	0,07	0,04	0,02
	Mínimo	0,05	0,12	0,14	0,07	0,04
	Máximo	0,09	0,32	0,35	0,19	0,09
CQO (mg/L)	Média	4,2	8,7	10,7	7,9	8,8
	σ	2,9	5,0	6,2	2,7	5,4
	Mínimo	0,1	0,0	0,0	1,2	0,0
	Máximo	7,4	14,7	19,1	11,0	21,3
COT (mg/L)	Média	0,87	4,13	2,16	4,04	0,90
	σ	0,39	10,27	4,67	9,28	0,73
	Mínimo	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00
	Máximo	1,55	33,16	14,47	28,56	2,47
CN (µg/L)	Média	1,58	1,28	0,64	0,65	1,10
	σ	1,96	1,82	0,95	0,97	0,91
	Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Máximo	6,12	5,73	2,52	2,59	2,54
N (mg/L)	Média	0,80	2,07	1,86	1,43	0,96
	σ	0,77	0,99	0,64	0,51	0,80
	Mínimo	0,00	1,14	0,60	0,80	0,00
	Máximo	2,11	4,60	2,70	2,60	2,10
NH₄ (mg/L)	Média	0,005	0,739	0,844	0,733	0,237
	σ	0,005	0,403	0,659	0,689	0,585
	Mínimo	0,000	0,325	0,264	0,129	0,000
	Máximo	0,016	1,803	2,595	2,064	1,886
NO₂ (mg/L)	Média	0,003	0,012	0,012	0,016	0,016
	σ	0,004	0,010	0,012	0,016	0,030
	Mínimo	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000
	Máximo	0,010	0,033	0,044	0,046	0,100
NO₃ (mg/L)	Média	0,68	0,42	0,26	0,56	0,40
	σ	0,62	0,45	0,22	0,26	0,26
	Mínimo	0,23	0,00	0,00	0,05	0,00
	Máximo	2,20	1,62	0,67	0,91	0,72
CaCO₃ (mg/L)	Média	6,0	149,2	168,6	85,3	9,1
	σ	1,5	33,1	49,2	51,6	11,0
	Mínimo	4,1	92,8	70,2	32,6	2,6
	Máximo	8,8	200,6	230,7	210,6	40,1

σ - Desvio Padrão

Anexo 2

Este anexo contém os gráficos (figuras F1 a F10), projetando os valores médios dos parâmetros da tabela T1 (Anexo 1), em função da precipitação do mês da amostragem e da acumulada com o mês anterior à amostragem.

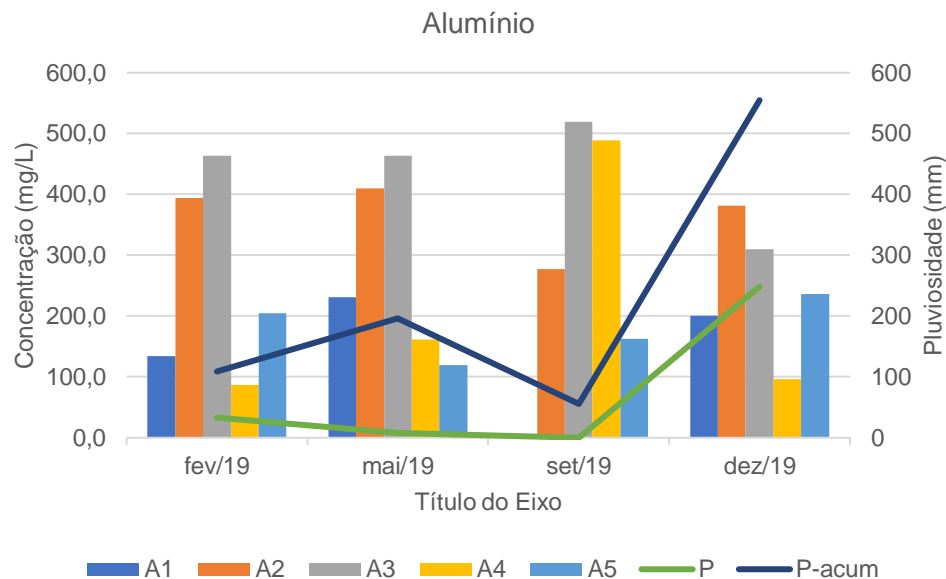


Figura F1 - Valor médio do alumínio medido em todas amostragens em função da precipitação do mês e da acumulada com o mês anterior.

