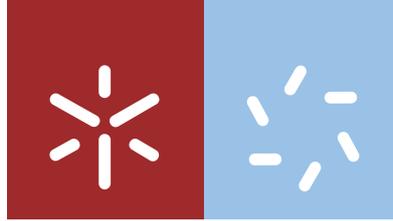


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Eliana Margarete de Abreu

**Avaliação da Eficiência de Projetos de
Reabilitação Ambiental de Áreas Mineiras
Abandonadas: O caso da área mineira de Covas**

outubro de 2015



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Eliana Margarete de Abreu

**Avaliação da Eficiência de Projetos de
Reabilitação Ambiental de Áreas Mineiras
Abandonadas: O caso da área mineira de Covas**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Geociências
Área de especialização em Valorização de Recursos Geológicos

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Teresa Maria Fernandes Valente

DECLARAÇÃO

Nome: Eliana Margarete de Abreu

Endereço de correio eletrónico: pg24943@alunos.uminho.pt

Número do Bilhete de Identidade: 13910502

Título dissertação: Avaliação da Eficiência de Projetos de Reabilitação Ambiental de Áreas Mineiras Abandonadas: O caso da área mineira de Covas

Orientador: Professora Doutora Teresa Maria Fernandes Valente

Ano de conclusão: 2015

Designação do Mestrado: Mestrado em Geociências, Especialização em Valorização de Recursos Geológicos

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

Universidade do Minho, __/__/____

Assinatura: _____

Agradecimentos

O presente trabalho de investigação teve a colaboração e apoio de diversas pessoas que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a sua concretização. Logo, não poderia deixar de agradecer a todas essas pessoas.

Agradeço muito particularmente à minha orientadora, a Professora Doutora Teresa Valente, por toda a motivação, disponibilidade, acompanhamento e orientação demonstrada ao longo da realização deste trabalho

À doutora Lúcia Guise agradeço todo o apoio prestado durante as análises efetuadas no Laboratório de Águas da Universidade do Minho.

Ao Pedro, um particular agradecimento pelo apoio em campo e no trabalho laboratorial.

À Daniela Carvalho e à Alexandra agradeço a pronta disponibilidade no fornecimento de dados.

Um especial agradecimento aos meus amigos e família, pelo apoio e incentivo demonstrados em todo este percurso académico.

Resumo

A presente investigação visa avaliar o efeito de intervenções de engenharia para a reabilitação de sítios mineiros sobre sistemas fluviais recetores de drenagem ácida. Estabelecendo a mina de Valdarcas como caso de estudo, a metodologia de trabalho consistiu em definir um plano de monitorização de modo a avaliar as propriedades gerais do efluente ao longo do tempo e o grau de cobertura vegetal das escombreliras. As propriedades do efluente evidenciam o efeito da paragénese do jazigo, revelando características ácidas e indicando a sua proveniência a partir da dissolução de sulfuretos, principalmente sulfuretos de ferro. O efluente é conduzido por um sistema de tratamento simples de tipo passivo, implementado entre 2005 e 2007, através de obras de reabilitação ambiental efetuadas na área. Como tal, pretende-se observar a eficiência de processos de atenuação natural que decorram no sistema em estudo.

Com base em dados obtidos em trabalhos anteriores foi possível avaliar a evolução temporal do sistema num período longo, que decorreu entre 2003 e 2015. Os resultados mostram que o efluente sofre grandes variações nos seus parâmetros ao longo do tempo. Contudo, apesar de ainda se verificar elevada acidez e sulfato, a análise dos resultados demonstra um decréscimo, não só destes valores, mas também dos teores de metais após a intervenção de reabilitação. A ocorrência de fenómenos de atenuação natural contribui para limitar os efeitos ambientais negativos desta drenagem.

As escombreliras de Valdarcas, principal foco de contaminação aquática, mas também fonte de degradação paisagística, foram igualmente sujeitas a monitorização, revelando sucesso do processo de revegetação, caracterizado pela presença geral de espécies autóctones, tanto arbustivas como arbóreas.

Este estudo lembra a utilidade de uma monitorização assídua após intervenção de reabilitação ambiental em áreas mineiras abandonadas, de modo a construir um núcleo de informação capaz de transmitir as dificuldades dos sistemas e permitir eleger ou melhorar o método de tratamento a ser implementado.

Palavras-chave: Águas de Drenagem Ácida; Impacte Ambiental; Sulfuretos; Acidez; Escombreliras; Cobertura Vegetal; Tratamentos Passivos; Monitorização Ambiental.

Abstract

Performance Evaluation of Projects for Environmental Rehabilitation of Mining

Areas: The Case Study of Covas Mine

This research aims to evaluate the effect of engineering interventions for the rehabilitation of mining sites on receptors river systems of acid mine drainage. Establishing Valdarcas mine as a case study, the work methodology included a monitoring plan in order to evaluate the general properties of the effluent over time and the degree of the waste dumps' vegetation cover. The properties of the effluent show the effect of the deposit's paragenesis, revealing acidic characteristics and indicating its origin from the sulfide dissolution, mainly iron sulfides. The effluent drained to an expeditious passive treatment system, which was implemented between 2005 and 2007, through environmental rehabilitation works carried out in the area. As such, it is intended to observe the effectiveness of natural attenuation processes taking place in the system under study. Based on data obtained in previous studies, it was possible to evaluate the temporal evolution of the system over a long period, from 2003 to 2015.

The results show that the effluent's parameters undergo large variations over time. However, even though there is still high acidity and sulfate concentrations, the analysis of the results shows a decrease not only of these values, but also of metal contents after rehabilitation intervention. The occurrence of natural attenuation phenomena contributes to limit the adverse environmental effects of drainage.

The sulfide-rich waste dumps of Valdarcas, the main focal point of water pollution, but also a source of landscape degradation, were also subject to monitoring, revealing success in the revegetation process, characterized by the general presence of native species, both shrub and tree.

This study reminds the utility of an assiduous monitoring after an environmental rehabilitation intervention in abandoned mining areas, in order to construct an information center capable of transmitting systems difficulties and allowing selecting or enhancing the treatment method to be implemented.

Keywords: Acid Mine Drainage; Environmental Impact; Sulfides; Acidity; Waste Dumps; Vegetation Cover; Passive Treatments; Environmental Monitoring.

Índice de conteúdos

| | |
|--|------|
| Agradecimentos..... | iii |
| Resumo..... | v |
| Abstract..... | vii |
| Índice de conteúdos..... | ix |
| Índice de tabelas | xi |
| Índice de figuras | xiii |
| Siglas e acrónimos | xv |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Mineração e impactes ambientais..... | 1 |
| 1.2. Contexto territorial e atividade mineira | 3 |
| 1.3. Oportunidade do tema..... | 5 |
| 1.4. Objetivos do trabalho..... | 5 |
| 1.5. Estrutura da dissertação..... | 6 |
| 2. Monitorização e reabilitação de ambientes de drenagem ácida..... | 7 |
| 2.1. Processo AMD..... | 7 |
| 2.1.1. Origem da drenagem ácida..... | 8 |
| 2.1.2. Sulfuretos | 10 |
| 2.2. Ferramentas de monitorização | 16 |
| 2.3. Reabilitação de áreas afetadas | 17 |
| 2.3.1. Estabilização de escombrelas | 19 |
| 2.3.2. Tratamento de efluentes | 20 |
| 2.4. Panorama nacional do estado de projetos de reabilitação de minas abandonadas | 27 |

| | | |
|--------|--|----|
| 3. | Enquadramento regional e caracterização das escombreyras | 31 |
| 3.1. | Enquadramento regional | 31 |
| 3.1.1. | Contexto geológico mineiro | 32 |
| 3.1.2. | Contexto climático | 34 |
| 3.2. | As escombreyras de Valdarcas e programa de intervenção ambiental | 35 |
| 4. | Metodologia de investigação | 37 |
| 4.1. | Localização dos locais de amostragem | 37 |
| 4.2. | Colheita de amostras e análise | 38 |
| 4.3. | Monitorização da cobertura vegetal | 40 |
| 5. | Propriedades hidroquímicas do efluente ribeiro do Poço Negro e rio Coura | 41 |
| 5.1. | Parâmetros de campo e acidez total | 41 |
| 5.2. | Composição química e específica | 45 |
| 6. | Análise e evolução temporal do sistema | 51 |
| 6.1. | Parâmetros expeditos, sulfato e acidez | 52 |
| 6.2. | Metais e arsénio | 55 |
| 6.3. | Evolução da cobertura florestal | 56 |
| 7. | Conclusões | 59 |
| | Referências Bibliográficas | 61 |

Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Tipos de condições verificadas na escombreira, suas ações e respectivos motivos | 8 |
| Tabela 2. Instrumentos e métodos utilizados na medição de parâmetros expeditos de qualidade da água | 39 |
| Tabela 3. Caracterização das AMD e da água do rio Coura: Métodos analíticos e parâmetros avaliados | 39 |
| Tabela 4. Resultados das leituras de campo de parâmetros expeditos no ribeiro do Poço Negro nas campanhas realizadas | 41 |
| Tabela 5. Resultados das leituras de campo de parâmetros expeditos no Rio Coura nas campanhas realizadas | 43 |
| Tabela 6. Valor de acidez determinado em cada uma das estações do efluente de Valdarças, rio Coura e galerias | 44 |
| Tabela 7. Distribuição dos valores de sulfato, fluoreto, cloreto e nitrato ao longo do ribeiro de Poço Negro e rio Coura | 45 |
| Tabela 8. Concentração de metais nas diferentes estações do efluente de Valdarças e rio Coura | 47 |
| Tabela 9. Valores percentuais das categorias de vegetação | 56 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Tratamento de águas de drenagem ácida | 18 |
| Figura 2. Representação esquemática da impermeabilização do material de entulho com cobertura de argila | 20 |
| Figura 3. Representação esquemática do método de tratamento convencional das AMD..... | 22 |
| Figura 4. Tratamento convencional modificado de AMD com cal para produção de lamas de elevada densidade..... | 23 |
| Figura 5. Distribuição das principais minas abandonadas reabilitadas e não reabilitadas..... | 29 |
| Figura 6. Localização das escombreliras de Valdarcas..... | 31 |
| Figura 7. Mapa geológico da área envolvente da Mina de Valdarcas..... | 32 |
| Figura 8. Atividades previstas do projeto “Conceção, Projeto e Obra de Recuperação Ambiental da Antiga Área Mineira de Covas e Estudo de Impacte Ambiental” para os cinco alvos de intervenção primordiais | 36 |
| Figura 9. Localização das estações de amostragem | 37 |
| Figura 10. Relação entre valores de condutividade elétrica, medidos em campo, e valores de acidez determinados | 45 |
| Figura 11. Concentração do ião sulfato, em mg/L, nas diferentes estações do efluente de Valdarcas, rio Coura e galerias..... | 47 |
| Figura 12. Localização das estações selecionadas para análise comparativa da qualidade da água | 51 |
| Figura 13. Comparação dos valores de pH obtidos no período compreendido entre março de 1996 e março de 2015..... | 52 |
| Figura 14. Evolução dos valores de condutividade elétrica, em $\mu\text{S}/\text{cm}$, obtidos no período compreendido entre março de 1996 e março de 2015 para as estações selecionadas | 52 |
| Figura 15. Comparação dos valores do anião sulfato (SO_4^{2-}), em mg/L, no período compreendido entre 1996 e 2015..... | 53 |
| Figura 16. Comparação dos teores de acidez, em mg/L de CaCO_3 , no período compreendido entre 2002 e 2015..... | 54 |

| | |
|---|----|
| Figura 17. Total dos teores metais e arsénio, obtidos nos trabalhos de Valente (2004), Carvalho (2011) e da Campanha 1 deste mesmo trabalho. Resultados expressos em mg/L | 55 |
| Figura 18. Evolução da cobertura vegetal das escombreyras de Valdarcas no período 2003-2015 | 56 |

Siglas e acrónimo

| | |
|----------|---|
| ALD | <i>Anoxic Limestone Drains</i> |
| AMD | <i>Acid Mine Drainage</i> |
| HDS | <i>High-Density Sludge</i> |
| ICP - MS | <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy</i> |
| IGM | Instituto Geológico Mineiro |
| OLC | <i>Open Limestones Channels</i> |
| SAPS | <i>Successive Alkalinity Producing Systems</i> |
| SDS | <i>Sodium dodecyl sulfate</i> |
| SRB | <i>Sulfate-reducing bacteria</i> |

1. Introdução

A poluição antrópica é um assunto que preocupa cada vez mais o Homem e, tentar minimizar esta, antes ou após à ação causadora de poluição, tem contornos cada vez mais importantes. A atividade mineira é reconhecidamente uma das atividades humanas que comporta maior degradação ambiental.

Esta tese enquadra-se no tema da reabilitação ambiental de áreas mineiras abandonadas de minérios metálicos. Situa-se, essencialmente, no domínio da hidrogeoquímica ambiental, uma vez que se foca nas propriedades e evolução de efluentes mineiros com características de drenagem ácida.

1.1. Mineração e impactes ambientais

O processo extrativo tem por base a exploração de recursos geológicos, frequentemente escassos, ocorrentes em concentrações anómalas, o que provoca grandes alterações no ambiente, sendo difícil a minimização dos estragos feitos ao longo do trabalho de lavra, uma vez que a sua recuperação completa é impossível. Uma mina a céu aberto ou subterrânea é geradora de contaminação essencialmente a partir das acumulações de estéreis, de rejeitados do minério e de escorrências de efluentes portadores de metais pesados (Oliveira et al., 2002).

Os impactes ambientais causados por esta atividade são uma preocupação a nível mundial, sendo também alvo de muitos trabalhos (Akcil & Koldas, 2006; Brady et al., 1986; Durkin & Herrmann, 1994; Gray, 1998; Lottermoser, 2003; Oliveira et al., 2002; Valente & Gomes, 2009; Valente & Gomes, 2001; Valente, 1996; Valente, 2004). A este respeito refere-se que os maiores impactes suportados por esta atividade podem verificar-se antes, durante e mesmo após o seu cessamento. De seguida descreve-se algumas das ações que mais impacte podem causar ao longo do desenvolvimento da atividade mineira (Lottermoser, 2003):

- Remoção da vegetação;
- Construção de vias de acesso, infraestruturas, linhas de pesquisa, locais de perfuração e faixas de exploração;
- Criação de grandes espaços vazios, e pilhas de resíduos;

- Excessivo uso de água;
- Destruição ou distúrbio dos habitats naturais ou locais de significância cultural;
- Emissão de calor, radioatividade e ruído;
- Libertações, acidentais ou deliberadas, de contaminantes para os ecossistemas envolventes.

Os desequilíbrios físicos, químicos e bióticos causados por estas ações, podem ter consequências de magnitudes consideráveis nos casos de paragéneses com sulfuretos metálicos (Valente & Gomes, 1998).

A intensa atividade mineira verificada no Norte do país desencadeou impactes ambientais em toda a região do Minho. Mesmo após o abandono, os sítios mineiros são alvo de depreciação ambiental, devido às suas escombrelas – destino final dos rejeitados do minério (Valente, 1996; Valente, 2004).

Escombrela é uma instalação tecnicamente preparada para a deposição, à superfície, de resíduos sólidos constituídos por partículas de largo espectro granulométrico (DL n° 10/2010). Esta infraestrutura, tratada como entidade geológica, é sujeita a evolução devido a meteorização e erosão. As transformações sofridas pelos resíduos, essencialmente alterações paragenéticas em ambiente supergénico, desencadeadas por processos de interação mineral-água, causam impactes no ambiente em que se inserem (Valente, 2004).

As atividades extrativas mais comuns no Norte de Portugal – exploração de Sn e W e núcleos de pedreiras de rochas industriais e ornamentais, - desencadearam situações de discórdia em que o cerne da questão é o ambiente. As minas abandonadas de Sn e W são o principal motivo de conflito. Referem-se algumas das consequências mais preocupantes relacionadas com a existência de escombrelas nestas minas abandonadas (Valente, 2004):

- Alterações topográficas, danificando o valor paisagístico local;
- Dispersão física de resíduos com significado no regime de transporte e retenção de cargas sedimentares nos sistemas fluviais afetados;
- Constrições no âmbito de gestão de resíduos;
- Dispersão de efluentes mineiros com consequências a nível da poluição aquática.

De uma maneira geral, as águas de drenagem são o principal fator de degradação ecológica de sistemas fluviais e limitam os usos da água nas bacias hidrográficas em que se inserem (Valente, 2004).

As principais condicionantes de impacto ambiental são a geologia e a localização do depósito aliados ao clima e hidrologia. Porém, existem também condicionantes antrópicas relevantes, como as técnicas de extração e tratamento de minérios.

Quanto à paragênese de um depósito mineral, esta determina as propriedades dos materiais que são mobilizados, derivando dela a reatividade química dos resíduos da atividade extrativa. Intervenções em jazigos com paragêneses reativas terão impactes ambientais mais pronunciados. Em síntese, o impacto ambiental depende do efeito que a atividade extrativa tem nos outros usos do território, dependendo, também, e afetando o estatuto de ordenamento da área em que se localiza (Valente, 2004).

Os efluentes que derivam de acumulação de resíduos em escombreira, ou das próprias minas, originam uma sequência de dissolução de sulfuretos, cujo resultado é a formação da denominada drenagem ácida (AMD – *“Acid Mine Drainage”*), da qual são libertados metais, sulfatos e acidez gerando processos de contaminação graves (Valente, 2004). Então, as propriedades hidrogeoquímicas, mineralógicas e ecológicas dos sistemas hídricos recetores devem ser monitorizadas no sentido de avaliar o grau de contaminação por parte da mina abandonada e das suas escombreiras.

Neste contexto, o então Instituto Geológico Mineiro (IGM), levou a cabo um diagnóstico das minas abandonadas em Portugal, hierarquizando o seu grau de perigosidade, relativo à poluição, revelando as situações mais críticas, para as quais seria necessário elaborar um Plano de Reabilitação Ambiental (Oliveira et al., 2002). Os critérios para a elaboração deste diagnóstico foram, na generalidade, a geologia, metalogénese dos jazigos minerais, processos de extração e tratamento, características e estado das escombreiras, quimismo dos meios amostrais e afetação dos usos do solo e água nas zonas populacionais envolventes à área mineira. Foram, ainda, considerados aspetos de cariz paisagístico e patrimonial.

Neste contexto, o Couto Mineiro de Valdarças, surge como um local com elevado grau de perigosidade, a ser alvo de intervenção ambiental.

1.2. Contexto territorial e atividade mineira

No Norte de Portugal, a atividade extrativa de minérios metálicos teve diversos ciclos ao longo da história, desde a ocupação romana até à atualidade. De todos os distritos, Viana do

Castelo é o que apresenta maior tradição e vestígios ao longo dos séculos, principalmente em torno da Serra De Arga. Na atualidade destacam-se os ciclos associados às duas Grandes Guerras, visando a produção de Sn e W para fabrico de armas e munições (Gomes, 1995; Lima, 1996).

Contudo, após a última Guerra Mundial, deu-se um abandono progressivo das minas, culminando com o encerramento das maiores minas nos anos 80, incluindo o Couto Mineiro de Valdarças (Gomes, 1995).

O presente estudo focou-se num sítio mineiro do Norte de Portugal, distrito de Viana do Castelo, concelho de Vila Nova de Cerveira, de onde emerge um efluente com características preocupantes – a área mineira de Covas, mina de Valdarças.

A atividade na mina de Valdarças incidiu, fundamentalmente, na exploração de W em *skarns* com sulfuretos, e no tratamento de minérios essencialmente através de processos de trituração e separação hidrogravítica. Os materiais rejeitados foram depositados em escombreliras de onde emerge um efluente com características de drenagem ácida, devido à evolução supergénica dos sulfuretos (Carvalho, 2011).

