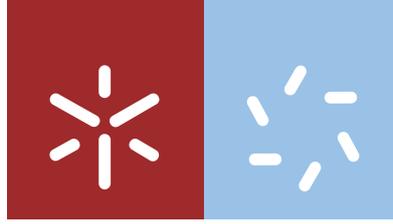




Universidade do Minho
Escola de Ciências

Frederico Guilherme de Sousa Barata Feio de Oliveira

**Variabilidade espacial e temporal do teor
de arsénio na água numa mina de ouro
remediada – caso de estudo na área mineira
da Freixeda (Mirandela)**



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Frederico Guilherme de Sousa Barata Feio de Oliveira

**Variabilidade espacial e temporal do teor
de arsénio na água numa mina de ouro
remediada – caso de estudo na área mineira
da Freixeda (Mirandela)**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Geociências
Ramo Valorização de Recursos Geológicos

Trabalho realizado sob orientação da
Professora Doutora Isabel Margarida Horta Ribeiro Antunes
e da
Professora Doutora Maria do Rosário Melo Costa

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho representou para mim a concretização de um projeto que há muito desejava e ao longo da sua execução muitas foram as pessoas e instituições que com ele colaboraram e a quem apresento o meu agradecimento.

À Professora Doutora Isabel Margarida Horta Ribeiro Antunes e à Professora Doutora Maria do Rosário Melo Costa agradeço a proposta do tema, a orientação científica dos trabalhos, o incentivo, a exigência, o entusiasmo e a disponibilidade que sempre me concederam de uma forma incansável, e as maiores responsáveis pela conclusão desta dissertação.

À Dra. Maria Adelaide Alves Ferreira, do Laboratório Nacional de Energia e Geologia, agradeço todo o empenho e colaboração que deu a este projeto com a obtenção da maior parte dos resultados laboratoriais respeitantes aos catiões e aniões presentes, principalmente os respeitantes ao arsénio.

Agradeço ao Professor Doutor Carlos Augusto Leal Gomes a excelente colaboração e dedicação na análise paragenética das escombreyras.

Ao conjunto de técnicos que compõem o Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, que contribuíram no tratamento laboratorial das amostras recolhidas e na obtenção de uma parte significativa dos resultados que aqui se apresentam, elencando aqui alguns: ao Dr. António Azevedo pelo tratamento e resultados da difracção de RX; ao Dr. António Saúl Senda pela preparação das lâminas polidas; à Dra. Lúcia Guise pela análise dos aniões em algumas das companhhas; e à Dra. Maria Elisabete Vivas Alves pela preparação e resultados obtidos nas escombreyras de finos.

Ao conjunto de docentes do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho que, de uma forma direta ou indireta, enriqueceram em muito a minha formação.

Ao meu grande amigo e colega, o Doutor Óscar Sílvio Gama, agradeço toda a colaboração que teve comigo, quer no decurso do período letivo pelos muitos trabalhos que tivemos a oportunidade de realizar, quer o incentivo que me prestou nos momentos mais difíceis da realização deste projeto.

A todos os meus amigos e colegas de estudo agradeço os momentos que pudemos partilhar.

À D. Alcina Ferreira agradeço todo o apoio administrativo que prestou.

Às minhas duas filhas, Inês e Leonor, agradeço todo o apoio que, mesmo sem saberem, me deram. À minha mulher agradeço a paciência que teve no decurso desta aventura.

Ao meu pai e à minha mãe agradeço toda a exigência que sempre promoveram na minha vida e que proporcionou e incentivou a realização deste ciclo.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

Variabilidade espacial e temporal do teor de arsénio na água numa mina de ouro remediada – caso de estudo na área mineira da Freixeda (Mirandela)

Por todo o mundo, a saúde de milhões de pessoas é ameaçada pela exposição a águas de consumo que ultrapassam o limite recomendado da concentração em arsénio de 10 µg/L.

O presente estudo avalia a presença de arsénio nas águas superficiais e subterrâneas envolventes a uma zona mineira sujeita a recuperação ambiental em 2007. Para tal, foi estudada a zona mineira da Freixeda, situada em Portugal, na região de Trás-os-Montes, concelho de Mirandela, do Distrito de Bragança, englobada na Província metalogénica aurífera do NW da Península Ibérica.

O contexto geológico onde a mina da Freixeda ocorre é, desde logo, propício à presença de metais e metalóides nas águas da região pelo decurso natural dos processos de interação água-rocha que continuam a ocorrer no meio subterrâneo. As galerias imersas e a presença de escombrelas, que apesar de impermeabilizadas aquando da recuperação ambiental, e que sofreram recentemente novos trabalhos de prospeção, afetam a qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

Nas águas superficiais é possível identificar uma evolução química espacial, ao longo da ribeira da Freixeda, que se traduz por um aumento em SO_4^{2-} , Ca e Mg nas proximidades da influência da mina. Esta evolução dissipa-se progressivamente com o aumento da distância da mina, bem como, com o aumento do caudal depois da confluência com o rio Tua, onde predominam os iões Na e HCO_3^- .

A concentração de arsénio na água superficial e subterrânea varia bastante para uma gama de valor de pH compreendida entre 6 e 8, em que nas águas com valores de pH mais ácido, as concentrações de arsénio tendem a ser menores. A condutividade elétrica (CE) varia bastante nas águas superficiais (CE 64-651 µS/cm), diminuindo significativamente para cerca de 1/3, durante e após três meses dos períodos de chuva, enquanto que nas águas subterrâneas o valor é mais elevado (CE 200-800 µS/cm), sendo no aquífero profundo onde se registam os maiores valores (CE 749-800 µS/cm).

Na região da mina da Freixeda, as maiores concentrações de arsénio encontram-se nas águas subterrâneas com um máximo registado de 1,434 mg/L, mas as águas superficiais também excedem os valores máximos legais admitidos para águas de consumo humano.

Com base na especiação química do arsénio é possível verificar que o arsénio pentavalente predomina na maioria das águas, mas o arsénio trivalente tem maior expressão na relação com o arsénio total em períodos estivais e em ambientes redutores, ou pouco oxidantes.

As condições ambientais mais favoráveis à ocorrência de concentrações elevadas de As nas águas subterrâneas da região em estudo são: valores de pH entre 6,6 e 7,4; ambiente redutor, ou pouco oxidante, concentração de flúor superior a 1,5 mg/L; e concentração elevada de Fe em solução. Para melhor entender a mobilidade do arsénio, uma monitorização regular nas águas relativa aos teores de arsénio e respetiva especiação, associada aos estudos já realizados, permitiriam investigar as interações entre a fase sólida do aquífero e as águas subterrâneas e superficiais, possibilitando uma previsão das mudanças hidrogeoquímicas no futuro, como por exemplo um aumento dos teores de arsénio trivalente, flúor e ferro em solução.

Palavras-Chave: Águas subterrâneas, arsénio, contaminação, especiação, zona mineira

Abstract

Spatial and time variability of arsenic content in water in a remediated gold mine - case study in the Freixeda (Mirandela) mining area

Throughout the world, the health of millions of people is threatened by exposure to drinking water that exceeds the recommended limit of the concentration in arsenic (As) of 10 mg/L.

The present study evaluates the presence of arsenic in surface and groundwaters surrounding a mining zone subject to environmental recovery in 2007. To this end, it was studied the mining zone of Freixeda, located in Portugal, in the region of Trás-os-Montes, municipality of Mirandela, in the district of Bragança, encompassed in the gold Metallogenic Province of the NW of the Iberian Peninsula.

The geological context where the Freixeda mine occurs is, as a result, favorable to the presence of metals and metalloids in the waters of the region through the natural course of the water-rock interaction processes that continue to occur in the underground environment. The galleries immersed and the presence of tailings, which despite being waterproofed during environmental recovery, and which recently suffered new prospecting work, affect the quality of surface and groundwater.

In surface waters it is possible to identify a spatial chemical evolution along the Ribeira da Freixeda, which translates by an increase in SO_4^{2-} , Ca and Mg in the vicinity of the influence of the mine. This evolution dissipates progressively with the increase of the distance to the mine, as well as, with the increase of the flow after the confluence with the River Tua, where the ions Na and HCO_3^- predominate.

The concentration of arsenic in surface and underground water varies considerably for a range of pH value between 6 and 8, in which in waters with more acidic pH values, arsenic concentrations tend to be smaller. The electrical conductivity (EC) varies widely in surface waters (EC 64-651 $\mu\text{S}/\text{cm}$), decreasing significantly to about 1/3, up to three months after the rainy season, while in the groundwater the value is higher (EC 200-800 $\mu\text{S}/\text{cm}$), being in the deep aquifer where the highest values (CE 749-800 $\mu\text{S}/\text{cm}$) were recorded.

In the region of the Freixeda mine, the highest concentrations of arsenic are found in groundwater with a registered maximum of 1,434 mg/L, but surface waters also exceed the legal maximum values allowed for human consumption waters.

Based on the chemical speciation of arsenic it is possible to verify that the pentavalent arsenic predominates in most waters, but trivalent arsenic has greater expression in the relationship with total arsenic in summer periods and in reduced environments, or low oxidizing conditions.

The environmental conditions most favorable to the occurrence of high concentrations of As in the groundwater of the region under study are: pH values between 6,6 and 7,4; reducing environments, or low oxidizing conditions, fluoride concentration greater than 1,5 mg/L; and high concentration of Fe in solution. To better understand the mobility of arsenic, regular monitoring in waters related to arsenic content and its speciation, associated with the studies already carried out, would allow investigating the interactions between the solid phase of the aquifer and groundwater/surface waters, enabling a prediction of hydrogeochemical changes in the future, such as an increase in the levels of trivalent arsenic, fluoride and iron in solution.

KEYWORDS: groundwater, arsenic, contamination, speciation, mining area

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice.....	vii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	xii
1. Introdução.....	1
1.1. O Arsénio no meio ambiente.....	1
1.2. Origem do Arsénio na água subterrânea, distribuição mundial e efeitos na saúde.....	4
1.3. Objetivos.....	7
2. Caracterização da área de estudo.....	9
2.1. Enquadramento Geográfico.....	9
2.2. Enquadramento Climatológico.....	10
2.3. Enquadramento Geológico.....	12
2.4. Enquadramento Geomorfológico.....	17
2.5. Hidrografia e Hidrogeologia.....	19
2.6. Mina da Freixeda.....	21
3. Metodologia.....	25
3.1. Seleção dos locais de amostragem.....	25
3.2. Recolha de amostragem.....	27
3.3. Análise laboratorial.....	28
3.4. Análise informatizada.....	29
4. Resultados e discussão.....	30
4.1. Material das escombreiras e precipitados.....	30
4.1.1. Análise paragenética da escombreira de grosseiros.....	30
4.1.2. Escombreira de finos.....	33
4.1.3. Precipitados.....	34

4.2.	Águas	36
4.2.1.	Parâmetros físico-químicos “ <i>in situ</i> ”	36
4.2.2.	Análises laboratoriais	39
4.2.2.1.	Qualidade das análises químicas.....	39
4.2.2.2.	Índices de Saturação	40
4.2.2.3.	Caracterização das fácies hidroquímicas	41
4.2.2.4.	Relação entre HCO_3^- e CE.....	46
4.2.2.5.	Relação entre HCO_3^- e F	47
4.2.2.6.	Relação entre SO_4 , Ca, Mg e sílica	47
4.2.2.7.	Relação entre Mn e Fe	49
4.2.3.	Arsênio nas águas	50
4.2.3.1.	Relação As/pH	50
4.2.3.2.	Relação As/ $\text{Eh}_{\text{calculado}}$	51
4.2.3.3.	Relação As/F	52
4.2.3.4.	Relação As/ SO_4	53
4.2.3.5.	Relação As/Fe	54
4.2.3.6.	Especiação do As.....	56
4.3.	Avaliação da qualidade da água para consumo humano e regadio	59
5.	Considerações finais	63
	Bibliografia	65
	Anexo I – Elementos Maiores nas Águas- Aniões	72
	Anexo II – Elementos Maiores nas Águas - Catiões	73
	Anexo III – Elementos Vestigiais nas Águas	74
	Anexo IV – Parâmetros Físico-Químicos.....	75
	Anexo V – Resultados de As total, As(III), As(V) e Eh calculado	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Especiação do Arsenito em função do pH (Smedley & Kinniburgh, 2002).....	2
Figura 2 - Especiação do Arsenato em função do pH (Smedley & Kinniburgh, 2002).....	2
Figura 3 - Diagrama Eh-pH para espécies aquosas de As no sistema As-O ₂ -H ₂ O (T=25 °C e P =1 bar; Brookins, 1988; Yan et al., 2000)	3
Figura 4 - Representação esquemática do ciclo biogeoquímico do As (Chatterjee et al., 2017)	5
Figura 5 - Modelo global probabilístico de contaminação por As de origem natural em águas subterrâneas com condições redutoras e em condições oxidantes com valores elevados de pH (Amini et al., 2008).	6
Figura 6 – Localização geográfica da área de estudo.....	9
Figura 7 - Clima de Portugal Continental, segundo a classificação de Koppen (IPMA, 2018)	10
Figura 8 - Distribuição da precipitação média anual na estação meteorológica de Lamas do Orelhão, entre 1980 e 2015. A linha horizontal representa a mediana dos valores	11
Figura 9 - Precipitação no período compreendido entre 1 de outubro de 2017 e 30 de junho de 2018, na estação de Mirandela, com identificação das datas das colheitas de amostras de água.....	12
Figura 10 - Principais unidades geológicas da Zona Centro-Ibérica (Dias & Ribeiro, 2013).....	13
Figura 11 - Corte interpretativo ao longo do sector norte da Zona Centro-Ibérica evidenciando a sobreposição das diferentes unidades alóctones sobre um autóctone (adaptado de Pereira & Rodrigues, 2010).....	15
Figura 12 - Coluna litostratigráfica das unidades alóctones (adaptada de Ribeiro et al., 2010b).....	15
Figura 13 – Carta geológica da área de estudo. Adaptação da Carta Geológica de Portugal, folha 2, à escala 1:200.000 (Pereira, 2000); O - localização da área de estudo	17
Figura 14 – Carta Geomorfológica da folha 2 da Carta Geológica de Portugal à escala 1:200 000 (adaptado de Pereira, 2000); * localização da área de estudo	18
Figura 15 - Bacia hidrográfica da Ribeira da Freixeda.	20
Figura 16 - Plano das galerias da mina de Freixeda (adaptado de Griveaud, 1990)	22
Figura 17 - Vista geral antes e durante a intervenção de recuperação ambiental da área mineira da Freixeda (EDM, 2018)	23
Figura 18 – Localização dos pontos de amostragem de água na área mineira da Freixeda.....	25
Figura 19 - Fotografias da área de estudo	26

Figura 20 - Quadro paragenético dos filões mineralizados da Freixeda (rejeitados).....	31
Figura 21 – Microfotografias, em nicóis paralelos, da amostra da escombreira de grosseiros.....	32
Figura 22 - Microfotografias MOLR, em nicóis cruzados, da amostra da escombreira de grosseiros; d – nicóis paralelos	32
Figura 23 - DRX de amostra da escombreira de finos: a) normal, b) submetida a gliconagem, c) após aquecimento	33
Figura 24 - DRX da amostra A1 - Saída da galeria	34
Figura 25 - DRX da amostra de A6 - Furo repuxante	35
Figura 26 - Variação da CE da água ao longo do tempo.....	38
Figura 27 - Balanço iônico para as águas analisadas.....	40
Figura 28 - Diagrama de Piper para as águas analisadas.....	42
Figura 29 – Variação temporal da classificação de Piper para as águas da drenagem mineira (A1)....	43
Figura 30 - Projeção no diagrama de Piper das águas subterrâneas	44
Figura 31 - Projeção no diagrama de Piper das águas superficiais com indicação da evolução química com o aumento da distância à mina	45
Figura 32 - Relação entre CE (lab) e HCO_3^-	46
Figura 33 - Relação entre HCO_3^- e F	47
Figura 34 - Relação entre a) SO_4 e Mg e b) SO_4 e Ca.....	48
Figura 35 - Concentração de sílica nas águas analisadas.....	49
Figura 36 - Relação entre Mn e Fe	50
Figura 37 - Relação entre pH e As.....	51
Figura 38 – Relação entre As e Eh calculado	52
Figura 39 - Relação entre As e F.	53
Figura 40 - Relação entre As e SO_4	54
Figura 41 - Relação entre As e Fe	55
Figura 42 - Relação entre As e HCO_3^-	56
Figura 43 - Percentagens relativas de As(III) e As(V)	57
Figura 44 – Projeção das amostras de água no diagrama de fases.....	59
Figura 45 - Variação temporal do teor de As na água do furo A7 (V.P. – valor paramétrico).....	60
Figura 46 - Variação temporal do teor de F na água do furo A7 (V.P. – valor paramétrico).....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produtos de solubilidade para as reações das espécies As(V) e As(III) (adaptado de Appelo & Postma, 2005)	2
Tabela 2 - Teores médios obtidos nos filões da área mineira da Freixeda (Velho & Moura, 2012)	23
Tabela 3 – Identificação e coordenadas geográficas dos pontos de amostragem.....	26
Tabela 4 - Resultados estatísticos relativos ao pH.....	36
Tabela 5 - Resultados estatísticos para a condutividade elétrica.....	37
Tabela 6 - Resultados estatísticos relativos ao Eh (mV)	39
Tabela 7 - valores dos Índices de Saturação (IS) das águas em relação às fases minerais. Números a bold indicam sobressaturação.	41
Tabela 8 - Especiação das diferentes fases de As(III) e As(V) com o programa PHREEQC.....	58
Tabela 9 - Concentrações acima do valor máximo recomendado (VMR) definido para águas destinadas à rega	61

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

AAS-HG – “*Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation*” - espectrofotometria de absorção atômica com geração de hidreto

As – Arsénio

As(III) – Arsénio trivalente

As(V) – Arsénio pentavalente

ASTER GDEM – “*advanced spaceborne thermal emission and reflection radiometer - global digital elevation model (gdem) version 2*”

CE – Condutividade elétrica

DAM – Drenagem Ácida Mineira

DCT – Departamento de Ciências da Terra

DRX – Difractometria de Raios-X

DR – Diário da República

ETAM – Estação de Tratamento de Águas Mineiras

IS – Índice de Saturação

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia

MOLR – microscopia óptica de luz refletida

MOLT – microscopia óptica de luz transmitida

O_{FQ} – Formação Filito-Quartzítica do Ordovício

RAN – Reserva Agrícola Nacional

REN – Reserva Ecológica Nacional

SNIAmb – Sistema Nacional de Informação de Ambiente

SNIRH – Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos

S_{PQ} – Formação de Quartzitos Superiores do Silúrico

S_{VS} – Complexo Vulcano-Silicioso do Silúrico

TDS – “*Total Dissolved Solids*” - total de sólidos dissolvidos

UM – Universidade do Minho

VMA – Valor Máximo Recomendado

ZCI – Zona Centro-Ibérica

1. INTRODUÇÃO

1.1. O Arsénio no meio ambiente

O Arsénio (As) é um elemento químico classificado por metaloide ou semimetal por partilhar das características físico-químicas do grupo dos metais e não metais; apresentando, por isso um comportamento particular.

Tem uma mobilidade elevada em águas com valores de pH entre 6,5 e 8,5, característicos de águas subterrâneas, tanto em condições redutoras como oxidantes, o que o torna único entre os metaloides, elementos formadores de oxianíons. Ocorre na natureza sob os estados de oxidação -3, 0, +3 e +5, mas em águas naturais existe fundamentalmente sob a forma de arsenito - As(III) - ou de arsenato - As(V).

O Arsenato tem tendência a permanecer dissolvido na água com o aumento do valor de pH (Dzombak & Morel, 1990), contrariamente ao que acontece com os principais elementos metálicos potencialmente tóxicos, como por exemplo, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , que são geralmente insolúveis com o aumento do valor de pH; precipitando sob a forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos ou fosfatos, ou sendo adsorvidos por óxidos metálicos (como o Fe_2O_3), argila ou matéria orgânica.

Comparado com outros elementos formadores de oxianíons, que são contaminantes comuns das águas subterrâneas, como por exemplo o crómio, urânio e o selénio, o As é moderadamente móvel numa gama ampla de condições redox, o que o torna um dos mais problemáticos para o meio ambiente (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Na presença de ambientes redutores, enriquecidos em enxofre, a maioria dos elementos metálicos formam sulfuretos insolúveis, normalmente com concentrações da ordem de grandeza de $\mu g/L$, mas o As é relativamente móvel e pode ser encontrado com concentrações de mg/L .

A especiação do As é fundamentalmente controlada pelo potencial redox (Eh) e pelo pH da solução. A Figura 1 exhibe as espécies de arsenito em equilíbrio com o pH do meio. Em ambientes com valor de pH menor que 9,2, predomina o ácido arsenioso (H_3AsO_3), altamente tóxico, e como se trata de uma espécie sem carga tem tendência a manter-se em solução.

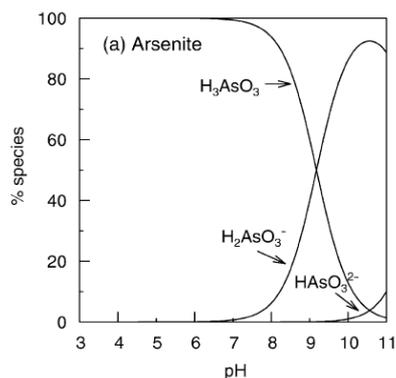


Figura 1 - Especificação do Arsenito em função do pH (Smedley & Kinniburgh, 2002)

A Figura 2 mostra o comportamento do arsenato em ambientes oxidantes. Em ambientes com menor valor de pH, a espécie dominante é o $H_2AsO_4^-$ enquanto que para valores de pH superiores a 6,9, predomina o $HAsO_4^{2-}$. É possível que sob condições extremamente ácidas ou alcalinas possam estar presentes também os compostos H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} (Figura 2).

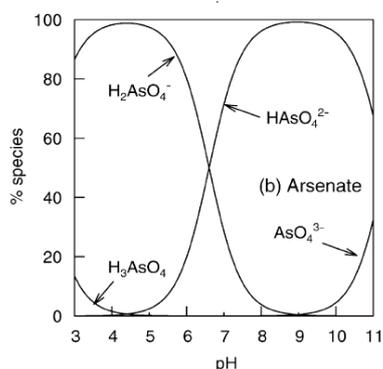


Figura 2 - Especificação do Arsenato em função do pH (Smedley & Kinniburgh, 2002)

A Figura 3 qualifica a especificação do As em função dos valores de pH e de Eh. Tanto o As(V) como o As(III) formam compostos que podem libertar prótons da mesma forma que o ácido carbônico (Appelo & Postma, 2005). As constantes do produto de solubilidade para estas espécies constam da Tabela 1, sendo indicada a espécie de As presente.

Tabela 1 - Produtos de solubilidade para as reações das espécies As(V) e As(III) (adaptado de Appelo & Postma, 2005)

<i>Espécie</i>	<i>Reação</i>	log K
As(V)	$H_2As(V)O_4 \rightleftharpoons HAs(V)O_4^{2-} + H^+$	- 6.76
As(III)	$H_3As(III)O_3 \rightleftharpoons H_2As(III)O_3^- + H^+$	-9.23

As fronteiras que separam as diferentes espécies na Figura 3, indicam atividades iguais para as diferentes espécies de As. Para intervalos de valores de pH entre 5 e 8 (característicos das águas subterrâneas) e de Eh entre 0 mV e 400 mV, é possível a coexistência das três espécies de As: H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} e H_3AsO_3^0 . Tal gama de valores demonstra que com pequenas variações de pH, em condições pouco a moderadamente oxidantes, o As(V) pode reduzir-se facilmente a As(III). As águas subterrâneas possuem normalmente condições redutoras, dependendo da geologia local e tipo de aquífero, pelo que são esperados valores de Eh negativos, potenciando a presença de As(III) nestas águas.

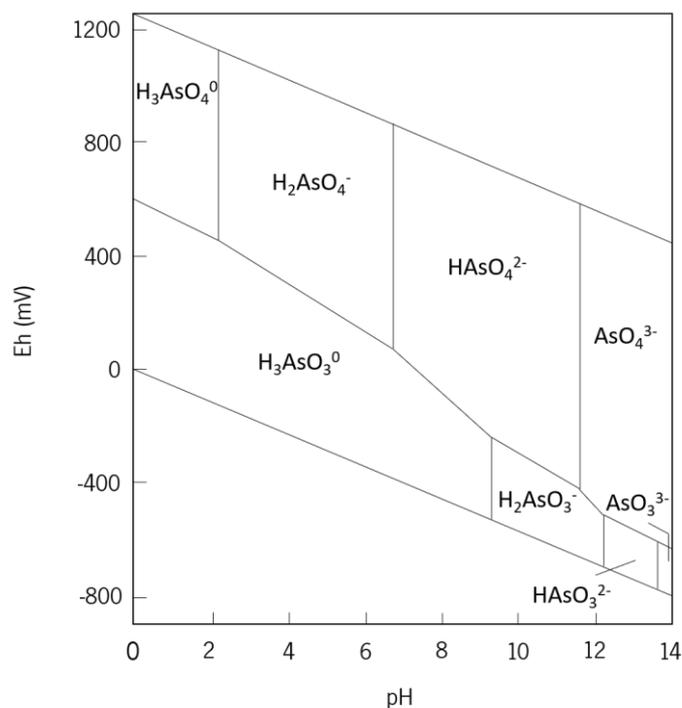


Figura 3 - Diagrama Eh-pH para espécies aquosas de As no sistema As-O₂-H₂O (T=25 °C e P=1 bar; Brookins, 1988; Yan et al., 2000)

A libertação de As para a solução, por competição por locais de adsorção em oxi-hidróxidos de ferro, como a ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), pode ser potenciada pela presença de outros iões em solução como o ferro, enxofre, azoto, flúor, bicarbonato, fosfato, sílica, selénio, vanádio, entre outros (Guan et al., 2009; Jeong et al., 2007; Smedley & Kinniburgh, 2002).

Com concentrações elevadas de enxofre, em ambientes redutores, a acidez favorece a precipitação de ouro pimento (As_2S_3), realgar (AsS) e outros minerais contendo As coprecipitado (Cullen & Reimer,

1989), pelo que, em condições de elevadas concentrações de enxofre livre, não são esperadas águas com elevados teores de As.

Os metais competem por posições estruturais na adsorção de óxidos e hidróxidos de ferro. Por exemplo, a oxidação da pirite é acompanhada da redução do ião nitrato, pelo que a diminuição de nitrato em solução por precipitação é acompanhada do aumento de As dissolvido, através da lixiviação dos elementos menores (Appelo & Postma, 2005).

1.2. Origem do Arsénio na água subterrânea, distribuição mundial e efeitos na saúde

A Figura 4 mostra que embora a atividade vulcânica seja a origem da maior parte do As natural nas rochas sedimentares, nos tempos mais recentes, o As libertado pela meteorização tem estado aproximadamente em equilíbrio com a deposição de As nos sedimentos (Ferguson & Gavis, 1972). As atividades humanas, incluindo o uso do As, a queima de combustíveis fósseis, a erosão acelerada e a exploração mineira, com o processamento de sulfuretos, tem vindo a aumentar o “input” de As nos oceanos num fator de, pelo menos, três vezes maior.

Estas contribuições são a principal fonte de concentrações de As extremamente elevadas em águas superficiais e subterrâneas do planeta.