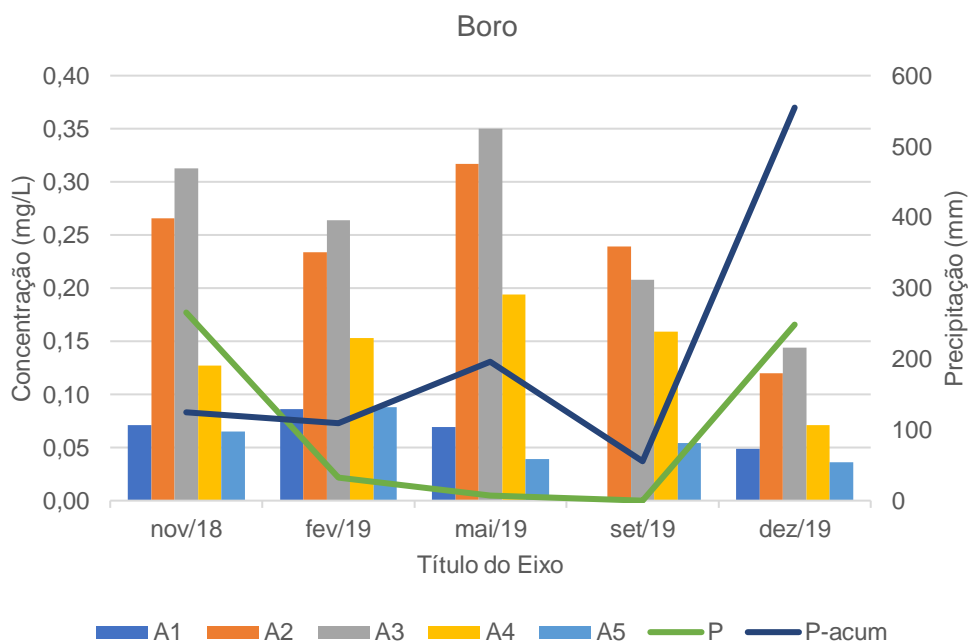


Figura F2 - Valor médio do boro medido em todas amostragens em função da precipitação do mês e da acumulada com o mês anterior.