O reconhecimento da gravidade da situação e da urgência em encontrar meios adequados de reposição do equilíbrio ambiental de áreas sujeitas à atividade mineira, designadamente aquelas que hoje se encontram em estado de degradação e abandono, constituiu um importante fundamento para que o Estado atribuisse à EXMIN - Companhia de Indústria e Serviços Ambientais SA., incorporada em 2005 na EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A. a exclusividade de intervenção no domínio dos impactes ambientais com grande expressão local (DL n° 198-A/2001), iniciando assim os projetos de reabilitação ambiental das áreas classificadas com maior risco. Entre estas encontrava-se a área mineira de Covas, mais precisamente o couto mineiro de Valdarças, que foi intervencionada, nomeadamente ao nível das escombreliras e do controle dos processos de drenagem superficial.

De uma maneira geral, os projetos de reabilitação das áreas com elevado grau de perigosidade contemplaram ações, tais como: modelação e impermeabilização de escombreliras, drenagem/tratamento de águas superficiais e efluentes, proteção/selagem de galerias, renaturalização e recuperação paisagística (EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro, http://www.edm.pt/html/proj_covas.htm).

Para além destes factos, Valente e Gomes (2001) e Valente (2004) estabelecem o Couto Mineiro de Valdarças como um local-chave pela sua representatividade no âmbito dos

desequilíbrios gerados e no domínio das soluções de reabilitação natural, permitindo a extrapolação para outros locais, de modo a esboçar uma tipologia de impacte ambiental para áreas mineiras abandonadas na região do Minho. Os locais-chave são definidos em função das características das minas abandonadas, das quais se destacam (Valente & Gomes, 2001):

- Estado da lavra;
- Condicionantes de impacte, em particular a localização da área mineira, tipo genético de depósito e condições de acumulação em escombreira;
- Magnitude do impacte e componentes ambientais afetadas (naturais e socioeconómicas);
- Evolução paragenética das escombreiras – estabilidade atual e prevista;
- Processos de diluição/reabilitação natural do impacte e soluções de revalorização de áreas afetadas.

1.3. Oportunidade do tema

No trabalho de Oliveira et al. (2002), o Couto Mineiro de Valdarças é indicado como de maior risco de perigosidade, tendo sido submetido a reabilitação ambiental entre 2005 e 2007 pela Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SA, consistindo de diversas intervenções quer sobre as escombreiras e infraestruturas mineiras, quer sobre as águas de drenagem ácida.

O presente trabalho justifica-se pela necessidade de monitorizar o efluente mineiro nas condições atuais e assim, avaliar o efeito das intervenções de reabilitação sobre as características do meio hídrico recetor.

1.4. Objetivos do trabalho

O principal objetivo deste trabalho é avaliar o efeito de intervenções de engenharia para a reabilitação de sítios mineiros sobre sistemas fluviais recetores de drenagem ácida. Para este efeito selecionou-se como caso de estudo a área mineira de Covas – Couto Mineiro de Valdarças, no concelho de Vila Nova de Cerveira.

Para concretizar este objetivo geral, propõem-se os seguintes objetivos específicos:

- Definir um plano de monitorização para a área de estudo, de modo a representar a variação espacial e temporal;
- Monitorizar a qualidade da água do meio recetor implicando a descrição geral das propriedades dos efluentes e dos sistemas recetores da drenagem (Ribeiro do Poço Negro e Rio Coura);
- Avaliar a evolução das propriedades gerais do efluente ao longo do tempo, usando resultados obtidos em trabalhos anteriores;
- Avaliar o grau de cobertura vegetal das escombreliras;
- Discutir a eficiência de processos de atenuação natural, de diversa natureza, que decorram no sistema em estudo (diluição, controle mineralógico e revegetação).

1.5. Estrutura da dissertação

O presente capítulo faz uma introdução genérica ao tema, apresentando brevemente o local de estudo. É dada a justificação da escolha do tema de acordo com o histórico de estudos e projeto realizados no local, terminando com a apresentação dos principais objetivos do presente estudo.

No segundo capítulo trata-se o processo de drenagem ácida (AMD – *Acid Mine Drainage*), a sua monitorização e reabilitação ambiental, fazendo um pequeno enquadramento nacional.

No terceiro capítulo apresenta-se a caracterização do espaço mineiro, fazendo uma contextualização em termos geológicos, geográficos e climáticos. É abordada a paragénese do depósito, de modo a ser relacionada com a evolução dos resíduos presentes nas escombreliras.

O quarto capítulo apresenta a metodologia de trabalho, incluindo o plano de monitorização definido para representar variação espacial e temporal, bem como um plano relativo a trabalhos laboratoriais, onde é abordada a preparação das amostras e as técnicas de análise utilizada.

O capítulo cinco refere-se à discussão dos resultados obtidos, sendo analisadas as características do efluente em questão.

No sexto capítulo, é apresentada uma análise comparada, onde são utilizados resultados obtidos em trabalhos anteriores realizados na área. Apresenta ainda uma avaliação do grau de cobertura vegetal das escombreliras

No sétimo e último capítulo, apresentam-se as conclusões e considerações finais.

2. Monitorização e reabilitação de ambientes de drenagem ácida

No presente capítulo é descrito o processo de ambientes de drenagem ácida – AMD, a origem, e seus intervenientes (sulfuretos e respetivos mecanismos de oxidação). São também referidos indicadores deste processo adotados por vários autores.

2.1. Processo AMD

Alguns efluentes gerados pela indústria mineira contêm grandes quantidades de acidez e substâncias tóxicas, como metais pesados, que podem gerar graves implicações ecológicas.

Muitas são as abordagens respetivas ao tema da drenagem ácida, em que a fundamental será a que incide sobre fatores que condicionam a génese da drenagem através do estudo da interação mineral-água. Neste ponto, a alterabilidade e as reações de oxidação dos sulfuretos, bem como a diversidade de fatores que influenciam o equilíbrio e a cinética destas reações, são o centro de muitos trabalhos (Akcil & Koldas, 2006; Brady et al., 1986; Durkin & Herrmann, 1994; Gray, 1998; Lottermoser, 2003; Valente & Gomes, 2009; Valente, Gomes, & Gaspar, 1997; Valente, 1996; Valente, 2004).

A AMD é gerada quando rochas sulfuretadas são expostas ao oxigénio e à água (Akcil & Koldas, 2006; Valente & Gomes, 2009). Este processo pode ocorrer naturalmente, mas está, em grande parte, associado à exposição de sulfuretos resultantes da atividade mineira. Por isto e por outros fatores que a afetam, a AMD é muito variável de local para local, mas pode geralmente caracterizar-se por baixo pH e elevadas concentrações de metais pesados (Akcil & Koldas, 2006; Lottermoser, 2003).

A circulação destes efluentes pode contaminar águas superficiais e subterrâneas, bem como o solo. Mas esta contaminação depende do tipo e quantidade dos minerais sulfuretados oxidados bem como do tipo de ganga presente (Akcil & Koldas, 2006; Gray, 1998).

2.1.1. Origem da drenagem ácida

Em Valdarcas, como consequência da alteração das paragénese primárias, formam-se águas de drenagem ácida e ainda neoformações mineralógicas (Valente et al., 1997). A coexistência de sulfuretos, silicatos, fosfatos e carbonatos como parte da mineralogia dos estéreis acumulados nesta escombreira, condicionou a evolução geoquímica do sistema. Com efeito, é nas escombreiras, onde os estéreis estão concentrados de forma descontrolada, que se verificam condições mais favoráveis a génese de efluentes ácidos, podendo acarretar consequências de grande magnitude. Valente (2004) faz uma importante referência a estas condições, representadas na Tabela 1, onde é feita uma analogia entre as condições verificadas e o que estas promovem.

Tabela 1. Tipos de condições verificadas na escombreira, suas ações e respetivos motivos, adaptado de Valente (2004)

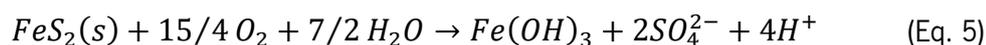
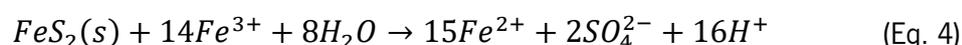
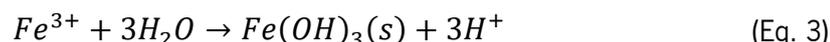
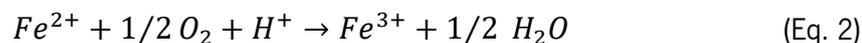
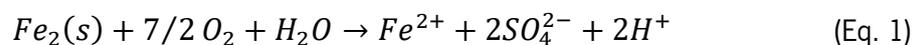
| Condições | Ação | Motivo |
|------------------|---|---|
| Acumulação | Favorecem o contacto do ar e da água com os resíduos. | Devido à alta porosidade intrínseca da acumulação de estéreis. |
| Climáticas | Favorecem a cinética das reações de dissolução química e biológica. | Devido à disponibilidade da água e alternância de ciclos de evaporação-humidificação. |
| Hidrológicas | Facilitam a percolação de água e a circulação de efluentes. | - |

Para além das condições mencionadas na Tabela 1, deve-se ter em conta a importância dos valores de superfície específica dos granulados e triturados, devido à fragmentação fina de minérios e “*tout-venant*” (Valente, 2004).

A génese de efluentes ácidos a partir de rochas sulfuretadas engloba uma série de mecanismos complexos. Em suma, estes processos resultam da oxidação de sulfuretos, com libertação de ácido sulfúrico, hidróxido de ferro e os metais que integram a estrutura dos minerais primários (Carvalho, 2011).

Os sulfuretos formam-se em ambientes redutores e a temperaturas mais elevadas do que a temperatura atmosférica. Assim, em ambiente supergénico ocorrem alterações químicas que desencadeiam a geração de soluções lixiviantes ácidas, o que proporciona a deposição de minerais novos, em resposta às novas condições de equilíbrio termodinâmico

Para entender todo este processo de geração de drenagem ácida e, por ser o sulfureto mais abundante, são utilizadas as reações químicas de alteração da pirite (Eq. 1 a 5):



A sequência de reações que determina a alteração dos sulfuretos reflete-se no aumento do estado de oxidação do enxofre de -2 para +6. Embora o enxofre na pirite, com fórmula ideal FeS_2 , pareça uma exceção, com valência -1, não o é na realidade, uma vez que ocorre como “molécula” de S_2^{2-} , ligadas ao ferro divalente (Guilbert & Park, 1986; Krauskopf, 1979).

De um modo geral, há produção de sulfato ferroso que posteriormente é transformado em sulfato férrico, quando oxidado. Este último, em contacto com a água, origina ácido sulfúrico e hidróxido de ferro. Sendo o hidróxido de ferro insolúvel, precipita no leito das linhas de água, originando a típica coloração alaranjada destes processos, provocando relativo impacte no meio (Durkin & Herrmann, 1994; Lottermoser, 2003; Valente, 1996).

Akcil e Koldas (2006) denominam os principais fatores que determinam a taxa de geração de acidez, entre os quais se encontram o pH, a temperatura, teor do oxigénio no estado gasoso, concentração de oxigénio na água, atividade química do Fe^{3+} , área de superfície específica dos sulfuretos e atividade bacteriológica.

A complexidade da sequência de reações químicas que traduzem a oxidação de sulfuretos em superfície, é determinada por fatores relacionados com a natureza geoquímica dos vários intervenientes nas reações e, com as condições climáticas do meio (Valente, 1996). Por sua vez,

a magnitude da drenagem ácida está dependente do potencial de geração de acidez das principais associações mineralógicas e pela acessibilidade aos agentes de oxidação, ou seja, apesar da alteração de sulfuretos gerar drenagem ácida, cada depósito é diferente e único no que respeita ao seu potencial de AMD (Akcil & Koldas, 2006).

De um modo geral, a AMD, gerada a partir da oxidação de sulfuretos, produz um soluto de baixo valor de pH (< 4) suscetível de promover o ataque químico de outros minerais, como óxidos, carbonatos e silicatos alterados, e geralmente contém colóides de ferro que provocam a turbidez na água e precipitação de produtos ocreos (Oliveira et al., 2002; Valente & Gomes, 2007; Valente et al., 2011). Como estas águas fluem para longe da fonte geradora de acidez vão causar um impacto de relativa magnitude, e podem ocorrer alterações, relativas à coloração, no meio em que estes materiais estão a passar, devido a precipitação dos hidróxidos de ferro (Akcil & Koldas, 2006; Durkin & Herrmann, 1994; Lottermoser, 2003).

2.1.2. Sulfuretos

Os sulfuretos formam uma importante classe de minerais onde estão incluídos a maioria dos minérios. A fórmula geral para os sulfuretos é X_mZ_n , em que o X representa o elemento metálico e Z o elemento não-metálico. Os sulfuretos podem ser divididos em pequenos grupos de estrutura similar, embora seja difícil fazer uma generalização sobre as suas estruturas (Klein & Hurlbut, 1985).

2.1.2.1. Estabilidade das espécies de enxofre

A estabilidade das diversas espécies da classe dos sulfuretos metálicos é determinada pelas suas condições de formação em ambiente redutor, pelo que as relações de estabilidade entre os sulfuretos, são frequentemente expressas em função de variáveis como temperatura, pressão, atividade dos diversos componentes do sistema – enxofre, metais e oxigénio (Valente, 1996).

2.1.2.2. Características dos principais sulfuretos e seus mecanismos de oxidação

Foram selecionados alguns sulfuretos, por serem os mais abundantes na natureza, mas também pela sua relevância no contexto paragenético do depósito de Valdarças. Estes sulfuretos são a pirite, pirrotite, calcopirite, arsenopirite, blenda e galena.

A **Pirite – FeS₂**, é o mineral mais abundante do grupo dos sulfuretos e a sua ocorrência é muito vasta. Tem sido o centro das atenções de diversos autores, devido à sua ubiquidade, pelo seu papel de hospedeiro de minerais com interesse económico e pela sua contribuição em termos de potencial químico poluente na atividade mineira (Deer et al., 1992). Este sulfureto pode apresentar-se com diferentes características texturais, até numa mesma paragénese, dependendo da origem, abundância de outros minerais e história pós-deposicional.

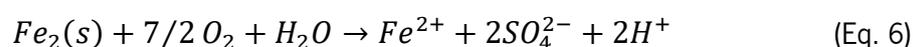
Conhecida pela sua estrutura cristalina cúbica, a fórmula química ideal deste sulfureto é FeS₂, em que os pares de átomos de S estão ligados por ligações covalentes formando grupos S₂. FeS₂ pode ocorrer em dois polimorfos, a pirite e a marcassite (Deer et al., 1992; Klein & Hurlbut, 1985).

Os átomos de ferro estão nos vértices e nos centros das faces do cubo e os átomos de enxofre, dispostos em pares, estão centrados a meio das arestas e no centro do cubo.

A pirite forma-se tanto a elevadas como baixas temperaturas. Ocorre em grandes massas ou filões de origem hidrotermal, tanto sob a forma de mineral primário como secundário em rochas ígneas e sedimentares – principalmente argilosas e carbonosas (Chandra & Gerson, 2010; Deer et al., 1992; Klein & Hurlbut, 1985).

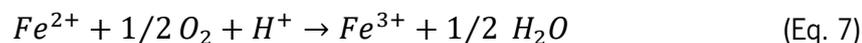
A oxidação da pirite pode ocorrer quando a superfície mineral é exposta a um oxidante ou água, em sistemas oxigenados ou anóxicos, dependendo do oxidante. O processo é complexo e pode envolver reações químicas, biológicas e eletroquímicas (Rimstidt & Vaughan, 2003).

A pirite pode sofrer oxidação direta através do contacto com o oxigénio, produzindo uma mole de Fe²⁺, duas moles de SO₄²⁻ e duas moles de H⁺, por cada mole de pirite oxidada (Eq. 6) (Akcil & Koldas, 2006; Chandra & Gerson, 2010; Lottermoser, 2003):



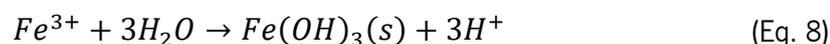
Os produtos da equação anterior representam um aumento no total de sólidos dissolvidos e da acidez da água que induzem uma diminuição do pH (Akcil & Koldas, 2006; Chandra & Gerson, 2010; Rimstidt & Vaughan, 2003).

Na equação seguinte, o Fe^{2+} libertado pode se oxidado em Fe^{3+} (Akcil & Koldas, 2006; Rimstidt & Vaughan, 2003):

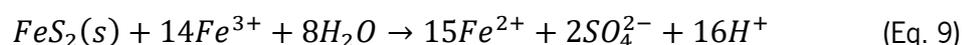


A reação presente na equação (Eq. 7), depende da concentração de oxigénio, do pH e da atividade bacteriológica (Akcil & Koldas, 2006; Rimstidt & Vaughan, 2003).

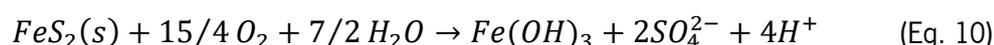
Para valores de pH entre 2,3 e 3,5, ocorre precipitação $Fe(OH)_3$, de acordo com a Equação 8 (Akcil & Koldas, 2006):



O Fe^{3+} da equação que não precipitou através da reação representada na equação (Eq. 8) pode ser usado para oxidar pirite adicional, de acordo com a Equação 9 (Akcil & Koldas, 2006):



Baseado nestas reações, a geração de acidez e a produção de ferro, que precipita em $Fe(OH)_3$ podem ser representadas pela combinação das equações (Eq. 6) até à (Eq. 8), como se encontra representado na equação (Eq. 10) (Akcil & Koldas, 2006):

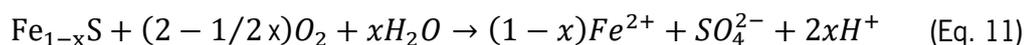


A **Pirrotite – $Fe_{1-x}S$** pode encontra-se associada a rochas ígneas básicas, pegmatitos, jazigos metamórficos de contacto, filões hidrotermais de altas temperaturas e ambientes sedimentares estratificados. Ocorre em grãos disseminados ou em grandes massas associada a outros sulfuretos, tais como a pirite, marcassite, calcopirite, pentlandite e a blenda (Deer et al., 1992; Klein & Hurlbut, 1985).

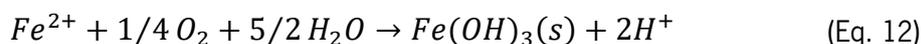
Este sulfureto de ferro pode apresentar dois tipos diferentes de estruturas. Uma é a estrutura hexagonal, com a fórmula química $Fe_{1-x}S$, resultante da formação a elevada temperatura, outra é a estrutura monoclinica, representada por Fe_7S_8 , de baixa temperatura (Klein & Hurlbut, 1985).

A pirrotite apresenta uma deficiência em ferro em relação ao enxofre, exposto pela sua fórmula química $Fe_{1-x}S$. O ferro pode ser substituído por pequenas quantidades de níquel, cobalto, manganésio e cobre (Deer et al., 1992).

Durante a oxidação da pirrotite, o O_2 e Fe^{3+} dissolvidos, são importantes oxidantes. Quando o oxigénio é o primeiro oxidante, as reações globais podem ser escritas da seguinte forma (Eq. 11) (Belzile et al., 2004):



A libertação de protões pode resultar da oxidação do ferro dissolvido, resultante da precipitação de hidróxido de ferro (Eq. 12):

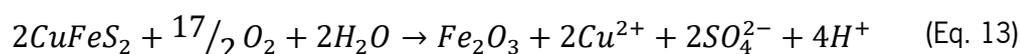


Durante a oxidação de uma partícula de pirrotite, o ferro difuso na superfície exposta, criará uma zona interior enriquecida em enxofre que contém espécies dissulfídicas e polissulfídicas.