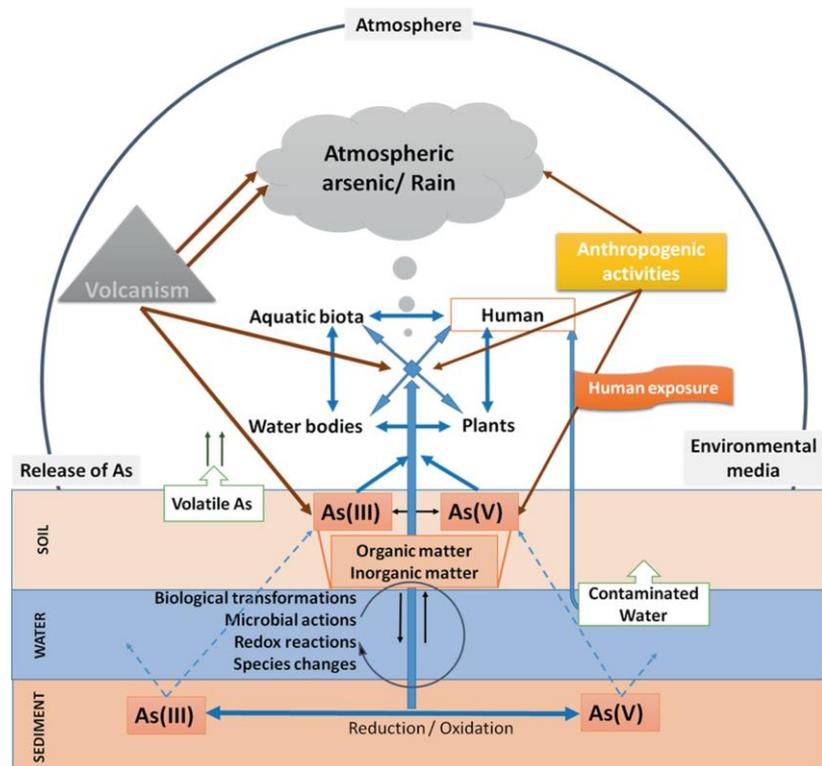


Figura 4 - Representação esquemática do ciclo biogeoquímico do As (Chatterjee et al., 2017)

O As total em águas naturais distribui-se pela precipitação atmosférica, água de rios, lagos, estuários e oceanos, águas subterrâneas, zonas de drenagem de minas, poros de sedimentos, salmouras e campos petrolíferos (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Na água da chuva, os estados de oxidação do As presentes variam consoante a fonte de origem. Assim, quando na presença de fundições, queima de carvão e vulcões, a espécie dominante é o As(III), sob a forma de As_2O_3 . As formas reduzidas sofrerão oxidação em contacto com o oxigénio da atmosfera e provavelmente reagirão com o SO_2 e o O_3 atmosférico (Cullen & Reimer, 1989).

Na água do mar, o As(V) é dominante, mas com o aumento de profundidade e conseqüente escassez de oxigénio, a quantidade de As(III) aumenta (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Nos estuários, as espécies de As presentes variam muito de local para local, e variam sazonalmente, mas encontra-se maioritariamente sob a forma de As(V). Dependem da salinidade e variações redox, bem como, dos contributos terrestres (Howard et al., 1989).

Na água dos lagos e rios, o As(V) é normalmente a espécie dominante, contudo as concentrações de As(III) e As(V) variam bastante dependendo dos "inputs", condições redox e atividade biológica. Particularmente, nos períodos mais quentes e secos do ano, ocorrem organismos capazes de reduzir o As(V) à forma de As(III), em ambientes oxidantes.

Nas águas subterrâneas, o rácio de As(III) e As(V) varia bastante. O As(III) domina em aquíferos fortemente redutores, tal como esperado na sequência redox referida na Figura 3.

A média de concentração total de As em águas naturais nos lagos e rios é geralmente inferior a 10 µg/L, embora varie muito, enquanto que nas águas subterrâneas varia entre 1-2 µg/L e nas águas subterrâneas, em áreas com rochas vulcânicas e depósitos de sulfuretos, é de 3 mg/L (WHO, 1987; WHO, 2011; USNRC, 2001; Gomez-Camirero et al., 2001).

A distribuição mundial de As de origem natural presente em águas subterrâneas no mundo, tem por base dados geológicos, topográficos e ambientais, recolhidos pelo Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Figura 5).

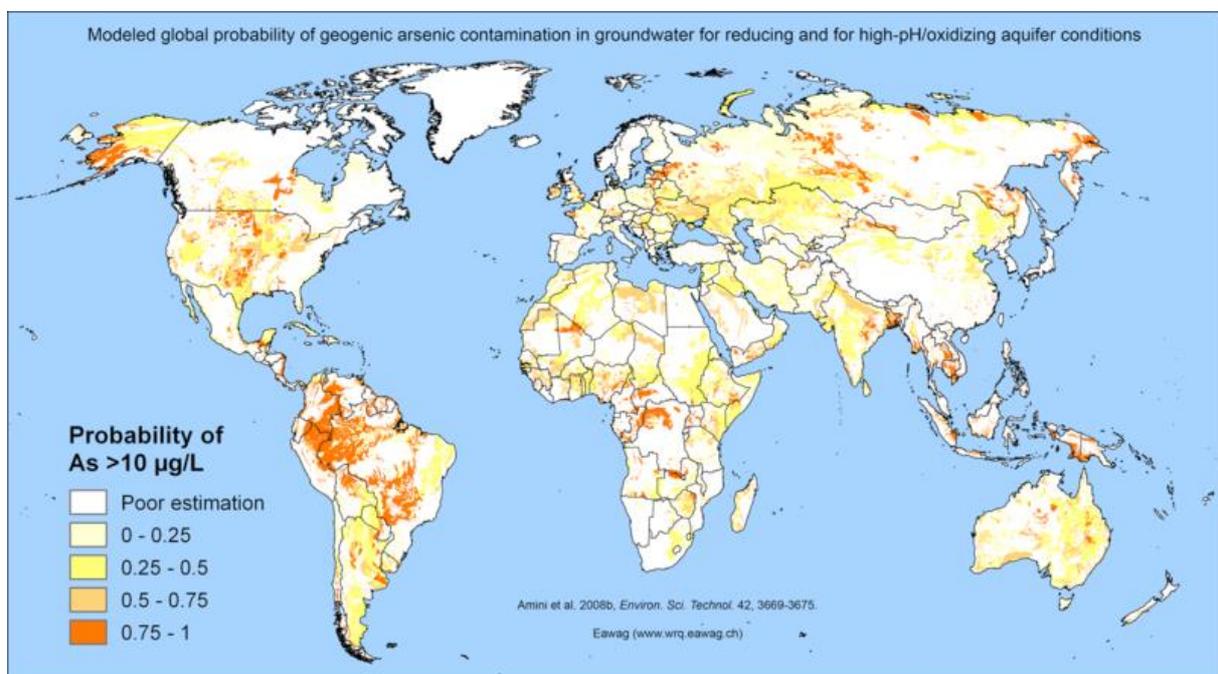


Figura 5 - Modelo global probabilístico de contaminação por As de origem natural em águas subterrâneas com condições redutoras e em condições oxidantes com valores elevados de pH (Amini et al., 2008).

Para além da ocorrência natural de elementos menores nas águas, as atividades mineiras e escombreiras associadas prestam um enorme contributo para a presença de As e outros metais em elevadas concentrações nas águas (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Por todo o mundo, a exposição ao As é uma das maiores crises humanitárias de saúde que afeta milhões de pessoas expostas a águas de consumo humano, ultrapassando o limite recomendado de 10 µg/L (George et al., 2014). A maior parte das populações afetadas vive em países do sudeste asiático, como o Bangladesh, Índia, Camboja, Nepal e Vietnã, e em muitos outros países como os Estados Unidos, Argentina, Bolívia, Chile, Peru e México (George et al., 2014; Shibata et al., 2016; Yunus et al., 2016).

É extremamente grave no Bangladesh, onde quase 85 milhões de habitantes (de um total de 125 milhões) está afetado, e no estado vizinho (Índia), em West Bengal, também afeta 6 milhões de pessoas. Estes números mostram que a contaminação da água subterrânea na região afeta 1/3 da população da Bacia do Rio Bengal (Sen, 2013).

O As é associado a muitos tipos de desordens na saúde incluindo problemas de coração, fígado, sistema nervoso e doenças gastrointestinais e renais, que se traduzem numa alta taxa de mortalidade no mundo (Dopp et al., 2010).

O As(V) substitui o grupo dos fosfatos nas vias metabólicas devido à semelhança na estrutura e restringe a formação de ATP's (Trifosfato de adenosina), responsáveis pelo armazenamento de energia de consumo imediato nas ligações entre os fosfatos destas moléculas (Gresser, 1981; Hughes, 2002; Lagunas, 1980; Stýblo et al., 2002).

O As(III) afeta principalmente as enzimas com grupos tióis ou sulfidrilo (grupo SH) não só limitando a produção de ATP's como dificultando a produção de intermediários da gliconeogénese, responsável pela produção da glicose, que é uma das principais fontes de energia (Hughes, 2002; Lin et al., 1999; Reichl et al., 1988; Stýblo et al., 2002; Szinicz & Forth, 1988).

Vários estudos realizados sobre mamíferos demonstraram que o As na forma trivalente é mais facilmente absorvido no trato gastrointestinal do que o As na forma pentavalente (Ellickson et al., 2001; Rahman et al., 2012; Saha et al., 1999).

1.3. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho consiste na avaliação da variabilidade espacial e temporal do As dissolvido na água que recebe influência da área mineira remediada de Freixeda. Para tal, com o presente estudo pretende-se:

- a caracterização geográfica, geológica, geomorfológica, hidrológica e hidrogeológica da área mineira da Freixeda (Mirandela, NE Portugal);
- a caracterização das mineralizações das estruturas mineralizadas da zona da Freixeda;
- a identificação e localização espacial dos principais pontos de água na influência das estruturas mineralizadas e a sua distribuição ao longo da ribeira da Freixeda até ao rio Tua;

- o estudo da dispersão espacial do As nas águas superficiais e subterrâneas, ao longo da ribeira da Freixeda, o seu contributo para a qualidade da água do rio Tua e a análise do comportamento da presença de As ao longo do tempo;
- a determinação e especiação do teor de As na água superficial e subterrânea e respetiva mobilidade;
- a avaliação da variabilidade temporal dos resultados obtidos e o efeito das ações de remediação implementadas;
- identificar potenciais indicadores físico-químicos da presença de teores elevados na água, a aplicar em áreas mineiras com características idênticas à da zona de estudo.

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1. Enquadramento Geográfico

A mina da Freixeda está situada no Concelho de Mirandela, em Trás-os-Montes, na freguesia da Freixeda (Figura 6), com uma população residente de 87 pessoas e com 78 edifícios (INE, 2011). O acesso mais rápido à freguesia, partindo de Mirandela, é realizado pela N213 e depois pela M578, no cruzamento perto da localidade de São Salvador. A região encontra-se localizada a cerca de 133 km do litoral.

As grandes fronteiras físicas são a oeste, as serras do Gerês, Cabreira e Marão que separam as regiões do Minho e de Trás-os-Montes, a norte as serras da Coroa, Montesinho-Gamoneda, a sul o rio Douro e a este a serra de Bornes (Pereira, 2000). As altitudes na área de estudo variam entre 320 e 440 metros (Figura 6).

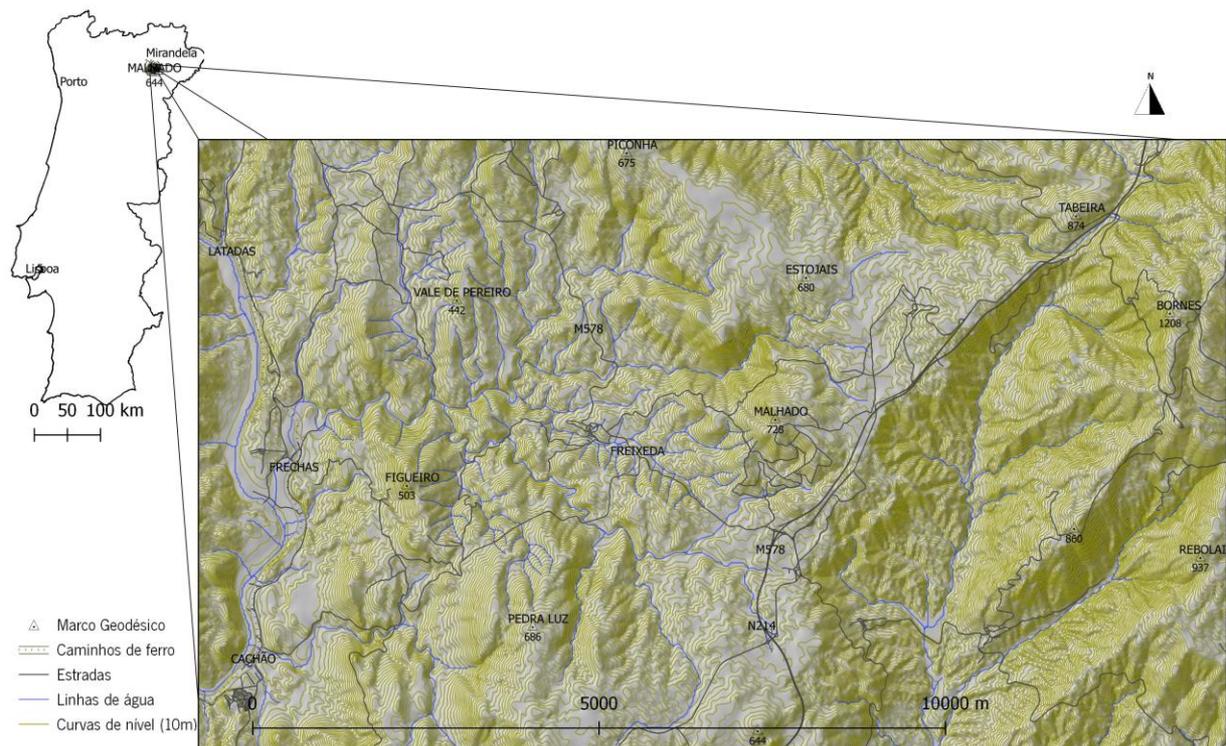


Figura 6 – Localização geográfica da área de estudo

2.2. Enquadramento Climatológico

O clima em Portugal continental varia entre um clima temperado com inverno chuvoso e verão seco e quente (Csa) e um outro clima temperado com inverno chuvoso e verão seco e pouco quente (Csb) (Figura 7).

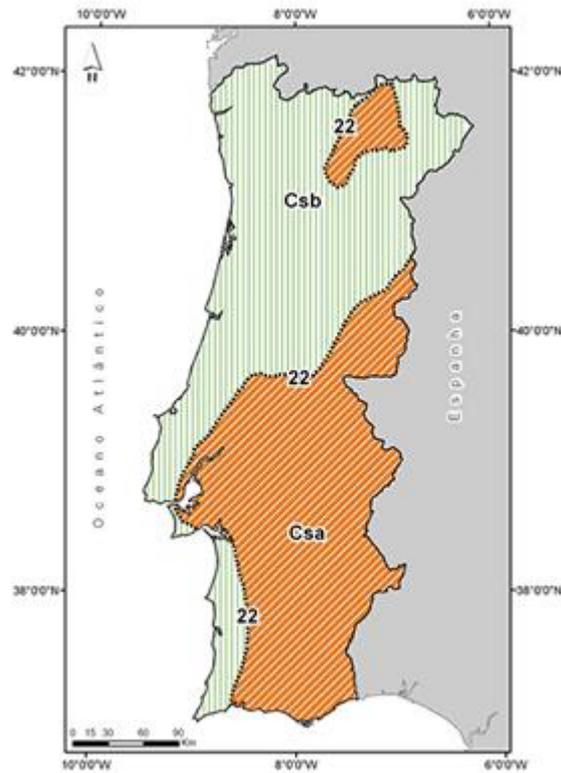


Figura 7 - Clima de Portugal Continental, segundo a classificação de Koppen (IPMA, 2018)

A precipitação média anual registada na zona de estudo, extrapolada através dos dados obtidos na estação de Lamas do Orelhão, localizada a cerca de 20,2 km a NNW da Freixeda, a 460 m de altitude, no período compreendido entre 1980 e 2015, tem um valor máximo de 1161,1 mm no ano de 2000 e um mínimo de 302,1 mm, em 2004 (APA, I.P., 2018).

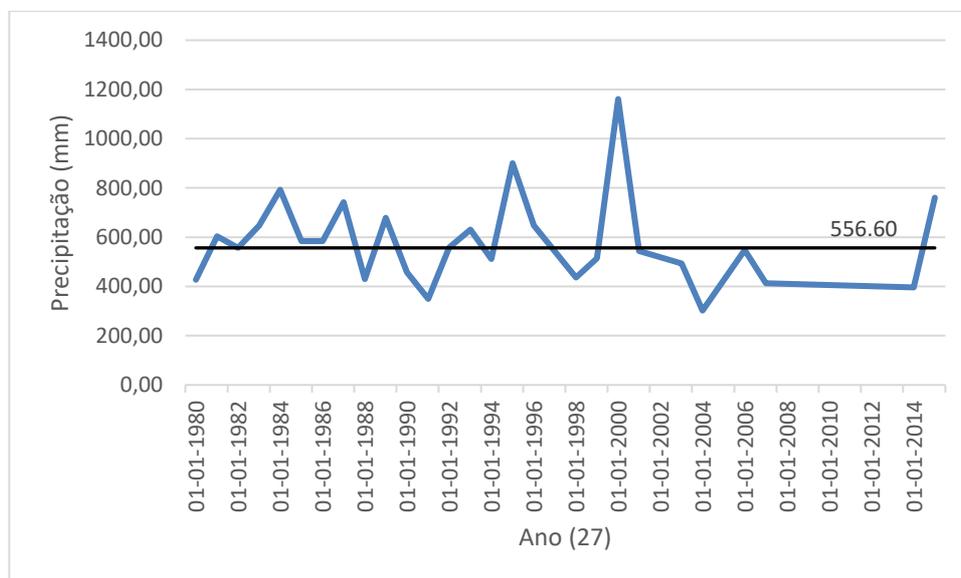


Figura 8 - Distribuição da precipitação média anual na estação meteorológica de Lamas do Orelhão, entre 1980 e 2015. A linha horizontal representa a mediana dos valores

A distribuição da precipitação média anual, apresenta uma assimetria positiva de 1,23, entre o valor da média de 580,45 mm e o valor da mediana de 556,60 mm, com um desvio padrão de 181,89 mm. Este período corresponde a um registo de 27 anos, 22 dos quais são considerados anos secos, com uma precipitação média anual inferior a 700 mm/ano, e 5 anos húmidos, com precipitação média anual entre 700 mm/ano e 1200 mm/ano (Figura 8).

Relativamente ao período em estudo foram considerados os dados de precipitação diária, registados entre o dia 1 de outubro de 2017 e 30 de junho de 2018, na estação de Mirandela (Figura 9), no sentido de avaliar a influência da precipitação nas características químicas da água.

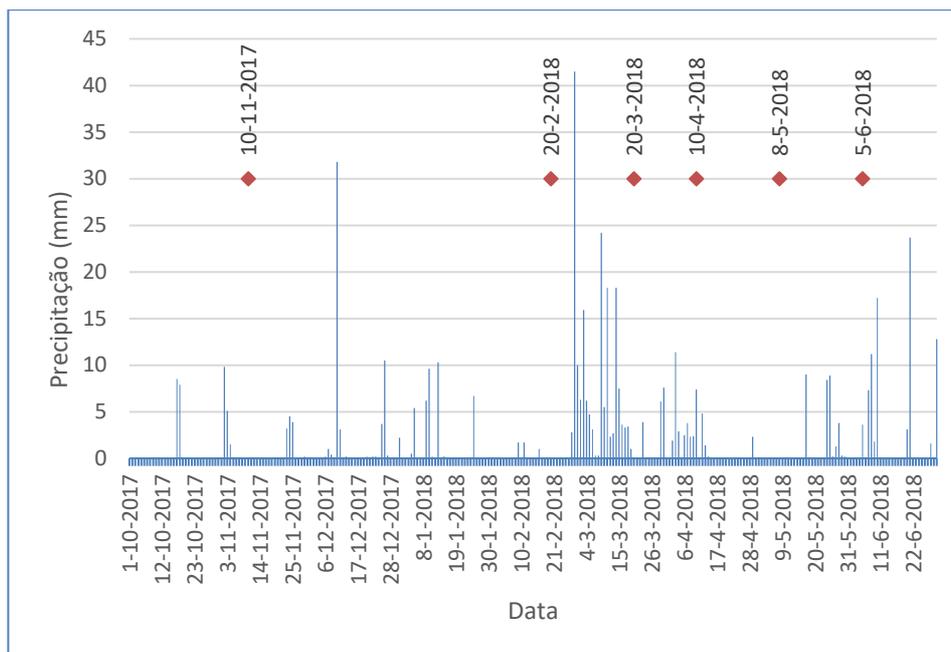


Figura 9 - Precipitação no período compreendido entre 1 de outubro de 2017 e 30 de junho de 2018, na estação de Mirandela, com identificação das datas das colheitas de amostras de água

O ano hidrológico foi um ano anormalmente seco, prolongando-se até final de fevereiro (entre 1 de outubro e 27 de fevereiro, com um registo de precipitação total de apenas 147 mm; Figura 9). O período húmido concentrou-se entre os meses de março e abril de 2018, em que foram registados 237 mm de precipitação, entre 28 de fevereiro e 14 de abril (Figura 9).

Entre 15 de abril e 23 de maio, a precipitação foi praticamente nula (choveu apenas 11,5 mm).

A partir de 15 de abril de 2018, entrou-se em período seco, com um valor máximo de precipitação de 23,7 mm (Figura 9).

2.3. Enquadramento Geológico

A geologia da região encontra-se profundamente afetada pela orogenia Varisca. O ciclo varisco compreende uma fase de *rifting*, com alargamento dos fundos oceânicos, subducção e eventualmente obducção, fechando-se depois numa colisão de continentes e/ou arcos insulares (Ribeiro, 2002). Da colisão continental, que originou a orogenia varisca, deve referir-se que os terrenos alóctones e parautóctones obductaram sobre os autóctones (formados no início da orogenia) e, ainda hoje, estão preservados em vários locais da área em estudo.

A proposta de Lotze (1945) que estabeleceu duas grandes divisões do Varisco Ibérico, a Zona Galaico-Castelhana e a Zona Luso oriental-Alcudiana, utilizando os granitos do norte e centro de Portugal como

principais elementos para as individualizar, levantou alguns problemas, nomeadamente a implantação tardia dos granitos em relação à individualização das zonas paleogeográficas, ou a maioria das unidades metamórficas de mais alto grau, que eram consideradas típicas da zona Galaico-Castelhana, e estavam integradas em grandes mantos de carreamento instalados durante as fases colisionais do ciclo de Wilson Varisco (Dias & Ribeiro, 2013).

Julivert et al. (1972), propôs a criação da Zona Centro-Ibérica (ZCI; Figura 10), resultante da junção das zonas Galaico-Castelhana e Luso oriental-Alcudiana e separada a Norte, pela Zona Astur-occidental Leonesa e a Sul, pela Zona da Ossa Morena. Alguns autores consideram a existência de uma sub-zona dentro da ZCI denominada por Zona da Galiza-Trás-os-Montes.

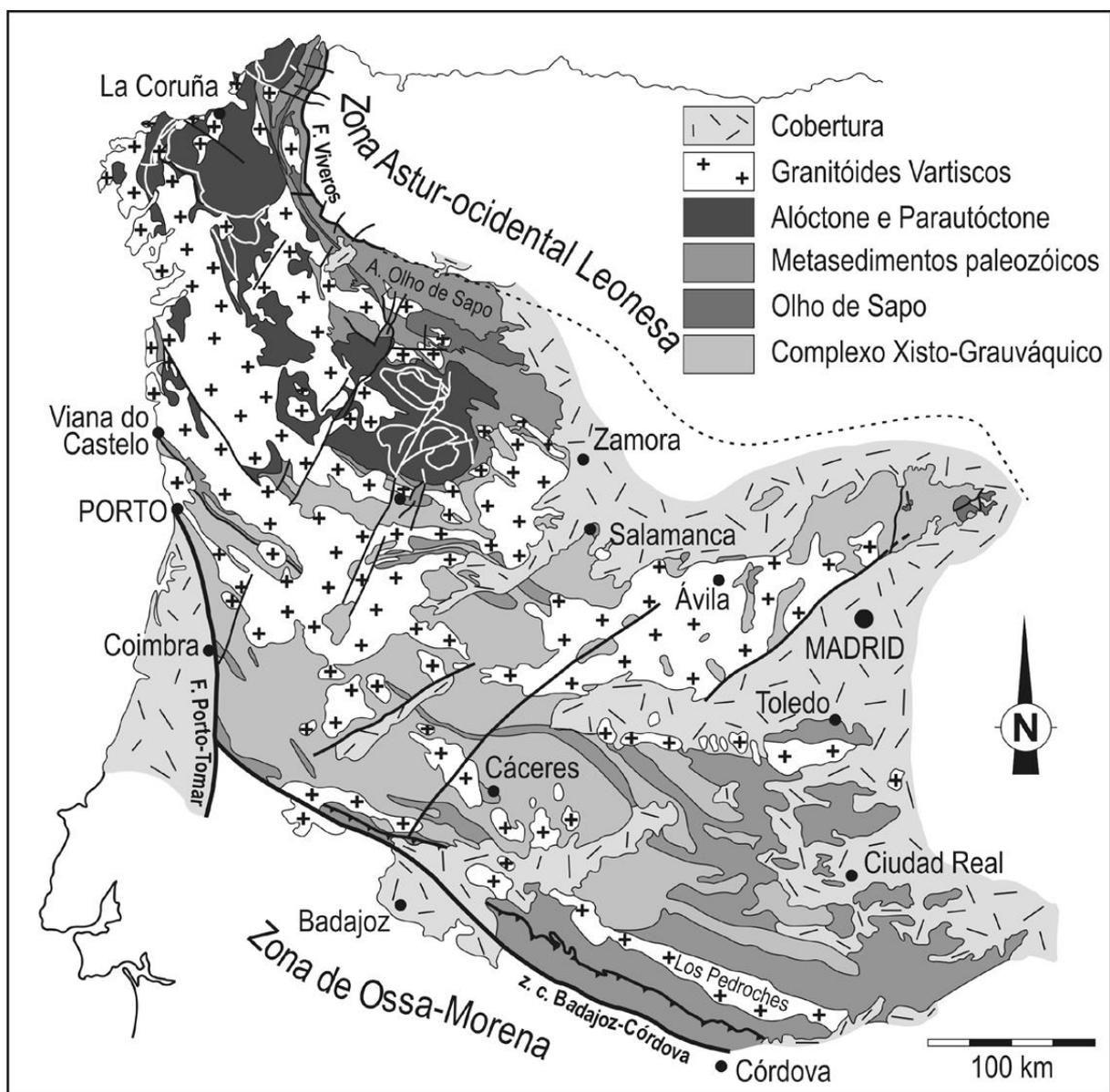


Figura 10 - Principais unidades geológicas da Zona Centro-Ibérica (Dias & Ribeiro, 2013)

Dentro da ZCI (Ábalos et al., 2002; Ribeiro et al., 1990; Ribeiro et al., 2010a) distinguem-se duas sequências:

- Sequências autóctones que constituem a maior parte desta zona e mostram a homogeneidade litoestratigráfica conferida à ZCI, realçando-se o carácter transgressivo dos quartzitos do Ordovícico inferior, discordantes sobre formações com idades que vão do Proterozoico superior ao Câmbrio. Consideram-se dois domínios, o de Olho-de-Sapo e o do Complexo Xisto-Grauváquico (Martínez Catalán et al., 2004), separados por uma linha NW-SE, que passa próximo de Zamora e sobrepostos por uma sucessão uniforme Ordovícico-Silúrica (Dias et al., 2010; Metodiev et al., 2010; Pamplona & Ribeiro, 2010).

- Sequências alóctones, caracterizadas por um empilhamento de mantos, por vezes, sem afinidades com as sequências autóctones (Dias & Ribeiro, 2013), onde se integram os maciços polimetamórficos de alto grau e que contêm rochas máficas e ultramáficas, bem como evidências de metamorfismo de alta pressão. É possível reconhecer três grandes unidades (Ribeiro et al., 2010b): uma unidade intermédia, constituída pelo Complexo Ofiolítico (Arenas et al., 2004; Iglésias Ponce de León et al., 1983; Munhá et al., 1990; Pereira et al., 2004), implantado por obducção sobre a margem do Terreno Ibérico, que separa o Complexo Alóctone Superior (CAS), caracterizado como um terreno exótico continental (Coney et al., 1980), que corresponde à margem oposta do oceano Rheic (situado entre a Avalónia e Armórica), e o Complexo Alóctone Inferior (CAI), representante da margem estirada do Terreno Ibérico (Ribeiro et al., 1990). Estas unidades afloram na zona de Bragança e Morais (Figura 11).

Esta sequência de mantos sobrepõe-se a um complexo parautóctone que apresenta formações com litologias, e respetiva estratigrafia, essencialmente, equivalentes às do autóctone da ZCI (Ribeiro et al., 2010b).