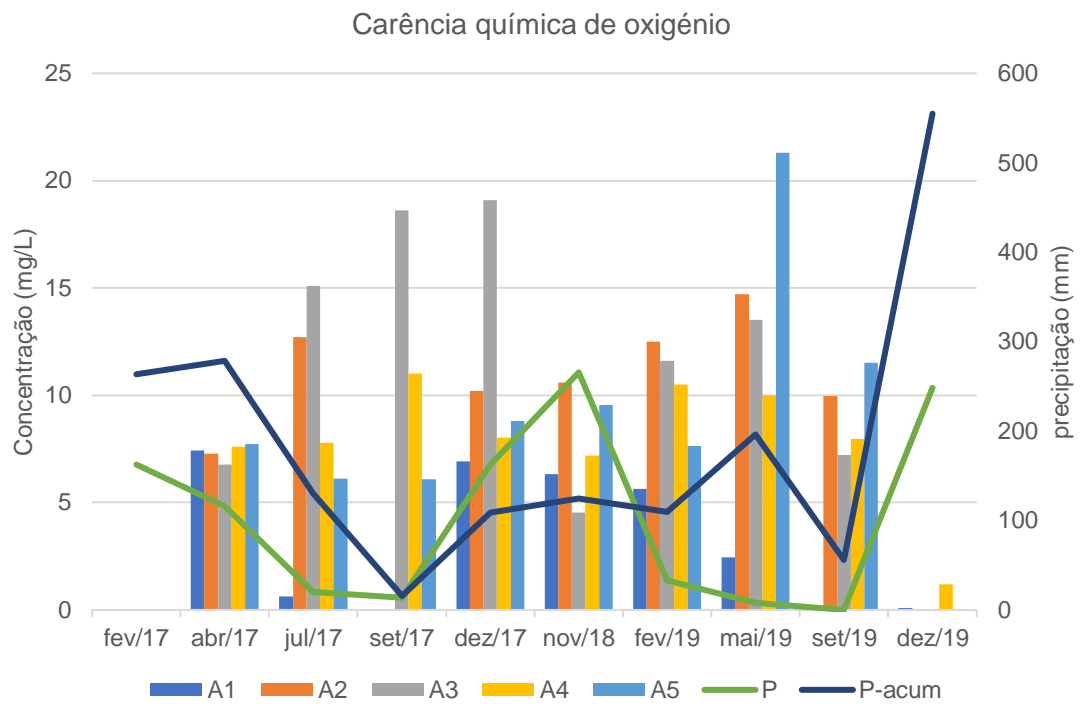


Figura F3 - Valor médio da carência química de oxigênio medido em todas amostragens em função da precipitação do mês e da acumulada com o mês anterior.

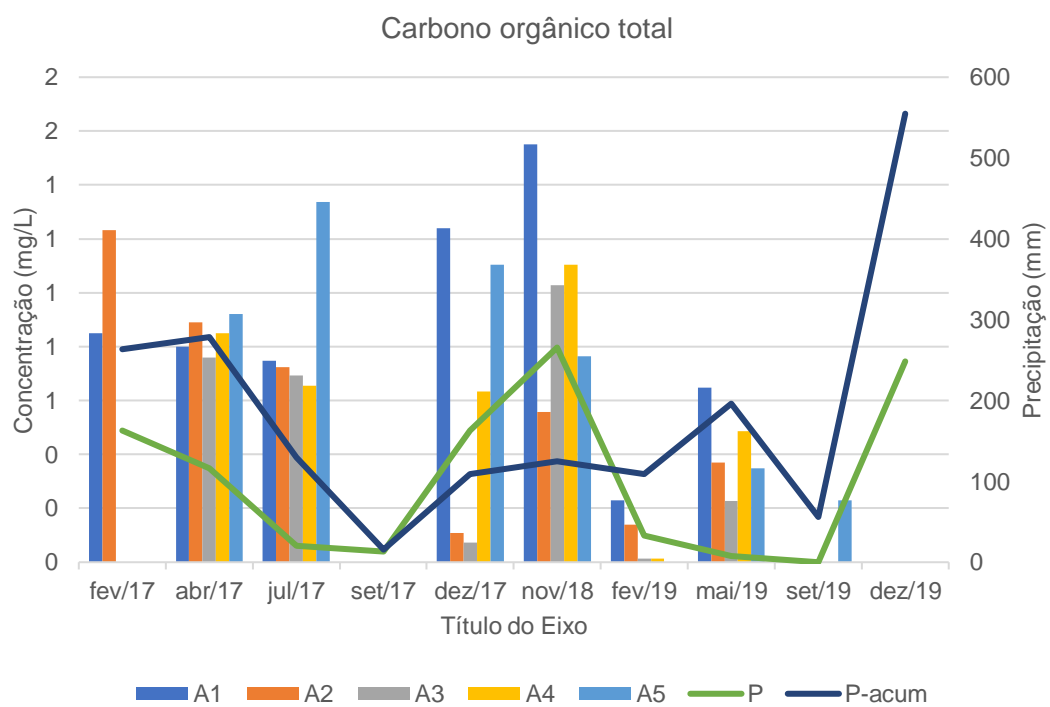


Figura F4 - Valor médio do carbono orgânico total medido em todas amostragens em função da precipitação do mês e da acumulada com o mês anterior.