A **Calcopirite – $CuFeS_2$** é um dos sulfuretos mais abundantes na natureza e, também, considerado o minério de cobre mais importante (Deer et al., 1992; Fairthorne et al., 1997; Klein & Hurlbut, 1985).

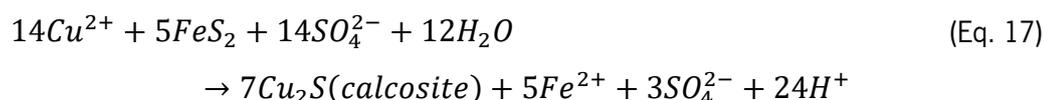
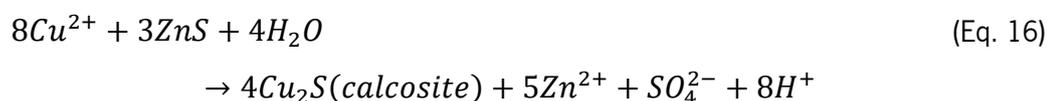
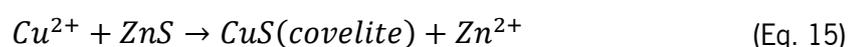
Em termos económicos, os jazigos hidrotermais, onde se encontra a calcopirite, são os mais comuns e mais viáveis. Contudo, os depósitos de enriquecimento supergénico, resultantes da alteração de sulfuretos secundários de cobre, não devem ser ignorados (Deer et al., 1992; Klein & Hurlbut, 1985). É frequente o intercrescimento deste mineral com a blenda, sendo este fenómeno conhecido como doença da calcopirite – *chalcopyrite disease* (Deer et al., 1992).

As equações seguintes, (Eq. 13) e (Eq. 14), mostram duas reações que envolvem a calcopirite. Este sulfureto pode originar diretamente óxido de ferro e uma solução ácida de sulfato de cobre, ou pode ser tomada em solução pelo sulfato de ferro (Guilbert & Park, 1986).



Uma vez que o ferro ocorre na calcopirite no estado Fe^{3+} , a sua libertação e subsequente hidrólise para formação de hidróxido de ferro, integra um mecanismo gerador de acidez, que por sua vez, pode contribuir significativamente para a intensificação da alteração (Valente, 1996).

O cobre, é o metal que apresenta, mais frequentemente, enriquecimento supergénico distinto. A covelite (CuS) e a calcocite (Cu_2S) estão concentradas em camadas espessas e em lenticulas próximas do topo dos depósitos de cobre, muitas das vezes tornando-se a parte mais rica. Os sulfuretos mais complexos, como a bornite (Cu_5FeS_4) e a calcopirite ($CuFeS_4$), são descritos como aparecendo em pequenas quantidades, mas a sua origem supergénica é um pouco difícil de estabelecer. De um modo geral, pode descrever-se o processo de enriquecimento em cobre supergénico da seguinte forma: próximo da superfície, os minerais de cobre são oxidados, e muito do metal vai para solução, desde que os componentes possivelmente oxidados não sejam muito insolúveis enquanto as soluções são ligeiramente ácidas. O Cu^{2+} dissolvido entra em contacto com os minerais sulfuretados primários, abaixo da zona de oxidação. Como os sulfuretos de cobre são menos solúveis do que a maioria dos sulfuretos, reacções como as representadas nas equações seguintes (Eq. 15, 16 e Eq. 17), são possíveis (Krauskopf, 1979).



O ferro, o zinco e outros metais deslocados pelo cobre são transportados em solução, e são posteriormente depositados como limonite, smithsonite, se as soluções atingirem um ambiente oxidante e menos ácido. A deposição preferencial de covelite ou calcocite depende do Eh e do pH (Krauskopf, 1979).

A **Arsenopirite – FeAsS** é o mineral de arsénio mais comum. Apresenta estrutura monoclinica, pseudo-ortorrômbica. A sua composição é fechada, embora possa haver alguma variação nos teores de As e S. O cobalto pode substituir parte do ferro, estendendo a série para (Fe,Co)AsS. Pode também ocorrer com minérios de estanho e tungsténio em depósitos

hidrotermais de alta-temperatura, associados a minérios de prata e cobre, galena, blenda, pirite e calcopirite. Encontra-se também frequentemente associada ao ouro (Klein & Hurlbut, 1985).

A arsenopirite resiste durante mais tempo aos agentes de oxidação do que a pirite, no entanto, uma vez iniciado o processo de oxidação, este decorre rapidamente, por ação catalítica (Corkhill & Vaughan, 2009; Nesbitt et al., 1995). A oxidação da arsenopirite liberta enxofre e arsénio.

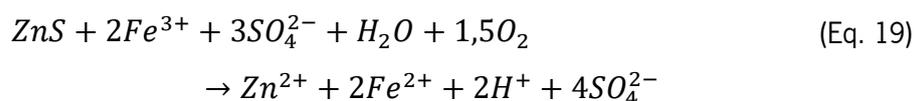
Segundo Blanchard (1976) citado em Carvalho (2011), quando acumulado em escombreira, o arsénio é retido sob a forma de scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Após a oxidação da arsenopirite, os arsenatos de ferro e cobre resultantes tendem a ser estáveis, não se verificando uma lixiviação significativa do arsénio.

A **Blenda – ZnS** é o principal minério de zinco, apresentando uma estrutura cúbica. Com fórmula química ideal ZnS, o principal substituto do zinco na estrutura deste sulfureto é o ferro, cuja concentração depende da temperatura e química do ambiente de formação. Nas análises da blenda são muitas vezes referidos o cobre, a prata e o estanho, mas alguns destes elementos podem estar presentes em pequenas inclusões de outros minerais. Encontram-se muitas vezes, por exemplo, bolhas de calcopirite no interior da blenda – *chalcopyrite disease*. Frequentemente ocorre associado à galena em muitos tipos de jazigos minerais, sendo o mais comum o de natureza hidrotermal. Pode também ser encontrada em veios, em rochas ígneas e em depósitos de metamorfismo de contacto (Deer et al., 1992; Klein & Hurlbut, 1985).

A oxidação da blenda está dependente de fatores como a concentração de oxidante, temperatura e pH. A reação geral para a oxidação da blenda está representada pela equação que se segue (Heidel et al., 2011).



Tal como refere Guilbert e Park (1986), os sulfuretos de zinco são dissolvidos na presença de sulfato de ferro (Eq. 19).



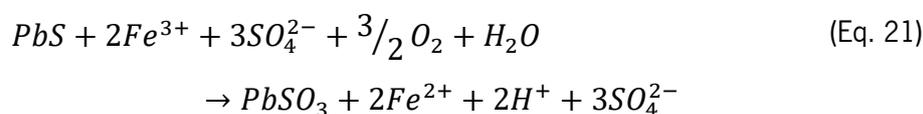
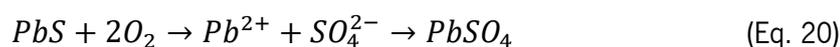
Os sulfatos de zinco são muito solúveis podendo ser dispersos através do sistema de águas subterrâneas. Porém, em zonas de clima árido ou semiárido, o zinco pode ser retido na zona de

oxidação como smithsonite ($ZnCO_3$), hidrozincite [$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$] e hemimorfite [$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$] (Guilbert & Park, 1986; Krauskopf, 1979).

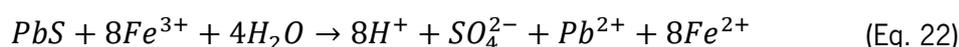
A **Galena – PbS**, como principal minério de chumbo, encontra-se frequentemente associada à blenda, assim como a outros sulfuretos (pirite, marcassite e calcopirite). Neste sulfureto a substituição do chumbo pode ocorrer como pequenas quantidades de arsénio, bismuto, prata, tálio, zinco, cádmio, ferro, manganésio e cobre (Klein & Hurlbut, 1985).

As ocorrências de sulfuretos de chumbo podem ter origem desde baixas a elevadas temperaturas. A galena de alta temperatura encontra-se em filões, depósitos de substituição em pegmatitos, rochas calcossilicatadas e calcários (Deer et al., 1992; Klein & Hurlbut, 1985). Pode também ser encontrada em depósitos de metamorfismo de contacto e disseminado em rochas sedimentares (Klein & Hurlbut, 1985).

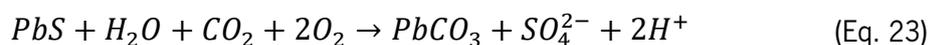
A galena pode oxidar diretamente e formar anglesite (Eq. 20) ou dissolver-se pelo sulfato de ferro e formar também anglesite, como expressam as duas equações seguintes (Guilbert & Park, 1986; Heidel et al., 2013; Krauskopf, 1979):



A galena, pode também ser oxidada pelo Fe^{3+} em condições ácidas (Heidel et al., 2013):



Na presença de carbonatos, a galena pode oxidar-se formando carbonato de chumbo – cerussite (Guilbert & Park, 1986):



2.2. Ferramentas de monitorização

Por ser um foco de poluição peculiar, devido à sua variabilidade de características, no tempo e no espaço, e complexidade intrínseca, Valente (2004) procedeu à utilização de indicadores com diferentes origens e atributos. A utilização de indicadores de drenagem é feita por diversos autores,

com destaque neste trabalho para Valente (2004), Valente e Gomes (2009; 2001; 2005a; 2007; 2005b), Akcil e Koldas (2006), Durkin e Herrmann (1994), Lottermoser (2003), Hargreaves et al. (1975), Nixdorf et al. (2001), e Olavenson e Nalewajko (2000).

Como indicadores físico-químicos, Valente et al. (2013), adota o pH, a condutividade elétrica, valor de sulfato presente e concentração de metais e metaloides (Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, As).

A complexidade química do efluente gera um ecossistema estruturalmente simples, dominado pelas algas acidófilas *Euglena mutabilis* e *Klebsormidium sp.* (Lottermoser, 2003; Valente & Gomes, 2007). Estas espécies têm bom crescimento em condições ácidas, são mesófilas e, especialmente fáceis de reconhecer macroscopicamente, podendo ser usadas como indicadores expeditos em análise de sistemas afetados pela AMD (Hargreaves et al., 1975; Valente & Gomes, 2007). As algas filamentosas *Klebsormidium sp.* são bem conhecidas como resistentes a grandes concentrações de metais em águas poluídas (Nixdorf et al., 2001). Todo o género *Euglena* é indicado por ocorrer tanto em águas não poluídas, bem como, em águas ricas em metais pesados (Olavenson & Nalewajko, 2000).

Relativamente aos parâmetros mineralógicos, estes estão relacionados com a presença e a evolução paragenética de eflorescências salinas e de misturas de produtos ocreos nos canais de escoamento, tais como goethite, jarosite e schewrtmannite (Valente & Gomes, 2009; Valente & Gomes, 2005a).

2.3. Reabilitação de áreas afetadas

De um modo geral, o tratamento de águas ácidas de mina depende das características da água a tratar e da qualidade final requerida. Os objetivos do tratamento podem ser muito diversos e incluem um ou mais dos seguintes (Akcil & Koldas, 2006):

- A recuperação e neutralização das águas ácidas de mina nas operações mineiras para o processamento de minerais, em que o balanço de água de uma mina requer a gestão integral das diferentes demandas de volume e qualidade da água. O tratamento das águas ácidas, neste caso, tem por objetivo modificar a qualidade da água para que o efluente tratado seja apto para o uso previsto no recinto mineiro;
- A proteção do meio ambiente, sobretudo em relação com os impactes das águas ácidas sobre as águas superficiais e subterrâneas. Os efluentes de drenagem ácida podem

atuar como meio de transporte para uma ampla gama de contaminantes, que ao entrarem em contacto com o meio ambiente vão causar graves impactos. O tratamento destas águas tem como objetivo eliminar estes contaminantes para evitar ou mitigar os seus impactes ambientais;

- A recuperação de produtos potencialmente comercializáveis a partir dos drenantes ácidos. A recuperação destes subprodutos melhora a viabilidade económica dos sistemas de tratamento.

O impacto ambiental da AMD, pode ser minimizado em dois níveis básicos (Valente, 1996):

- Mediante o controlo na fonte, dos processos de geração de acidez e/ou o desenvolvimento de medidas de prevenção da migração da drenagem ácida;
- Mediante o tratamento de efluentes.

Os principais métodos de tratamento de águas de drenagem ácida, tanto de controlo na fonte e prevenção de migração, como também do tratamento dos efluentes estão esquematizados na Figura 1.

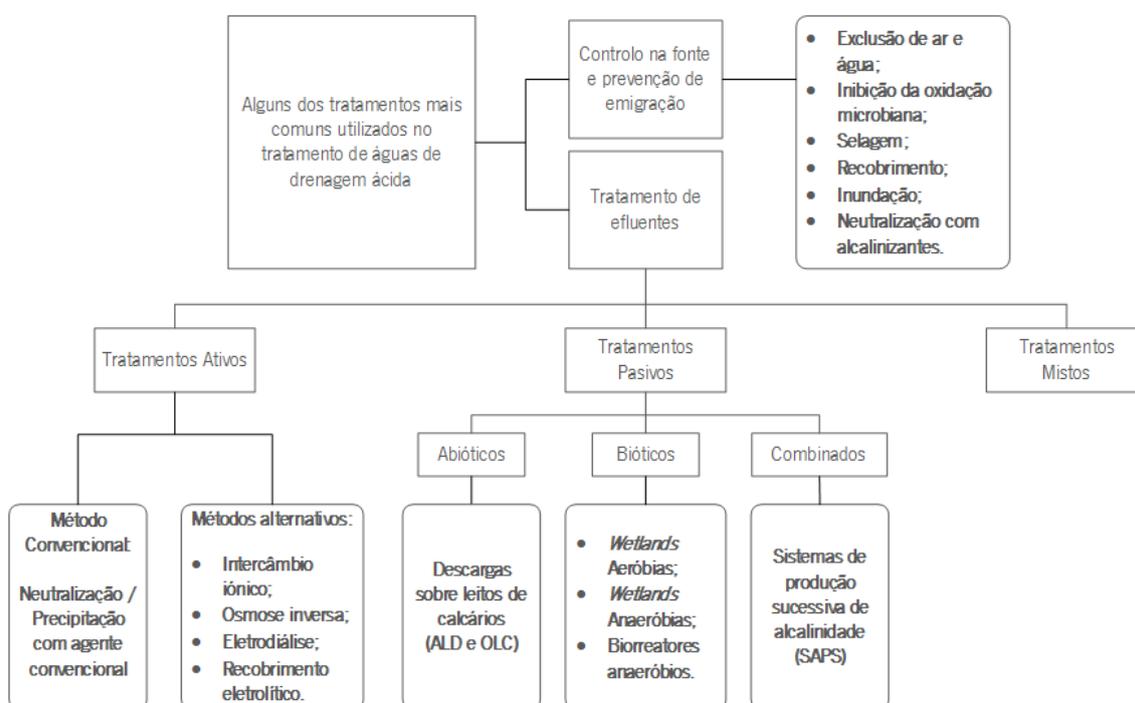


Figura 1. Tratamento de águas de drenagem ácida, adaptado de Guevara Eslava (2012)

2.3.1. Estabilização de escombrelras

Tendo em conta que é necessário tanto água como oxigénio para a formação de AMD, deduz-se que o defeito de um (ou ambos), deveria prevenir ou minimizar a produção de AMD (Ponce, 2013). Os principais métodos existentes com estas finalidades são os seguintes (Akcil & Koldas, 2006):

- Desvio da água superficial que flui para o local de contaminação;
- Prevenção da infiltração de água subterrânea dentro do sítio de poluição;
- Prevenção da infiltração de águas de chuva e de escorrência dentro da fonte de contaminação;
- Inundação ou estanque de minas subterrâneas;
- Disposição de resíduos mineiros dentro de depósitos de águas profundas;
- Disposição de pilhas de resíduos dentro de depósitos selados localizados superficialmente;
- Misto de resíduos minerais;
- Solidificação total dos resíduos;
- Aplicação de biocidas para contrariar a atividade bacteriana;
- Microencapsulamento (recobrimento).

Com a finalidade de evitar o contacto das águas superficiais ou subterrâneas, com potenciais fontes de AMD, podem ser utilizados diferentes tipos de dispositivos mecânicos, tais como as placas, capas de materiais impermeáveis, sistemas coletores, muros e trincheiras.

Uma forma mediante a qual se pode obter o isolamento de uma potencial fonte geradora de AMD é inundando e selando minas profundas e abandonadas.

O oxigénio dissolvido presente nas águas de inundação será consumido pelos microrganismos presentes capazes de oxidar minerais e, a sua reposição por transferência de massa e difusão será dificultada pelo encapsulamento da mina (Johnson & Hallberg, 2005).

Como se pode constatar na Figura 2, o objetivo de coberturas de argila ou de água é evitar o contacto entre os minerais e o oxigénio dissolvido, isto é, retardar o movimento de água e oxigénio, reduzindo significativamente os seus fluxos através da escombrelra de modo a minimizar a produção de AMD (Gabr et al., 1994).

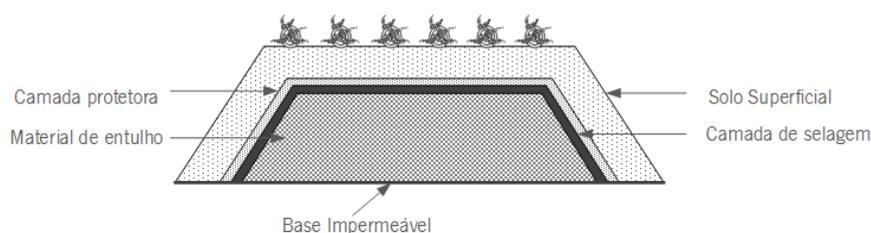


Figura 2. Representação esquemática da impermeabilização do material de entulho com cobertura de argila, adaptado de Johnson e Hallberg (2005)

Outra forma reduzir a produção de AMD é juntar aos materiais geradores de acidez, matérias consumidoras desta, produzindo compostos ambientalmente benignos (Johnson & Hallberg, 2005).

Em relação à aplicação de biocidas, este método tem sido testado em laboratório e em campo, mas a sua eficácia é bastante variada. Essencialmente como biocidas são utilizados tensoativos aniônicos como o dodecil sulfato de sódio (SDS – *Sodium Dodecyl Sulfate*). Uma grande desvantagem deste método é o requerimento de repetidas aplicações dos produtos (Johnson & Hallberg, 2005).

2.3.2. Tratamento de efluentes

Existem muitas dificuldades práticas na inibição da formação de AMD na fonte. Por isso, quando estes métodos de prevenção não são eficazes há que reduzir os seus impactes no meio ambiente, fazendo tratamento de efluentes provenientes da fonte geradora de AMD (Johnson & Hallberg, 2005).

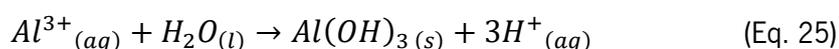
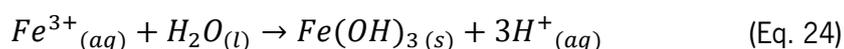
2.3.2.1. Processos ativos

Os métodos de tratamento ativos são aqueles que requerem um fornecimento contínuo de recursos para sustentar o processo, que se baseiam, essencialmente, na aplicação de materiais alcalinos para neutralizar as águas ácidas e precipitar metais. De acordo com Akcil e Koldas (2006), estes métodos também correspondem aos métodos de depuração que incluem a utilização de reagentes sintéticos (alcalinos e floculantes), uso de energia (execução de bombagem

e de mistura de reagentes) e processos de sedimentação (tanques de sedimentação e/ou decantação).

Os princípios dos tratamentos (ativos e passivos) são bastante parecidos na conversão de metais em formas menos móveis, tendo como base a **neutralização ou precipitação com agente alcalino**.