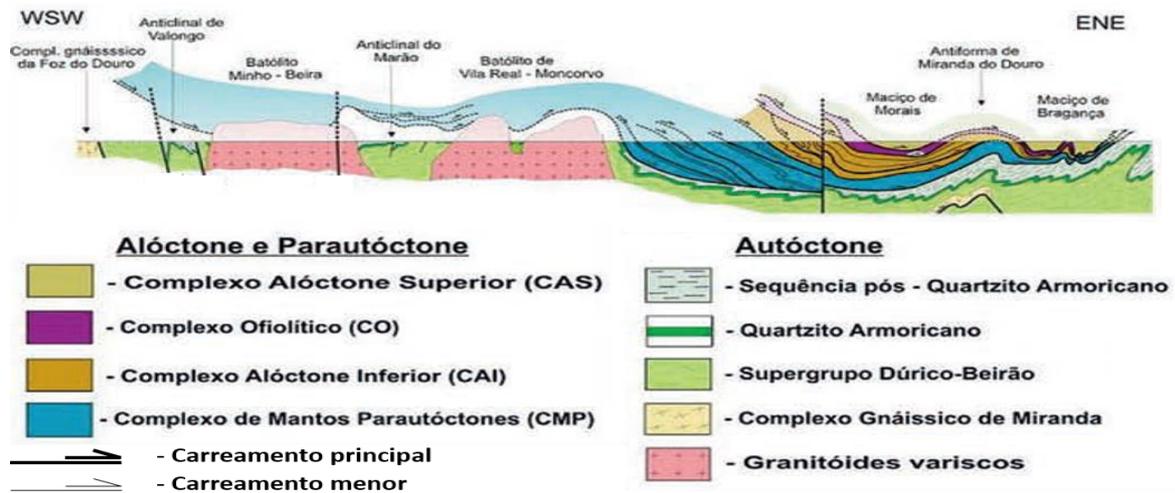


Figura 11 - Corte interpretativo ao longo do sector norte da Zona Centro-Ibérica evidenciando a sobreposição das diferentes unidades alóctones sobre um autóctone (adaptado de Pereira & Rodrigues, 2010).

O Complexo Alóctone Inferior é formado, da base para o topo, pelos Gnaisses Ocelados de Saldanha, pela Formação Filito-Quartzítica, pelo Complexo Vulcano-Silicioso, pela Formação de Macedo de Cavaleiros e pela Unidade de Pombais (Figura 12; Pereira, 2000).

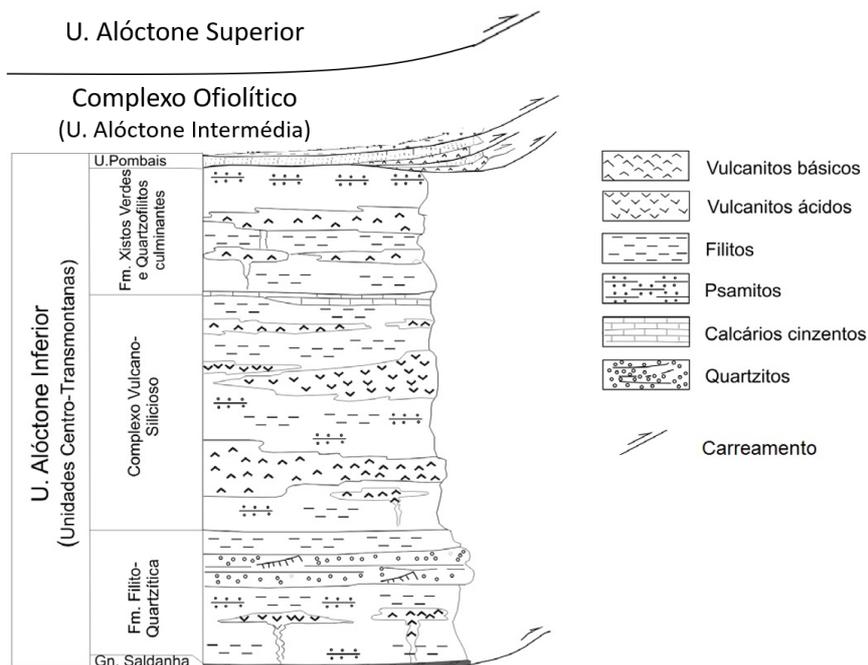


Figura 12 - Coluna litostratigráfica das unidades alóctones (adaptada de Ribeiro et al., 2010b)

A Formação Filito-Quartzítica organiza-se segundo uma sequência negativa iniciada por filitos sericíticos a que se sucedem filitos siliciosos, quartzofilitos e, no topo, litologias mais grosseiras onde se identificam quartzitos xistoides, quartzitos de grão fino a médio, metagrauvaques e metaquartzovaques.

Os níveis de quartzitos mais evoluídos tornam-se compactos e formam proeminentes relevos residuais, destacados na Meseta Ibérica. Intrusões de rochas ácidas porfíricas e escassas intrusões doleríticas correspondem, nesta formação, às escoadas efusivas características do nível estratigráfico superior (Ribeiro et al., 2010b).

As associações paragenéticas nos termos pelíticos são: quartzo + albite + moscovite ± biotite verde ± clorite. Nos termos psamíticos, encontram-se: quartzo + plagioclase (10% An) + moscovite ± clorite ± granada. Entre os componentes subordinados, identificam-se óxidos de ferro e titânio, hematite, sulfuretos, limonite, esfena, zircão e turmalina (Ribeiro et al., 2010b).

O Complexo Vulcano-Silicioso é uma sequência sedimentar e vulcânica muito diversificada, bastante argilosa com presença de xistos negros e liditos com graptólitos do Silúrico (Landoverly médio a superior) e com intercalação de vulcanismo bimodal; em que este conjunto pode fazer-se corresponder à Formação dos Xistos de Moura (Pereira, 2000). É formado, da base para o topo, por xistos verdes cloríticos ou cinzentos sericíticos, com intercalações de rochas básicas hiperalcalinas e alcalinas, intrusivas e efusivas. As lavas alcalinas, por vezes, formam espessos níveis lenticulares bem representados em Quintela de Lapaças, a norte do Maciço de Morais. Sucedem-se níveis de tufos riolíticos porfíricos e porfíricos que dão lugar, lateralmente, a metavulcanitos intermédios, tufitos ácidos, cherts hematíticos e liditos. A componente xistosa da unidade, na envolvente destes metavulcanitos, assume uma coloração “borra de vinho”, por alteração da hematite, e torna-se mais siliciosa com intensa exsolução de quartzo. Na parte superior, ocorrem, em vários locais, níveis lenticulares de calcários negros de tipo recifal, calcoxistos e metagrauvaques. Subjacentes aos calcários, a NE de Izeda e, bem assim, próximo da confluência da ribeira de Angueira com o rio Maçãs, ocorrem níveis confinados e pouco espessos de vulcanitos intermédio-básicos. Foi no primeiro destes locais, na escarpa sobre o rio Sabor (Fraga do Lobo), que Schermerhorn e Kotsch (1984) detetaram a presença de lausonite no nível de tufos dacíticos, imediatamente abaixo dos vulcanitos intermédios. Os termos vulcânicos variam, pois, de metabasaltos e metandesitos a metadacitos e metariolitos, mostrando, os termos básicos, tendência alcalina (Pereira, 2000).

Na área de estudo ocorrem do topo para a base (Figura 13), as seguintes unidades contemporâneas das duas primeiras fases de deformação Varisca:

- a Formação de quartzitos superiores: conjunto situado no topo da série, constituído por possantes bancadas de quartzitos intercalados nos xistos;

- o Complexo filito-quartzoso: série espessa e monótona de xistos escuros, carbonatados, localmente com intercalações de quartzitos cinzentos;

- e o Complexo vulcano-silicioso: alternância de xistos escuros com fácies ácidas e básicas (Pereira, 2000).

As intrusões graníticas ocorrem no núcleo de antiformas, característicos da terceira fase de deformação Varisca, compressiva, que desenvolveu a xistosidade vertical (Figura 13).

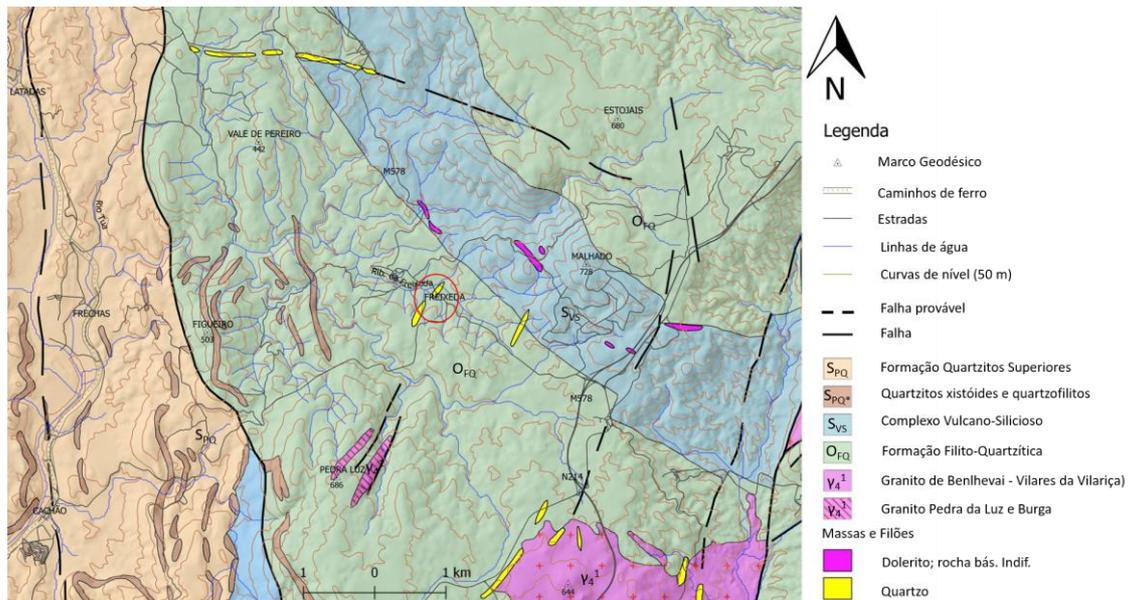


Figura 13 – Carta geológica da área de estudo. Adaptação da Carta Geológica de Portugal, folha 2, à escala 1:200.000 (Pereira, 2000); O - localização da área de estudo

2.4. Enquadramento Geomorfológico

A bacia de Mirandela (Figura 14) é referenciada como uma área deprimida, abaixo dos 300 m da superfície fundamental da meseta, alongada na direção N-S e mais alargada a norte, entre Valpaços e Torre de Dona Chama, que resulta de uma estruturação em blocos dos relevos que se situam entre os desligamentos esquerdos, ao longo de falhas NNE-SSW de Verín-Penacova e de Bragança-Vilarça-Manteigas (Pereira, 2000). Os movimentos verticais e tectónicos, por reativação de falhas tardi-variscas, destes desligamentos esquerdos deram também origem a bacias de desligamento e relevos do tipo “push-up”. Acima da superfície fundamental destacam-se, como relevo residual, os quartzitos da Nossa Senhora da Assunção e as cristas quartzíticas (no domínio do Autóctone e Parautóctone, ordovícicas e silúricas) da serra da Coroa (Esculqueira), em rio de Onor (serra das

Barreiras Brancas-Culebra) e Avelanoso, a norte de Vimioso (serra de Mourigo). Estes altos relevos distinguem-se por efeito da incisão pronunciada de alguns vales fluviais, entre eles o rio Tâmega encaixado na depressão tectónica de Chaves e dos rios Mente, Rabaçal e Tuela. Estes dois últimos rios, subparalelos e com orientação NNE-SSW a partir dos seus vales superiores, nos flancos da serra da Coroa, confluem em Mirandela no rio Tua (Figura 14).

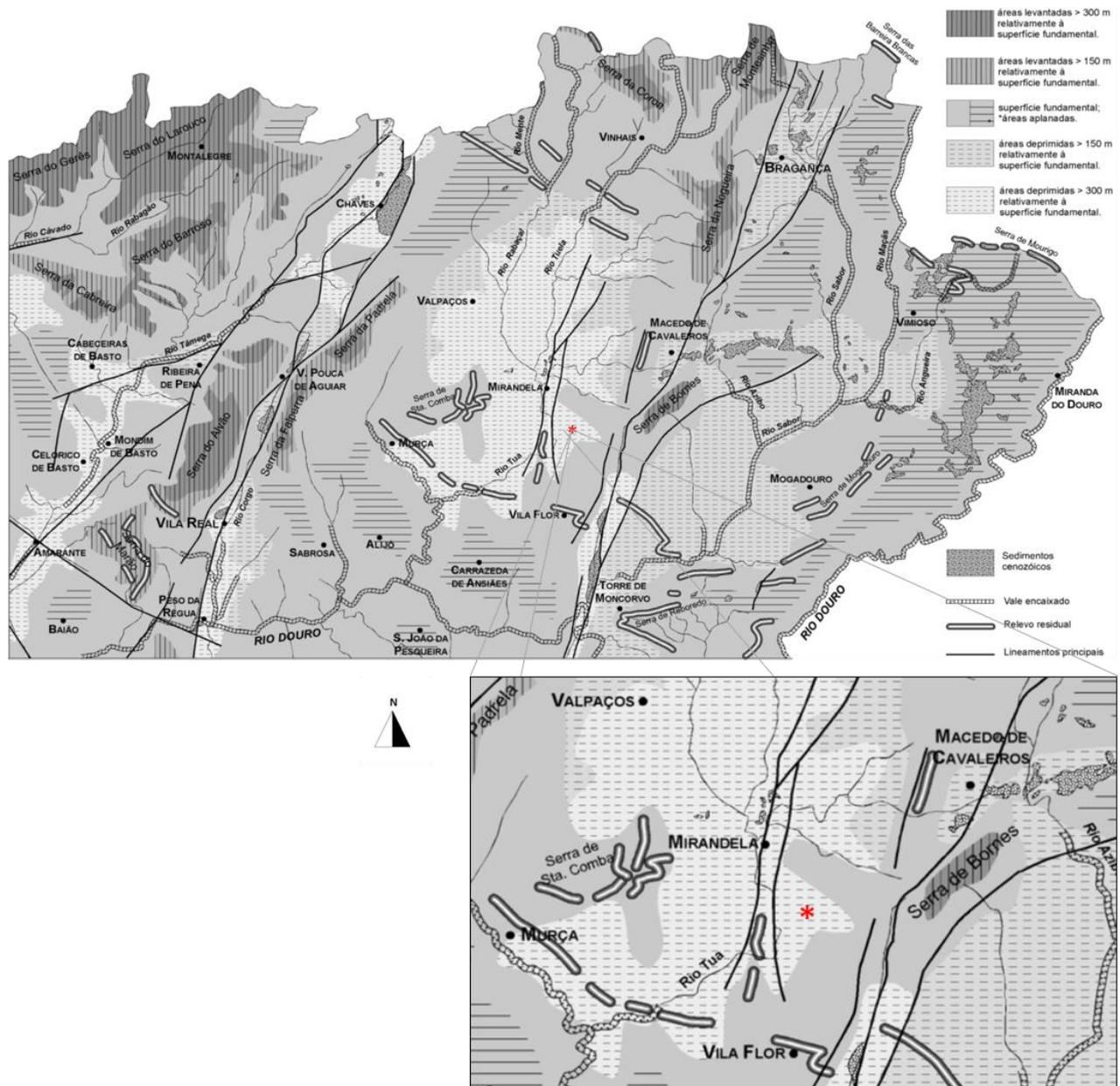


Figura 14 – Carta Geomorfológica da folha 2 da Carta Geológica de Portugal à escala 1:200 000 (adaptado de Pereira, 2000); * localização da área de estudo

Na bordadura da depressão de Mirandela dispõem-se vários retalhos aplanados, sendo o de altitude mais elevada o da serra da Padrela (bloco levantado a este do acidente de Verin-Penacova), com cerca de 1100 metros. Os retalhos aplanados da superfície fundamental da Meseta, a norte de Valpaços, e

na região entre Alijó e Carrazeda de Ansiães, com altitudes entre 700 e 800 metros, encontram-se bem conservados (Pereira, 2000).

Na área a sul, as cristas em quartzitos silúricos do Parautóctone, situadas na serra de Sta. Comba, entre Murça e Mirandela, bem como entre Murça e Vila Flor, e as cristas de quartzitos ordovícicos situadas entre Murça e Vila Flor encerram a depressão de Mirandela (Pereira, 2000).

2.5. Hidrografia e Hidrogeologia

A área estudada encontra-se inserida na região hidrográfica 3 de Portugal, segundo a Lei da Água n.º 58/2005, de 29 de Dezembro (INCM, 2005) que transpôs para a ordem jurídica nacional, a Diretiva Quadro da Água n.º 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, alterada e republicada pelo Decreto-lei n.º 130/2012, de 22 de Junho (INCM, 2012).

Inserida nesta unidade principal de planeamento e gestão da água, encontra-se a sub-bacia hidrográfica do rio Tua. O rio Tua é a principal linha de água desta sub-bacia e é um rio encaixado, portanto com fraco registo sedimentar recente, que nasce perto da cidade de Mirandela, após a junção dos rios Rabaçal e Tuela, e que junto da aldeia do Tua drena para a bacia de drenagem do rio Douro (Figura 15). A sub-bacia do rio Tua tem 1255 km² de área e abrange os concelhos de Alijó, Alfândega da Fé, Carrazeda de Ansiães, Chaves, Macedo de Cavaleiros, Mirandela, Murça, Valpaços, Vila Flor e Vila Pouca de Aguiar.

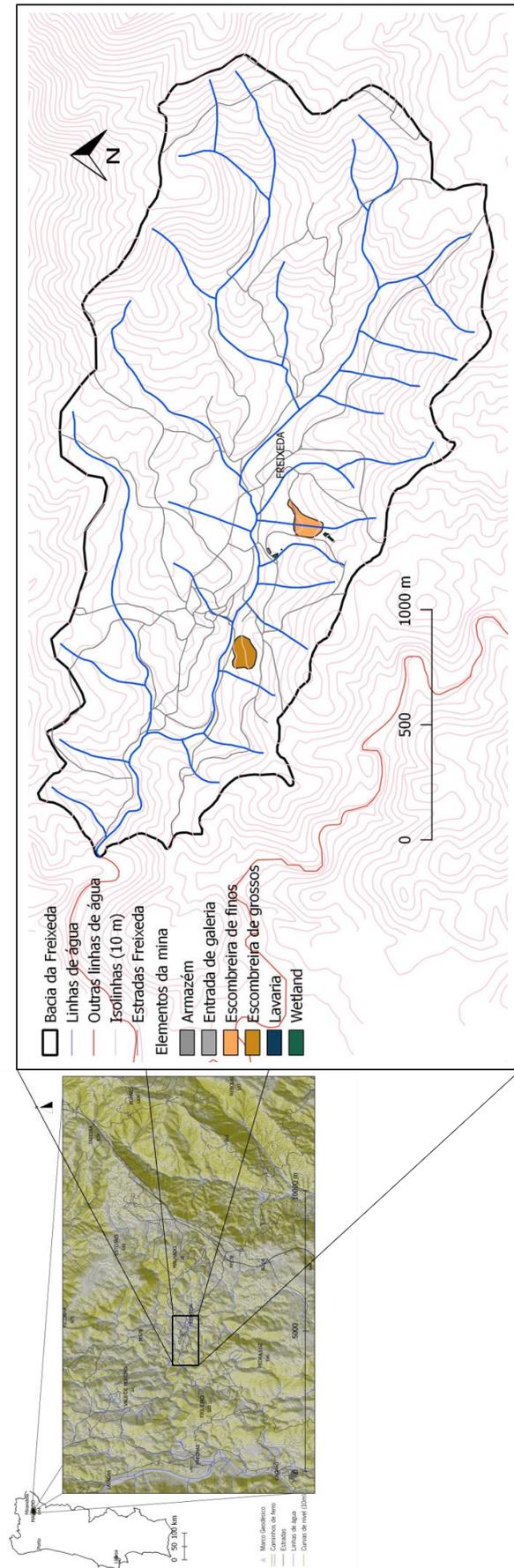


Figura 15 - Bacia hidrográfica da Ribeira da Freixeda.

A ribeira da Freixeda está diretamente influenciada pela área mineira da Freixeda e é constituída por uma pequena sub-bacia (Figura 15), com uma área de 4,1 km² que drena para a ribeira da Carvalha, afluente do rio Tua. O padrão de drenagem é do tipo dendrítico e tem um regime intermitente.

Na área de estudo, estão presentes dois aquíferos de tipo fissurado, um livre e outro confinado (ou semi-confinado). O facto de as linhas de água terem um caudal intermitente, permite identificar zonas de descarga do aquífero semi-confinado no leito da ribeira da Freixeda, durante os períodos mais secos. A existência de um furo abandonado com artesianismo permanente permite prever a ocorrência de dois sistemas aquíferos distintos.

Desde 2005 foram realizados, nesta região, vários estudos para avaliação da concentração de As nas águas superficiais e subterrâneas (Montes, 2005; Pereira et al., 2007; Pereira et al., 2008; Costa et al., 2013; Gošar & Costa, 2017).

Quanto às águas subterrâneas os estudos indicam, segundo a tipologia de Piper, que variam do tipo Ca-Na-HCO₃, a montante da zona mineira, a Mg-SO₄ na zona mineira, com elevadas concentrações de As, Zn, Mn e Fe, variando o valor de pH entre 6 e 7, e a CE entre 200 µS/cm e 695 µS/cm.

A drenagem mineira do tipo MgSO₄, com concentrações elevadas de Fe, SO₄²⁻, Al, Cd, Cu, Mn e Zn, apresentou valores de CE cerca de três vezes superiores aos das águas superficiais, com o pH a variar entre 3,5 e 4,5, o que pode ser explicado pela diminuição da capacidade de diluição e o aumento da concentração iónica das águas, como consequência direta da redução de caudais e da intensificação dos fenómenos de evaporação. Durante o período de chuva, as concentrações de metais e a CE diminuem consideravelmente, tendo o pH registado um aumento.

As águas superficiais a jusante da zona mineira, apresentam uma predominância de SO₄²⁻ e Mg²⁺ (do tipo Mg-SO₄), com elevadas concentrações de As, Zn e Mn, devido à oxidação de sulfuretos. A concentração de As nas águas superficiais é muito menor do que nas águas subterrâneas, provavelmente pela sua adsorção em oxi-hidróxidos de ferro que precipitam nos sedimentos e retém este elemento. A CE destas águas é, por norma sempre, mais baixa do que a das águas subterrâneas e o pH varia entre 6,5 e 7,5.

2.6. Mina da Freixeda

A área mineira da Freixeda, explorada desde a época romana, está inserida na Província metalogénica aurífera do NW da Península Ibérica e desenvolveu-se em 25 concessões. Destas foram exploradas

entre 1947 e 1955, os filões de São Jerónimo e Santo André, subparalelos, de atitude $N30^{\circ}/80^{\circ}NW$ (Velho & Moura, 2012), com possança aproximada de 60 cm e extensão aproximada de 900 m, como intrusões na formação filito-quartzítica do Ordovícico Superior (Figura 13) (Parra et al., 2001). As demais ocorrências filonianas do tipo “*stockwork*” e massas silicificadas, encaixadas nos metassedimentos, onde se insere o filão das Latadas, localizado a cerca de 3 km para NNW da Freixeda, com atitude $N90^{\circ}/80^{\circ}S$ e com uma espessura média de 2 m, numa extensão de 5 km, com teores mais baixos em ouro, ocorrem também em sistemas de fraturas, os mais importantes localizados a N-S, que cortam o Complexo Vulcano-Silicioso (Pereira, 2000).

Além do quartzo, que ocorre como enchimento das fraturas, encontram-se disseminados a arsenopirite ($FeAsS$, principal fonte do ouro explorado), pirite (FeS_2), calcopirite ($CuFeS_2$), galena (PbS), esfarelite ($(Zn,Fe)S$), ouro (Au) e prata (Ag).

Na Figura 16 é apresentado o plano das galerias dos filões explorados na área mineira da Freixeda. Estes filões, com cerca de 30 cm de espessura, ocorrem em dois pisos com cotas de 375 e 400 m, e com uma chaminé de ligação entre os pisos e a superfície (Pereira, 2000).

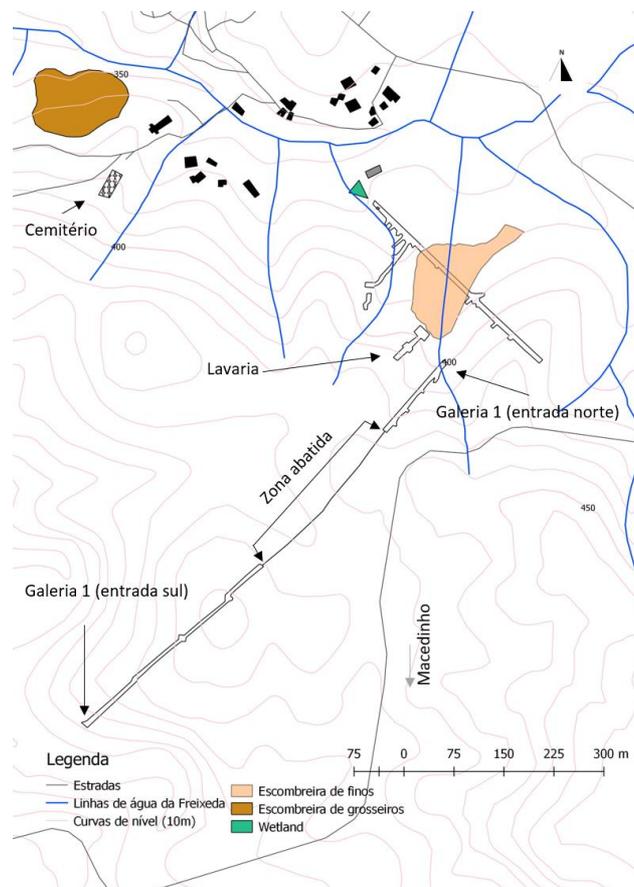


Figura 16 - Plano das galerias da mina de Freixeda (adaptado de Griveaud, 1990)

Durante o período de exploração mais recente, entre 1947 e 1955, extraíram-se 140 kg de Au e 2361 kg de Ag, a partir de 13 265 t de “*tout venant*”. A Tabela 2 apresenta os teores médios determinados para os dois filões explorados.

Tabela 2 - Teores médios obtidos nos filões da área mineira da Freixeda (Velho & Moura, 2012)

Filão	Teores médios (g/t)	
	Au	Ag
São Jerónimo		
1º Piso	73	204,7
2º Piso	7,3	165
Santo André		
1º Piso	2,8	61,4
2º Piso	9,5	105
Troço de 540 m (possança 31 cm)	14,2	330,9

A área envolvente à zona da lavaria, saída da galeria e escombrelas de grosseiros e finos foi intervencionada pela EDM, que vedou o acesso a galeria, construiu uma estação de tratamento de águas mineiras (ETAM), encerrou poços e terraplanou as escombrelas (Figura 17).



Figura 17 - Vista geral antes e durante a intervenção de recuperação ambiental da área mineira da Freixeda (EDM, 2018)

Esta zona insere-se, atualmente, em zona classificada de Massas Mineraiis – Zona de Defesa e Proteção, estando a área a sul inserida em REN, enquanto que o seu limite a norte confronta com área de RAN (EDM, 2018).

3. METODOLOGIA

3.1. Seleção dos locais de amostragem

Uma primeira seleção das estações de amostragem foi realizada atendendo à presença de água em período estival (A1 a A8; Figura 18 e Figura 19). Uma segunda seleção foi realizada em período de chuva (A9 a A16, Figura 18 e Figura 19). Nesta última, foi ainda considerado um ponto de amostragem localizado a montante da ribeira da Freixeda (amostra A0; Figura 18 e Figura 19), representativo da composição geoquímica do fundo regional das águas.