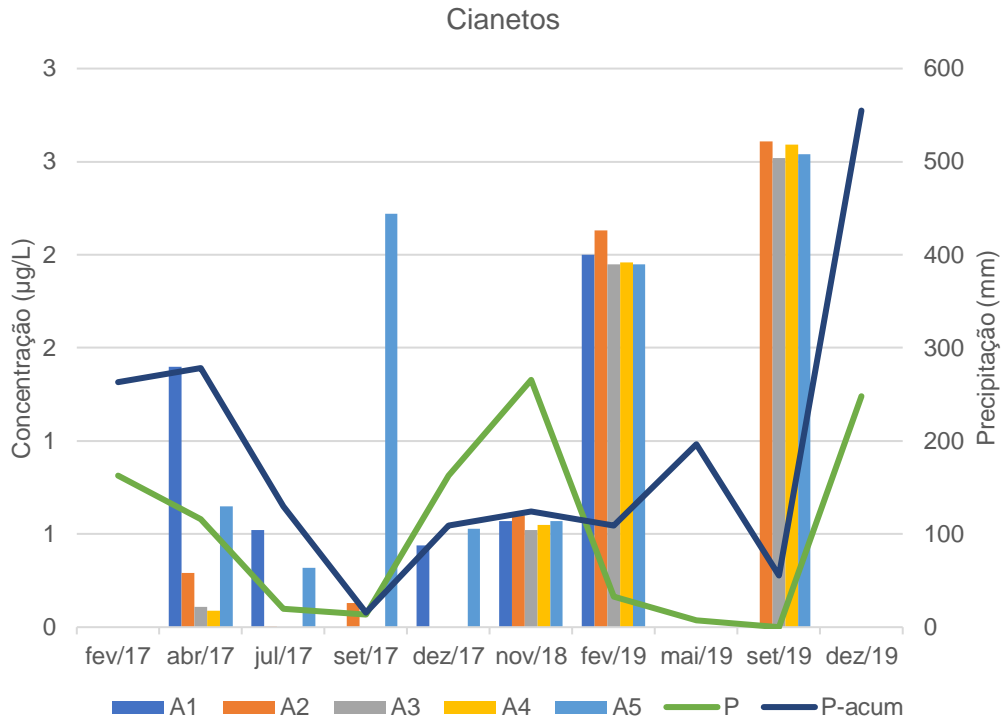


Figura F5 - Valor médio dos cianetos medido em todas amostragens em função da precipitação do mês e da acumulada com o mês anterior.