A maioria dos metais são suscetíveis a formar hidróxidos no estado sólido. Duas reações típicas de precipitação de hidróxidos são (Akcil & Koldas, 2006):



É de se notar que ambas as reações produzem acidez, através da libertação de três prótons por cada mole do metal hidrolisado, sendo necessário o seu tratamento através de agentes neutralizantes.

Estes produtos podem ser floculados, formando um lodo que, uma vez sedimentado faz com que o efluente se clarifique, podendo ser descarregado num curso de água recetor.

Na Figura 3 está esquematizado o modo como as AMD são descarregadas diretamente numa câmara de mistura rápida, onde é adicionada cal hidratada seca. Concentrações baixas do ião Fe^{2+} (<50 mg/L) são tratadas a um pH de 6,5 - 8,0 e descarregadas numa câmara de sedimentação, de onde os metais pesados são removidos da solução mediante a precipitação (Akcil & Koldas, 2006).

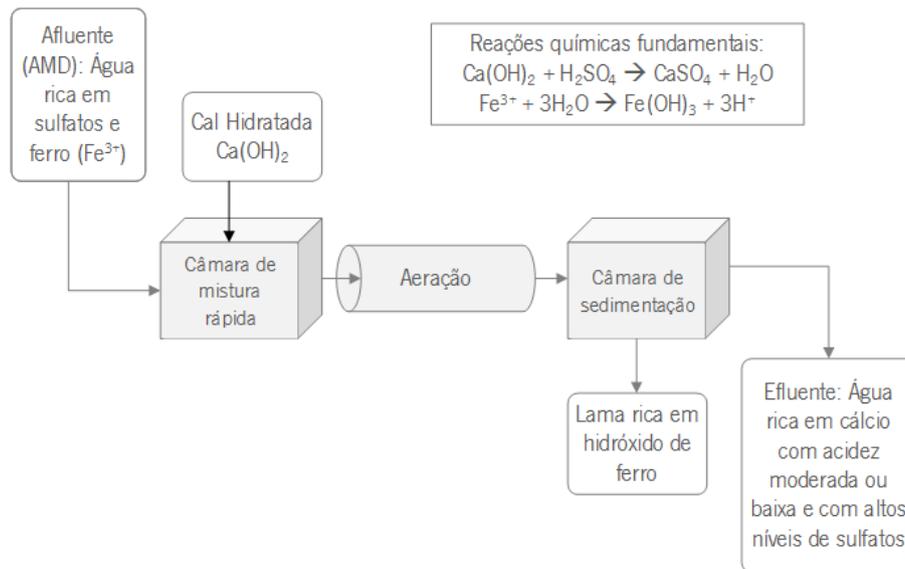


Figura 3. Representação esquemática do método de tratamento convencional das AMD, utilizando cal, adaptado de Guevara Eslava (2012)

A precipitação é um processo realizado em três passos: oxidação, para converter Fe^{2+} em Fe^{3+} ; doseamento de reagente alcalino; sedimentação (Guevara Eslava, 2012).

O processo de oxidação pode ser intensificado por uma diferente abordagem do método mecânico — por exemplo, o dispositivo *venturi* (Ackman, 2000), ou pelo uso de reagentes químicos, como o peróxido de hidrogénio (H_2O_2).

No doseamento de reagente alcalino, a cal hidratada é o modo mais económico de se obter resultado positivos, contudo, quando se verificam elevadas concentrações de Mn, Zn e/ou Cd, a soda cáustica é uma alternativa mais barata. Se o espaço disponível para uma planta de tratamento for reduzido, pode-se recorrer ao amoníaco no estado gasoso (Younger et al., 2002).

A sedimentação é o processo que regula a densidade de lamas de hidróxidos produzido, que controla o volume de resíduos que é necessário recolher. O tanque de sedimentação produz lamas com poucos conteúdos de sólidos. Um melhoramento bastante simples da proporção de sólidos é o HDS (*High-Density Sludge*), esquematizado na Figura 4, que consiste no bombeamento das lamas finais de volta ao ponto inicial do tanque de sedimentação, onde as lamas vão apresentar novos núcleos para a precipitação de novos hidróxidos, aumentando a quantidade de metais pesados formados (Johnson & Hallberg, 2005).

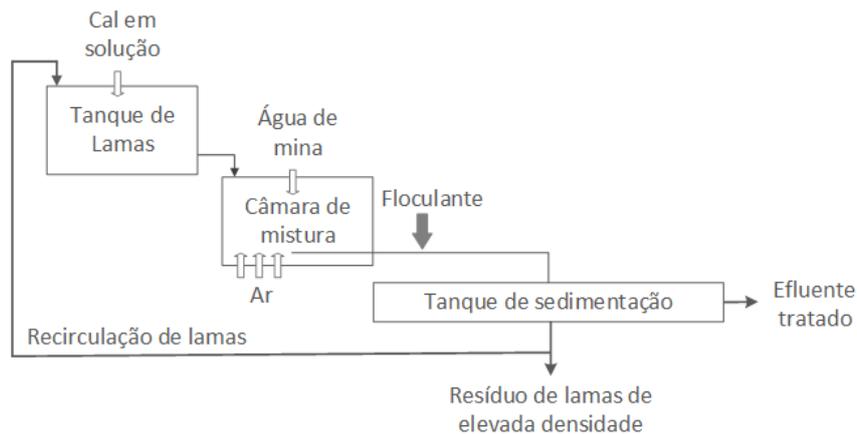


Figura 4. Tratamento convencional modificado de AMD com cal para produção de lamas de elevada densidade (HDS), adaptado de Guevara Eslava (2012)

O aumento da salinidade total da água pela adição de Ca^{2+} ou Na^+ é um problema significativo associado à precipitação ativa de hidróxidos. Em zonas de clima seco, a salinidade da água pode ser um problema mais grave do que a contaminação metálica.

Um método que se tem ensaiado é a troca iónica com resinas para absorver dos efluentes de drenagem ácida cationes como Ca^{2+} e anions como SO_4^{2-} , substituídos pelos protões H^+ e hidroxilo OH^- , respetivamente. Quando a resina estiver saturada deverá ser regenerada por um ácido e um produto alcalino, como o ácido sulfúrico e a cal, devido ao seu baixo custo (Akcil & Koldas, 2006).

Além do tratamento de neutralização e a troca iónica, outras tecnologias ativas como a osmose inversa, a eletrodialise, o recobrimento eletrolítico e a redução bacteriana de sulfatos e precipitação de sólidos sulfurosos estão também disponíveis mas, o seu custo é mais elevado e muito difíceis de implementar em locais remotos (Akcil & Koldas, 2006).

Será também necessário fazer referência às desvantagens destes métodos (Guevara Eslava, 2012):

- A água neutralizada contém sulfatos, principalmente de magnésio e cálcio, o que se vai manifestar num produto final constituído por uma água com elevados níveis de dureza que vai reincidir negativamente nos corpos de água recetores;
- Não são métodos autossustentáveis pois a sua continuidade exige uma reposição constante de agentes alcalinos;

- AMD é um sistema tampão de tal complexidade que a adição de cal não leva à precipitação completa do ferro e outros metais, baseado nas suas equivalências estequiométricas;
- As lamas produzidas requerem uma deposição muito cuidadosa para prevenir a reemissão de metais para o ambiente.

Em suma, os sistemas de tratamento ativos requerem acesso e manutenção permanente, pois englobam o manuseamento de motores e bombas, o fornecimento contínuo de reagentes, a remoção de flóculos que vão sendo sedimentados e deposição de lamas (Ziemkiewicz et al., 2003).

2.3.2.2. Processos passivos

Os tratamentos passivos utilizam os processos naturais químicos e biológicos que melhoram a qualidade da água. Idealmente, um tratamento passivo não requer utilização de reagentes químicos e pouco ou nada precisa de manutenção e operação. Os gastos associados a estes tipos de tratamento são muito mais baixos, e principalmente de utilização de terrenos (Hedin et al., 1994).

O objetivo primordial destes tratamentos é intensificar os processos naturais, de modo que tenham lugar dentro do sistema de tratamento e não nas águas recetoras.

Os fatores determinantes de um resultado satisfatório, são a cinética dos processos de eliminação de contaminantes e o tempo de retenção da água de mina no sistema de tratamento.

Qualquer que seja o tratamento dado às águas ácidas, é necessário a produção de alcalinidade suficiente para neutralizar o seu excesso de acidez. Podem, então, ser considerados três tipos de tratamentos passivos: abióticos, bióticos e combinados (Guevara Eslava, 2012).

2.3.2.2.1. Processos passivos abióticos

Neste tipo de tratamentos, os efluentes são forçados através de um canal com material alcalino fragmentado, como o caso dos ALD – *Anoxic Limestone Drains*. A neutralização da acidez vai-se dando à medida que o efluente circula através deste canal, dissolvendo o material alcalino, que frequentemente é o calcário. Infelizmente, as descargas de AMD sobre estes leitos de calcário funcionam bem unicamente enquanto a água se mantém anóxica. Quando a água neutralizada é

exposta à atmosfera o Fe^{2+} oxida, hidrolisa e precipita, cobrindo o calcário e diminuindo a sua velocidade de dissolução (Younger et al., 2002).

Existem ainda mais dois procedimentos dos tratamentos passivos abióticos que são as lagoas suportadas sobre leitos de calcários e os canais abertos com calcários (OLC – *Open Limestones Channels*).

Frequentemente a lagoa é constituída por calcário, com a intenção de reter a água algumas horas. Quando a água verte pelo leito de calcário, é dada uma reação de neutralização. O calcário vai-se esgotando devido à sua dissolução, mas pode ser facilmente repostado, o que representa uma vantagem em relação ao ALD (Ziemkiewicz et al., 2003).

O procedimento OLC é idêntico ao ALD, em que a diferença reside na sua exposição a agentes atmosféricos. Este caso pode ser aplicado, mas a sua eficiência não será a mesma comprada com ALD.

2.3.2.2. Processos passivos bióticos

Estes métodos passivos produzem um elevado grau de redução de metais a baixo pH (pH 3 a 6), lamas mais estáveis, densas e menos volumosas comparadas com as lamas obtidas a partir do tratamento ativo de AMD. Também permitem reduzir os custos de operação e minimizar consumos de energia, pois requerem pouca manutenção e são propícios para ser instalados em minas abandonadas localizadas em locais de difícil acesso (Neculita et al., 2007).

Dentro dos tratamentos passivos bióticos das AMD sobressaem os seguintes: *wetlands* aeróbias; *wetlands* anaeróbias; e biorreatores anaeróbios.

As ***wetlands* aeróbias** ou de oxidação, são frequentemente *wetlands* de fluxo superficial, onde as plantas são cultivadas a pouca profundidade sobre um substrato preparado com solo, material muscíneo, argila, calcário e resíduos mineiros. Estas *wetlands* são feitas de modo a garantir tempo de residência suficiente da água para permitir a oxidação dos metais e sua hidrólise, causando assim a precipitação e retenção física dos hidróxidos de Fe, Al e Mn. As plantas inseridas, tais como *Typha sp.*, *Juncus sp.* e *Scirpus sp.*, possibilitam fluxos mais uniformes, ajudam a estabilizar o substrato e a manter a população microbiana, mas também têm qualidades estéticas (Ziemkiewicz et al., 2003).

As **wetlands anaeróbias** são de fluxo subterrâneo, onde são utilizadas plantas como *Typha sp.* e outras que podem ser plantadas a maiores profundidades que as utilizadas nas *wetlands* aeróbias. O substrato utilizado é orgânico composto por solo, material muscineo, composto de cogumelos em decomposição, serrim, estrume com palha, feno e outras misturas orgânicas. Este método é utilizado quando a água da mina é nitidamente ácida (Ziemkiewicz et al., 2003).

Este tipo de tratamento também faz uso de bactérias redutoras de sulfatos (*Sulfate-reducing bacteria* – SRB) para a produção de alcalinidade e redução de metais, as quais formam parte de uma microflora anaeróbia, incorporadas na mistura reativa que constitui o substrato. Na sua maioria as SRB são bactérias heterotróficas que necessitam de provisões de matéria orgânica que sirvam como fonte de carbono e energia (Ziemkiewicz et al., 2003).

Para ser um tratamento com resultados positivos, a água tem de estar dentro da *wetland* grandes períodos de tempo, por consequência, para grandes volumes de água serão necessárias grandes áreas para o tratamento das AMD.

A presença ou não de macrófitas nos ecossistemas anaeróbios construídos é o que distingue as *wetlands* dos biorreatores. Nas *wetlands*, as raízes das plantas podem causar a inserção de oxigénio dentro das zonas anaeróbias, o que põe em causa o procedimento redutor (Johnson & Hallberg, 2005).

Os **biorreatores anaeróbios** promotores de bactérias redutoras de sulfato, correspondem aos sistemas que estão completamente enterrados e não sustentam nenhuma macrófita. Neste caso as águas de drenagem ácida, fluem através de um substrato formado por uma mistura reativa sólida (mesmo tipo de substrato utilizado nas *wetlands* anaeróbias), a qual atua como fonte de carbono para as bactérias redutoras e como suporte físico para a adesão microbiana e a precipitação de sulfuretos metálicos (Johnson & Hallberg, 2005).

2.3.2.2.3. Processos passivos combinados

O método de drenagem anóxica em calcários (ALD) é geralmente usado como uma componente em sistemas de tratamento passivo, em associação com *wetlands* aeróbias ou anaeróbias, de modo a que a eficiência do tratamento das AMD melhore substancialmente.

Deste modo são referidos dois tipos de tratamentos passivos combinados: ALD acoplado com *wetland* aeróbia e sistemas produtores de alcalinidade sucessiva (*Successive Alkalinity Producing Systems* – SAPS).

No caso do tratamento **ALD acoplado com wetlands aeróbias**, o pH das AMD deve ser corrigido antes ou durante o tratamento biológico, sendo o calcário usado estritamente com esta finalidade. O método ALD serve para pré tratar a AMD antes desta ser descarregada na *wetland*. A ideia é que no ALD a água é tratada incrementando alcalinidade, para imediatamente a seguir, ir para a *wetland* onde o ferro se oxida e precipita como hidróxido.

O método de tratamento de **Sistemas Produtores de Alcalinidade Sucessiva (SAPS)** é uma combinação do sistema ALD com *wetland* anaeróbia. Neste método, a água primeiro flui através de uma capa de matéria orgânica e depois através de um canal de calcário. O efluente é evacuado através de um sistema de drenagem que penetra o leito de calcário. Quando a AMD passa através da matéria orgânica é removido o oxigénio dissolvido, e reduzido o ferro férrico (Fe^{3+}) à forma de ferro ferroso (Fe^{2+}) e reduzem-se os iões de sulfato à forma de sulfuretos. A precipitação dos sulfuretos dar-se-á na capa orgânica (Sangwoo et al., 2007).

O oxigénio dissolvido da AMD é consumido por bactérias que degradam componentes presentes na capa orgânica, utilizando-os como fonte de alimento e energia. As bactérias reductoras de sulfato (SRB), na zona anaeróbia da capa orgânica, vão gerar alcalinidade. Quando a água flui através do leito de calcário, a sua condição anóxica evita a deposição de hidróxidos metálicos sobre a superfície dos cascalhos. Deste modo a alcalinidade vai-se incrementando de forma progressiva. A redução dos sulfatos, pela ação das SRB diminui a concentração de iões metálicos dissolvidos pois favorece a precipitação dos sulfuretos metálicos.

2.4. Panorama nacional do estado de projetos de reabilitação de minas abandonadas

O atual estado do panorama nacional no contexto de reabilitação de minas abandonadas está apresentado na Figura 5. Após ter sido feito o levantamento do passivo mineiro nacional, levado a cabo por Oliveira et al. (2002), algumas destas áreas foram sujeitas a reabilitação ambiental.

Em termos dos métodos utilizados no tratamento de efluentes, os de tipo passivo foram os mais utilizados para minas de minério não energético. A título de exemplo refere-se o sistema construído para o tratamento do efluente de Jales, baseado em processos de neutralização, feita com instalação de OLC, e em *wetlands* aeróbias.

Como exemplo de outro tipo, tem-se as minas de Urânio, onde, por vezes, é necessário algo mais do que apenas a implementação de métodos passivos e também uma monitorização posterior muito cuidada.

Na mina da Urgeiriça foi feita a implementação de instalações de neutralização através da introdução de equipamento de monitorização contínua de efluentes. Para casos como este, a monitorização não só abrange a qualidade dos efluentes mas também a qualidade do ar e é feito um estudo radiométrico da área (http://www.edm.pt/html/proj_urgbarvelha.htm).

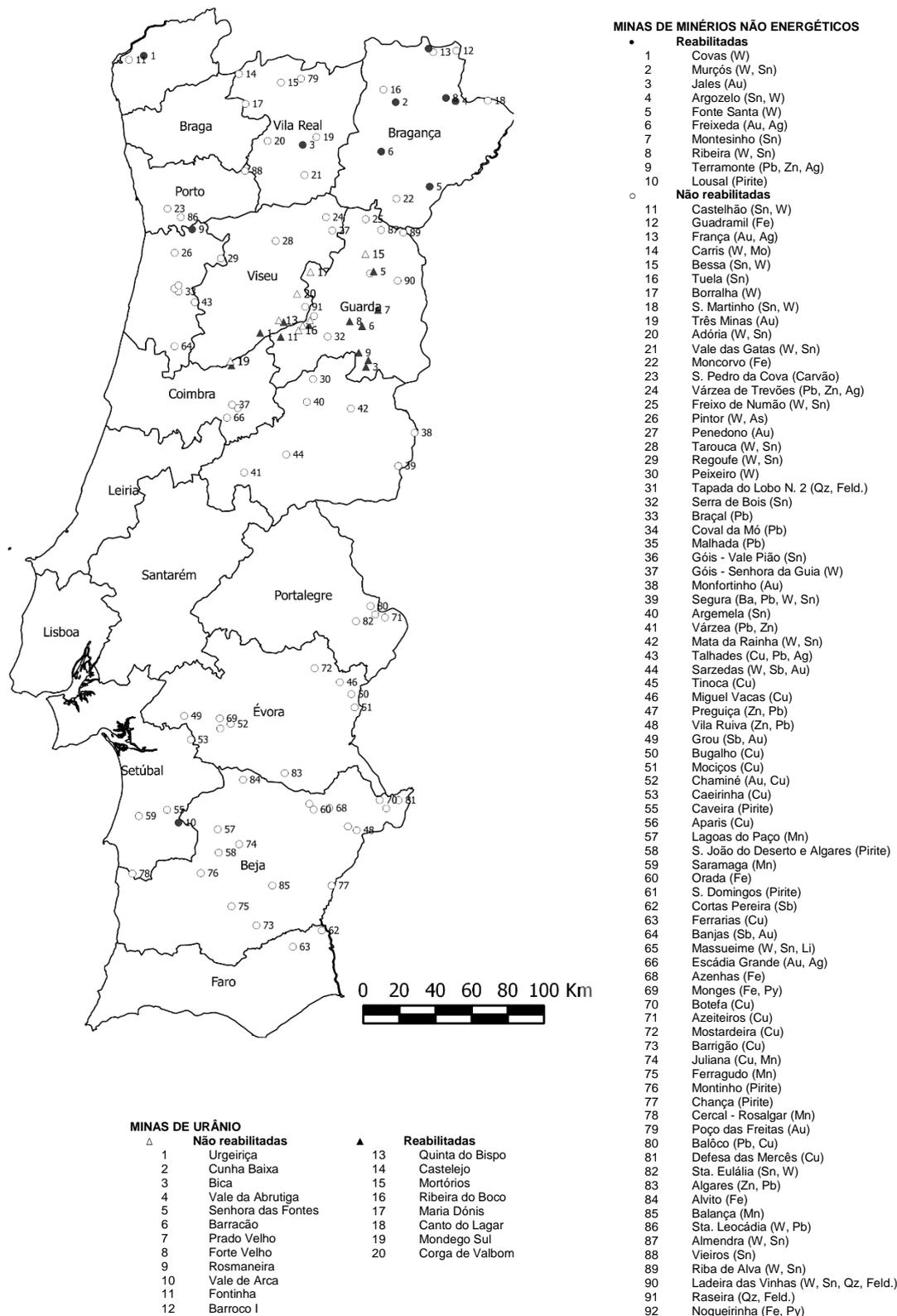


Figura 5. Distribuição das principais minas abandonadas reabilitadas e não reabilitadas, adaptado de Oliveira et al. (2002)

3. Enquadramento regional e caracterização das escombreiras

Este capítulo consiste na apresentação e caracterização do local de estudo. É feita uma síntese das propriedades do depósito primário, bem como, o processamento do minério resultante da sua exploração. Por fim é dado ênfase ao projeto de reabilitação ambiental, implementado para minimização dos impactos causados pela exploração.