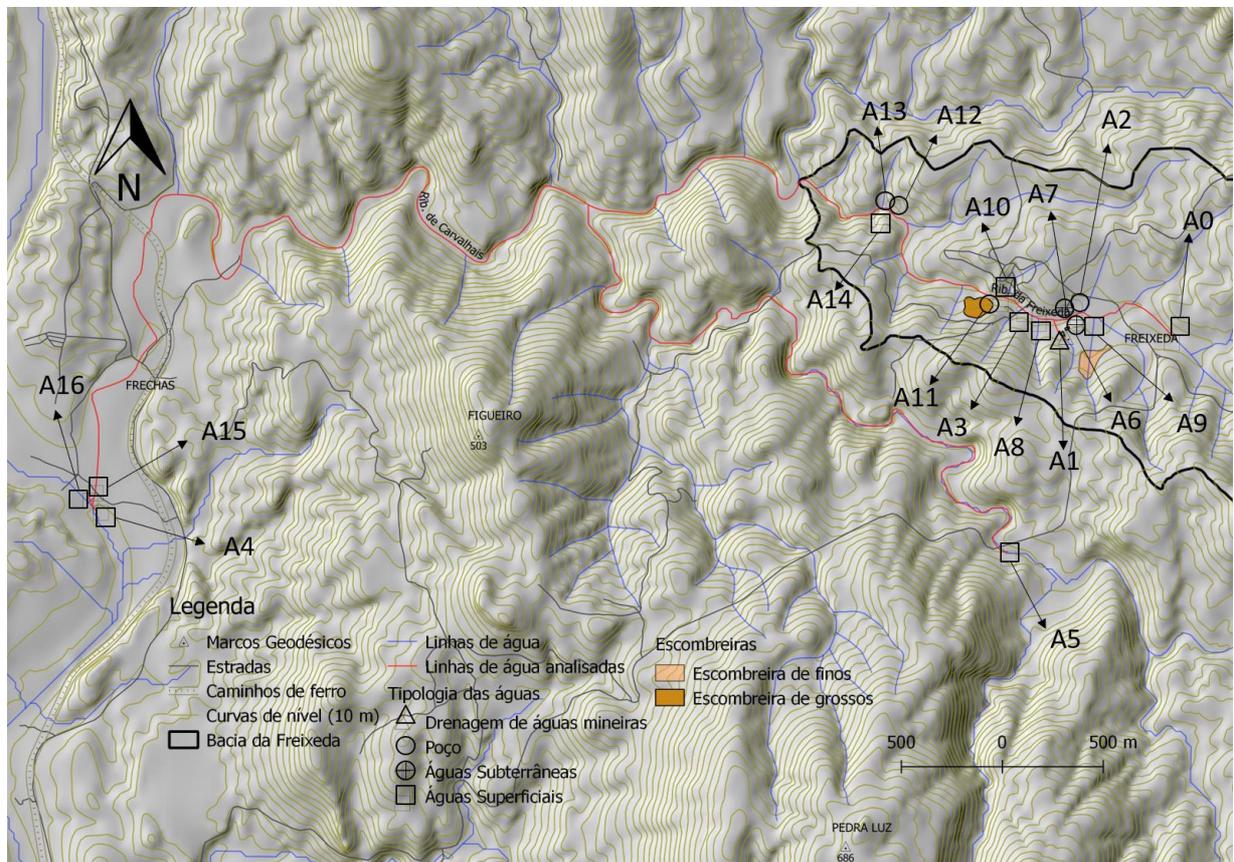


Figura 18 – Localização dos pontos de amostragem de água na área mineira da Freixeda



Figura 19 - Fotografias da área de estudo

Quanto às águas superficiais, foram determinados os parâmetros físico-químico “*in situ*”, em 10 estações de amostragem. Ao longo da Ribeira da Freixeda foram escolhidos 6 pontos de amostragem (A0, A3, A8, A9, A10 e A14, Tabela 3). Foi, ainda, considerada uma estação na ribeira do Macedinho (ponto de amostragem A5), outra na ribeira da Carvalha (ponto de amostragem A15) e duas no rio Tua, uma a montante da confluência da ribeira da Carvalha (ponto de amostragem A16) e outra a jusante desta confluência (ponto de amostragem A4).

Para o estudo da drenagem da mina (DAM), foi selecionada a estação A1.

No que diz respeito às águas subterrâneas, foi considerada a existência de dois aquíferos, onde foram recolhidos 6 pontos de amostragem, entre o aquífero subsuperficial (pontos de amostragem A2, A11, A12 e A13) e o outro mais profundo (pontos de amostragem A6 e A7).

O intervalo temporal de recolha de amostras definiu-se como o representativo de um ano hidrológico, ao longo de 6 campanhas: uma entre outubro e novembro de 2017 e as restantes cinco, mensais, entre fevereiro e junho de 2018.

Tabela 3 – Identificação e coordenadas geográficas dos pontos de amostragem

	Estação		Latitude	Longitude
DAM	A1	Saída da galeria (DAM)	41,415100	-7,104900
Águas superficiais	A0	Ribeira da Freixeda	41,415161	-7,098611

	A10	Ribeira da Freixeda	41,416917	-7,108761
	A14	Ribeira da Freixeda	41,420814	-7,115776
	A3	Ribeira da Freixeda	41,416457	-7,107339
	A8	Ribeira da Freixeda	41,416034	-7,106501
	A9	Ribeira da Freixeda	41,416067	-7,104363
	A5	Ribeira - Macedinho	41,405519	-7,108286
	A15	Ribeira da Carvalha	41,408459	-7,162354
	A16	Rio Tua	41,408122	-7,162669
	A4	Rio Tua	41,407570	-7,162048
Águas subterrâneas	A11	Tanque	41,416864	-7,108933
	A12	Poço	41,420631	-7,115115
	A13	Poço	41,420872	-7,115624
	A2	Poço	41,416123	-7,104351
	A6	Furo com artesianismo	41,415869	-7,104247
	A7	Furo	41,416225	-7,104853

3.2. Recolha de amostragem

Na área de estudo, foram selecionadas e recolhidas duas amostras de material das escombrelas de grosseiros, uma do material rejeitado do filão e outra do encaixante. Na escombrela de finos, foi recolhida uma amostra a cerca de 1,5 m abaixo do nível de topo da escombrela. Foram, ainda, recolhidas duas amostras de precipitados ocre, nas estações A1 e A6 (Fig. 19). Todas estas amostras foram acondicionadas e transportadas para os laboratórios do DCT da UM.

Na determinação dos parâmetros físico-químicos “*in situ*” de pH, temperatura, condutividade elétrica, total de sólidos dissolvidos e potencial redox, foram usados os aparelhos multiparamétricos de marca Hanna, modelo HI991300 (low range), HI98120 e HI98130.

Para a recolha de amostras de água, recorreu-se ao enchimento de uma seringa de 60 mL, aplicou-se um filtro descartável de 25 mm de membrana de acetato de celulose, com poros de 0,20 µm, e filtrou-se a água para um frasco de polietileno de 100 mL. Cada amostra de água foi posteriormente acidificada com 1 mL de HCl concentrado. Este procedimento é utilizado nas amostras de água para a análise dos cátions maiores e traço.

Com vista à análise de alguns aniões maiores e alcalinidade, foi recolhida a amostra de água para um frasco de 1 L, sem qualquer tipo de filtragem, com o cuidado de encher o frasco com o mínimo de matéria orgânica ou sedimentos em suspensão.

Todas as amostras de água foram devidamente acondicionadas e transportadas numa caixa térmica, a baixa temperatura, para o Laboratório de Águas do Departamento de Ciências da Terra (DCT) da Universidade do Minho (UM, Braga) e para o Laboratório Nacional de Energia e Geologia (S. Mamede de Infesta, Porto).

3.3. Análise laboratorial

A amostra do material rejeitado das escombreyras de grosseiros, foi cortada de modo a obter uma superfície que foi depois sujeita a polimento. Posteriormente, foi analisada em microscópio ótico de luz refletida (MOLR).

Na amostra da escombreyra de finos, foi concentrada a fração argilosa para realização de uma lâmina delgada, posteriormente, analisada por difractometria de raios-X (DRX).

As amostras de precipitados foram secas, quarteadas e, posteriormente, separada a fração inferior a 62 µm para análise por DRX.

O As(total) da água é analisado pelo método AAS-HG (Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation). Este método consiste na geração do hidreto arsina (AsH_3), formado por redução do As(III) com o tetrahidreto de boro e sódio ($NaBH_4$). O gás arsina é arrastado por uma corrente de argon, até ao interior de uma célula de quartzo, aberta em ambas as extremidades, que se encontra colocada sobre a chama, onde o As é atomizado e lido por absorção atómica (Skoog et al., 1996).

Para a determinação da espécie trivalente, As(III), foi usado o método de Voltametria de Redissolução Catódica com Onda Quadrada, SWCSV, em Eléctrodo de Mercúrio de Gota Suspensa (HMDE). O método consiste na redução do As(III) a As(0), na presença de catiões Cu(II), por aplicação de um determinado potencial negativo, durante um determinado intervalo de tempo. O As forma um composto com o cobre e o mercúrio da gota, resultando num efeito de concentração do As. Após o período de deposição é aplicado um varrimento de potencial negativo, que leva a uma nova redução do A(0) a AsH_3 , originando-se o sinal analítico (Ferreira & Barros, 2002).

Para determinação dos parâmetros laboratoriais de pH, temperatura, condutividade eléctrica (20° C) e alcalinidade, foi usado o potenciómetro medidor, condutivímetro e titulação volumétrica, respetivamente.

A sílica foi determinada pelo método de espectrofotometria de absorção molecular, na zona do visível, por formação do complexo ácido silicomolibdico, de cor amarela. O anião nitrito foi determinado pelo método de espectrofotometria de absorção molecular na zona do visível, por formação do complexo diazóico de cor púrpura. O catião amónio foi determinado pelo método de espectrofotometria de absorção molecular na zona do visível, por formação do complexo tipo indofenol de cor azul.

Os aniões fluoreto, cloreto, sulfato, fosfato, nitrato, brometo, foram determinados por cromatografia iónica líquido-líquido. Os catiões Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn, Sr, Cu, Zn e Al foram determinados por Espectrofotometria de absorção atómica com chama.

Nas amostras de água colhidas nas campanhas de março, abril e maio foram analisados apenas os aniões, por cromatografia iónica, no DCT da UM.

3.4. Análise informatizada

Foi usado o Programa PHREEQC (USGS, 2017), software desenvolvido em linguagem C, para o cálculo dos Índices de Saturação (IS) das amostras de água analisadas, em relação às fases minerais e do Eh (calculado, com base nos pares redox As(III)/As(V)), e para a especiação das águas em relação ao As.

Na análise da composição química das águas e construção de diagramas, foi usado o software Aquachem, versão 2014.2 da Schlumberger Water Services, que permite uma análise gráfica, numérica e modelação da composição química da água.

Todos os dados recolhidos no campo e no laboratório foram processados e introduzidos no QuantumGis, versão 2.18.23, para a realização de mapas e informação relativa a altitudes, distâncias e distribuição espacial das amostras. Nesta etapa foram usados dados provenientes do Satélite ASTER GDEM (ASTER GDEM is a product of METI and NASA), Sistema Nacional de Informação do Ambiente (SNIAmb), Geoportal do LNEG e Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH). Todos os dados necessários em formato papel foram digitalizados e georreferenciados. Para o tratamento dos dados foi, ainda, usado o Microsoft Excel.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Material das escombrelras e precipitados

4.1.1. Análise paragenética da escombrelra de grosseiros

Para avaliar a presença de minerais portadores de As e dos restantes elementos químicos presentes nas águas é importante um estudo interação água-rocha, particularmente dos constituintes dos filões mineralizados.

Na Figura 20 está representado o quadro paragenético resultante da análise em MOLR, da amostra recolhida na escombrelra de grosseiros e que corresponde aos rejeitados da mina.

Com o metamorfismo regional resultante da orogenia Varisca, que afetou a zona de estudo, ocorreram substituições na composição química dos minerais, correspondente a uma fase de metassomatismo, com o aumento da cristalização de micas e decréscimo de quartzo.

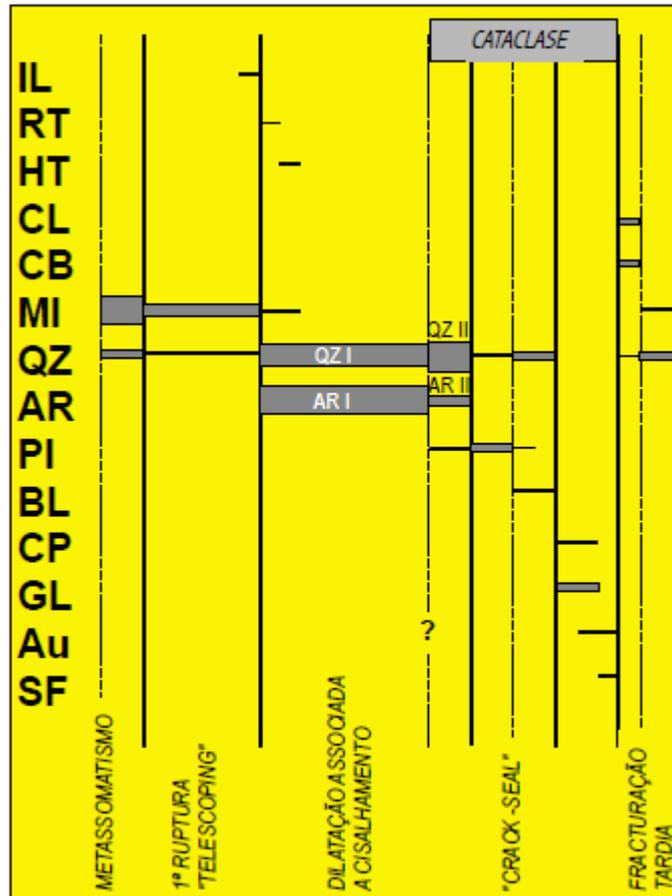


Figura 20 - Quadro paragenético dos filões mineralizados da Freixeda (rejeitados).

IL – ilmenite, RT – rútilo, HT – hematite, CL – clorite, CB – carbonatos, MI – micas, QZ – quartzo, AR – arsenopirite, PI – pirite, BL – blenda, CP – calcopirite, GL – galena, Au - ouro nativo (\pm electrum), SF - sulfuretos e sulfossais de Pb, Bi, Ag, indiferenciados

Segue-se uma fase de retrogradação metamórfica, atribuída à sobreposição do metamorfismo Varisco de baixo grau sobre metamorfismo Cadomiano de grau mais elevado, associado ao carreamento ZOM/ZCI, em conjunto com o avanço tardio dos carreamentos na estrutura empilhada, em condições de andar estrutural superficial, o que permitiu a ocorrência de “telescoping” no gradiente de metamorfismo (Romão & Ribeiro, 2001). Nesta fase, regista-se a ocorrência simultânea de micas e quartzo e, no seu estágio final de ilmenite, em menor quantidade.

A fase estrutural subsequente traduziu-se por uma dilatação associada a cisalhamento, com a paragénesis de quartzo de 1ª geração + arsenopirite (FeAsS) de 1ª geração, que num estágio inicial é associada a \pm rútilo (TiO_2), micas e hematite (Fe_2O_3) (Figura 21 e Figura 22).

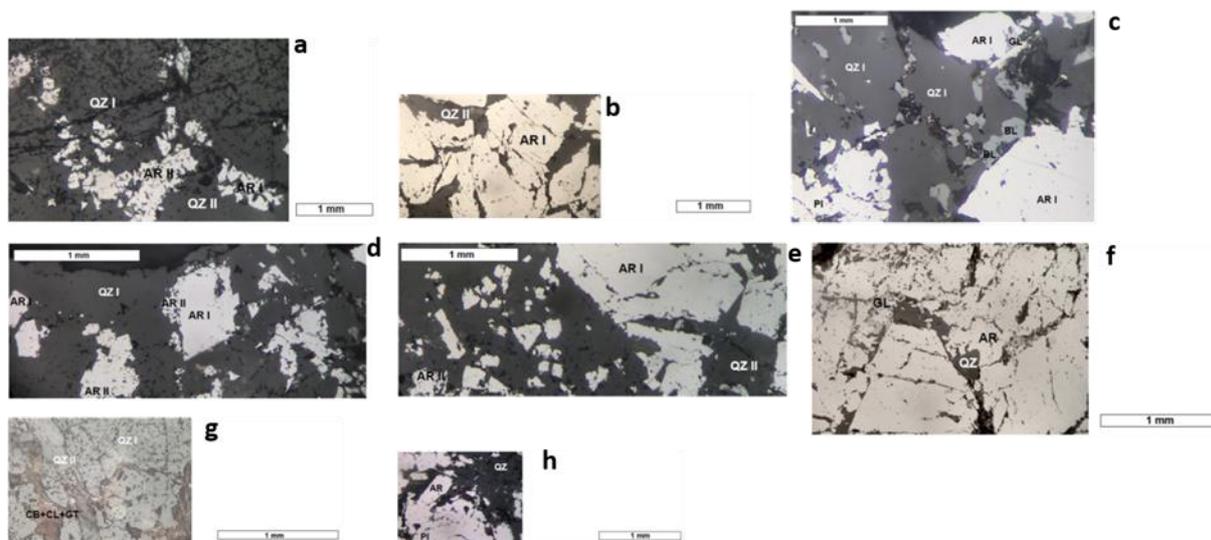


Figura 21 – Microfotografias, em nicóis paralelos, da amostra da escombreira de grosseiros

(legendas: vidé Figura 20).

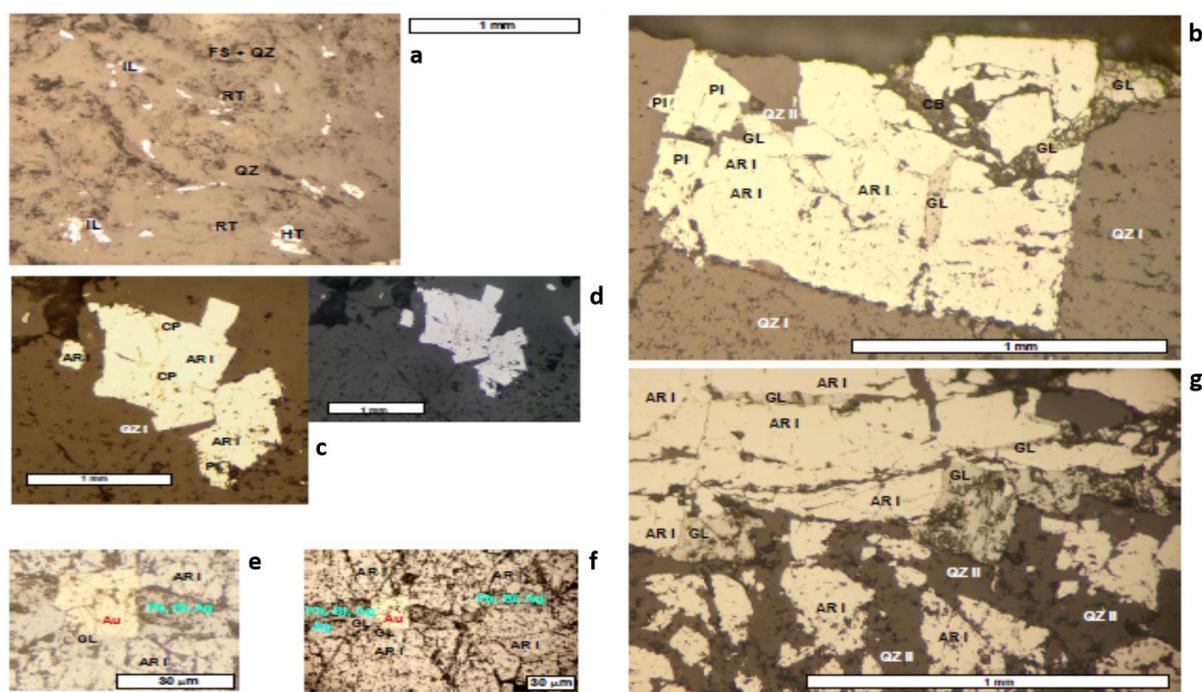


Figura 22 - Microfotografias MOLR, em nicóis cruzados, da amostra da escombreira de grosseiros; d – nicóis paralelos

(legendas: vidé Figura 20).

Segue-se a fase compressiva, cataclástica com formação simultânea quartzo de 2ª geração e arsenopirite de 2ª geração e menos pirite. A pirite aumenta num segundo momento com a paraformação de menos quartzo decorrente do esgotamento da sílica. Segue-se o preenchimento das fraturas em “crack-seal”, com a formação de mais quartzo, blenda e menos pirite até ao esgotamento

do ferro. No estágio final da catáclase forma-se calcopirite e galena e, mais tardiamente, deposita-se o ouro e os sulfuretos e sulfossais de Pb, Bi e Ag indiferenciados.

Na última fase estrutural, ocorre a fracturação tardia com a associação mineralógica de clorite $[(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4]$, carbonatos e menos quartzo. No estágio final desta fase predomina uma paragénesis de micas e mais quartzo (Figura 22).

4.1.2. Escombeira de finos

A análise da amostra recolhida na escombeira de finos, por DRX normal (a), após gliconagem (b) e após aquecimento a 500°C (c) permite identificar claramente a presença de jarosite $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, caulinite $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ e, provavelmente, minerais de argila do grupo das esmectites $(\text{A}_{0.3}\text{D}_{2-3}[\text{T}_4\text{O}_{10}]\text{Z}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e das ilites $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]]$ (Figura 23). Esta associação de minerais reflete a proximidade ao foco da geração de AMD.

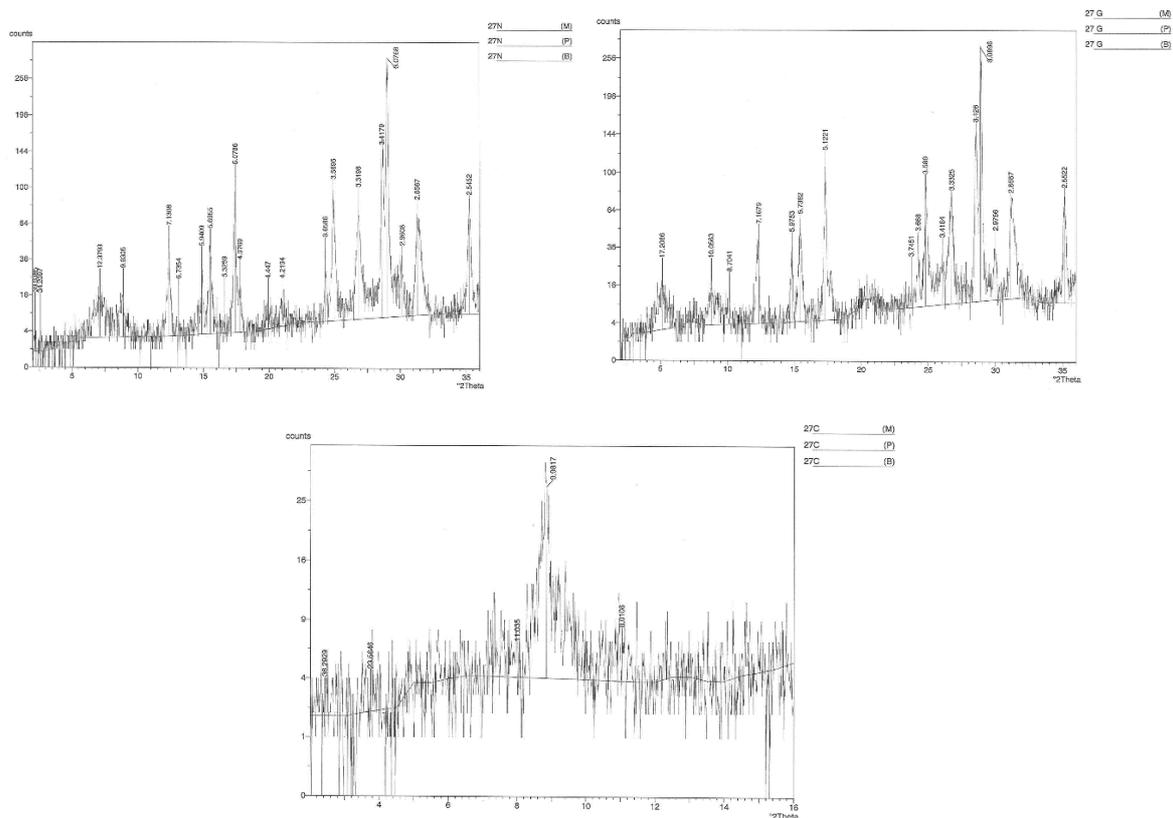


Figura 23 - DRX de amostra da escombeira de finos: a) normal, b) submetida a gliconagem, c) após aquecimento

4.1.3. Precipitados

Na Figura 24 é possível identificar a ocorrência de micas, quartzo e goethite [FeO(OH)], nos precipitados flutuantes na saída da galeria e antes da *Wetland* (Figura 24). A presença de goethite sugere uma evolução no sentido do afastamento do foco de contaminação, provavelmente explicada pela presença de barreiras de calcário introduzidos na saída da galeria da mina (EDM, 2018).

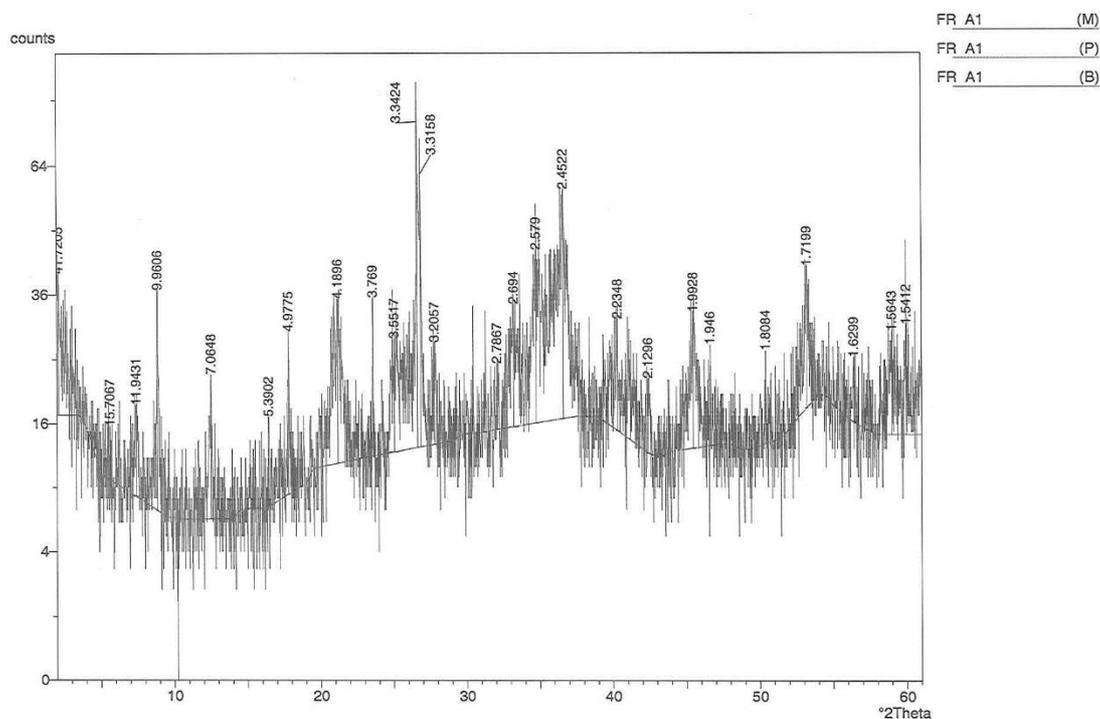


Figura 24 - DRX da amostra A1 - Saída da galeria

Quanto aos precipitados presentes junto ao furo repuxante (amostra A6; Figura 18), correspondem sobretudo a material amorfo, resultante de uma grande mistura de minerais de argila, sendo possível identificar a presença de ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Figura 25).

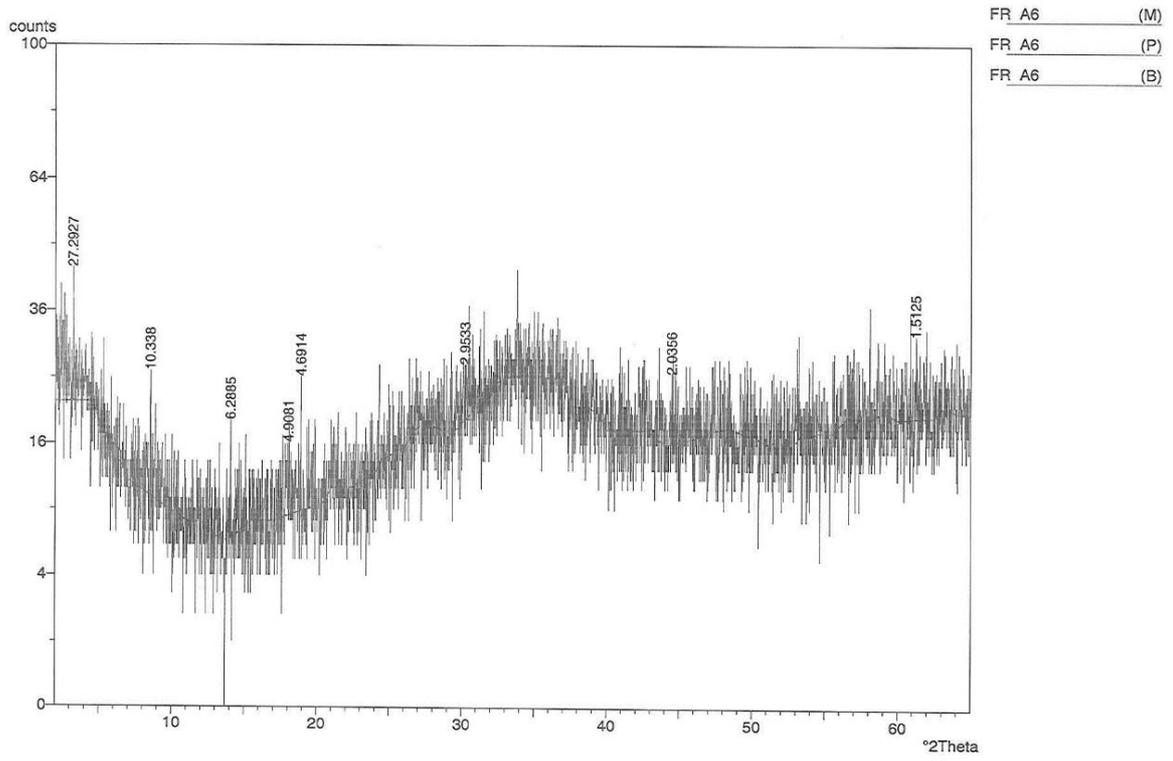


Figura 25 - DRX da amostra de A6 - Furo repuxante

4.2. Águas

4.2.1. Parâmetros físico-químicos “*in situ*”

Os parâmetros estatísticos relativos aos parâmetros físico-químicos pH, CE e Eh são apresentados, respetivamente, nas Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6.