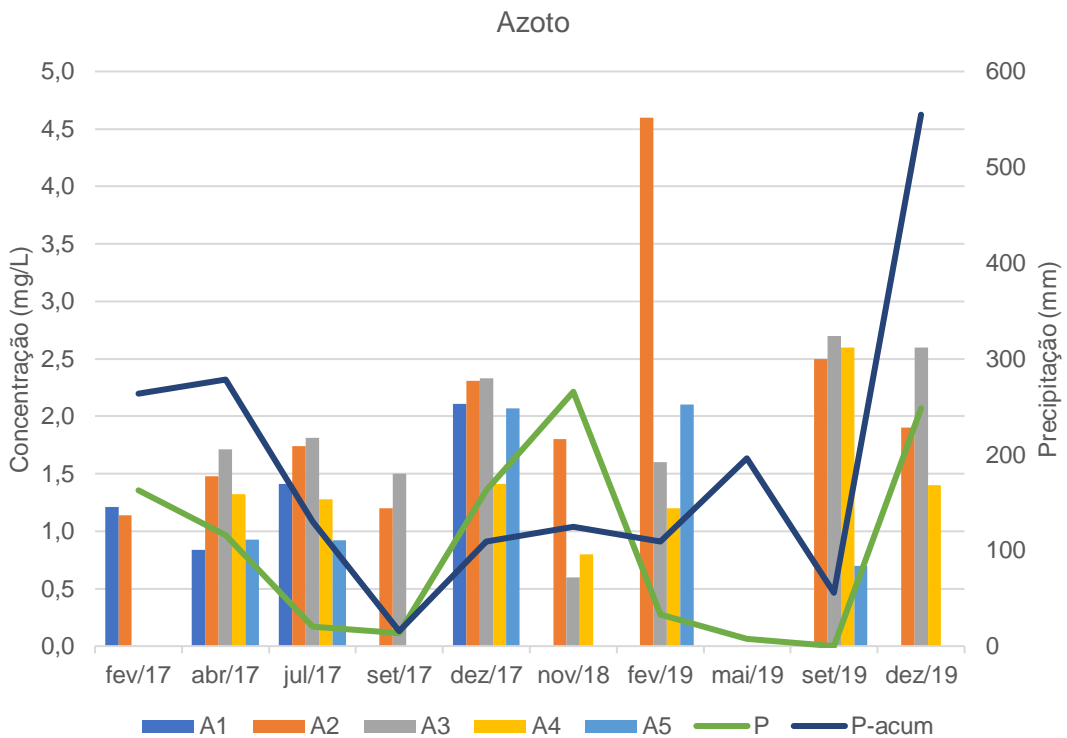


Figura F6 - Valor médio do azoto medido em todas amostragens em função da precipitação do mês e da acumulada com o mês anterior.

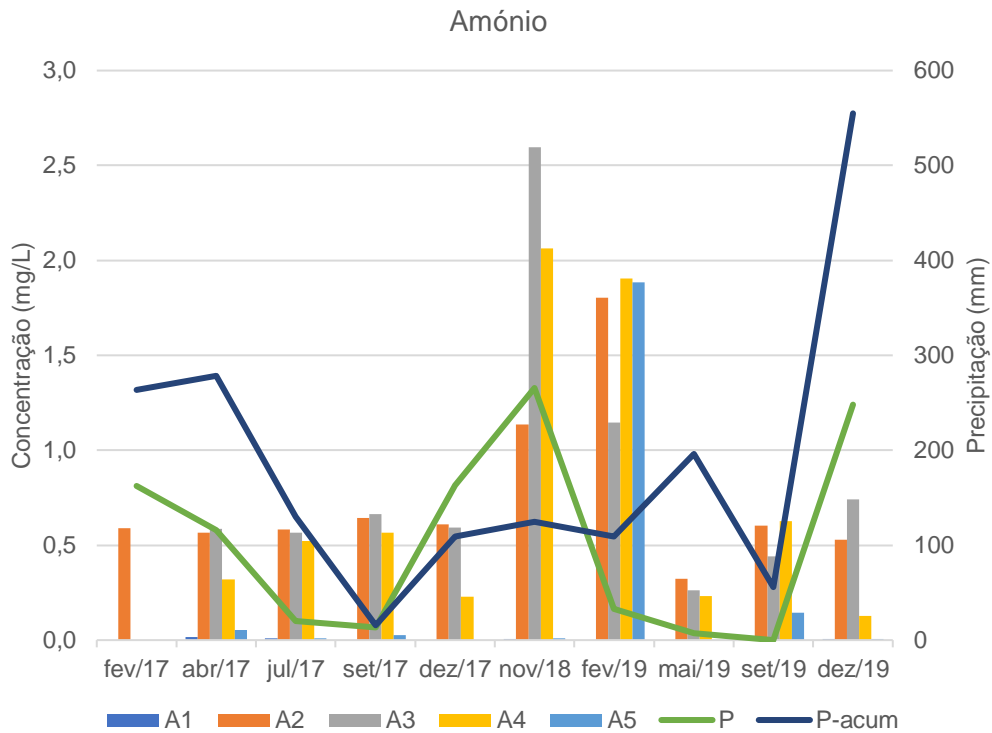


Figura F7 - Valor médio do amónio medido em todas amostragens em função da precipitação do mês e da acumulada com o mês anterior.