3.1. Enquadramento regional

As escombreiras de Valdarcas situam-se no Distrito de Viana do Castelo, Concelho de Vila Nova de Cerveira, a cerca de 2 km a SSW da freguesia de Covas (consultar Figura 6).

O local em estudo é abrangido pela Carta Geológica de Portugal, Folha 1 à escala 1/200 000 e na Folha 1-C, Caminha, do Mapa Geológico de Portugal à escala 1/50 000, e pelas cartas topográficas n° 14 e n° 15.

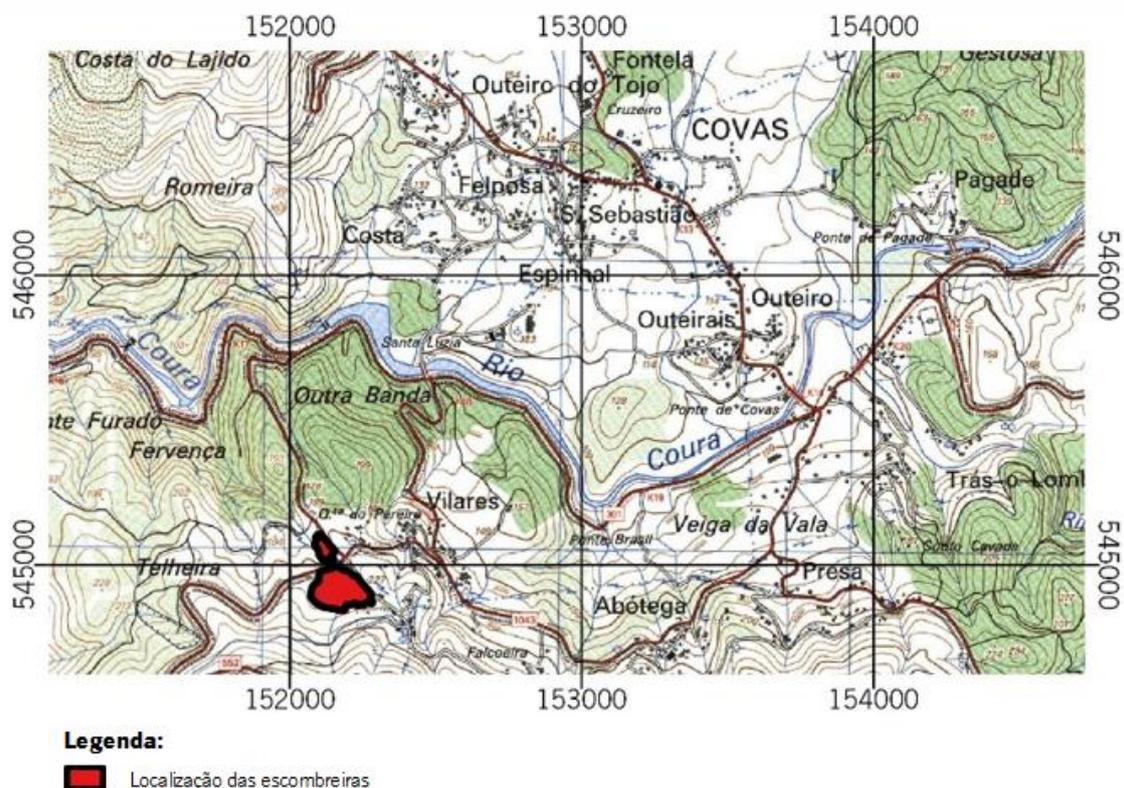


Figura 6. Localização das escombreiras de Valdarcas. Representação sobre um estrato das cartas militares de Portugal (folhas 14 e 15) em sistema de coordenadas Hayford-Gauss, Datum Lisboa, Fuso 29N

3.1.1. Contexto geológico mineiro

O Couto Mineiro de Valdarcas insere-se numa região com forte tradição mineira (consultar Figura 7), principalmente relacionada com o ciclo extrativo do Sn e W. Situado na Região Mineira de Covas, onde se explorou tungsténio em *skarns*, o jazigo manteve atividade regular desde 1954 até 1984 (data do seu encerramento), precedida de períodos de explorações regulares aquando a 2ª Guerra Mundial (Conde et al., 1971).

O maciço da Serra de Arga é o relevo mais proeminente da região em que se insere a mina de Valdarcas, Cerdeirinha e Cerquido. Sucedendo-se que a mina de Valdarcas e a mina da Cerdeirinha contribuíram para a constituição da escombreyra de Valdarcas (Valente, 2004).

A Norte da região insere-se a bacia hidrográfica do rio Minho, em particular a sub-bacia do rio Coura. O sistema fluvial do rio Coura é um dos principais recetores das linhas de água que drenam as vertentes da Serra, mais concretamente a área do Couto Mineiro de Valdarcas, de onde se realça o ribeiro do Poço Negro, que transporta o efluente provindo da escombreyra desta mesma mina.

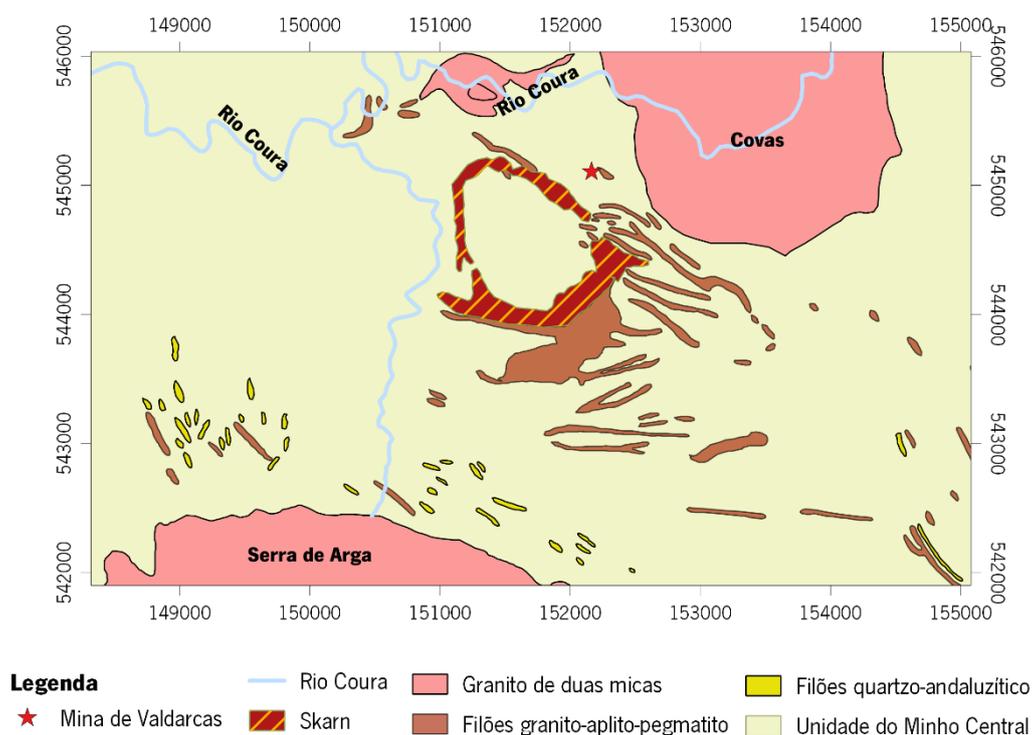


Figura 7. Mapa geológico da área envolvente da Mina de Valdarcas, baseado na Carta Geológica de Portugal, Folha 1 (1/200 000). Projeção em sistema de coordenadas Hayford-Gauss, Datum Lisboa, Fuso 29N

A região em estudo é constituída por formações xistentas e quartzíticas metamorfizadas, dispostas em antifórma, atravessadas por intrusões hercínicas, de tipo circunscrito, correspondentes ao granito da serra de Arga e de Covas. O granito da Serra de Arga é alcalino, de duas micas e de grão grosseiro; o granito de Covas é também alcalino, de duas micas mas de grão médio, passando a calco-alcalino na zona ocidental do afloramento, donde resultaram auréolas de metamorfismo de contacto. O jazigo de Covas encontra-se próximo dos dois granitóides, o que realça a coalescência entre as duas auréolas (Coelho, 1993; Conde et al., 1971).

A série metassedimentar regional silúrica foi deformada, dando origem a um domo estrutural – *Domo de Covas* – cuja parte central já foi erodida. A sua expressão cartográfica desenha grosseiramente uma coroa circular na qual se distribuem as explorações de skarn. O contorno desta estrutura em antifórma está sublinhado por um nível quartzítico, acompanhado por bancadas descontínuas de *skarn*, possivelmente ordovícicas (Coelho, 1993; Conde et al., 1971).

Segundo Dias (2011) e Dias e Gomes (2013), é possível atribuir a estas formações uma natureza poligénica primitiva vulcanossedimentar e sedimentar – exalativa capaz de contribuir para as concentrações mineralógicas finais a partir de um *stock* metalífero inicial.

O depósito mineral apresenta grande diversidade e complexidade paragenética, combinando mineralogias de caráter fortemente reativo (sulfuretos maciços) e neutralizador (associações calcossilicatadas).

A paragénesse do jazigo é de tipo scheelítico-volframítica e ocorre em rochas calcossilicatadas com sulfuretos, intimamente subordinada ao *skarn*, restrita a bolsadas que formam pequenos corpos de minério (Conde et al., 1971). Como não apresenta uma constituição homogénea, a par da zona em que predominam os minerais silicatados cálcicos, típicos de *skarn*, junto com apatite e albite, encontram-se outras particularmente ricas de sulfuretos entre as quais a pirrotite ocupa lugar fundamental.

Ao processo de mineralização, à parte da constituição normal do *skarn* que inclui minerais como a vesuvianite, actinolite-tremolite, grossulária e diópsido, atribuiu-se a formação de albite, apatite, quartzo, pirrotite, arsenopirite, pirite, scheelite, ferberite em pseudomorfose após scheelite, e volframite (Conde et al., 1971).

A sequência mineralógica aponta para a formação precoce de scheelite, seguindo-se a ferberite e posteriormente a volframite, às quais se encontram associadas abundantes massas de sulfuretos, sobretudo pirrotite, e apatite (Coelho, 1993; Conde et al., 1971).

O mármore impuro que aparece em profundidade, dentro do *skarn*, é composto por bandas de calcite recristalizadas e por vesuvianite e envolvido por zonas delgadas de calcossilicatadas a muro e a teto (Coelho, 1993; Conde et al., 1971).

As paragénese das minas de Valdarças e da Cerdeirinha são semelhantes, em termos de minerais presentes e sequências deposicionais. Porém, existe uma pequena diferença refletida por uma maior abundância de relíquias de mármore na Cerdeirinha, observada por Coelho (1993). Esta quantidade superior de carbonatos poderá representar uma maior capacidade de neutralização da acidez associada à oxidação dos sulfuretos. Neste caso, poderia justificar-se a diversidade de comportamento da superfície da escombreyra, onde estão acumulados massas de estéreis provenientes também da Cerdeirinha, em termos de reatividade e tendência de estabilização (Valente, 2004).

Os minérios em bruto, vindo dos vários locais de exploração do couro mineiro, eram orientados numa só central de tratamento – a lavaria de Valdarças. Esta encontrava-se equipada com mecanismos de tratamento e separação hidrográfrica do minério em bruto, desde a britagem à flutuação por espumas, originando acumulados estéreis finos que integravam duas grandes escombreyras (Alves, 2007).

3.1.2. Contexto climático

A mina de Valdarças está inserida na zona do Alto Minho, onde o clima regional é bastante uniforme e com estações pouco rigorosas (Valente, 2004).

As temperaturas médias anuais variam entre os 12,5 °C e 15 °C.

A humidade relativa do ar é a maior em Portugal Continental, verificando-se valores entre os 80% e os 85%, na região entre Caminha e Monção.

Nesta região exibem-se os menores valores de insolação, na ordem das 1800 horas de sol descoberto acima do horizonte. Estes valores são consequência da altitude e da maior frequência de nebulosidade.

A evapotranspiração atinge valores entre os 700 mm e os 800 mm, sendo condicionada pelas variáveis temperatura, insolação e humidade relativa.

Relativamente à precipitação, esta também possui os maiores valores em comparação com o resto do país, superiores a 2800 mm por ano.

3.2. As escombreyras de Valdarcas e programa de intervenção ambiental

As escombreyras são constituídas por agregados de massas de estéreis (resíduos) mais ou menos reativos.

O Couto Mineiro de Valdarcas possui das escombreyras mais reativas do Alto Minho, as quais sofreram maior modificação desde o seu abandono. Formaram-se a partir da acumulação sucessiva de estéreis finos provenientes do tratamento de minérios de volfrâmio da mina de Valdarcas e da mina da Cerdeirinha e, consistem fundamentalmente, nos resíduos da atividade extrativa que são resultantes da separação hidrogravítica (Valente, 2004).

As escombreyras têm uma área de 2,6 ha, que corresponde a um volume de resíduos de cerca de 310 000 m³ (Valente, 2004).

A deposição de resíduos na escombreyra terminou em meados dos anos 80. Contudo, esta sofreu forte evolução geológica, geoquímica e mineralógica até ao momento da implementação do projeto de reabilitação ambiental que se iniciou em 2005.

Os resíduos mineiros representam problemas não só por causa do seu grande volume e extensão, mas também porque causam impactes ambientais nos ecossistemas locais. Em muitos casos, os resíduos mineiros têm de ser isolados ou tratados para reduzir a oxidação, toxicidade, erosão ou até mesmo impacte visual (Lottermoser, 2003).

A mina de Valdarcas foi constituída como objeto de intervenção para reabilitação ambiental entre 2005 e 2007 pela EDM, S.A., concessionária para a reabilitação de áreas mineiras em Portugal. O objetivo desta intervenção consta no denominado estudo de “Conceção, Projeto e Obra de Recuperação Ambiental da Antiga Área Mineira de Covas e Estudo de Impacte Ambiental”, onde estavam previstas as atividades descritas na Figura 8. Este projeto tinha cinco alvos de intervenção, correspondendo às escombreyras, águas superficiais, património, segurança e paisagem.

Relativamente às escombreyras principais (E2,3,4,5 e E1), previa-se que E1 fosse sujeita a saneamento e recuperação, enquanto E2,3,4,5 seriam apenas sujeitas a ações de limpeza. A principal preocupação nestes casos era estabilizar fisicamente a escombreyra adequando-lhe uma nova configuração, à custa da modelação e impermeabilização com material inerte.

Quanto à intervenção nas águas superficiais, propunha-se uma reformulação de canais para águas não contaminadas com os efluentes mineiros e a condução de lixiviados para *wetlands*. O que implicava a construção de bacias artificiais onde o tratamento ocorreria de forma passiva. A adoção desta metodologia deveria evitar a mobilização dos resíduos, de natureza fortemente reativa, propiciando, o desenvolvimento de vegetação típica destes ambientes.

Para o património indicava-se a demolição de ruínas e em relação à segurança, construíram-se algumas vedações com troncos de madeira, bem como uma boca de galeria que foi selada com blocos de cimento.

A renaturalização e recuperação paisagística da escombreyra foi levada a cabo com introdução de solos férteis sobre material aplítico.

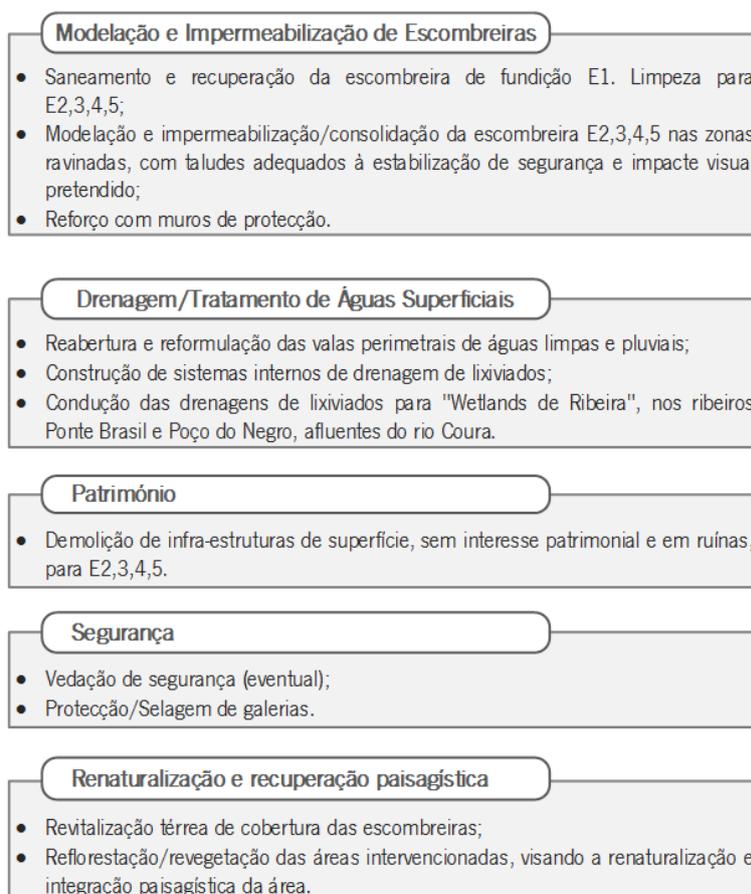


Figura 8. Atividades previstas do projeto "Conceção, Projeto e Obra de Recuperação Ambiental da Antiga Área Mineira de Covas e Estudo de Impacte Ambiental" para os cinco alvos de intervenção primordiais (http://www.edm.pt/html/proj_covas.htm)

4. Metodologia de investigação

Neste capítulo são descritas as técnicas de amostragem, bem como as respetivas metodologias de análise utilizadas, tanto para a caracterização físico-química das águas de drenagem ácida que circulam no Ribeiro do Poço Negro e no rio Coura, como para a avaliação do grau da cobertura vegetal das escombreiras.

4.1. Localização dos locais de amostragem

A localização dos locais de colheita no rio Coura e ribeiro do Poço Negro obedeceu a um plano de amostragem aplicado anteriormente noutros trabalhos, nomeadamente em Valente (1996, 2004) Alves (2007) e Carvalho (2011). Desta forma, usando os mesmos locais de colheita de amostras pretende-se acompanhar a evolução cronológica do efluente do ribeiro do Poço Negro, procedendo-se, posteriormente, à análise comparada dos valores de concentração de poluentes. A Figura 9 mostra a localização das estações de amostragem.



Figura 9. Localização das estações de amostragem. Representação sobre um estrato das cartas militares de Portugal (folhas 14 e 15) em sistema de coordenadas Hayford-Gauss, Datum Lisboa, Fuso 29N

Tendo em conta os trabalhos citados atrás, a caracterização das AMD baseou-se na colheita de amostras nos seguintes locais: na saída de uma antiga galeria; em diversas estações ao longo do Ribeiro do Poço Negro; e num troço do rio Coura. Desde a galeria até ao local de confluência

com o rio Coura, ao longo do ribeiro do Poço Negro, tem-se um percurso de aproximadamente 1000 m de comprimento.