Os valores de pH obtidos são característicos de ambientes de rochas silicatadas em que os valores médios são, em geral, inferiores a 7 (Tabela 4).

Relativamente aos valores de pH, destaca-se a água da amostra DAM – A1, com os valores mais baixos (pH 2,83) e com um valor para a mediana de 4,14, o que traduz uma drenagem ácida influenciada pela oxidação de sulfuretos explorados na área mineira da Freixeda. Não se registam diferenças significativas entre os valores de pH das águas superficiais e subterrâneas, comparativamente com os valores de fundo regional de pH (Amostra A0; Tabela 4).

Tabela 4 - Resultados estatísticos relativos ao pH

		N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
DAM	A1	5	4,39	4,14	2,83	6,76	1,32
Águas superficiais	A0	2			4,97	6,28	
	A9	4	5,38	5,53	4,64	5,82	0,48
	A8	5	5,56	5,37	4,58	6,95	0,79
	A3	4	5,25	5,26	4,91	5,59	0,24
	A10	4	5,25	5,25	5,00	5,48	0,24
	A14	4	5,14	5,31	4,30	5,65	0,52
	A5	4	5,86	5,96	5,15	6,35	0,44
	A15	4	6,09	6,22	5,23	6,71	0,54
	A16	4	5,80	5,86	5,34	6,13	0,32
	A4	5	5,88	6,05	5,31	6,26	0,34
Águas subterrâneas	A2	6	5,45	5,45	4,58	6,60	0,63
	A11	5	5,12	4,52	4,24	7,13	1,07
	A12	5	5,08	5,13	4,60	5,67	0,36
	A13	5	5,20	5,40	4,57	5,66	0,47
	A6	5	5,81	6,05	4,97	6,49	0,54
	A7	5	5,91	6,18	5,15	6,31	0,43

Da análise dos valores de CE das águas medidas (Tabela 5), a amostra da DAM (A1) apresenta o valor máximo mais elevado (CE 802 $\mu\text{S}/\text{cm}$), sendo a mais mineralizada.

As águas subterrâneas (CE 200-800 $\mu\text{S}/\text{cm}$) tendem a apresentar valores mais elevados de CE do que as águas superficiais (CE 64-651 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Relativamente à variação da CE, ao longo da ribeira da Freixeda até ao aquífero profundo (A6 e A7), a água apresenta sempre uma CE elevada (mediana 773 - 760 $\mu\text{S}/\text{cm}$), não apresentando uma elevada variação ao longo do tempo.

As águas subterrâneas do aquífero livre apresentam o valor de CE mais elevado no poço (A2), situado muito próximo da escombreira de finos, com o valor máximo de 627 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Nos poços mais afastados da galeria de mina (pontos de amostragem A12 e A13; Figura 18), o valor máximo de CE é inferior, respetivamente de 471 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 466 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O tanque (amostra A11), situado a jusante da escombreira de grosseiros, apresenta o valor máximo de CE de 368 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Nas águas superficiais, a amostra do fundo regional (amostra A0) apresenta o valor mínimo (119 $\mu\text{S}/\text{cm}$), ligeiramente inferior ao valor da mediana obtido na ribeira da Carvalha (amostra A15; CE=147 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Após a confluência da ribeira da Freixeda com as águas provenientes da galeria e de DAM, verifica-se que as águas dos pontos de amostragem A8 e A3, apresentam os valores mais elevados de CE, variando bastante ao longo do tempo. O valor máximo nestes dois pontos (A8 – 651 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e A3 – 608 $\mu\text{S}/\text{cm}$) foi registado em fevereiro de 2018, que corresponde ao fim do período seco, diminuindo para cerca de 1/3 nos três meses seguintes, voltando a aumentar em junho. Esta diminuição pode estar associada à diluição no período de chuva.

No rio Tua (Figura 18), a montante da confluência com a ribeira da Carvalha, (amostra A16) verifica-se que os valores de CE são ligeiramente inferiores em relação aos valores de CE medidos a jusante (amostra A4).

Tabela 5 - Resultados estatísticos para a condutividade elétrica

		N	Média ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Mediana ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Mínimo ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Máximo ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Desvio padrão
DAM	A1	5	640,00	623,50	511,00	802,00	104,13
Águas superficiais	A0	2			119,00	159,00	
	A9	4	173,33	176,00	152,00	192,00	14,31
	A8	5	348,00	269,00	203,00	651,00	166,29
	A3	5	336,75	269,00	201,00	608,00	148,57
	A10	4	247,00	235,00	202,00	304,00	36,87
	A14	4	216,33	205,00	198,00	246,00	18,56
	A5	4	205,00	203,00	198,00	214,00	6,04
	A15	4	143,33	147,00	128,00	155,00	9,82
	A16	4	67,67	67,00	56,00	80,00	8,64
Águas subterrâneas	A4	5	78,25	74,50	54,00	113,00	22,76
	A2	5	413,50	358,50	310,00	627,00	115,67
	A11	5	320,50	357,00	200,00	368,00	75,39
	A12	5	284,00	227,50	210,00	471,00	100,17
	A13	5	281,00	227,00	162,00	466,00	107,74
	A6	5	777,50	773,50	763,00	800,00	13,00
	A7	5	760,50	760,50	749,00	780,00	11,22

N – número de amostras

O aumento da CE nas águas do aquífero profundo (amostras A6 e A7), após as primeiras chuvas registadas em março, reflete o efeito da lixiviação dos solos secos, pelas águas de infiltração. A continuação da ocorrência de precipitação durante o mês de março e até 15 de abril 2018 poderá ser

responsável pela diminuição da mineralização da água do aquífero semi-confinado, por efeito da continuação da recarga e consequente diluição (Figura 26).

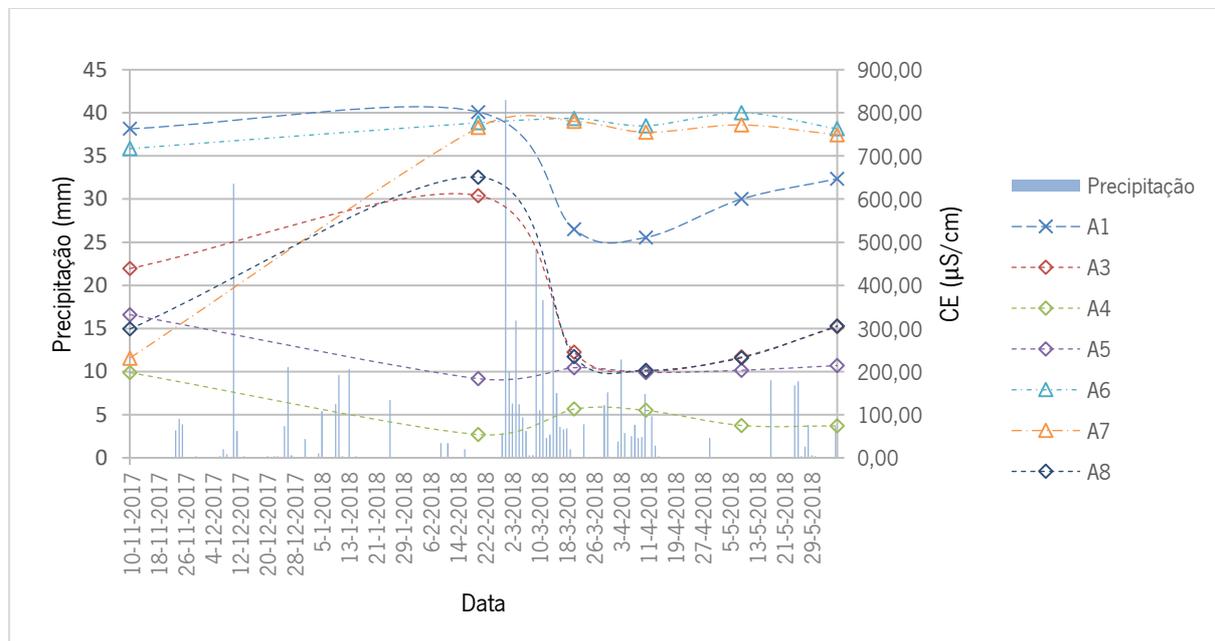


Figura 26 - Variação da CE da água ao longo do tempo

Na Figura 26, a variação da CE nas águas superficiais é bastante evidente e nas águas subterrâneas é muito pequena.

A mineralização nas águas superficiais da ribeira da Freixeda aumenta entre novembro 2017 e fevereiro 2018, devido aos fenómenos de evaporação e concentração, enquanto que com a ocorrência de precipitação ocorre o efeito de diluição quase imediato, diminuindo para cerca de 1/3 do valor inicial (CE: $\approx 650 - 240 \mu\text{S/cm}$; Figura 26).

A água do rio Tua (amostras A16 e A4) apresenta os menores valores de CE, com um aumento depois das primeiras chuvas provocado pela dissolução dos sais retidos por precipitação nas margens e no leito das ribeiras da Freixeda e da Carvalha, que estavam ainda secas no final de fevereiro 2018.

No que diz respeito ao Eh (Tabela 6), há uma grande variação de valores com um mínimo de -69 mV e um máximo de 500 mV. De salientar que o Eh medido no furo A6 apresentou um mínimo de -6 mV e um máximo de 385 mV, embora, com exceção da campanha de fevereiro 2018, tenha apresentado características redutoras, o que está de acordo com a elevada concentração de Fe dissolvido que

ocorre sempre na água deste furo e que foi identificado nos precipitados que se formam à volta do furo que jorra permanentemente (Figura 25).

Tabela 6 - Resultados estatísticos relativos ao Eh (mV)

		N	Média (mV)	Mediana (mV)	Mínimo (mV)	Máximo (mV)	Desvio padrão
DAM	A1	5	390,25	398,00	265,00	500,00	84,40
Águas superficiais	A0	2			102,00	222,00	
	A9	3	192,00	206,00	155,00	215,00	26,42
	A8	4	275,00	255,50	219,00	370,00	56,85
	A3	4	298,75	267,00	208,00	453,00	92,35
	A10	3	229,67	224,00	214,00	251,00	15,63
	A14	3	222,33	227,00	193,00	247,00	22,29
	A5	4	223,75	217,00	131,00	330,00	75,37
	A15	3	188,67	178,00	172,00	216,00	19,48
	A16	3	77,67	119,00	-69,00	183,00	106,95
	A4	4	168,00	169,50	48,00	285,00	85,72
Águas subterrâneas	A2	4	254,00	228,00	200,00	360,00	63,69
	A11	4	216,50	235,50	138,00	257,00	48,60
	A12	4	209,75	228,50	140,00	242,00	41,45
	A13	4	230,00	230,00	180,00	280,00	36,20
	A6	4	118,25	47,00	-6,00	385,00	155,84
	A7	4	231,50	216,00	154,00	340,00	70,21

No rio Tua, a montante da confluência com a ribeira da Carvalha (amostra A16), o parâmetro Eh apresenta o valor mais baixo (Eh= -69 mV) em junho de 2018, o que poderá corresponder a uma situação de contaminação, associada ao arrastamento de matéria orgânica, por efeito da precipitação ocorrida no mês de maio 2018, tornando o meio mais redutor.

4.2.2. Análises laboratoriais

Os resultados das análises químicas realizadas quanto aos cátions, aniões e elementos vestigiais das águas são apresentados, respetivamente, nos anexos I, II e III.

4.2.2.1. Qualidade das análises químicas

O controle de qualidade dos resultados analíticos pode ser avaliado pelo balanço iónico calculado pela equação:

$$\text{Balanço iónico} = \frac{\sum \text{aniões} - \sum \text{catiões}}{\sum \text{aniões} + \sum \text{catiões}} \times 100, \text{ e representado na Figura 27.}$$

O balanço iónico obtido para todas as amostras de água encontra-se abaixo de 5%, o que representa resultados bastante aceitáveis, de acordo com Appelo & Postma (2005).

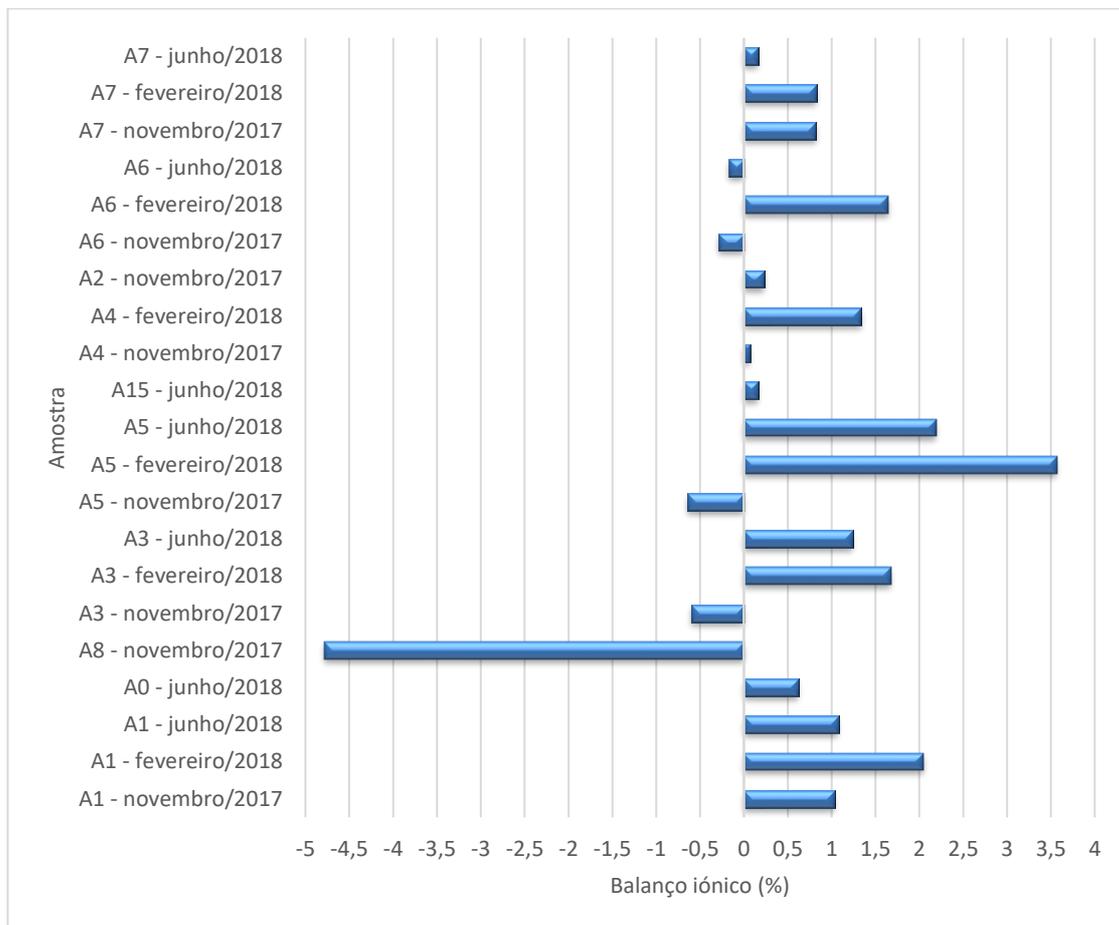


Figura 27 - Balanço iónico para as águas analisadas

4.2.2.2. Índices de Saturação

O cálculo dos IS de uma água em relação às fases minerais dá indicação da tendência para a precipitação do respetivo mineral (no caso da água estar sobressaturada em relação a essa fase mineral, $IS > 0$) ou para a sua dissolução (no caso da água estar subssaturada em relação a essa fase mineral, $IS < 0$; Appelo & Postma, 2005).

Os valores dos IS, calculados com o Programa PHREEQC, são apresentados na Tabela 7. Selecionaram-se apenas os minerais relativamente aos quais ocorre sobressaturação em algumas amostras. Dos resultados obtidos verifica-se que todas as amostras estão sobressaturadas em relação aos hidróxidos e óxidos de Fe e que as águas subterrâneas do aquífero semi-confinado (amostras A6 e A7) estão sobressaturadas ou perto do equilíbrio com os carbonatos.

Tabela 7 - valores dos Índices de Saturação (IS) das águas em relação às fases minerais. Números a bold indicam sobressaturação.

	Amostra		Calcite CaCO ₃	Dolomite CaMg(CO ₃) ₂	Goethite FeO(OH)	Hematite Fe ₂ O ₃
DAM	A1	nov-17	-0,36	-0,69	8,24	18,47
	A1	fev-18	-0,94	-1,91	9,09	20,1
	A1	jun-18	-4,73	-9,36	5,3	12,56
Águas Superficiais	A0	jun-18	-0,41	-0,95	7,3	16,55
	A3	nov-17	-0,26	-0,51	7,97	17,93
	A3	fev-18	-0,72	-1,48	7,78	17,5
	A3	jun-18	-0,65	-1,3	7,66	17,28
	A4	nov-17	-0,45	-0,89	7,95	17,88
	A4	fev-18	-1,84	-3,91	8,47	18,87
	A5	nov-17	-0,09	-0,24	7,34	16,67
	A5	fev-18	-0,97	-1,91	7,87	17,72
	A5	jun-18	-0,73	-1,5	7,67	17,3
	A8	nov-17	-0,65	-1,19	8,1	18,19
	A15	jun-18	-0,79	-1,62	7,65	17,26
Águas Subterrâneas	A2	nov-17	-0,14	-0,29	7,33	16,65
	A6	nov-17	-0,06	0,08	9,59	21,17
	A6	fev-18	-0,08	-0,01	9,76	21,41
	A6	jun-18	0,24	0,6	6,94	15,85
	A7	nov-17	0,54	1,03	7,34	16,67
	A7	fev-18	0,55	0,9	8,21	18,36
	A7	jun-18	0,52	0,93	7,63	17,22

4.2.2.3. Caracterização das fácies hidroquímicas

A projeção das concentrações dos cátions (Ca, Na, K, Mg) e aniões (HCO₃⁻, Cl e SO₄²⁻) no diagrama de Piper (Figura 28), permite identificar diferentes tipologias químicas das águas analisadas.

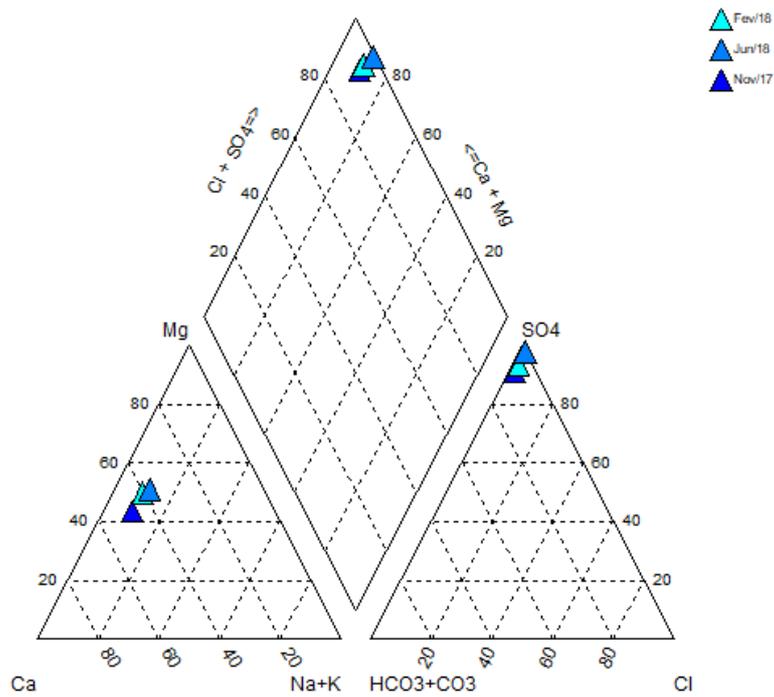


Figura 29 – Variação temporal da classificação de Piper para as águas da drenagem mineira (A1)

Da projeção das águas subterrâneas (Figura 30) destaca-se a água do poço – amostra A2 – do aquífero livre, por ser bastante mais sulfatada e calco-magnésiana do que as águas dos furos mais profundos (amostras A6 e A7). A razão para a água do aquífero livre ter características químicas semelhantes à DAM deverá estar relacionada com a direção do fluxo que, de acordo com a topografia da região (Figura 16) drena de Sul para Norte, atravessando as escombrelas de finos, que apesar de terem sido seladas com geotêxtil aquando da recuperação mineira operada em 2007, continuam a ser drenadas pelas águas de precipitação que se infiltram, a montante do edifício da lavaria (Figura 17).

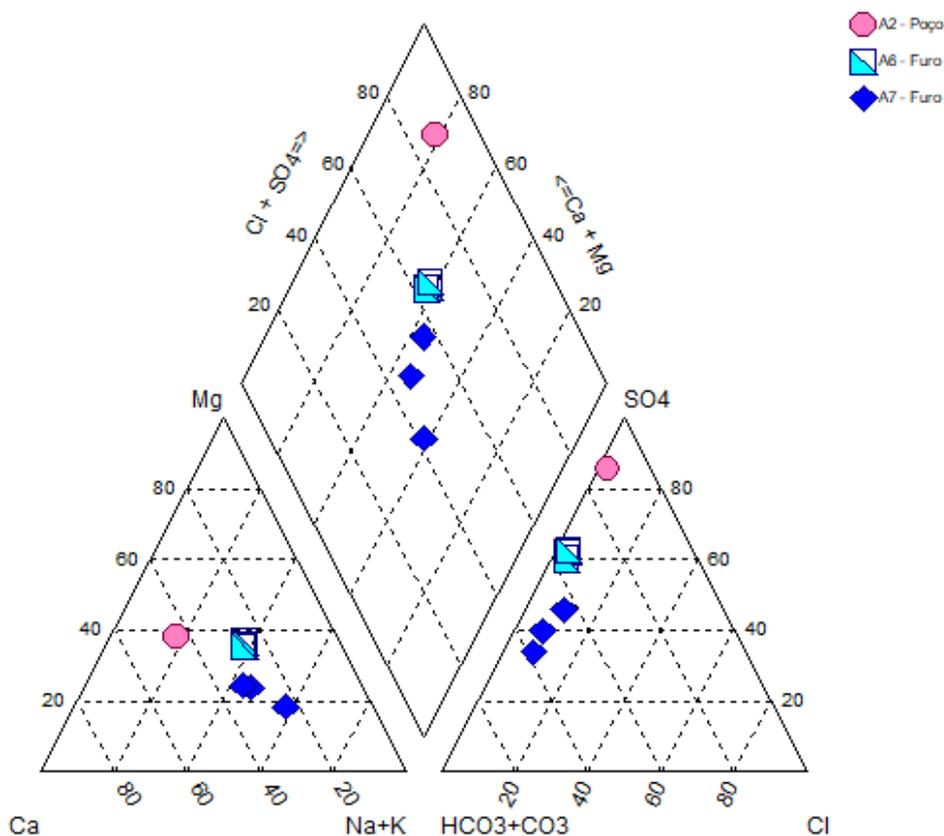


Figura 30 - Projeção no diagrama de Piper das águas subterrâneas

No aquífero semi-confinado, as três amostras de água recolhidas no ponto A6 não variam ao longo do tempo, apresentando uma fácies sulfatada a carbonatada-sódico-cálcica. No furo A7, as fácies da água variam entre sulfatada a bicarbonatada sódico-cálcica e bicarbonatada sódica, em período seco (amostra de novembro de 2017) em que os índices de saturação Tabela 7, indicam sobressaturação em relação à dolomite ($IS = 1,03$) e à calcite ($IS = 0,54$), o que explica o predomínio do Na em solução.

Quanto às águas superficiais (Figura 31), a montante da mina (amostra A0), a ribeira da Freixeda apresenta uma fácies bicarbonatada sódico-cálcica; esta característica altera-se após a confluência com a DAM, tornando-se numa água sulfatada calco-magnésiana (amostra A8). A jusante deste local (amostra A3) diminui ligeiramente a concentração em SO_4^{2-} e em Ca e Mg, embora se mantenha a mesma tipologia. Esta tendência mantém-se na ribeira do Macedinho (amostra A5).

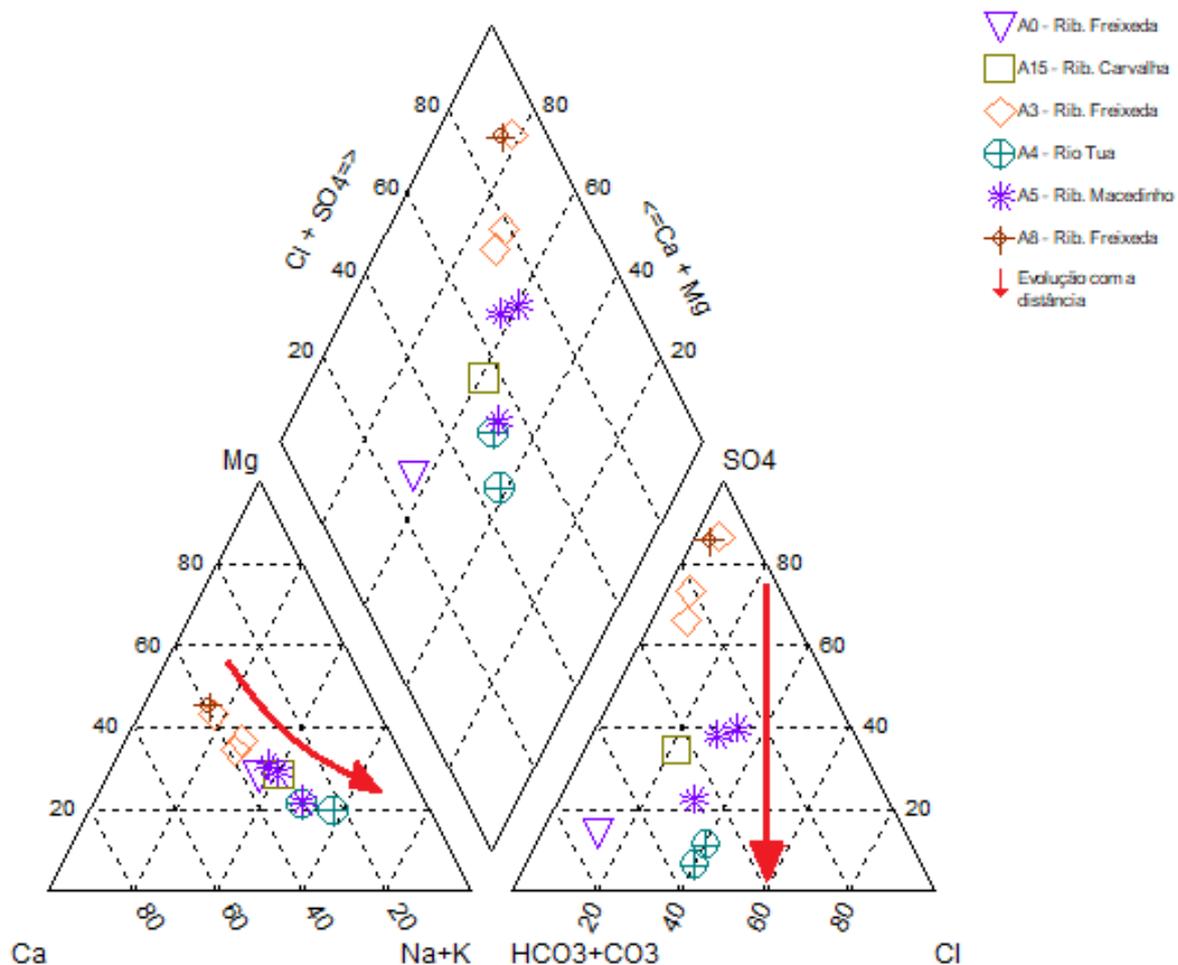


Figura 31 - Projeção no diagrama de Piper das águas superficiais com indicação da evolução química com o aumento da distância à mina

Após a confluência da ribeira da Freixeda com a ribeira do Macedinho, na ribeira da Carvalha (amostra A15), a água apresenta um predomínio do ião bicarbonato tornando-se de fácies bicarbonatada-sulfatada sódico-cálcica (Figura 31).