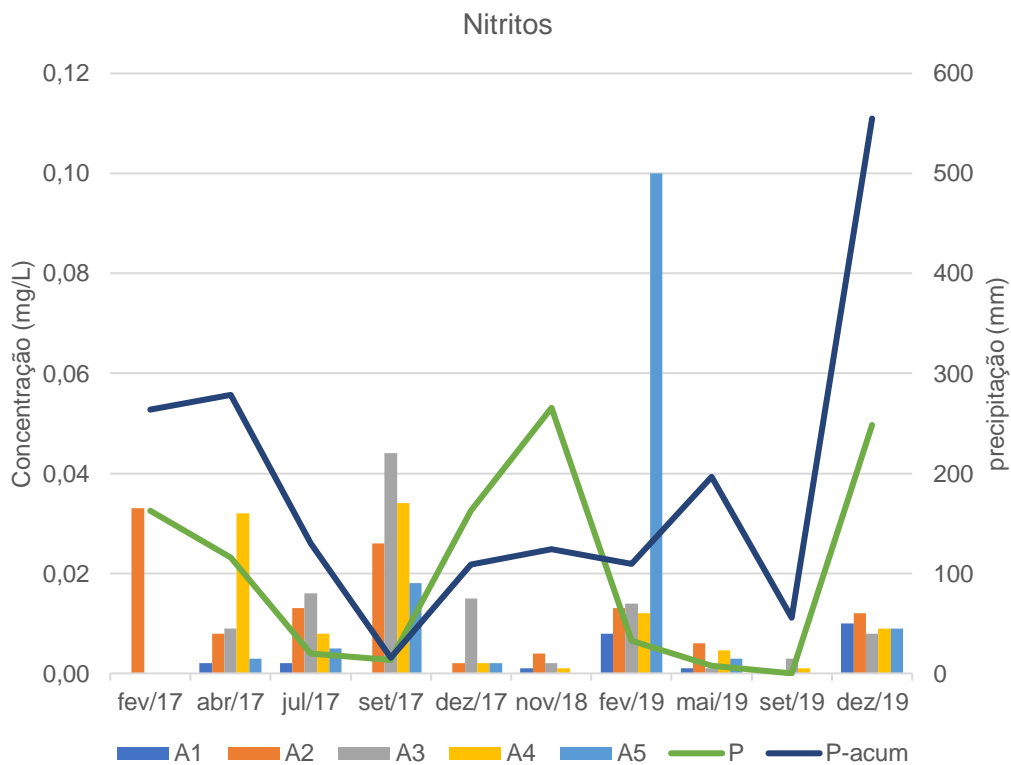


Figura F8 - Valor médio dos nitritos medido em todas amostragens em função da precipitação do mês e da acumulada com o mês anterior.