O estabelecimento de estações rio Coura visou permitir o conhecimento das características do sistema fluvial não afetado pelas AMD e, simultaneamente, avaliar a dispersão da contaminação. Assim, o troço em estudo inicia-se a cerca de 1 Km a montante da confluência e prolonga-se uns 4Km, sensivelmente após esta.

4.2. Colheita de amostras e análise

A determinação de procedimentos de amostragem, tanto quanto possível reprodutíveis, é uma condição fundamental no caso de efluentes ácidos. Contudo, a padronização dos procedimentos torna-se mais importante quando se pretende estabelecer comparações de longos períodos de tempo num mesmo efluente com características de drenagem ácida (Valente, 2004). Assim, obedeceu-se às seguintes condições:

- Colheita de porção superficial do escoamento;
- Quantidade de amostra fixada em 1 L;
- Utilização de recipiente de polietileno de alta densidade (*frascos Karte*), preparados de acordo com a norma ASTM 5245 (ASTM, 1992), para recolha do efluente;
- Após a colheita, as amostras foram transportadas para o laboratório num recipiente refrigerado e protegidas da luz solar;
- Utilização de luvas e lavagem dos frascos com água ultrapura antes da recolha do efluente (*Standard Methods 1060A*), de modo a evitar contaminações que poderiam alterar os resultados.

A colheita de amostras fez-se em duas campanhas realizadas no dia 12 de março de 2015 (Campanha I) e no dia 16 de junho de 2015 (Campanha II). Estas campanhas incluíram uma caracterização preliminar, mediante a medição *in situ* de parâmetros expeditos: pH; temperatura; condutividade elétrica, potencial redox e oxigénio dissolvido. As medições foram efetuadas com recurso ao equipamento multiparamétrico *Orion Star 5* (consultar Tabela 2).

Tabela 2. Instrumentos e métodos utilizados na medição de parâmetros expeditos de qualidade da água

| Parâmetros | Métodos de Referência | Eléctrodo/Sonda |
|-------------------------|---|--|
| pH | <i>Standard Methods 4500H⁺ B</i> | Eléctrodo <i>Triode</i> Ref. 91-07W |
| Temperatura | <i>Standard Methods 2550 B</i> | |
| Condutividade Eléctrica | <i>Standard Methods 2510 B</i> | <i>Sonda DuraProbe</i> Ref. 0133030 Tetracon 96 |
| Potencial Redox | <i>Standard Methods 2580 B</i> | Eléctrodo de Pt Ag/AgCl, Ref. 96.78 |
| Oxigénio dissolvido | <i>Standard Methods 4500 G</i> | Sonda ORION Mod. 08310MD |

Os restantes parâmetros foram analisados no Laboratório de Águas do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, pelos métodos analíticos presentes na Tabela 3. Na sua generalidade, estes métodos são os indicados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1985). Na Campanha II apenas foram analisados a acidez e o sulfato. As técnicas de análise de metais e metalóides (ICP – MS - *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*) realizaram-se de acordo com os fundamentos teóricos normalizados, estabelecidos na bibliografia que é utilizada no contexto da análise química de águas e efluentes (AWWA, 1992)

Tabela 3. Caracterização das AMD e da água do rio Coura: Métodos analíticos e parâmetros avaliados

| Métodos Analíticos | Parâmetros | Tratamento de amostra |
|---|--|---|
| Volumetria (<i>Standard Methods</i> 2310B/2320B) | Acidez/Alcalinidade | • Amostra tal e qual • Filtração com membrana <i>Gemma</i> |
| Cromatografia Iónica (<i>Metrohm S-9</i>) | Fluoreto (F ⁻), Cloreto (Cl ⁻), Nitrito (NO ₂ ⁻), Brometo (Br ⁻), Nitrato (NO ₃ ⁻), Fósforo (PO ₄ ³⁻) | <i>Medical</i> 0,45 µm |
| Turbidimetria (<i>Standard Methods</i> 4500E) | Sulfato (SO ₄ ²⁻) | Amostra tal e qual |

Tabela 3. Caracterização das AMD e da água do rio Coura: Métodos analíticos e parâmetros avaliados (continuação)

| Métodos Analíticos | Parâmetros | Tratamento de amostra |
|--|--|--|
| ICP (MS) (<i>Standard Methods 3113 B</i>) | Silício (<i>Standard Methods 4500 G</i>) | <ul style="list-style-type: none"> Filtração com membrana <i>Millipore</i> 0,45 µm Acidificação a pH<2 com ácido nítrico <i>suprapur Merk</i> |
| | Cálcio | |
| | Magnésio | |
| | Sódio | |
| | Potássio | |
| | Ferro | |
| | Zinco | |
| | Cobre | |
| | Alumínio | |
| | Arsénio | |
| | Manganês | |

4.3. Monitorização da cobertura vegetal

A monitorização da cobertura vegetal foi realizada por métodos de deteção remota correspondentes ao período entre 2003 e 2013, através de imagens de satélite retiradas da aplicação Google Earth Pro de versão 7.1 e editadas pelo *software* QGIS de versão 2.10.1. Consistiu também, na identificação as espécies de plantas arbóreas e arbustivas, por meio de pesquisas realizadas em campo. Deste modo foi possível validar as informações obtidas por meio de deteção remota. O período de realização do trabalho não permitiu a identificação de espécies herbáceas.

5. Propriedades hidroquímicas do efluente ribeiro do Poço Negro e rio Coura

O presente capítulo apresenta a caracterização físico-química do efluente mineiro de Valdarcas (AMD) e do rio Coura, obtida com base nos procedimentos metodológicos referidos no capítulo anterior. O efluente e o rio são analisados de forma separada. Procede-se à análise da evolução temporal do efluente, cobrindo um período anterior e posterior ao projeto de reabilitação.

5.1. Parâmetros de campo e acidez total

Nas Tabela 4 e na Tabela 5 estão apresentadas as medições dos parâmetros expeditos no ribeiro do Poço Negro e no rio Coura. Como referência para esta caracterização, apenas são usados os dados da primeira Campanha, o mesmo se aplica para as comparações feitas nos capítulos seguintes.

Tabela 4. Resultados das leituras de campo de parâmetros expeditos no ribeiro do Poço Negro nas campanhas realizadas

| Estação | N.º da Campanha | Parâmetros | | | | | N.º da Campanha | Parâmetros | | |
|------------|---|------------|---------|---------------|--------------|--------|--|------------|---------------|--------|
| | | pH | Eh (mV) | C. E. (µS/cm) | O. D. (mg/L) | T (°C) | | pH | C. E. (µS/cm) | T (°C) |
| V6 | Campanha I (12 de março de 2015) | 3,17 | 437,6 | 1360 | 10,58 | 16,0 | Campanha II (16 de junho de 2015) | 3,00 | 1136 | 18,4 |
| V3 | | 2,77 | 485,4 | 1496 | 13,57 | 12,7 | | 2,66 | 1496 | 27,1 |
| V4 | | 3,29 | 461,0 | 1585 | 12,73 | 13,0 | | 3,13 | 813 | 25,0 |
| V5 | | 2,79 | 547,7 | 1309 | 12,70 | 12,8 | | 2,70 | 3420 | * |
| V9 | | 2,43 | 538,2 | 1260 | 12,67 | 12,3 | | * | * | * |
| V7 | | 2,90 | 353,5 | 832 | 7,31 | 12,4 | | 2,94 | 890 | 17,6 |
| VG | | 4,51 | 452,7 | 62 | 11,81 | 11,5 | | * | * | * |
| VG2 | | 3,55 | 410,0 | 178 | 13,41 | 14,4 | | 3,67 | 205 | 13,0 |
| VG3 | | 5,92 | 195,0 | 51 | 13,03 | 12,6 | | * | * | * |

(*) parâmetro não medido

O efluente de Valdarcas (de V3 a V9) é caracterizado por baixos valores de pH, que não ultrapassam os 3,30. As Campanhas I e II realizaram-se em alturas diferentes do ano, em condições climáticas distintas.

Verifica-se que a relação do pH entre as estações situam estes valores na gama ácida, num intervalo]2,4; 3,3[, nas duas campanhas realizadas. Nota-se uma ligeira diminuição destes valores desde a Campanha I para a II.

A condutividade elétrica (C.E.) está associada à mineralização do efluente, também relacionada com o pH, mas numa relação inversa (Jimenez et al., 2009). A análise dos seus valores revela que ao longo do efluente, de um modo geral, a condutividade diminui.

O oxigénio dissolvido (O.D.) e o potencial redox (Eh) foram medidos apenas na Campanha I, pelo que não se poderá comentar as suas evoluções ao longo do tempo. Apenas se pode referir a evolução espacial.

Relativamente à taxa de oxigenação ao longo do ribeiro, observa-se que o valor do oxigénio dissolvido sofre um aumento entre a estação V6 e a estação V3, e os valores seguintes apresentam-se relativamente constantes em torno de 12,7 mg/L até a última estação, onde se observa uma redução significativa. Nas estações relativas às galerias (VG, VG2 e VG3) os valores de oxigénio dissolvido registam um aumento à medida que aumenta a distância em relação às galerias.

Quanto ao Eh verifica-se que os valores exibem um ligeiro aumento ao longo do curso de água, com exceção de V7, onde se observa um decréscimo.

Nas estações relativas às galerias (VG, VG2 e VG3) os valores de pH são mais elevados em relação aos valores obtidos ao longo do efluente. Os valores da condutividade elétrica são notoriamente baixos ao comparar-se com os valores do ribeiro. Estes dois fatores justificam-se pelo facto de que a lixiviação, à saída da galeria, não se expressa do mesmo modo que se observa no efluente que emana da escombreira, onde o material é de granulometria fina, o que proporciona maior reatividade dos estereis sulfuretados.

Na Campanha II apenas se efetuaram medições na estação VG2. Neste caso, verificou-se uma ligeira subida do pH e deu-se um aumento no valor da condutividade elétrica.

Na Tabela 5 são apresentadas as medições relativas às estações de amostragem situadas no rio Coura.

As medições de pH a montante da confluência do efluente mineiro representam a qualidade do fundo regional (C1), ou seja, na ausência da influência da mina. Esta estação não apresenta indícios de acidificação, tal como se esperaria para locais onde não há contaminação mineira.

Junto da confluência do ribeiro, no rio Coura (C3, C4 e C6), verifica-se um decréscimo acentuado do pH, refletindo uma degradação acentuada da qualidade da água do rio. Para as estações mais a jusante da confluência observa-se que os valores de pH voltam a estabilizar em gamas próximas do neutro. Na Campanha II, na estação C6 apenas se verifica um ligeiro aumento do pH.

Tabela 5. Resultados das leituras de campo de parâmetros expeditos no Rio Coura nas campanhas realizadas

| Estação | N.º da Campanha | Parâmetros | | | | | N.º da Campanha | Parâmetros | | |
|------------|---|------------|---------|---------------|--------------|--------|--|------------|---------------|--------|
| | | pH | Eh (mV) | C. E. (µS/cm) | O. D. (mg/L) | T (°C) | | pH | C. E. (µS/cm) | T (°C) |
| C1 | Campanha I (12 de Março de 2015) | 6,07 | * | 49 | 12,80 | 12,1 | Campanha II (16 de Junho de 2015) | * | * | * |
| C3 | | 3,29 | 290 | 618 | 6,99 | 14,1 | | * | * | * |
| C4 | | 4,18 | 211 | 149 | 6,90 | 13,0 | | * | * | * |
| C6 | | 3,39 | 290 | 316 | 8,38 | 12,3 | | 3,52 | 332 | 18,8 |
| C9 | | 5,95 | 224 | 35 | 8,19 | 11,9 | | * | * | * |
| C12 | | 6,05 | 179 | 32 | 10,06 | 11,9 | | * | * | * |

(*) parâmetro não medido

Estes resultados mostram genericamente a existência de uma relação inversa entre o pH e a condutividade elétrica, verificando-se que para valores de pH mais baixos a condutividade elétrica apresenta valores mais elevados e vice-versa.

Os valores de potencial redox (Eh) diminuem ao longo do curso de água, aumentando um pouco em C6, como provável efeito da confluência das águas de drenagem ácida.

Quanto ao oxigénio dissolvido, verifica-se um decréscimo em relação aos valores do fundo (C1) nas estações junto à confluência, notando-se que voltam a subir à medida que se afastam desta.

Na Tabela 6 apresentam-se os valores de acidez determinados nas Campanhas I e II, relativos ao Ribeiro do Poço Negro, galeria e rio Coura.

No ribeiro observa-se que os valores de acidez se apresentam mais elevados no início do curso, sendo mais baixos a partir de V5. Verifica-se, também, em V7 o valor mais baixo de acidez. Os valores obtidos indicam que ao longo do efluente ocorre uma diminuição generalizada da concentração das espécies geradoras de acidez, como o ferro, o alumínio e o manganês. Na Campanha II, observa-se a diminuição destes valores na primeira metade do curso, ao passo que em V7 e V5 ocorre um aumento da acidez, de tal forma que em V5 o valor ultrapassa o dobro. Este aumento poderá estar associado a fenómenos de remobilização provocados por intervenções que terão decorrido no troço em análise, no período posterior à colheita.

Nas galerias, observa-se uma diminuição dos valores da acidez de VG para VG2.

No rio Coura, nas estações C3, C4 e C6, apresentam valores de acidez baixos em comparação com o efluente. Também se verifica uma diminuição da acidez à medida que aumenta a distância à confluência do efluente. Em C6, na Campanha II, verifica-se uma ligeira subida da acidez, que poderá justificar-se pelo facto de que no verão há menos diluição das espécies geradoras de acidez.

Tabela 6. Valor de acidez determinado em cada uma das estações do efluente de Valdarcas, rio Coura e galerias, nas Campanhas I e II, março e junho de 2015, respetivamente

| | | V6 | V3 | V4 | V5 | V9 | V7 | VG | VG2 | C3 | C4 | C6 |
|---------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| Acidez (mg/L | C. I | 435 | 535 | 660 | 356 | 384 | 180 | 260 | 30 | 128 | 45 | 48 |
| CaCO3) | C. II | 323 | 467 | 483 | 728 | * | 183 | * | * | * | * | 70 |

(*) parâmetro não medido

Na Figura 10 representa-se a relação entre os valores de condutividade elétrica (C.E.), medidos em campo e os valores de acidez, para estações relativas ao ribeiro do Poço Negro. Observa-se uma relação linear entre estes dois parâmetros, evidenciando-se que à medida que aumentam os valores de acidez aumentam os valores de condutividade elétrica, sendo possível deduzir que a mineralização do curso contribui para o aumento da acidez, uma vez que quanto maior a mineralização da amostra, maior a condutividade.

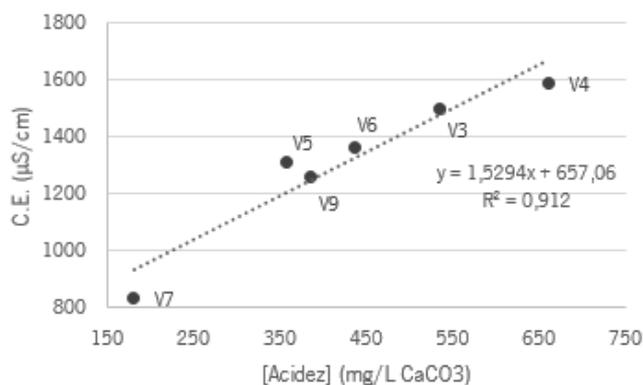


Figura 10. Relação entre valores de condutividade elétrica, medidos em campo, e valores de acidez determinados

5.2. Composição química e específica

Na Tabela 7 apresentam-se as concentrações da componente aniônica do efluente ribeiro do Poço Negro, do rio Coura e das galerias.

Tabela 7. Distribuição dos valores de sulfato, fluoreto, cloreto e nitrato ao longo do ribeiro de Poço Negro e rio Coura

| Estação | Parâmetros | | | |
|---------|--|----------------------|----------------------|---|
| | Sulfato (mg/L SO ₄ ²⁻) | Fluoreto (mg/L F) | Cloreto (mg/L Cl) | Nitrato (mg/L NO ₃ ⁻) |
| V6 | 842,50 | 6,218 | 8,789 | 0,047 |
| V3 | 885,50 | 6,104 | 8,436 | 0,046 |
| V4 | 990,50 | 9,906 | 9,086 | 0,221 |
| V5 | 541,00 | 5,504 | 9,342 | 0,099 |
| V9 | 696,00 | 5,584 | 9,617 | 0,158 |
| V7 | 291,50 | 2,403 | 9,497 | 0,428 |
| C1 | * | <0,010 | 7,526 | 3,912 |
| C3 | 166,25 | 2,333 | 9,453 | 0,537 |
| C4 | 55,45 | 0,632 | 8,902 | 1,403 |
| C6 | 99,05 | 1,232 | 9,380 | 0,920 |
| C9 | * | 0,024 | 7,145 | 0,198 |
| C12 | * | <0,010 | 7,672 | 3,243 |
| VG | 1,28 | 0,317 | 7,760 | 0,530 |
| VG2 | 30,30 | 0,225 | 8,798 | 0,670 |
| VG3 | * | <0,010 | 7,564 | 2,699 |

(*) parâmetro não medido

Outros aniões analisados, como o nitrito, brometo e fosfato, apresentaram-se, na sua generalidade, abaixo do limite de quantificação do método analítico.

O sulfato é o anião predominante, seguido do cloreto, fluoreto e do nitrato, que não chegam a ultrapassar os 10 mg/L ao longo do efluente e do rio.

Tanto o sulfato como o fluoreto apresentam valores muito reduzidos ao longo do rio Coura, ao contrário do que se verifica nas estações do efluente. A abundância destes aniões no ribeiro é resultado da dissolução dos minerais portadores na escombeira, favorecida pelas condições de acidez. O fluoreto, por exemplo, provém da dissolução da fluoroapatite, presente na paragése do *skarn*. Este anião pode combinar-se com metais como o zinco e o alumínio, incrementando a sua mobilidade. Logo, a sua presença tem grande relevância tanto pela sua toxicidade, mas também por aumentar a biodisponibilidade dos metais com os quais se combina (Valente, 2004). No rio, o anião dominante é o cloreto, como é típico das águas superficiais da região.

Relativamente ao anião nitrato verifica-se que tanto nas estações do efluente como nas estações do rio e galerias, os seus valores são baixos. É de notar, também, que em C1, C4, C12 e VG3 se observa um incremento nestes valores, que poderá relacionar-se com a natureza agrícola da região, com pequenos campos de cultivo na zona envolvente das estações de amostragem.

Em VG, VG2 e VG3, verifica-se que os valores destes aniões são quase desprezáveis, devido à sua baixa concentração, excetuando o cloreto que se mantém na gama de valores observada ao longo do rio Coura.

Analisando os valores de sulfato isoladamente, apresentados na Figura 11 e relativos à Campanha I, observa-se um aumento inicial em V6 e V3, seguido de uma diminuição de V4 a V7. Estes resultados sugerem a existência de fenómenos de atenuação da contaminação por sulfato. Esta atenuação pode dever-se ao efeito da diluição, mas também à precipitação de espécies de neoformação mineralógica, como a jarosite e a schewrtmannite (Valente & Gomes, 2009; Valente, 2004). Por sua vez, já no rio Coura (C3, C4 e C6), é notório o efeito da diluição, mediante a diminuição acentuada das concentrações de sulfato em relação às observadas no ribeiro.

Em VG e VG2 os valores de sulfato são baixos comparativamente com os obtidos no efluente, pelo facto já referido anteriormente da rocha não estar tão fragmentada, ao contrário do que se verifica na escombeira.