A água do rio Tua (amostra A4) mantém uma composição idêntica nas duas campanhas realizadas apresentando-se cloretada-bicarbonatada sódica; o que traduz o efeito da diluição provocada pelo caudal mais elevado.

Verifica-se que as águas ao longo da Ribeira da Freixeda são bicarbonatadas, a montante da mina (amostra A0), passando a sulfatadas a jusante, e voltando a bicarbonatadas, próximo da confluência com o rio Tua. Do ponto de vista catiónico, verifica-se que a influência da mina se faz sentir pelo aumento da concentração em Ca e Mg, enquanto que com o afastamento da mina predomina o catião Na.

É possível identificar a evolução química ao longo da ribeira da Freixeda, que se traduz por um aumento do teor em SO_4^{2-} , Ca e Mg nas proximidades da influência da mina. Esta evolução dissipa-se

progressivamente com o afastamento da mina, bem como, com o aumento do caudal depois da confluência com o rio Tua, onde predominam os iões Na e HCO_3^- - as setas na Figura 31 representam a evolução desde a zona mais próxima da mina (amostra A8) até à estação de amostragem localizada após a confluência com o rio Tua (amostra A4).

4.2.2.4. Relação entre HCO_3^- e CE

Consideraram-se os valores da concentração em bicarbonato e da CE, das amostras de água analisadas. Os valores considerados para a CE foram os determinados no laboratório, em virtude de não ter sido possível a sua medição no campo em todas as amostras.

Constata-se que os maiores valores de bicarbonato ocorrem nas águas subterrâneas do aquífero semi-confinado (Figura 32), o que traduz um maior tempo de contacto e, conseqüentemente, uma maior interação água-rocha.

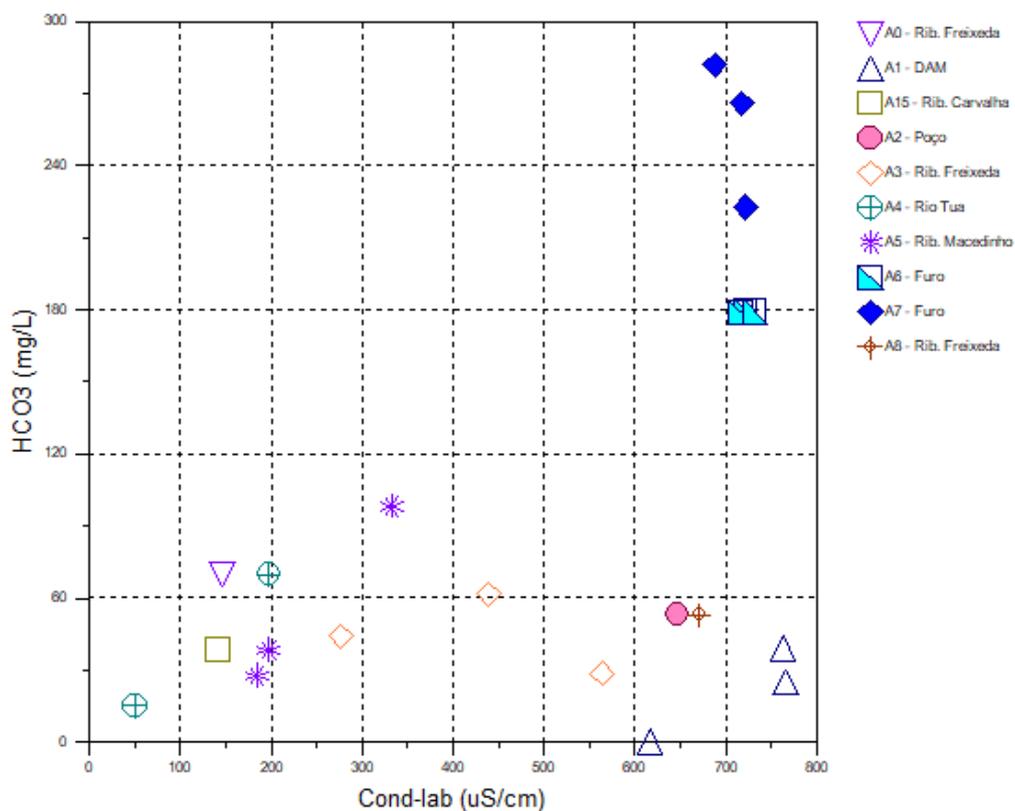


Figura 32 - Relação entre CE (lab) e HCO_3^-

O aumento da mineralização ocorre no sentido das águas superficiais para as águas subterrâneas.

A maior CE na DAM e o reduzido teor de HCO_3^- deve-se ao facto da mineralização da água ser dominada pela oxidação dos sulfuretos, com predominio do anião SO_4^{2-} - facto que foi também evidenciado no diagrama de Piper (Figura 28).

4.2.2.5. Relação entre HCO_3^- e F

O Fluor ocorre com concentrações anormalmente elevadas nas águas subterrâneas mais profundas (Figura 33). O aumento do teor em F (acima de 2 mg/L) ocorre nas águas com maior concentração de HCO_3^- (superior a 180 mg/L), o que indica uma origem do F a partir das reações de interação com os minerais mais ricos em F (fluorite, fluorapatite e moscovite) e de um maior tempo de contacto e profundidade de circulação.

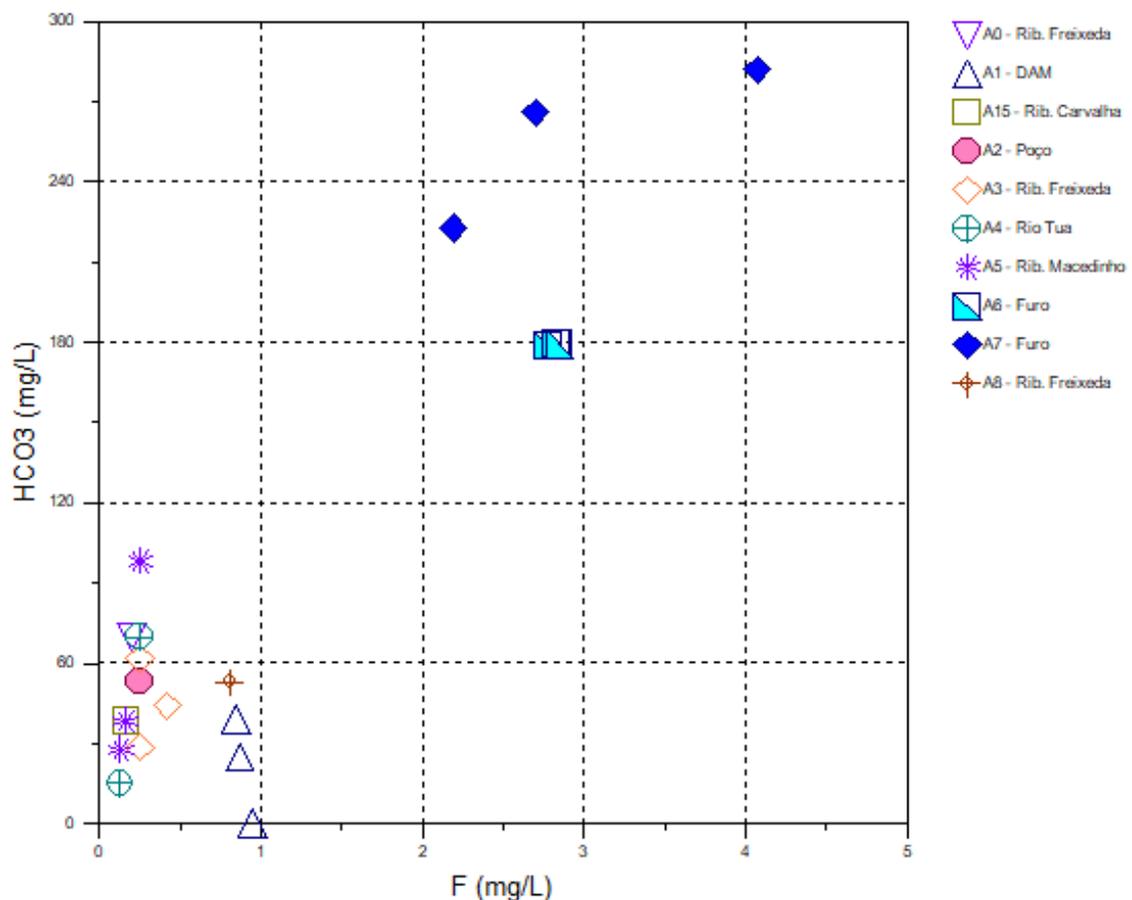


Figura 33 - Relação entre HCO_3^- e F

4.2.2.6. Relação entre SO_4 , Ca, Mg e sílica

O aumento do teor em Ca e Mg ocorre com o aumento do teor em SO₄, verificando-se os teores mais elevados destes iões na água de DAM (Figura 34 a; b)).

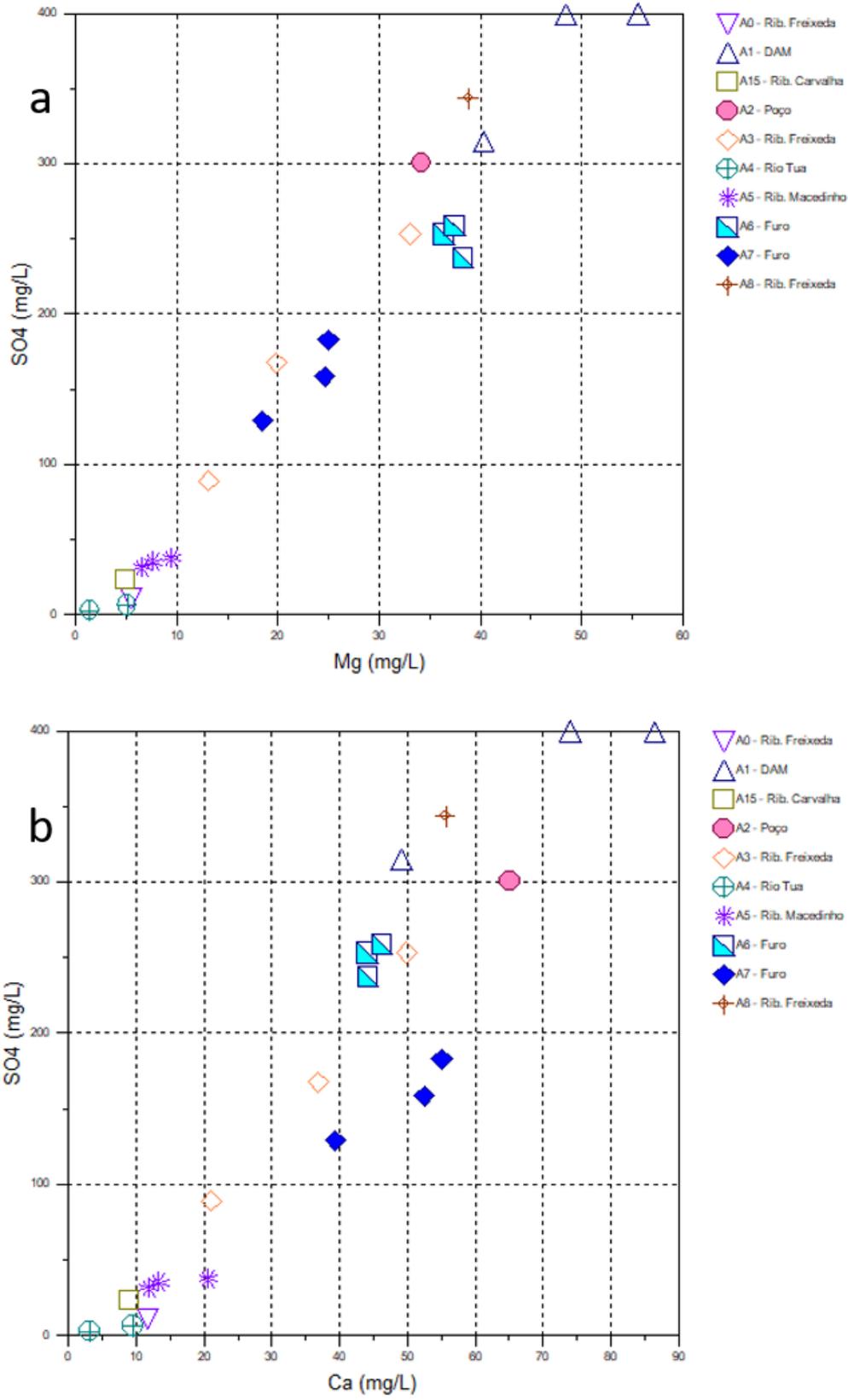


Figura 34 - Relação entre a) SO₄ e Mg e b) SO₄ e Ca

Verifica-se também uma elevada concentração em sílica (superior a 30 mg/L) na água da DAM (Figura 35), o que poderá indicar uma origem da mineralização da água de drenagem mineira não só a partir da oxidação de sulfuretos mas também da hidrólise de silicatos, mais concretamente da biotite e dos processos de moscovitização dos feldspatos, referidos no enquadramento geológico da região (Pereira, 2000).

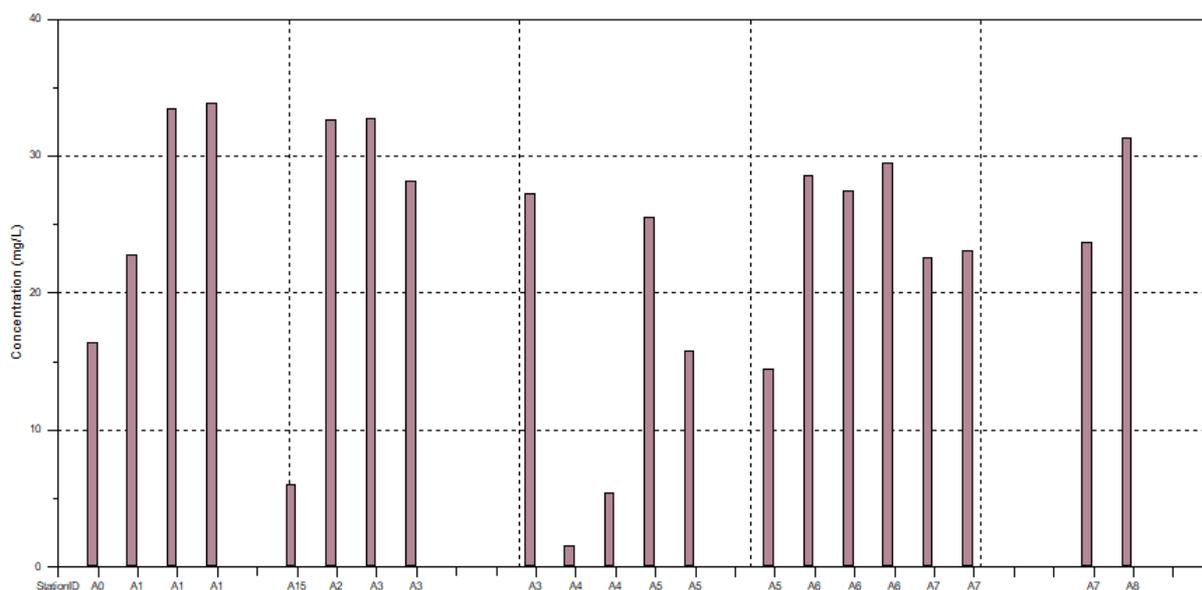


Figura 35 - Concentração de sílica nas águas analisadas

4.2.2.7. Relação entre Mn e Fe

Na água do ponto de amostragem A6, o ião Fe ocorre em quantidades elevadas, com algum teor de Mn, caraterísticos de um ambiente redutor (Figura 36). Sendo um furo repuxante verificou-se que ocorria precipitação de hidróxidos de Fe à superfície; o que é confirmado pela ocorrência de ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) nos precipitados, como indicado na análise por DRX (Figura 25).

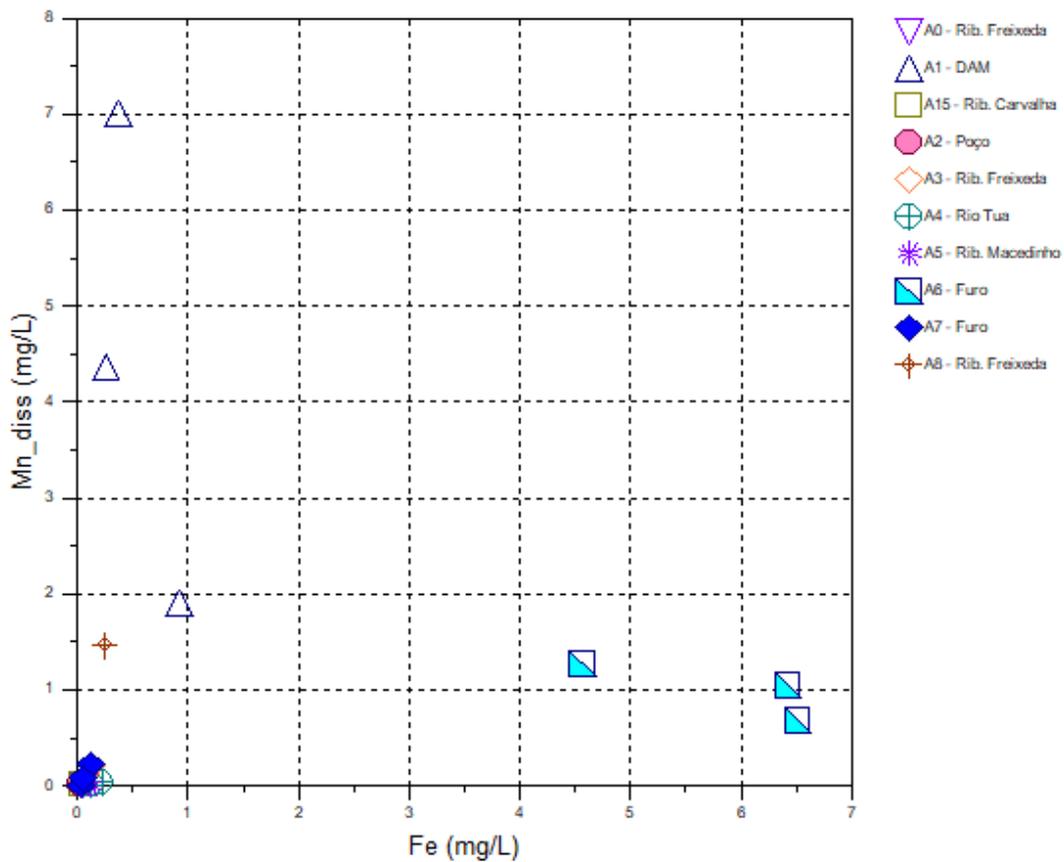


Figura 36 - Relação entre Mn e Fe

A água de DAM (amostra A1) apresenta um teor em Fe baixo, mas um teor em Mn bastante elevado, o que indica que o potencial de oxidação-redução atingiu as condições de precipitação de oxi-hidróxidos de Fe, mas não oxi-hidróxidos de Mn para os quais o E_0 é mais elevado e ainda não foi alcançado (Appelo & Postma, 2005).

4.2.3. Arsénio nas águas

4.2.3.1. Relação As/pH

Da relação entre o valor de pH e o teor de As (Figura 37), verifica-se que os teores mais elevados de As ($100 < \text{As} < 1434 \mu\text{g/L}$) ocorrem para os valores de pH próximos de 7 ($6,6 < \text{pH} < 7,4$).

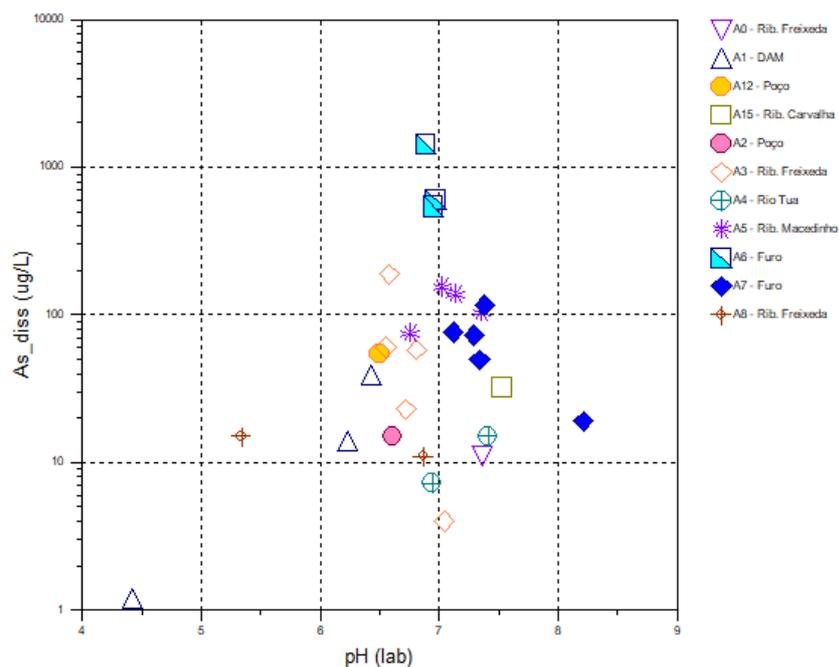


Figura 37 - Relação entre pH e As

Para valores de pH ácido ($\text{pH} \approx 4,5$), a concentração de As é muito reduzida como se verifica na DAM (amostra A1), embora com o aumento do valor do pH, essa concentração aumente, sugerindo que o As se mantém adsorvido em condições de pH mais ácido. De acordo com os cálculos obtidos para o IS (Tabela 7), esta água está sobressaturada em relação à goethite, à qual o As pode ficar adsorvido. Outra hipótese a considerar é a atividade de bactérias que usam o As no seu metabolismo e cujas condições de sobrevivência são dependentes do pH do meio (Macur et al., 2001),

4.2.3.2. Relação $\text{As}/\text{Eh}_{\text{calculado}}$

Em virtude dos valores de Eh determinados no campo apresentarem ambiguidade dado tratar-se de espécies redox (Appelo & Postma, 2005) recorreu-se ao cálculo dos valores de Eh com o programa PHREEQC, a partir dos dados analíticos da especiação do par redox A(III)/A(V).

Os resultados obtidos são apresentados no anexo V. Na Figura 38 estão projetadas as concentrações de As relativamente aos valores de $\text{Eh}_{\text{calculado}}$.

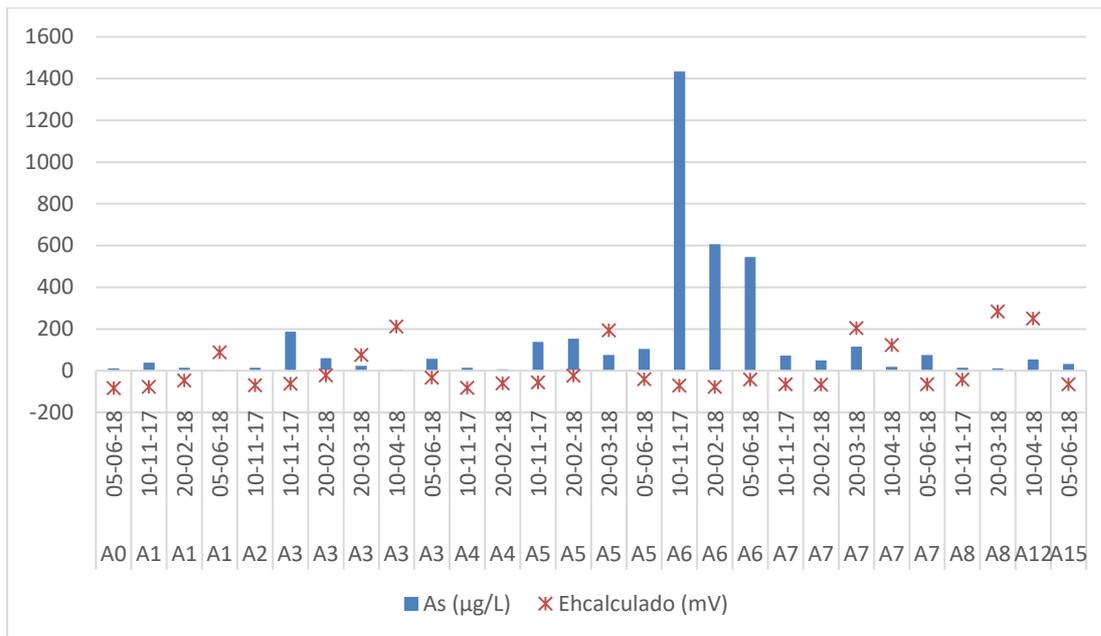


Figura 38 – Relação entre As e Eh calculado

O As está presente em maiores concentrações em condições redutoras, em praticamente todas as campanhas de campo realizadas (Figura 38). O valor mais elevado de As verifica-se no furo A6 (1434 µg/L) com valores de Eh negativo (-71,5 mV). Destaca-se, como exceção, a campanha de março de 2018, no furo bombeado (amostra A7) que apresenta um teor de 116 µg/L de As dissolvido e um potencial Eh de 204,6 mV. Neste caso é possível que, pelo facto do furo não ser explorado há algum tempo, a água que permaneceu dentro do tubo tenha reagido com o oxigénio fazendo subir o valor do Eh.

4.2.3.3. Relação As/F

É nas águas subterrâneas do aquífero semi-confinado que ocorre uma maior concentração de As e de F (Figura 39), o que está de acordo com vários estudos realizados por todo o mundo que referem a coexistência destes dois elementos em concentrações elevadas em aquíferos com circulação profunda (e.g. Jadhav et al., 2015).

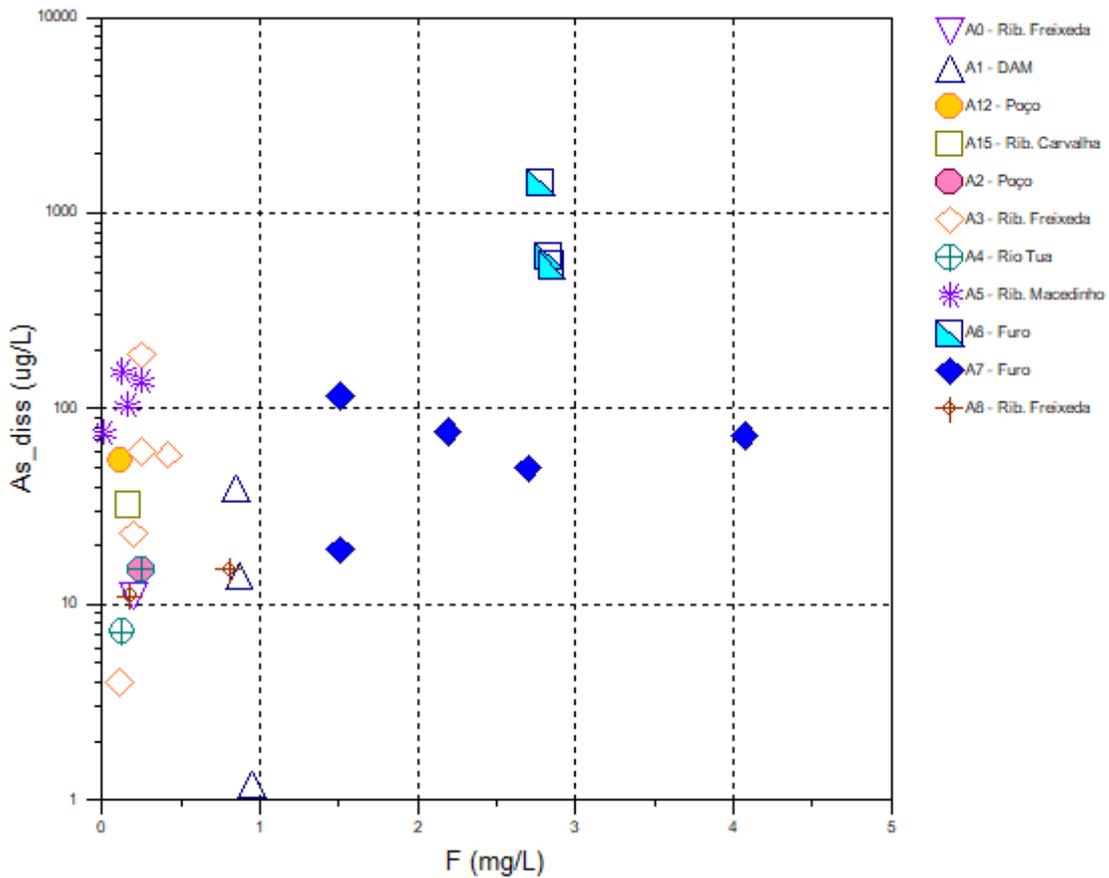


Figura 39 - Relação entre As e F.