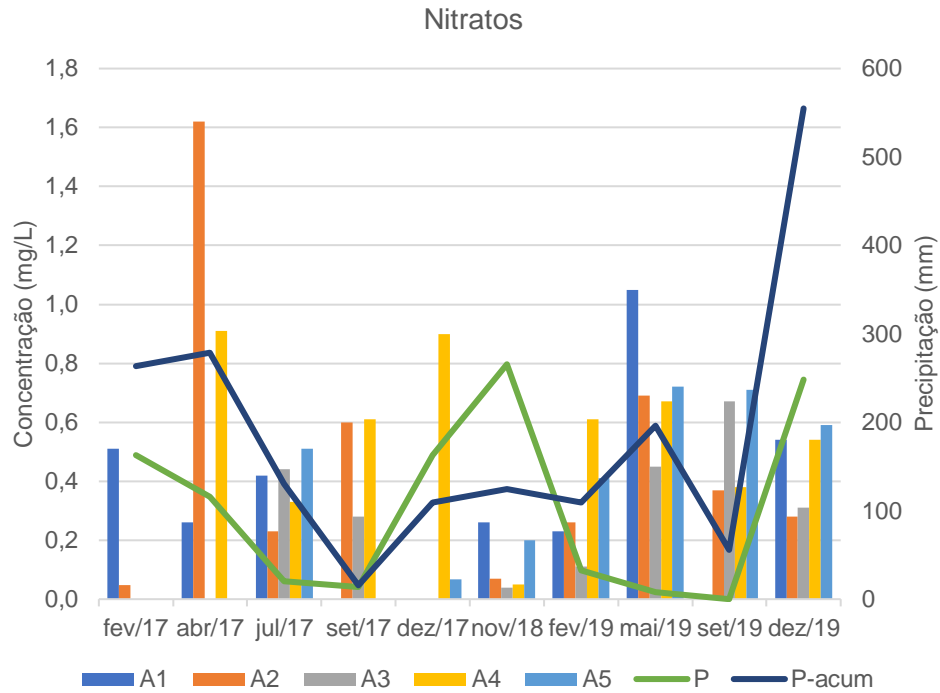


Figura F9 - Valor médio dos nitratos medido em todas amostragens em função da precipitação do mês e da acumulada com o mês anterior.

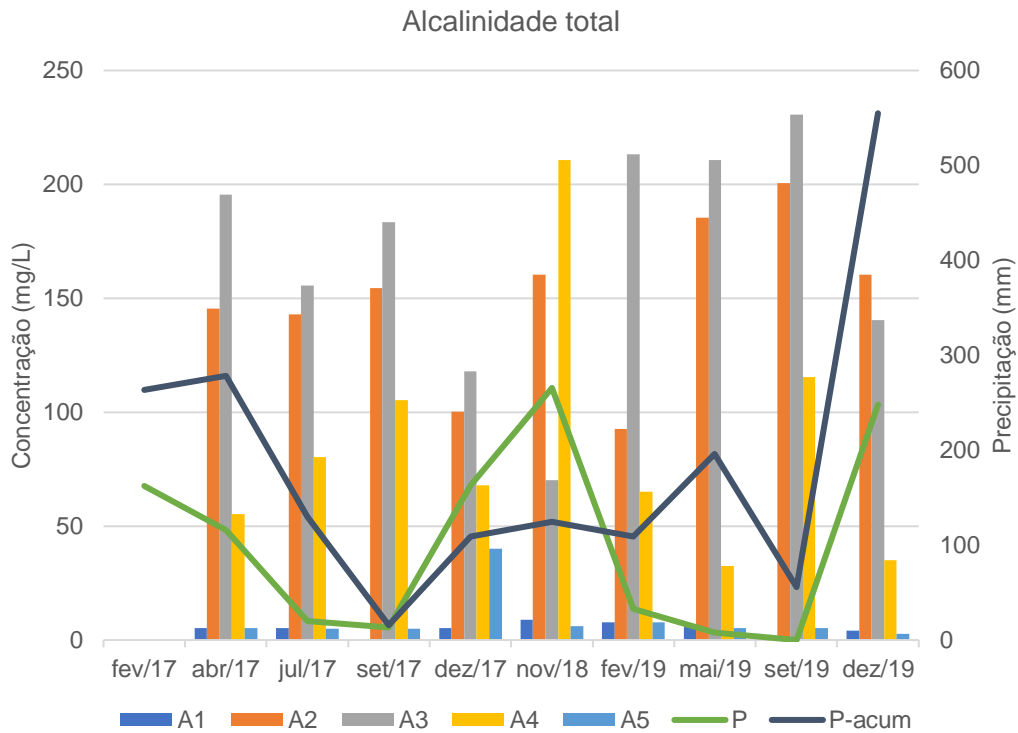


Figura F10 - Valor médio da alcalinidade total medido em todas amostragens em função da precipitação do mês e da acumulada com o mês anterior.