Note-se que na Campanha II, verifica-se um ligeiro aumento da concentração deste anião para as estações V4, V5 e V7, podendo ser resultado da diminuição do caudal do efluente num

período mais seco do ano. Em C6 observa-se uma constância do valor do sulfato em relação à Campanha I.

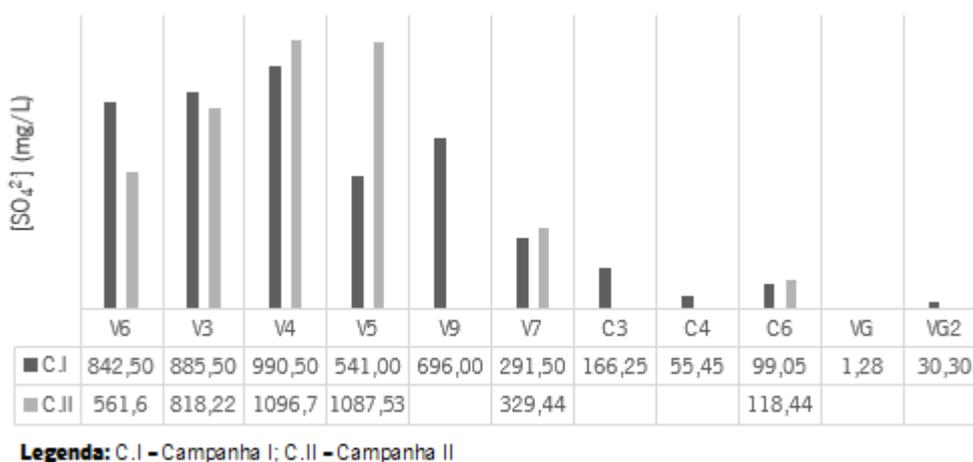


Figura 11. Concentração do íon sulfato, em mg/L, nas diferentes estações do efluente de Valdearcas, rio Coura e galerias

Na Tabela 8 apresenta-se o resultado da análise efetuada a um conjunto de metais, selecionado pela sua toxicidade e pela potencial mobilização a partir da paragénese do depósito.

Tabela 8. Concentração de metais nas diferentes estações do efluente de Valdearcas e rio Coura

| Parâmetro | Fe (mg/L) | As (µg/L) | Cu (µg/L) | Zn (µg/L) | Co (µg/L) | Cd (µg/L) | Pb (µg/L) | Mn (mg/L) | Al (mg/L) | Ca (mg/L) | Si (mg/L) | Na (mg/L) | K (mg/L) | Mg (mg/L) |
|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| L.Q. | 0,01 | 30 | 2 | 5 | 2 | 2 | 10 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| V6 | 88,7 | <L.Q. | 168 | 301 | 73 | 8 | 20 | 13,8 | 36,7 | 93,9 | 12,4 | 6,5 | 3,7 | 5,7 |
| V3 | 103 | <L.Q. | 251 | 368 | 75 | 10 | 20 | 12,9 | 37,8 | 88,5 | 14 | 6,6 | 3,3 | 6,4 |
| V4 | 130 | <L.Q. | 346 | 495 | 107 | 15 | 30 | 14,2 | 43,2 | 88 | 15,2 | 6,9 | 3,4 | 8,1 |
| V5 | 43,3 | <L.Q. | 169 | 321 | 75 | 6 | <L.Q. | 9,81 | 28,6 | 52,8 | 10,8 | 6,5 | 2,4 | 5,6 |
| V9 | 49,3 | <L.Q. | 210 | 355 | 84 | 7 | 10 | 10,8 | 32 | 64,1 | 12,3 | 6,8 | 2,4 | 6,3 |
| V7 | 13,5 | <L.Q. | 104 | 191 | 43 | 3 | <L.Q. | 5,3 | 16,3 | 33,8 | 7,7 | 5,9 | 1,4 | 3,5 |

(L.Q.) Limite de quantificação

Tabela 8. Concentração de metais nas diferentes estações do efluente de Valdearcas e rio Coura (continuação)

| Parâmetro | Fe (mg/L) | As (µg/L) | Cu (µg/L) | Zn (µg/L) | Co (µg/L) | Cd (µg/L) | Pb (µg/L) | Mn (mg/L) | Al (mg/L) | Ca (mg/L) | Si (mg/L) | Na (mg/L) | K (mg/L) | Mg (mg/L) |
|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| L.Q. | 0,01 | 30 | 2 | 5 | 2 | 2 | 10 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| C1 | 0,04 | <L.Q | <L.Q | 10 | <L.Q | <L.Q | <L.Q | 0,01 | <L.Q | 1,5 | 3,2 | 5,2 | 0,9 | 0,7 |
| C3 | 7,92 | <L.Q | 74 | 152 | 34 | 2 | <L.Q | 4,33 | 12,5 | 24,6 | 6,5 | 5,4 | 1,1 | 2,8 |
| C4 | 1,03 | <L.Q | 17 | 39 | 10 | <L.Q | <L.Q | 1,09 | 3 | 6,6 | 4,2 | 5,4 | 0,8 | 1,3 |
| C6 | 2,33 | <L.Q | 34 | 69 | 17 | <L.Q | <L.Q | 1,95 | 5,7 | 11,7 | 4,8 | 5,6 | 0,9 | 1,8 |
| C9 | 0,03 | <L.Q | <L.Q | 10 | <L.Q | <L.Q | <L.Q | 0,01 | <L.Q | 0,6 | 1,9 | 4,2 | 0,4 | 0,6 |
| C12 | 0,03 | <L.Q | <L.Q | 10 | <L.Q | <L.Q | <L.Q | <L.Q | <L.Q | 1,5 | 3,1 | 5,2 | 0,8 | 0,7 |

(L.Q.) Limite de quantificação

A mobilidade dos metais depende de um conjunto complexo de reações, entre as quais se refere a hidrólise dos metais. O ferro tem tendência para sofrer hidrólise, mas devido à sua insolubilidade sob a forma de hidróxidos a sua biodisponibilidade diminui consideravelmente, logo é um metal pesado ao qual não se atribui toxicidade relevante. Contudo, concentrações elevadas promovem a degradação da qualidade da água, afetando em primeiro lugar as propriedades físicas (cor e turvação). Com a análise da tabela, verifica-se que o ferro é o metal mais abundante, justificando-se pela abundância de sulfuretos na paragénesis do jazigo.

Na maioria das amostras a concentração dos metais de transição, como o caso do cobre, zinco e do arsénio, é inferior a 1 mg/L. O arsénio encontra-se abaixo do limite de quantificação do método analítico, também justificado pelo facto da arsenopirite se encontrar relativamente preservada, tal como foi verificado por Valente (2004). Este facto condiciona a mobilização do arsénio para o meio aquático. A origem destes elementos no efluente relaciona-se com a presença dos sulfuretos portadores, nomeadamente a pirite, pirrotite, calcopirite, blenda e arsenopirite (Valente, 2004).

Relativamente ao cobalto, cádmio, chumbo e manganês, verificam-se valores elevados nas estações situadas no ribeiro, o que é indicador de contaminação mineira resultante da paragénese sulfureta. No rio, estas concentrações são atenuadas por diluição e fixação destes elementos em matéria particulada.

Contribuem também para a mineralização do efluente, o alumínio, o silício (sob a forma de sílica – SiO_2) e os metais alcalinos. Verifica-se a predominância do alumínio e do cálcio relativamente ao conjunto {Na, K, SiO_2 , Mg}. As concentrações de potássio provêm da dissolução dos feldspatos pela água ácida. A sua mobilidade é controlada pela formação de fases secundárias, como o exemplo da jarosite.

O alumínio é tóxico para a maioria dos seres vivos (Driscoll & Postek, 1996). Em Valdearcas a sua biodisponibilidade é incrementada pela drenagem ácida, pelo que pode inibir a produtividade vegetal e ser um constrangimento ao desenvolvimento de comunidades aquáticas diversificadas (Valente, 2004).

Os elevados teores de metais e metalóides sugerem uma contribuição comum, associada à alteração dos sulfuretos e também dos minerais da ganga, como as micas, granadas, anfíbolos e piroxenas, volastonite, idocrase e plagioclase, cuja dissolução é incrementada pelas condições ácidas (Valente, 2004).

Em termos gerais o ribeiro do Poço Negro descreve-se como sendo ácido, sulfatado e com concentrações elevadas de ferro, cálcio e alumínio. A degradação da qualidade da água associada a estas propriedades é incrementada pela presença do cobre, zinco e fluoreto, à semelhança do que havia sido escrito por Valente (2004).

Os metais analisados mostram uma tendência de diminuição do seu teor ao longo do percurso do efluente. Esta atenuação natural poderá dever-se à retenção, por precipitação de óxidos e hidróxidos e adsorção nas superfícies dos minerais de drenagem ácida. No rio, a grande maioria dos metais analisados nem chega a atingir o limite de quantificação.

6. Análise e evolução temporal do sistema

Neste capítulo apresenta-se uma análise da evolução dos valores de pH, condutividade elétrica (C.E.), sulfato, acidez e metais e arsénio, registados no efluente de Valdarcas no período compreendido entre 1996 e 2015. Para isso usam-se os dados obtidos em trabalhos anteriores de Valente (1996, 2004), Alves (2007) e Carvalho (2011), aos quais se juntam os resultados do presente estudo (consultar [Capítulo 5](#)).

Todos os valores apresentados dizem respeito a campanhas realizadas na mesma época do ano, entre fevereiro e maio. Nos anos 1996 e 2002 as campanhas foram realizadas em março, no ano 2007 decorreram em fevereiro, no ano 2009 em abril e, por fim, no ano 2015 é utilizada a Campanha I, realizada em março.

Foram selecionadas três estações do ribeiro do Poço Negro e uma do rio Coura: a estação V6, situada na base da escombreira; a estação V4, no trecho inicial do ribeiro; a estação V7, no seu trecho final; e a estação C4, já no rio Coura, na zona de confluência entre o ribeiro e o rio. No que concerne ao rio, apenas são comparados dois anos, devido à inexistência de dados sistemáticos para a estação C4. As estações referidas encontram-se representadas na Figura 12.



Figura 12. Localização das estações selecionadas para análise comparativa da qualidade da água. Representação sobre um estrato das cartas militares de Portugal (folhas 14 e 15) em sistema de coordenadas Hayford-Gauss, Datum Lisboa, Fuso 29N

6.1. Parâmetros expeditos, sulfato e acidez

Na Figura 13 representa-se, graficamente, os valores de pH obtidos nas diferentes campanhas de monitorização das propriedades hidroquímicas do efluente.



Figura 13. Comparação dos valores de pH obtidos no período compreendido entre março de 1996 e março de 2015.

a) Estações referentes ao ribeiro do Poço Negro; b) Estação no rio Coura

Em a), no gráfico da estação V6, observa-se que, apenas em 1996, se regista pH superior a 3. Os valores mais baixos observam-se nos anos 2002 e 2007, aquando das obras de reabilitação das escombreyras. Nos últimos dois anos em análise os valores estabilizaram-se em torno de pH 3. Em V4, verifica-se que os valores se têm mantido estáveis dentro do intervalo]3,2;3,4[, com exceção do ano 2007, que regista um pH consideravelmente mais baixo. Este comportamento poderá justificar-se uma vez mais pela instabilidade associada às obras de reabilitação. À semelhança do que ocorre em V4, em V7, o pH mais baixo foi medido no ano 2007.

Em b), relativamente à estação C4, o gráfico mostra um aumento significativo do pH, entre o ano 1996 e 2015.

Na Figura 14, está representada a comparação dos valores de condutividade elétrica obtidos nas campanhas selecionadas.

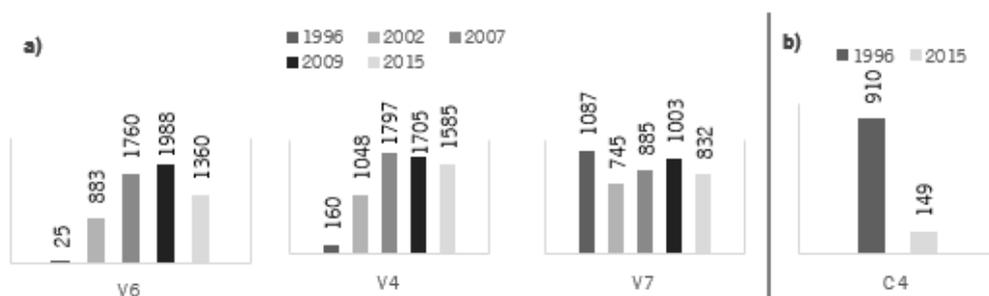


Figura 14. Evolução dos valores de condutividade elétrica, em $\mu\text{S}/\text{cm}$, obtidos no período compreendido entre março de 1996 e março de 2015 para as estações selecionadas. a) Estações referentes ao ribeiro do Poço Negro; b)

Estação no rio Coura

Em a) observa-se uma grande variação de valores entre os diferentes anos para cada estação. Na estação V6, a condutividade apresenta o seu valor mínimo em 1996 com 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$, atingindo em 2009 o valor máximo para esta estação (1988 $\mu\text{S}/\text{cm}$). No ano 2015, verifica-se um decréscimo de valores neste parâmetro. Para V4, e à semelhança do que acontece em V6, o ano com o valor menor de condutividade foi o de 1996, havendo acréscimo até 2007, seguido da redução destes valores em 2015. Na estação V7, ao contrário do que se verifica nas estações anteriores, no ano de 1996 observa-se o maior valor para este parâmetro, com cerca de 1087 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Este valor é seguido de uma diminuição no ano de 2002, e nova subida de valores até 2009. Em 2015 a condutividade é mais baixa, tomando o valor de 832 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Em b), na estação da confluência no rio Coura, constata-se uma grande diferença entre os valores obtidos no ano de 1996 e os valores de 2015, havendo um decréscimo acentuado da condutividade. Apesar de se verificar grande disparidade de valores, pode observar-se uma pequena tendência de redução destes valores desde 2009 até 2015. Como já foi referido anteriormente, a condutividade elétrica é condicionada pelo teor de sulfatos e metais no efluente, e esta diminuição pode ser devida a um aumento do efeito de diluição ou a um processo de controle da sua mobilidade, como o exemplo da remoção por precipitação destes elementos.

Na Figura 15 encontra-se representada graficamente a evolução dos valores do anião sulfato desde 1996 até 2015.

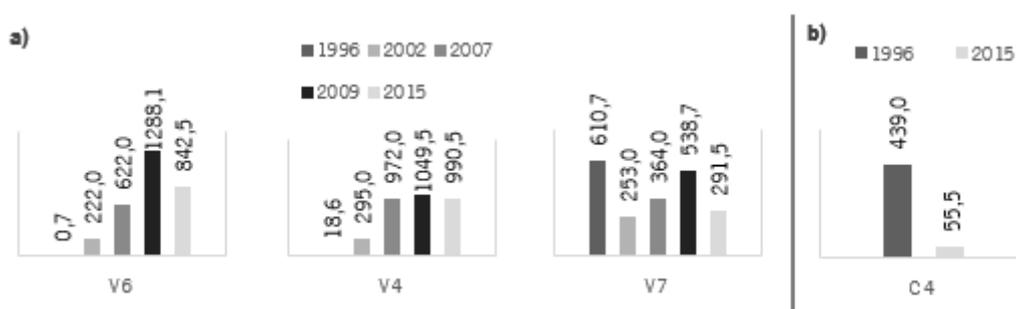


Figura 15. Comparação dos valores do anião sulfato (SO_4^{2-}), em mg/L , no período compreendido entre 1996 e 2015.

a) Estações referentes ao ribeiro do Poço Negro; b) Estação no rio Coura

Em a) observa-se um aumento dos teores de sulfato desde 1996 até 2009, seguido de um decréscimo destes valores para o ano de 2015. Esta variação pode ser observada nas três estações, notando-se apenas uma exceção para o valor de 1996 em V7 (610,7 mg/L). Verifica-se que os valores de sulfato diminuíram com o passar do tempo e, também, à medida que se afasta da fonte geradora de contaminação. Esta atenuação dever-se-á ao efeito da diluição e da fixação

deste parâmetro em neofomações, como já foi referido na análise isolada do sulfato (consultar [Capítulo 5](#)).

Em b), na estação C4, entre o ano de 1996 e 2015, contata-se um grande decréscimo dos teores de sulfato obtidos, tendo como causa provável a diluição e fixação referidos anteriormente.

Para a acidez, devido a lacunas de informação acerca deste parâmetro, na estação C4, os dados da campanha de 2007 foram obtidos em maio desse mesmo ano, para se proceder à comparação (consultar Figura 16). Pelo mesmo motivo, apenas se comparam quatro anos (concretamente o ano de 2002, 2007, 2009 e de 2015) nas estações referentes ao ribeiro do Poço Negro.



Figura 16. Comparação dos teores de acidez, em mg/L de CaCO₃, no período compreendido entre 2002 e 2015. a) Estações referentes ao ribeiro do Poço Negro; b) Estação no rio Coura, de maio de 2007

Em a), está representada a ascensão dos valores até 2009, seguida de uma descida em 2015. Verifica-se, também, que há medida que nos afastamos da fonte geradora de acidez os valores decrescem, ou seja, os valores em V7 são menores que em V4.

Em b) observa-se uma descida acentuada dos valores de acidez. A campanha de 2007 foi realizada em maio, por este motivo o seu valor neste ano pode justificar-se pelo facto de haver um caudal menor.

Contudo, uma análise geral dos valores obtidos para este parâmetro são indicadores de que ao longo do curso de água ocorre a diminuição generalizada da concentração de espécies causadoras deste efeito, em particular metais hidrolisáveis, como o ferro, o alumínio e o manganês.

6.2. Metais e arsénio

Devido à existência de lacunas de informação para a comparação dos teores de metais foram selecionadas apenas estações do ribeiro do Poço Negro (V6, V4 e V7), e três campanhas realizadas em 2002, 2009 e 2015. Contudo, nem todos os anos apresentam valores para todos os parâmetros. Selecionaram-se, então, os elementos de maior relevância tendo em conta a paragénese local: ferro; arsénio; zinco; manganês; e alumínio.

Procedeu-se ao cálculo do somatório dos metais selecionados, como exemplifica a equação seguinte: $\sum(Fe + As + Zn + Mn + Al)$.

Na Figura 17 estão recolhidos os valores resultantes dos trabalhos de Valente (2004) e de Carvalho (2011), bem como a Campanha I deste mesmo trabalho.

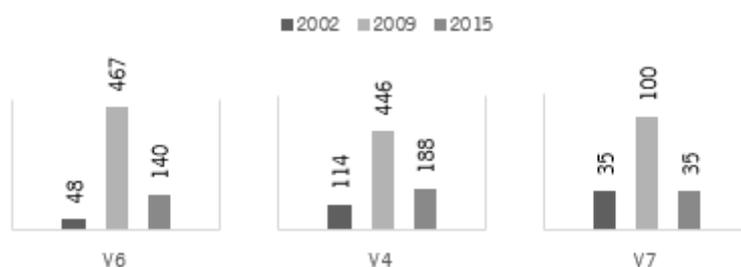


Figura 17. Total dos teores metais e arsénio, obtidos nos trabalhos de Valente (2004), Carvalho (2011) e da Campanha 1 deste mesmo trabalho. Resultados expressos em mg/L

Verifica-se que a variação temporal é semelhante em todas as estações de amostragem. Na estação V6 observa-se que em 2002 os teores são relativamente baixos em comparação com a campanha de 2009, verificando-se valores a rondar os 467 mg/L. Em 2015 constata-se uma regressão significativa nestes valores. Tanto em V4 como em V7, os valores variam do mesmo modo que em V6, havendo menores valores na campanha de 2002, seguido de aumento dos teores no ano de 2009, e posterior regressão dos valores em 2015.