4.2.3.4. Relação As/SO₄

Comparando a concentração de As com a concentração de SO₄ (Figura 40), verifica-se que, de um modo geral, não é a concentração de SO₄ que controla a presença de As na água, como pode ser constatado na gama de valores de SO₄ entre 0 e 400 mg/L, com concentrações de As entre 10 e 100 µg/L; pelo que serão necessariamente outros fatores que contribuem para a variação da concentração de As.

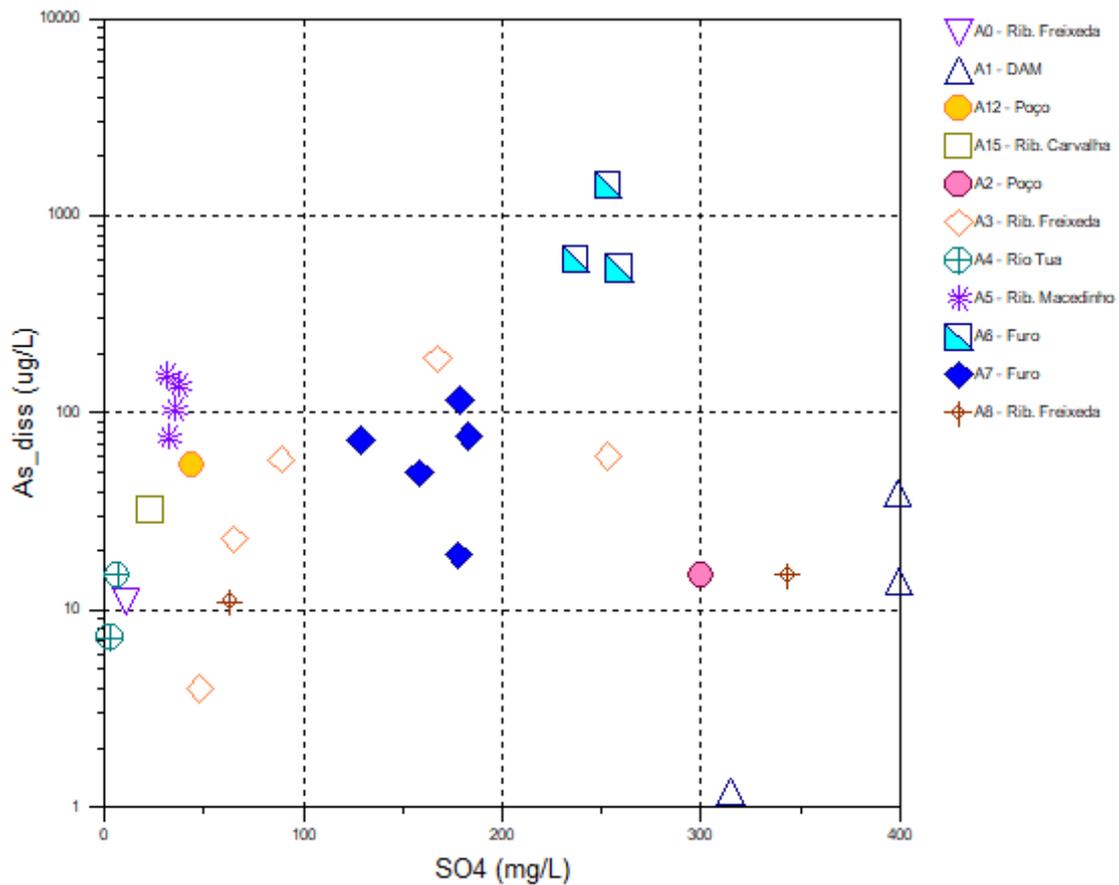


Figura 40 - Relação entre As e SO₄

4.2.3.5. Relação As/Fe

A concentração em Fe e As é maior na água do furo A6 (Figura 41), em que o ambiente é redutor e não há condições para a precipitação do Fe, nem locais para a adsorção do As.

Nas águas superficiais e subterrâneas associadas a ambientes menos redutores, ou oxidantes, o Fe precipita sob a forma de hidróxidos de Fe e o As tende a ficar adsorvido, levando a que a concentração de Fe e de As diminuam na água.

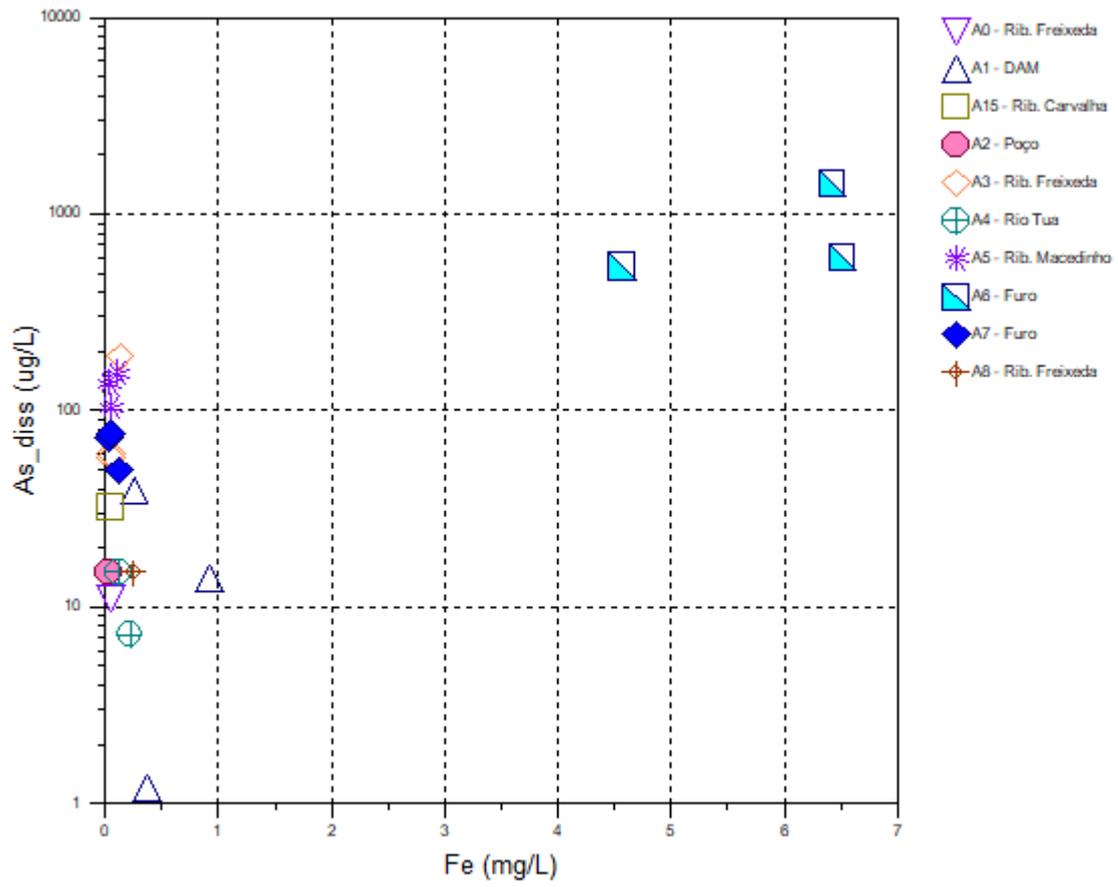


Figura 41 - Relação entre As e Fe

4.3.1.6. Relação As/HCO₃

A maior concentração de As ocorre nas águas subterrâneas com concentração de HCO_3^- na ordem dos 180 mg/L, no furo A6 (Figura 40). Os iões Al , PO_4 , SO_4 , AsO_4 , HCO_3^- e silicatos competem por locais de adsorção nos oxí-hidróxidos de ferro, o que está muito dependente do tamanho dos iões de competição e varia com o tamanho dos grãos neoformados (Smedley & Kinniburgh, 2002). Em águas com teores elevados de HCO_3^- , pode ocorrer a desadsorção do As e o aumento da sua concentração na água (Appelo & Postma, 2005)

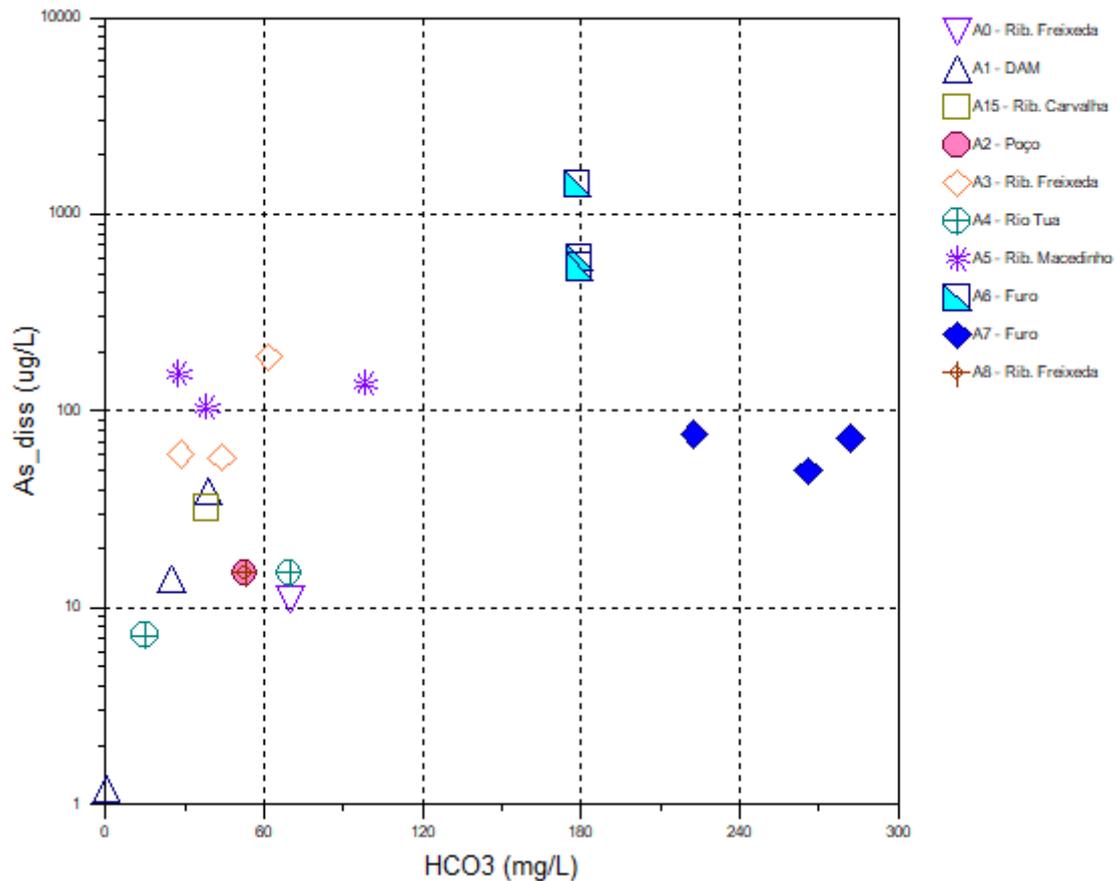


Figura 42 - Relação entre As e HCO_3^-

4.2.3.6. Especificação do As

Devido aos efeitos que as diferentes espécies de As têm na saúde humana foi determinada a sua especificação. O As(V) foi calculado por diferença entre o valor determinado para o As(total) e para o As(III).

Na Figura 43 apresentam-se as percentagens relativas de As(III) e As(V) para cada amostra, verificando-se que é na DAM e no furo A6 que o As(III) está em maior percentagem.

Com base nos valores de Eh calculados (Anexo V), verifica-se que a maior percentagem de As(III) (57%) ocorre para valores de Eh negativos de -76,9 mV, no furo A6 na campanha de fevereiro (fim do período seco), o que está de acordo com o campo de estabilidade das espécies aquosas de As (Figura 3).

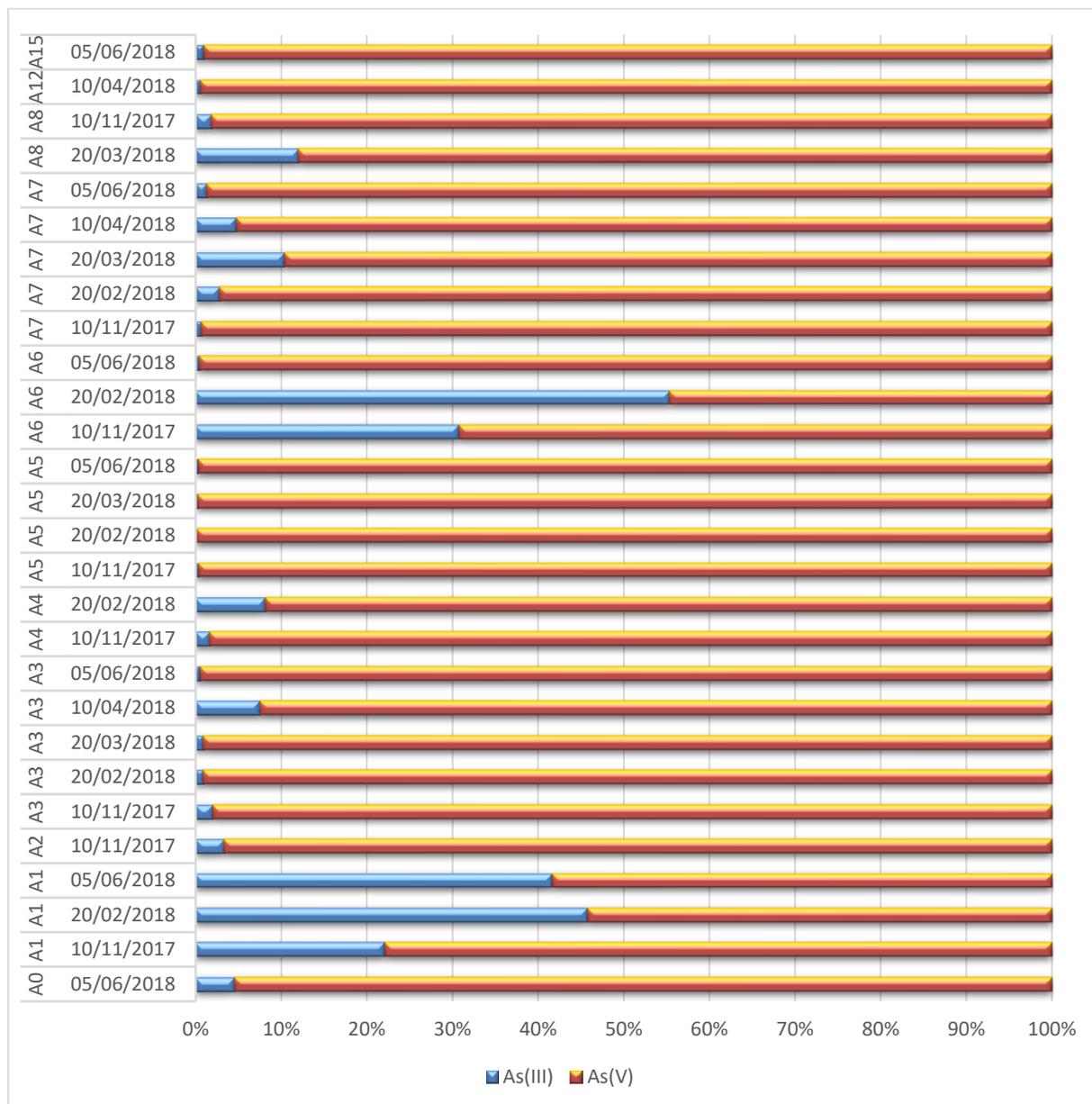


Figura 43 - Percentagens relativas de As(III) e As(V)

Realizou-se o cálculo da distribuição das espécies de As(III) e As(V) presentes na água, com o programa PHREEQC (Tabela 8) e constata-se que as espécies mais representadas são as de H_3AsO_3 e $HAso_4^{2-}$, o que está de acordo com a projeção no diagrama de fases (Figura 44).

Tabela 8 - Especificação das diferentes fases de As(III) e As(V) com o programa PHREEQC

	As(III)					As(V)			
	H ₂ AsO ₃	HAsO ₃ ⁻	HAAsO ₃ ²⁻	H ₄ AsO ₃ ⁺	AsO ₃ ³⁻	HAAsO ₄ ²⁻	H ₂ AsO ₄ ⁻	AsO ₄ ³⁻	H ₃ AsO ₄
A0 - 201806	3,82E-06	2,54E-07	2,33E-11	1,24E-14	1,28E-16	7,32E-05	2,35E-06	2,94E-08	2,18E-12
A1 - 201711	6,76E-05	2,38E-06	1,37E-10	5,95E-13	5,11E-16	2,06E-04	1,33E-05	5,30E-08	3,08E-11
A1 - 201802	5,13E-05	8,19E-07	1,97E-11	6,06E-13	3,46E-17	5,00E-05	4,60E-06	6,88E-09	1,27E-11
A1 - 201806	4,07E-06	3,19E-09	1,21E-12	3,82E-15	3,08E-22	3,55E-06	1,50E-06	2,68E-10	8,89E-12
A15 - 201806	2,29E-06	1,52E-07	1,40E-11	7,93E-15	7,55E-17	2,21E-04	7,55E-06	8,56E-08	7,65E-12
A2 - 201711	3,87E-06	1,96E-07	1,59E-11	2,32E-14	8,13E-17	9,98E-05	4,58E-06	3,54E-08	7,40E-12
A3 - 201711	2,95E-05	1,45E-06	1,10E-10	1,75E-13	5,12E-16	1,26E-03	6,18E-05	4,06E-07	1,03E-10
A3 - 201802	4,35E-06	1,27E-07	5,53E-12	3,14E-14	1,64E-17	4,07E-04	2,41E-05	9,10E-08	4,35E-11
A3 - 201806	2,35E-06	9,63E-08	5,70E-12	1,30E-14	2,09E-17	3,95E-04	2,00E-05	1,06E-07	3,06E-11
A4 - 201711	1,89E-06	1,48E-07	1,68E-11	6,54E-15	1,09E-16	1,03E-04	3,36E-06	4,60E-08	3,50E-12
A4 - 201802	4,63E-06	1,67E-07	7,78E-12	2,25E-14	2,15E-17	4,54E-05	2,42E-06	9,57E-09	3,37E-12
A5 - 201711	3,81E-06	2,58E-07	2,62E-11	1,58E-14	1,57E-16	9,55E-04	3,50E-05	3,95E-07	4,22E-11
A5 - 201802	1,16E-06	5,81E-08	4,20E-12	6,32E-15	1,73E-17	1,06E-03	5,43E-05	3,00E-07	8,87E-11
A5 - 201806	2,31E-06	1,27E-07	9,79E-12	9,15E-15	4,56E-17	7,19E-04	2,74E-05	2,46E-07	3,05E-11
A6 - 201711	3,49E-03	9,62E-05	4,27E-09	3,87E-11	1,21E-14	6,60E-03	5,53E-04	1,29E-06	1,64E-09
A6 - 201802	2,67E-03	6,58E-05	2,55E-09	2,81E-11	6,50E-15	1,80E-03	1,47E-04	3,32E-07	3,97E-10
A6 - 201806	2,02E-05	1,01E-06	7,91E-11	1,03E-13	4,13E-16	3,76E-03	1,48E-04	1,42E-06	1,92E-10
A7 - 201711	3,81E-06	2,64E-07	2,91E-11	1,65E-14	2,02E-16	5,05E-04	1,70E-05	2,42E-07	2,01E-11
A7 - 201802	1,08E-05	5,96E-07	4,93E-11	4,01E-14	2,83E-16	3,38E-04	1,01E-05	1,48E-07	9,15E-12
A7 - 201806	7,67E-06	4,71E-07	4,53E-11	3,25E-14	2,86E-16	5,23E-04	1,73E-05	2,37E-07	1,89E-11
A8 - 201711	1,44E-05	2,92E-07	9,59E-12	2,15E-13	2,01E-17	8,54E-05	9,66E-06	1,24E-08	3,88E-11

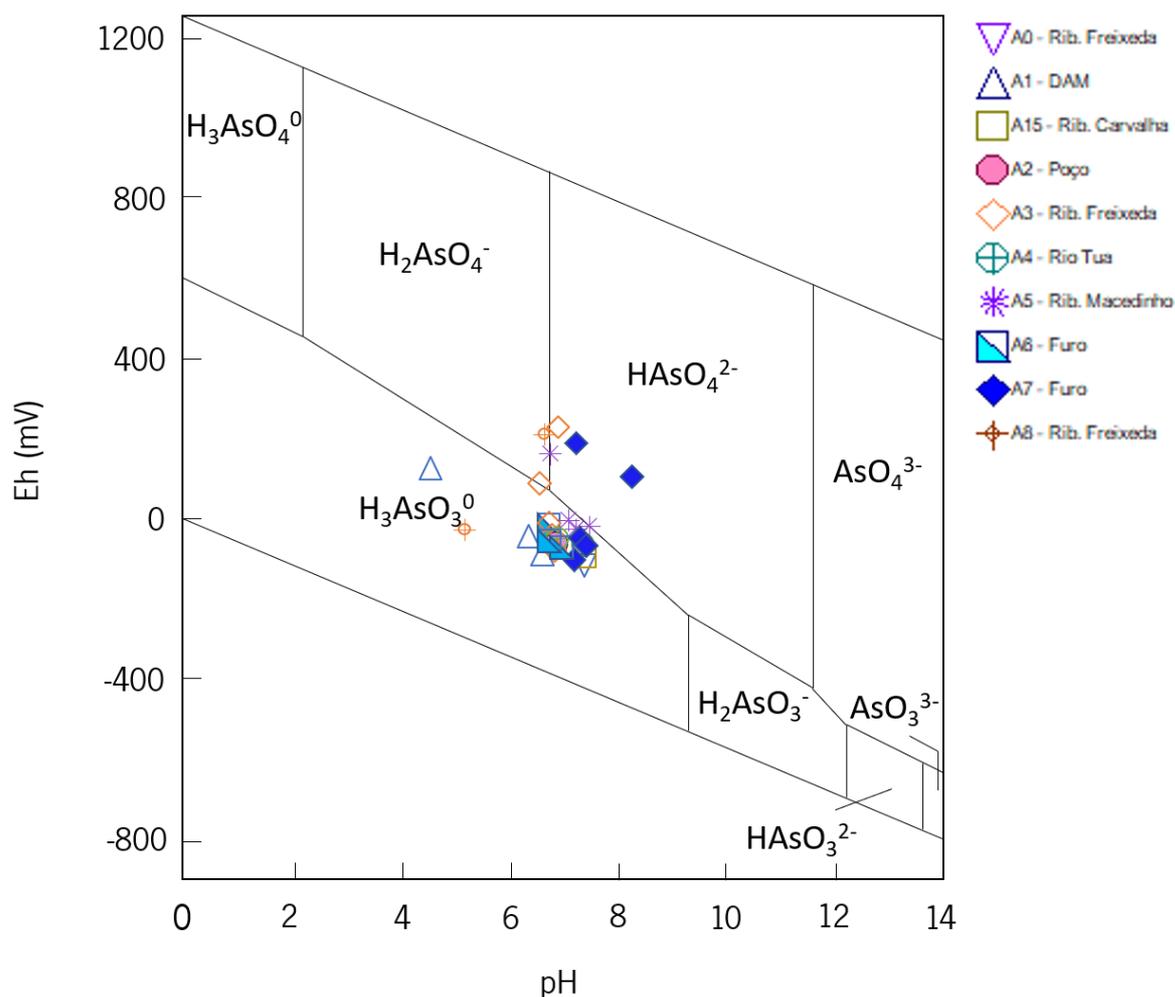


Figura 44 – Projeção das amostras de água no diagrama de fases

4.3. Avaliação da qualidade da água para consumo humano e regadio

Embora nem todas as águas analisadas se destinem a consumo humano foi feita a sua avaliação identificando os parâmetros que excedem o valor paramétrico definido pela lei portuguesa (Decreto-Lei n° 306/2007 de 27 de agosto, alterado pelo Decreto-Lei n° 92/2010, de 26 de julho e pelo Decreto-Lei n° 152/2017 de 7 de dezembro).

Os resultados obtidos são apresentados nos anexos I e III. Nas águas analisadas, acima do valor paramétrico encontram-se as concentrações de As, SO₄, F, Mn e Fe.

Em termos de adequação para consumo humano suscita preocupação em particular a água do furo A7 por ser usado há vários anos pelos proprietários. Evidenciam-se nas Figura 46 e Figura 46, os valores de As e F muito acima da concentração normativa.

A presença de As nas águas subterrâneas constitui um perigo para a saúde humana devido à sua elevada toxicidade, mesmo em pequenas doses que não são detetadas, principalmente na forma de As(III) (Camacho et al., 2011). A exposição ao As causa problemas cancerígenos nos rins, fígado, pele e bexiga, bem como, problemas gastrointestinais e arsenicose, derivados do consumo de água e subsequente acumulação no corpo humano (Sharma & Sohn, 2009; Villaescusa & Bollinger, 2008). Em todas as campanhas no furo A7 (Figura 45), as águas analisadas revelaram que o teor de As se encontra muito acima do valor paramétrico para águas de consumo humano.

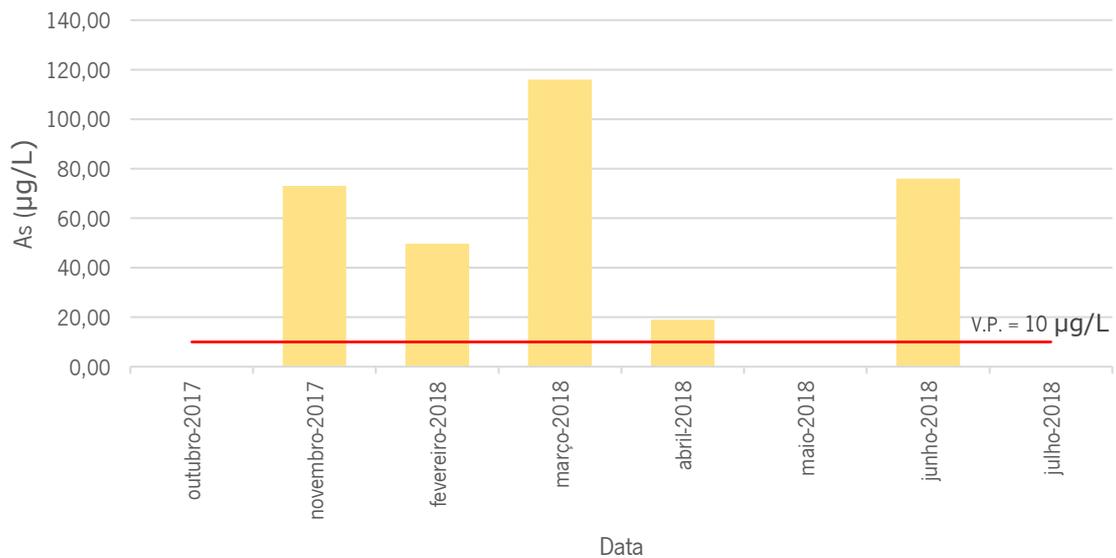


Figura 45 - Variação temporal do teor de As na água do furo A7 (V.P. – valor paramétrico)

Embora o fluor em pequenas quantidades seja benéfico para o desenvolvimento dos dentes e saúde dentária, em doses superiores a 1,5 mg/L causa fluorose óssea e dentária (Shanthakumari et al., 2004). A fluorose é irreversível e não tem tratamento médico conhecido. A presença de F nas águas do furo A7 pode levar a que os seus consumidores tenham excesso deste elemento, até porque em novembro de 2017, a concentração de F era de 4,07 mg/L, quase três vezes superior ao valor paramétrico (Figura 46).