Note-se que os valores de arsénio não são contabilizados nas duas últimas campanhas (2009 e 2015), pelo facto deste elemento se encontrar abaixo do limite de quantificação do método de análise.

Dos metais contabilizados o ferro é o que tem mais expressão. Apesar do ferro não se apresentar como um metal de toxicidade relevante, como foi referido no capítulo anterior, as concentrações elevadas promovem a degradação da qualidade da água.

Os metais de transição, com exceção do manganês, apresentam-se com concentrações inferiores a 1 mg/L. Contudo, evidenciam a presença de sulfuretos no efluente.

Como foi dito anteriormente, devido às características ácidas do efluente a disponibilidade do alumínio é maior, inibindo a produtividade vegetal ao longo do curso. Este metal é móvel no ambiente de drenagem ácida de Valدارcas. A sua mobilidade era controlada na escombreira pela precipitação de sulfatos como o alunogênio, a rostitite-khademite e a halotrichite (Valente, 2004).

6.3. Evolução da cobertura florestal

A avaliação expedita da cobertura vegetal nas escombreyas de Valدارcas fez-se com base na análise de fotografias obtidas na aplicação Google Pro de versão 7.1.

Com intuito de perceber a evolução da cobertura vegetal após a reabilitação das escombreyas, foram seleccionados três anos apresentados nos esquemas da Figura 18, em que os respectivos valores percentuais estão apresentados na Tabela 9.

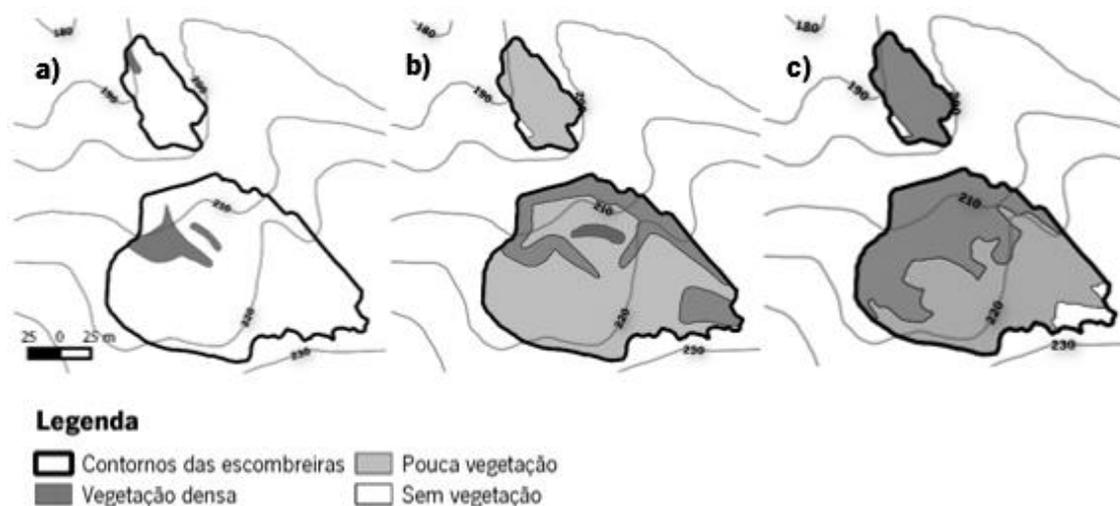


Figura 18. Evolução da cobertura vegetal das escombreyas de Valدارcas no período 2003-2015. a) ano 2003; b) ano 2009; c) ano 2013

Tabela 9. Valores percentuais das categorias de vegetação

| | 2003 | 2009 | 2013 |
|------------------------|------|-------|------|
| Sem vegetação | 94% | 0,5% | 4% |
| Pouca Vegetação | 0% | 79,7% | 42% |
| Vegetação densa | 6% | 19,8% | 54% |

Note que os valores apresentados referem-se às áreas representadas na Figura 18

Os três anos representados na Figura 18 e na Tabela 9 cobrem três situações: antes da reabilitação; durante a implementação do projeto; e alguns anos após a implementação.

Em a), no ano de 2003, ainda não tinham começado as obras de reabilitação das escombreliras. Verifica-se, na Tabela 9, que cerca de 94% da área está a descoberto, sem qualquer tipo de vegetação. Apenas 6% possui densa vegetação, que incluía espécies arbóreas como o *Pinus pinaster*, *Quercus robur* e *Eucalyptus globulus*, e espécies arbustivas, principalmente *Ulex europaeus*, *Erica Arborea*, *Rubus sp.* e *Cytisus striatus* (Valente, 2004).

Em b), no ano de 2009, observa-se uma evolução positiva no crescimento da vegetação. Cerca de 80% da área encontra-se com pouca cobertura, onde apenas algumas espécies arbustivas se verificam, como *Ulex europaeus* e *Botrypus virginianus*. A vegetação densa manifesta-se em quase 20% da área, onde estão presentes todas as espécies arbóreas e arbustivas referidas em a).

Em c), no último ano monitorizado, observa-se que a vegetação densa ocupa cerca de metade da área das escombreliras. Verifica-se também que houve um aumento da área sem vegetação, justificado pela remobilização de terrenos observados nestas áreas.

Refere-se ainda, que se observou em campo, uma redução da cobertura vegetal na escombrelira de baixo, isto é, na escombrelira de menor área, justificada por incêndios ocorridos no verão de 2015. Observou-se destruição da quase totalidade da vegetação desta escombrelira, e ainda alguns estragos nas suas vedações.

Excluindo esta última situação, constata-se uma evolução bastante positiva na cobertura vegetal da escombrelira, minimizando o seu impacte visual na paisagem

7. Conclusões

O ribeiro do Poço Negro apresenta características ácidas provocadas pela dissolução de minerais sulfuretados, resultantes da sua acumulação em escombreyras. Observa-se grande influência da paragénese nas manifestações de drenagem ácida, traduzidas pelos elevados teores de sulfato e metais, mas também por elevada acidez.

O baixo pH e os elevados valores de sulfato e acidez, demonstram um efluente problemático como fonte de contaminação ambiental, transpondo reduções de pH e aumento dos teores de sulfato e acidez no rio Coura. Os elevados valores de acidez, traduzem-se pelas altas concentrações de metais como o ferro, alumínio e manganês, presentes na paragénese do jazigo. Porém, o efeito da diluição e a fixação do sulfato em neoformações minerais minimizam a expressão desta contaminação ao longo do efluente, sendo a projeção destes valores reduzida quando o efluente conflui com o rio.

No que respeita aos metais analisados, destacam-se o ferro e o cálcio. Os teores de ferro são justificados pela abundância dos sulfuretos de ferro na paragénese do jazigo, enquanto os teores de cálcio ocorrem como consequência do *skarn*. Os minerais característicos desta formação acabam por se apresentar como o principal mecanismo de neutralização, como o exemplo da dissolução da calcite.

O estudo da evolução temporal dos parâmetros analisados proporcionou uma visão global do comportamento do efluente desde os momentos anteriores ao projeto de reabilitação até à atualidade. Observam-se diversas oscilações nos valores obtidos, mas verifica-se geralmente um incremento dos valores de contaminação no período correspondente às obras de reabilitação. Com efeito, em 2007 observou-se uma diminuição do pH, aumento da condutividade elétrica, dos teores de sulfato e de metais, e da acidez.

Após esta fase de reabilitação, a estabilização do sistema conduziu a uma retoma para valores próximos dos iniciais.

No caso da cobertura vegetal das escombreyras, o resultado da intervenção foi francamente positivo em termos paisagísticos, observando-se que as espécies autóctones prosperam de modo quase uniforme em toda a área de escombreyras.

Para uma avaliação precisa do efeito de um projeto de reabilitação, é necessário um plano de monitorização com periodicidade curta, abrangendo, pelo menos, a variação sazonal dos efluentes e escombrelras. Neste trabalho apenas foi possível obter dados de um período, o que dificulta esta análise.

Sugere-se um plano de monitorização com frequência sazonal (no mínimo quatro campanhas por ano), abrangendo não só efluentes e escombrelras como também áreas envolventes afetadas.

De notar que, entre 2007 e 2015, o sistema tem sido sucessivamente intervencionado com obras, principalmente no troço inicial do ribeiro. Estas ações determinam a instabilidade hidrogeoquímica do efluente, pelo que os resultados que aqui se apresentam não permitem avaliar com eficácia o sucesso do projeto inicial de reabilitação. Com efeito, o projeto continua em curso, pelo que tal análise só poderá ser efetivada com sucesso quando terminarem as intervenções sobre o sistema.

Referências Bibliográficas

- Ackman, T. (2000). Feasibility of lime treatment at the Leviathan Mine using the in-line system. *Mine Water and the Environment*, 19(1), 56–75.
- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), 1139–1145.
- ASTM (1995). *Annual Book of ASTM Standards*; 10.01, Water(I), 814 p.
- ASTM 5245 (1992). D 5425-92. *Standard practice for cleaning laboratory glassware, plasticware and equipment used in microbiological analysis*. ASTM Committee on Standards, American Society for Testing and Materials, 5 p.
- AWWA (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed., American Public Health Association, Washington DC.
- Alves, R. (2007). *Modelos de Equilíbrio Património / Potencialidade na Valorização de Depósitos Minerais Sub-económicos. Aplicação ao Ordenamento do Território*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho.
- Belzile, N., Chen, Y.-W., Cai, M.-F., & Li, Y. (2004). A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*, 84(2), 65–76.
- Blanchard, R. (1976). *Interpretation of Leached Outcrops*, Nevada Bureau of Mines. Bulletin 66.
- In: Carvalho, D. (2011). *Monitorização de áreas mineiras abandonadas: Metodologias de amostragem e análise*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho.
- Brady, K., Bigham, J., Jaynes, W., & Logan, T. (1986). Influence of sulfate Fe-oxide formation: comparisons with a stream receiving acid mine drainage. *Clays and Clay Minerals*, 34(3), 266–274.
- Carvalho, D. (2011). *Monitorização de áreas mineiras abandonadas: Metodologias de amostragem e análise*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho.
- Chandra, A., & Gerson, A. (2010). The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental

- perspective. *Surface Science Reports*, 65(9), 293–315.
- Coelho, J. (1993). *Os “skarns” cálcicos, pós-magmáticos, mineralizados em sheelite do Distrito Mineiro de Covas, V. N. de Cerveira (Norte de Portugal)*. Dissertação de Doutoramento, Universidade do Porto.
- Conde, L., Pereira, V., Ribeiro, A., & Thadeu, D. (1971). Jazigos hipogénicos de estanho e volfrâmio. I - *CHLAGE Madrid-Lisboa, Livro guia*.
- Corkhill, C., & Vaughan, D. (2009). Arsenopyrite oxidation – A review. *Applied Geochemistry*, 24(12), 2342–2361.
- Deer, W., Howie, R., & Zussman, J. (1992). *Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução*. Fundação Calouste Gulbenkian.
- Dias, P. (2011). *Análise estrutural e paragenética de produtos litológicos e mineralizações de segregação metamórfica : estudo de veios hiperaluminosos e protólitos poligénicos silúricos da região da Serra de Arga (Minho)*, Dissertação de Doutoramento. Universidade do Minho.
- Dias, P., & Gomes, C. (2013). Considerações sobre a natureza vulcanogénica e exalativa de algumas formações metamórficas da Serra de Arga – Minho – Portugal : consequências para a cartografia. In *Geodinâmica e Tectónica global; a Importância da Cartografia Geológica*. 117–121.
- Driscoll, C.T. & Postek, K.M. (1996). *The chemistry of aluminum in surface waters. In: The environmental chemistry of aluminum* (2nd ed.), Lewis Publishers, 363-418.
- Durkin, T., & Herrmann, J. (1994). Focusing on the problem of mining wastes: an introduction to acid mine drainage. *EPA Seminar Publication, Managing E*, 4 p.
- DR, 2001, Série I-A (Suplemento), n.º 155, de 6 de Julho: *DL n.º 198-A/2001*. Ministério da Economia, 4084(2) - 4080(7).
- DR, 2010, Série I, n.º 24, de 4 de Fevereiro: *DL n.º 10/2010*. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, 295-316.
- Fairthorne, G., Fornasiero, D., & Ralston, J. (1997). Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 49(1-2), 31–48.

- Gabr, M., Bowders, J., & Runner, M. (1994). Assessment of acid mine drainage remediation schemes on groundwater flow regimes at a reclaimed mine site.
- Gomes, C. (1995). Discriminação do espectro de recursos base associados à evolução granítica residual no campo filoniano de Arga - Minho - N de Portugal. *Estudos, Notas E Trabalhos*, 37, Instituto Geológico Mineiro, 59–86.
- Gray, N. (1998). Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. *Water Research*, 32, pp. 2122–2134.
- Guevara Eslava, A. (2012). *Utilización De Los Humedales Construidos En El Tratamiento Del Drenaje Ácido De Minas*, Dissertação de Mestrado. Universidad Industrial de Santander.
- Guilbert, J., & Park, C. (1986). *The Geology of Ore Deposits*. W. H. Freeman and Company
- Hargreaves, J., Lloyd, E., & Whitton, B. (1975). Chemistry and vegetation of highly acidic streams. *Freshwater Biology*, 5(6), 563–576.
- Hedin, R., Watzlaf, G., & Nairn, R. (1994). Passive Treatment of Acid Mine Drainage with Limestone. *Journal of Environment Quality*, 23(6), 1338.
- Heidel, C., Tichomirowa, M., & Breitkopf, C. (2011). Sphalerite oxidation pathways detected by oxygen and sulfur isotope studies. *Applied Geochemistry*, 26(12), 2247–2259.
- Heidel, C., Tichomirowa, M., & Junghans, M. (2013). Oxygen and sulfur isotope investigations of the oxidation of sulfide mixtures containing pyrite, galena, and sphalerite. *Chemical Geology*, 342, 29–43.
- Jimenez, A., Aroba, J., De la Torre, M., Andujar, J., & Grande, J. (2009). Model of behaviour of conductivity versus pH in acid mine drainage water, based on fuzzy logic and data mining techniques. *Journal of Hydroinformatics*, 11, 147–153.
- Johnson, D., & Hallberg, K. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *The Science of the Total Environment*, 338(1-2), 3–14.
- Klein, C., & Hurlbut, C. (1985). *Manual of Mineralogy*. (20^a ed.). John Wiley & Sons.
- Krauskopf, K. (1979). *Introduction to geochemistry*. MacGraw-Hill International Series in the Earth

- and Planetary Sciences.
- Lima, M. (1996). *Itinerários geológicos do Alto-Minho: estudo de locais de interesse geológico*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho.
- Lottermoser, B. (2003). *Mine Wastes - Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. (3rd ed.). Springer.
- Neculita, C.-M., Zagury, G., & Bussière, B. (2007). Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: critical review and research needs. *Journal of Environmental Quality*, 36(1), 1–16.
- Nesbitt, H., Muir, I., & Pratt, A. (1995). Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1773–1786.
- Nixdorf, B., Fyson, A., & Krumbeck, H. (2001). Review: plant life in extremely acidic waters. *Environmental and Experimental Botany*, 46(3), 203–211.
- Olaveson, M., & Nalewajko, C. (2000). Effects of acidity on the growth of two *Euglena* species. *Hydrobiologia*, 433(1-3), 39–56.
- Oliveira, J., Farinha, J., Matos, J., Ávila, P., Rosa, C., Machado, M., Daniel, F., Martins, L., Machado Leite, M. (2002). Diagnóstico Ambiental das Principais Áreas Mineiras Abandonadas do País. *Boletim de Minas*, 39, 1–21.
- Pereira, E. (2006). *Notícia Explicativa da Carta Geológica de Portugal*, Folha 2, escala 1/200000; Serviços Geológicos de Portugal.
- Pereira, E.; Ribeiro, A.; Carvalho, G.; Noronha, F.; Ferreira, N.; Monteiro, J. H. (1989). *Carta Geológica de Portugal*, Folha 1, escala 1/200000; Serviços Geológicos de Portugal.
- Ponce, N. (2013). *Informe técnico para la definición de procesos AMD y alternativas de remediación en la cuenca del río Trimpancho*. Proyecto Fin de Máster, Universidad de Huelva.
- Rimstidt, J., & Vaughan, D. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5), 873–880.
- Sangwoo, J., Sunjoon, K., & Juin, K. (2007). The status of the passive treatment systems for acid

- mine drainage in South Korea. *Environmental Geology*, 55(6), 1181–1194.
- Teixeira, C., Assunção, C. T. (1961). *Carta geológica de Portugal*, Folha 1-C, Caminha. Serviços Geológicos de Portugal.
- Valente, T. (1996). *Evolução Geológica e Geoquímica em sistemas atuais desequilibrados por intervenções extrativas. Exemplos do Minho (Portugal) - O couto mineiro de Valdarças*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho.
- Valente, T. (2004). *Modelos de caracterização de impacte ambiental para escombreliras reactivas : equilíbrio e evolução de resíduos de actividade extractiva*. Dissertação de Doutoramento, Universidade do Minho.
- Valente, T. ., & Gomes, C. (2009). Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. *The Science of the Total Environment*, 407(3), 1135–52.
- Valente, T., Ferreira, M., Grande, J., Torre, M., & Borrego, J. (2013). pH, electric conductivity and sulfate as base parameters to estimate the concentration of metals in AMD using a fuzzy inference system. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 22–28.
- Valente, T., & Gomes, C. (1998). Tipologia e evolução dos materiais de neoformação supergénica detectados na escombrelira da Mina de Valdarças (Vila Nova de Cerveira - N Portugal) - Implicações Ambientais. *Cadernos Lab. Xeológico de Laxe*, 23, 43 – 58.
- Valente, T., & Gomes, C. (2001). Tipologia de impacte ambiental associado à actividade extractiva no Minho - Gestão de resíduos e soluções de reabilitação. *Geonovas*, 15, 87–97.
- Valente, T., & Gomes, C. (2005). Modelação difusa de ambientes de drenagem ácida com origem na escombrelira da mina abandonada de Valdarças (Covas, Vila Nova de Cerveira, Norte de Portugal). *Actas Da X Semana Da Geoquímica / IV Congresso de Geoquímica Dos Países de Língua Portuguesa*, 531–534.
- Valente, T., & Gomes, C. (2007). The role of two acidophilic algae as ecological indicators of acid mine drainage sites. *Journal of Iberian Geology*, 33(2), 283–294.
- Valente, T., Gomes, C., & Gaspar, O. (1997). Paragénese e Evolução de Crustificações Ferralíticas na Escombrelira da Mina de Valdarças - Vila Nova de Cerveira - Norte de Portugal. *Actas Da*

X Semana Da Geoquímica / IV Congresso de Geoquímica Dos Países de Língua Portuguesa, Braga, 541 – 544.

Valente, T., Guise, L., & Gomes, C. (2011). Instability of AMD samples and evolution of ochre precipitates under laboratory conditions. *Geochemistry - Exploration, Environment, Analysis, 11*, 71–77.

Valente, T. M., & Gomes, C. (2005). Caracterização dos produtos ocre de drenagem na escombreira da mina de Valdarcas - Indicadores do estado e das condições de drenagem ácida. *Actas XIV Semana Da Geoquímica*, 535 – 539.

Younger, P. L., Banwart, S. A. & Hedin, R. S. (2002). *Mine water, Hidrology, Pollution, Remediation, Environmental Pollution*, Kluwer Academic Publishers, Dordrech. 5: 442. In: Ponce, N. (2013). *Informe técnico para la definición de procesos AMD y alternativas de remediación en la cuenca del río Trimpancho*. Proyecto Fin de Máster, Universidad de Huelva.

Ziemkiewicz, P., Skousen, J., & Simmons, J. (2003). Long-term Performance of Passive Acid Mine Drainage Treatment Systems. *Mine Water and the Environment*, 22(3), 118–129.