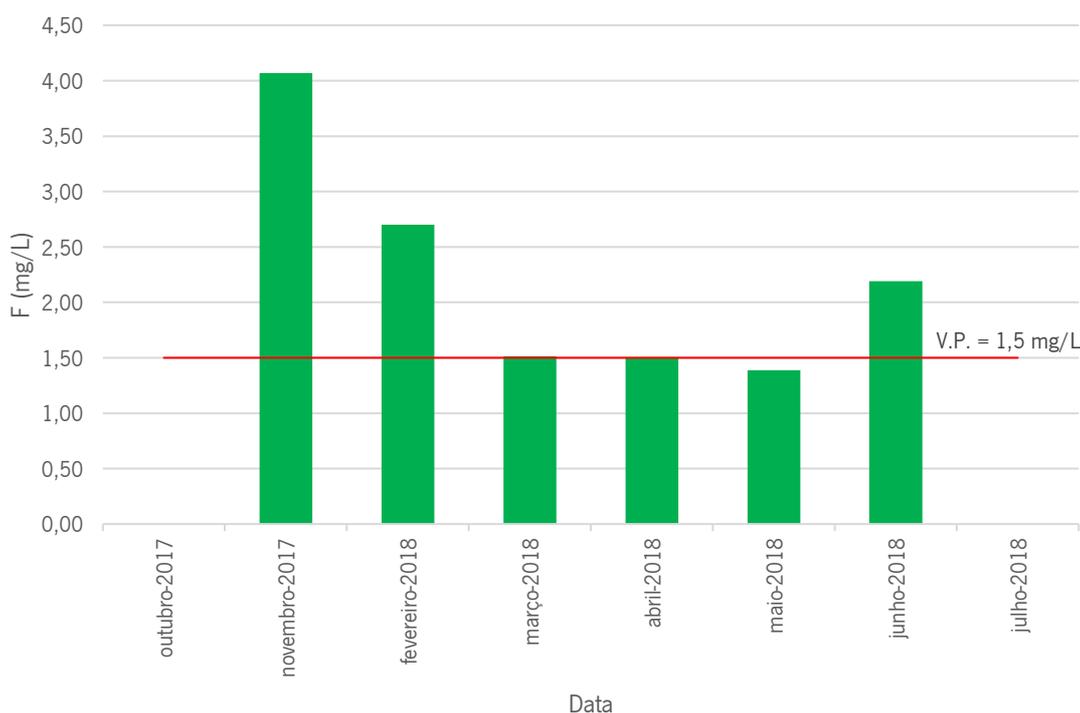


Figura 46 - Variação temporal do teor de F na água do furo A7 (V.P. – valor paramétrico)

Quando dois tipos de contaminantes são ingeridos, podem funcionar independentemente, sinergicamente ou antagonicamente (Chouhan & Flora, 2010). Alguns estudos sugerem que a exposição ao As e o F combinados afetam a integridade do material genético das células acima do que afetariam individualmente (Rao & Tiwari, 2006) e poderão influenciar bastante negativamente o crescimento e inteligência nas crianças (Wang et al., 2007).

No que respeita à adequação da água para rega de terrenos agrícolas, regulada pelo Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto, retificado pela Declaração de Retificação nº 22-C/98 de 30 de novembro, encontram-se acima do valor máximo recomendado (VMR), as concentrações dos elementos F, Fe, Mn, Zn e As, assinaladas a amarelo na Tabela 9.

Tabela 9 - Concentrações acima do valor máximo recomendado (VMR) definido para águas destinadas à rega

	F (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (µg/L)	As (µg/L)
VMR	1,0 mg/L	5,0 mg/L	0,2 mg/L	2,0 mg/L	0,1 mg/L
A1					
nov-17	0,85	0,26	4,37	346,5	39

	fev-18	0,87	0,92	1,9	2887	13,98
	jun-18	0,95	0,37	7	5477	1,2
A3						
	nov-17	0,25	0,13	0,2	406,6	188
	fev-18	0,25	0,05	0,08	2203	60,39
A5						
	nov-17	0,25	0,03	0,01	6,5	138
	fev-18	0,13	0,1	0,01	15	154,27
	jun-18	0,16	0,05	0,01	17	104
A6						
	nov-17	2,78	6,42	1,05	6,5	1434
	fev-18	2,83	6,51	0,69	16	606,69
	jun-18	2,85	4,57	1,28	14	545
A7						
	nov-17	4,07	0,03	0,01	397,1	73
	fev-18	2,7	0,12	0,22	451	49,69
	mar-18	1,51				116
	abr-18	1,51				19
	mai-18	1,39				
	jun-18	2,19	0,05	0,08	153	76
A8						
	nov-17	0,81	0,25	1,47	17690	15

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presença de sulfuretos em zonas de antigas explorações mineiras, é um indicador da possível presença de teores de As em concentrações significativas nas águas.

A montante da zona mineira da Freixeda, as águas superficiais apresentam baixa mineralização e ausência de As e têm tipologia bicarbonatada sódica.

Na DAM, com pH ácido (4,5), as concentrações de As são reduzidas, e o As(III) assume maior representação.

A dinâmica entre as águas subterrâneas e superficiais conduz à descarga de águas subterrâneas enriquecidas em As nas linhas de água envolventes da bacia hidrográfica.

Na área de influência da mina, as águas são do tipo sulfatadas com predomínio dos cátions Ca e Mg e com o aumento da distância à zona mineira voltam ao tipo bicarbonatado com predomínio de Na, com tendência para uma diminuição do teor de As embora ainda apresentem valores da ordem dos 150 µg/L, a cerca de 1,5 km das escombreiras.

As concentrações mais elevadas de As encontram-se nas águas dos furos profundos, associadas a aquíferos semi-confinados, onde o As(III) assume maior representação. Este aumento verifica-se sobretudo nas águas onde o teor em HCO_3^- é mais elevado.

Os fatores que reforçam o aumento das concentrações de As nas águas são:

- Valores de pH entre 6,6 e 7,4;
- Ambientes redutores;
- Concentração de F acima de 1,5 mg/L;
- Elevadas concentrações de Fe em solução, pois se não há condições para a precipitação de hidróxidos de Fe também não há locais para a adsorção do As.

Pelos resultados obtidos pode afirmar-se que a concentração elevada de SO_4 não controla a presença de As na água, já que as águas da DAM são as que apresentam os valores mais elevados de SO_4 e o teor de As pouco ultrapassa os 10 µg/L.

As espécies mais representadas são o H_3AsO_3 para o As(III) e o HAsO_4^{2-} para o As(V).

As condições ambientais mais favoráveis à ocorrência de concentrações elevadas de As(III) na água subterrânea são: Eh baixo ou negativo e períodos de estiagem prolongados.

Além do As, encontraram-se acima do valor paramétrico, para águas de consumo humano, as concentrações de SO_4 , F, Mn e Fe, e para águas de regadio encontraram-se também acima do valor máximo recomendado as concentrações de F, Fe, Mn e Zn.

Considerando os trabalhos anteriormente realizados na região em estudo (Montes, 2005; Pereira et al., 2007; Pereira et al., 2008; Costa et al., 2013; Gošar & Costa, 2017) e os resultados obtidos no presente estudo pode afirmar-se que as características hidrogeoquímicas das águas superficiais e subterrâneas se mantêm, continuando o As a ser o elemento químico presente que maior preocupação levanta em termos de saúde pública. As variações temporais encontradas ao longo do ano hidrológico estudado são um reflexo das variações climáticas que se fazem sentir na região em estudo.

Os resultados obtidos permitem indicar que as medidas de remediação aplicadas nesta área mineira permitem controlar, em parte a mobilidade espacial de alguns elementos químicos, embora se recomende a aplicação de algumas medidas de remediação complementares.

BIBLIOGRAFIA

Ábalos, B., Carreras, J., Druguet, E., Escuder Viruete, J., Gómez Pugnare, M., S., Lorenzo Alvarez., Quesada, C., Rodríguez-Fernández, L., Gil Ibarguchi, J. (2002). Variscan and Pre-Variscan Tectonics. *Geol. Soc. Lon. Em W. G. Moreno (Ed.), The Geology of Spain* (pp. 155-183). Geological Society of London.

Amini, M., Abbaspour, K. C., Berg, M., Winkel, L., Hug, S. J., Hoehn, E., Yang, H., Johnson, C. A. (2008). Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater. *Environmental Science and Technology*, 3669 - 3675.

APA, I.P. (2018). Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos. Obtido de SNIRH: <https://snirh.apambiente.pt/>

Appelo, C., Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution* (2nd edition ed.). Amsterdam: CRC Press.

Arenas, R., Martínez Catalán, J., Sánchez Martínez, S., Díaz García, F., Abati, J., Fernández- Suárez, J. (2004). Ofiolitas Paleozoicas de la Sutura Varisca de Galicia (NW del Macizo Ibérico, España): Distribución, características y significado. (E. Pereira, R. Castroviejo, & F. Ortiz, Edits.) *Complejos Ofiolíticos en Iberoamérica – Guías de Exploración para Metales Preciosos*, pp. 203-230.

Brookins, D. (1988). *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Berlin: Springer-Verlag.

Camacho, L. M., Gutierrez, M., Alarcon-Herrera, M. T., Villalba, M. L., Deng, S. (2011). Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere* (83), 211-225.

Chatterjee, S., Moogoui, R., Gupta, D. (2017). *Arsenic: Source, Occurrence, Cycle, and Detection (Arsenic Contamination in the Environment)*. Assam, India: Springer International Publishing.

Chouhan, S., Flora, S. J. (2010). Arsenic and fluoride: two major groundwater pollutants. *Indian J. Exp. Biol.*(48), 666-678.

Coney, P., Jones, D., Monger, J. (1980). Cordilleran suspect terranes. *Nature*(288), pp. 329-333.

Costa, M., Ávila, P., Ferreira, A., Ferreira da Silva, E. (2013). Availability of trace elements in the abandoned Freixeda gold mine area, NE Portugal. *Reliable Mine Water Tchnology*, 313-318.

- Cullen, W., Reimer, K. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89, 713–764.
- Dias, R., Ribeiro, A. (2013). O Varisco do sector norte de Portugal. Em *Geologia de Portugal: Volume 1 - Geologia Pré-Mesozóica de Portugal* (pp. 59–71). Escolar Editora.
- Dias, R., Coke, C., Moreira, N., Ribeiro, A. (2010). Evolução geodinâmica do sector Marão – Torre de Moncorvo (autóctone da zona Centro-Ibérica). Em R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J. Kullberg (Edits.), *Geologia de Portugal*. Escolar Editora.
- Dopp, E., Kligerman, A. D., Diaz-Bone, R. (2010). Organoarsenicals. Uptake, metabolism, and toxicity. *Metal Ions Life Sci.*(7), 231-265.
- Dzombak, D., Morel, F. (1990). *Surface Complexion Modeling - Hydrous Ferric Oxide*. New York: John Wiley .
- EDM. (2018). Recuperação Ambiental da Área Mineira de Freixeda. Obtido em 15 de Fevereiro de 2018, de <https://edm.pt/projetos/recuperacao-ambiental-da-area-mineira-de-freixeda/>
- Ellickson, K., Meeker, R., Gallo, M., Buckley, B., Li, P. (2001). Oral bioavailability of lead and arsenic from a NIST Standard reference soil material. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*(40), 128–135.
- Ferguson, J., Gavis, J. (1972). A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research*, Volume 6 (Issue 11), 1259-1274.
- Ferreira, M. A., Barros, A. (2002). Determination of As(III) and arsenic(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Analytica Chimica Acta*(459), 151–159.
- George, C., Sima, L., Arias, M., M. J., Cabrera, L., Danz, D., Checkley, W. G. (2014). Arsenic exposure in drinking water: an unrecognized health threat in Peru. Baltimore: Bulletin of World Health Organization.
- Gomez-Camirero, A., Howe, P., Hughes, M., Kenyon, E., Lewis, D.R., Moore, M., Ng, J.C., Aitio, A., Becking, G. (2001). *Environmental health criteria 224 arsenic and arsenic compounds*. Geneva: WHO.
- Gošar, D., Costa, M. (2017). Water quality in the Freixeda abandoned gold mine after remediation. *International Conference on Groundwater in Fractured Rocks*. Chaves, Portugal.
- Gresser, M. (1981). ADP-arsenate: formation by submitochondrial particles under phosphorylating conditions. *J. Biol. Chem.*(256), 5981–5983.

- Griveaud, A. (1990). Concessão de Freixeda – Relatório de Síntese. IGM.
- Guan, X., Dong, H., Ma, J., Jiang, L. (2009). Removal of arsenic from water: Effects of competing anions on As(III) removal in KMnO₄–Fe(II) process. *Water Research*(43), 3891–3899.
- Howard, A., Apte, S., Comber, S., Morris, R. (1989). Biogeochemical control of the summer distribution and speciation of arsenic in the Tamar estuary. *Shelf Sci.* 27, 427–443.
- Hughes, M. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicol.Lett.*(133), 1-16.
- Iglésias Ponce de León, M., Ribeiro, M., Ribeiro, A. (1983). La interpretación aloctonista de la estructura del Noroeste Peninsular. Em J. Rios (Ed.), *Geología de España* (pp. 456-467). I.G.M.E.
- INCM. (2005). Lei n° 58/2005, de 29 de Dezembro. *Diário da República, Série I-A*(249), 7280 - 7310.
- INCM. (2012). Decreto-Lei n° 130/2012, de 22 de Junho. *Diário da República, Série I*(120), 3109-3139.
- INE. (2011). Censos 2011 - (XV Recenseamento Geral da População) (V Recenseamento Geral da Habitação). Lisboa: Instituto Nacional de Estatística, I.P.
- IPMA. (2018). Clima de Portugal Continental. Obtido de IPMA - Instituto Português do Mar e da Atmosfera: <https://www.ipma.pt/>
- Jadhav, S. V., Bringas, E., Y. G., Rathod, V. K., O. I., Marathe, K. V. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*(162), 306–325.
- Jeong, Y., FAN, Maohong, Leeuwen, J. V., J., Belczyk (2007). Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides. *Journal of Environmental Sciences*(19), 910–919.
- Julivert, M., Fonteboté, J., Ribeiro, A. C. (1972). Mapa Tectónico de la Península Ibérica Y Baleares a escala 1:1 000 000. Instituto Geológico Y Minero de España.
- Lagunas, R. (1980). Sugar-arsenate esters: thermodynamics and biochemical behavior. *Arch. Biochem. Biophys.*(205), 67-75.
- Lin, S., Cullen, W. R., Thomas, D. J. (1999). Methylarsenicals and arsinothiols are potent inhibitors of mouse liver thioredoxin reductase. *Chem. Res. Toxicol.*(12), 924–930.

Lotze, F. (1945). Zur Gliederung der Varisziden in der Iberischen Meseta. *Geo-tektonische Forschungen*, 6, 78-92.

Macur, R. E., Wheeler, J. T., McDermott, T. R., Inskip, W. P. (2001). Microbial populations associated with the reduction and enhanced mobilization of arsenic in mine tailings. *Environ. Sci. Technol.*(35), 3676–3682.

Martínez Catalán, J., Martínez Poyatos, D., Bea, F. (2004). Zona Centro Ibérica. Em J. Vera (Ed.), *Geologia de España* (pp. 68-133). Madrid: SGE-IGME.

Metodiev, D., Romão, J., Dias, R., Ribeiro, A. (2010). Evolução geodinâmica dos sectores meridionais da zona Centro-Ibérica. Em R. R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J. Kullberg (Edits.), *Geologia de Portugal*. Escolar Editora.

Montes, R. (2005). *Impacte Ambiental causado pela Mina de Freixeda (Mirandela) – Aplicação Científico-Didáctica*. Tese de Mestrado em Biologia e Geologia para o Ensino. Vila Real: UTAD.

Munhá, J., Ribeiro, M., Pereira, E. (1990). Petrology and Geochemistry of the Morais ophiolite (Trás-os-Montes, NE Portugal). VIII Semana de Geoquímica. Lisboa: Universidade Lisboa.

Pamplona, J., Ribeiro, A. (2010). Evolução Geodinâmica da região de Viana do Castelo (zona Centro-Ibérica, NW de Portugal). Em R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J. Kullberg (Edits.), *Geologia de Portugal*. Escolar Editora.

Parra, A., Filipe, A., Falé, P. (2001). Ficha Mina da Freixeda - 1435AuAg do Sistema de Informação de Ocorrências e Recursos Minerais Portugueses. Obtido em 28 de Outubro de 2017, de SIORMINP: <http://geoportal.ineg.pt/geoportal/egeo/bds/siorminp/info.aspx?ID=1435>

Pereira, E. (2000). *Carta Geológica de Portugal 1:200 000 - Folha 2*. Lisboa: Instituto Geológico e Mineiro.

Pereira, E. (2000). *Carta Geológica de Portugal à escala 1:200.000 - Notícia explicativa da Folha 2*. Porto: Instituto Geológico e Mineiro.

Pereira, E., Rodrigues, J. (2010). Caracterização Geológica do NW de Trás-os-Montes (Chaves, Montalegre e Boticas). Em C. M. Martins (Ed.), *Mineração e Povoamento na Antiguidade no Alto Trás-os-Montes Ocidental* (pp. 17-26). CITCEM.

- Pereira, E., Ribeiro, A., Castro, P., Oliveira, D. (2004). Complexo Ofiolítico Varisco do Maciço de Morais (NE de Trás-os-Montes, Portugal). (E. Pereira, R. Castroviejo, F. Ortiz, Edits.) Complejos Ofiolíticos en Iberoamérica – Guías de Exploración para Metales Preciosos, pp. 265-284.
- Pereira, M. R., Montes, R., Gomes, M. E., Ávila, P. (2008). Geochemistry of Soils and Waters from the Abandoned Freixeda Gold Mine, Northeast Portugal. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, macla. n° 10. noviembre '08, 136-137.
- Pereira, M., Gomes, M., Montes, R. (2007). Hydrogeochemistry of water resources from abandoned Freixeda gold mine (NE Portugal). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 71, Issue 15, Supplement 1, pp. A778.
- Rahman, M., Hasegawa, H., Lim, R. (2012). Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain. *Environ. Res.*(116), 118–135.
- Rao, M. V., Tiwari, H. (2006). Amelioration by melatonin of chromosomal anomalies induced by arsenic and/or fluoride in human blood lymphocyte cultures. *Fluoride*(39), 255-260.
- Reichl, F.-X., Szinicz, L., Kreppel, H., Forth, W. (1988). Effect of arsenic on carbohydrate metabolism after single or repeated injection in guinea pigs. *Arch. Toxicol.*(62), 473–475.
- Ribeiro, A. (2002). *Soft Plate and Impact Tectonics*. Berlin: Springer.
- Ribeiro, A., Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J. (2010a). A Evolução Geodinâmica de Portugal. Em A. A. R. Dias (Ed.), *Geologia de Portugal*. Escolar Editora.
- Ribeiro, A., Pereira, E., Dias, R. (1990). Structure of the Northwest of the Iberian Peninsula. Em R. Dallmeyer, E. Martinez Garcia (Edits.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (pp. 220-236). Springer-Verlag.
- Ribeiro, A., Pereira, E., Ribeiro, M. L., Castro, P. (2010b). Unidades Alóctones da região de Morais (Trás-os-Montes oriental). Em R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J. Kullberg (Edits.), *Geologia de Portugal*. Escolar Editora.
- Ribeiro, A., Quesada, C., Dallmeyer, R. (1990). Geodynamic Evolution of the Iberian Massif. Em R. D. Dallmeyer, E. Martinez Garcia, *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (pp. 399-409). Springer-Verlag.
- Romão, J., Ribeiro, A. (2001). Tectónica de carreamento no sector de Dornes (sinforma da Amêndoa-Carvoeiro). *Variscidas Ibéricos*, 80–83.

Saha, J., Dikshit, A., Bandyopadhyay, M., Saha, K. (1999). A review of arsenic poisoning and its effects on human health. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*(29), 281–313.

Schermerhorn, L., Kotsch, S. (1984). First occurrence of lawsonite in Portugal and tectonic implications. *Comunicações dos Serviços de Portugal*(70), pp. 23-29.

Sen, G. (2013). Cooperation between India and Bangladesh on control of arsenic poisoning: IDSA comment. USA: Institute of Defence Studies and Analysis.

Shanthakumari, D., Srinivasalu, S., Subramanian, S. (2004). Effects of fluoride intoxication on lipid peroxidation and antioxidant status in experimental rats. *Toxicology*(204), 219–228.

Sharma, V. K., Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environ. Int.*(35), 743-759.

Shibata, T., Meng, C., Umoren, J., West, H. (2016). Risk Assessment of Arsenic in Rice Cereal and Other Dietary Sources for Infants and Toddlers in the U.S. *Int J Environ Res Public Health*.

Skoog, D., West, D. M., Holler, F. J. (1996). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (7th ed.). New York: Harcourt College Pub.

Smedley, P., Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, pp. 517–568.

Stýblo, M., Drobná, Z., Jaspers, I., Lin, S., Thomas, D. (2002). The role of biomethylation in toxicity and carcinogenicity of arsenic: a research update. *Environ. Health Perspect.*(110), 767.

Szinicz, L., Forth, W. (1988). Effect of As₂O₃ on gluconeogenesis. *Arch. Toxicol.*(61), 444–449.

USGS. (2017). PHREEQC Version 3. Obtido em 2018, de <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>

USNRC. (1999, 2001). *Arsenic in drinking water*. Washington, DC: United States National Research Council - National Academy Press.

Velho, J. L., Moura, A. (2012). *Recursos Geológicos de Portugal*. Coimbra: Palimage - Terra Ocre - Unipessoal, Lda.

Villaescusa, I., Bollinger, J. C. (2008). Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review). *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*(7), 307-323.

Wang, S.-X., Wang, Z.-H., Cheng, X.-T., Li, J., Sang, Z.-P., Zhang, X.-D., Han, L.-L., Qiao, X.-Y., Wu, Z.-M., Wang, Z.-Q. (2007). Arsenic and fluoride exposure in drinking water: children's IQ and growth in Shanyin County, Shanxi Province, China. *Environ. Health Perspect.*(115), 643-647.

WHO. (1987). Air quality guidelines for Europe. Copenhagen: World Health Organization - Regional Office for Europe.

WHO. (2011). Arsenic in drinking-water. World Health Organization.

Yan, X.-P., Kerrich, R., Hendry, M. (2000). Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence., *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, pp. 2637–2648.

Yunus, F., Khan, S., Chowdhury, P., Milton, A., Hussain, S., Rahman, M. (2016). A review of groundwater arsenic contamination in Bangladesh: the millennium development goal era and beyond. *Int J Environ Res Public Health*.

ANEXO I – ELEMENTOS MAIORES NAS ÁGUAS- ANIÕES

	F	Cl	HCO3	SO4	NO3	NO2	PO4
A0							
junho-2018	0,20	7,38	69,97	10,67	0,47	0,05	0,05
A1							
novembro-2017	0,85	5,83	38,98	398,77	0,22	0,00	0,52
fevereiro-2018	0,87	6,62	25,07	399,54	0,25	0,00	0,00
junho-2018	0,95	5,16	0,25	315,00	2,70	0,50	0,05
A2							
novembro-2017	0,25	7,22	52,95	300,40	4,30	0,00	0,25
A3							
novembro-2017	0,25	9,53	61,73	167,40	5,17	0,01	4,02
fevereiro-2018	0,25	12,54	28,55	253,30	4,81	0,00	0,00
março-2018	0,20	7,87		65,18	12,88	0,02	0,17
abril-2018	0,11	6,63		47,74	6,19	0,08	0,13
maio-2018	0,25	7,20		60,68	5,08	0,04	0,46
junho-2018	0,42	8,21	44,16	88,90	4,85	0,05	0,68
A4							
novembro-2017	0,25	30,12	69,72	6,47	1,03	0,00	0,25
fevereiro-2018	0,13	7,31	15,19	2,74	0,59	0,03	0,00
A5							
novembro-2017	0,25	39,21	98,09	37,48	6,10	0,01	0,25
fevereiro-2018	0,13	19,51	27,63	31,53	5,16	0,05	0,00
março-2018	0,01	16,05		32,29	17,67	0,26	0,02
maio-2018	0,10	17,48		36,24	2,88	0,02	0,40
junho-2018	0,16	20,11	38,19	35,02	1,14	0,05	0,11
A6							
novembro-2017	2,78	10,04	178,67	253,30	0,15	0,00	1,00
fevereiro-2018	2,83	11,84	179,58	237,28	0,37	0,03	0,00
junho-2018	2,85	10,29	179,16	258,90	0,05	0,05	0,05
A7							
novembro-2017	4,07	23,35	281,82	128,85	0,56	0,00	0,25
fevereiro-2018	2,70	22,29	265,84	158,50	0,33	0,00	0,00
março-2018	1,51	19,63		178,64	0,08	0,12	0,02
abril-2018	1,51	19,66		177,86	0,01	0,56	0,02
maio-2018	1,39	25,60		166,29	0,05	0,17	0,02
junho-2018	2,19	31,26	222,77	182,92	0,46	0,05	0,05
A8							
novembro-2017	0,81	11,79	52,95	343,67	3,19	0,00	0,25
março-2018	0,18	8,44		63,01	11,96	0,01	0,02
A12							
abril-2018	0,12	7,34		44,28	5,67	0,12	0,28
maio-2018	0,19	7,09		51,05	3,01	0,01	0,42
A15							
junho-2018	0,17	11,02	38,25	23,28	0,55	0,05	0,05

Todos os valores encontram-se em mg/L. A vermelho apresentam-se os valores que estão acima do valor paramétrico para consumo humano.

ANEXO II – ELEMENTOS MAIORES NAS ÁGUAS - CATIÕES

	Si	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4
A0							
junho-2018	16,39	0,01	12,65	1,04	5,48	11,70	0,01
A1							
novembro-2017	22,82	0,05	16,72	5,31	48,43	86,43	0,12
fevereiro-2018	33,45	0,04	18,53	4,02	55,60	74,06	0,05
junho-2018	33,85	0,06	15,59	3,28	40,33	49,10	0,02
A2							
novembro-2017	32,64	0,01	29,61	3,02	34,17	65,13	0,05
A3							
novembro-2017	32,74	0,01	18,74	18,88	19,84	36,88	0,08
fevereiro-2018	28,18	0,01	20,24	9,24	33,06	49,84	0,03
março-2018							
abril-2018							
maio-2018							
junho-2018	27,25	0,01	15,99	4,57	13,11	21,10	0,01
A4							
novembro-2017	1,59	0,01	25,17	5,43	5,08	9,58	0,49
fevereiro-2018	5,39	0,01	5,64	0,82	1,38	3,16	0,03
A5							
novembro-2017	25,53	0,01	34,14	10,31	9,42	20,50	0,07
fevereiro-2018	15,79	0,01	14,67	4,10	6,55	11,79	0,03
março-2018							
maio-2018							
junho-2018	14,47	0,01	15,03	3,48	7,57	13,30	0,02
A6							
novembro-2017	28,53	0,10	72,55	4,08	36,39	44,10	0,11
fevereiro-2018	27,43	0,07	72,26	3,55	38,26	44,23	0,10
junho-2018	29,46	0,10	72,69	3,83	37,46	46,31	0,05
A7							
novembro-2017	22,60	0,09	107,25	5,00	18,48	39,38	0,05
fevereiro-2018	23,14	0,06	86,17	5,75	24,60	52,48	0,08
março-2018							
abril-2018							
maio-2018							
junho-2018	23,68	0,07	80,74	5,96	24,98	55,05	0,08
A8							
novembro-2017	31,33	0,03	20,28	8,41	38,82	55,65	0,18
março-2018							
A12							
abril-2018							
maio-2018							
A15							
junho-2018	6,02	0,01	12,54	1,72	4,91	8,97	0,01

Todos os valores encontram-se em mg/L

ANEXO III – ELEMENTOS VESTIGIAIS NAS ÁGUAS

	Br	Fe	Mn	Sr	Cu	Zn	As Total	As (III)
A0								
junho-2018	0,00	0,05	0,02		25,50	17,00	11,00	0,50
A1								
novembro-2017	0,22	0,26	4,37	0,19	12,50	346,50	39,00	8,60
fevereiro-2018	0,00	0,92	1,90		13,00	2887,00	13,98	6,40
junho-2018	0,00	0,37	7		25,50	5477,00	1,20	0,50
A2								
novembro-2017	0,10	0,03	0,01	0,38	12,50	181,70	15,00	0,50
A3								
novembro-2017	0,10	0,13	0,20	0,16	12,50	406,60	188	3,80
fevereiro-2018	0,00	0,05	0,08		13	2203	60,39	0,55
março-2018	0,57						23	0,20
abril-2018	0,54						4	0,30
maio-2018	0,52							
junho-2018	0,00	0,05	0,04		25,50	1004	58	0,30
A4								
novembro-2017	0,10	0,12	0,01	0,03	12,50	6,50	15	0,25
fevereiro-2018	0,00	0,22	0,04		13	22	7,23	0,59
A5								
novembro-2017	0,10	0,03	0,01	0,11	12,50	6,50	138	0,50
fevereiro-2018	0,00	0,10	0,01		13	15	154,27	0,15
março-2018	0,18						75	0,20
maio-2018	0,16							
junho-2018	0,00	0,05	0,01		25,50	17	104	0,30
A6								
novembro-2017	0,10	6,42	1,05	0,63	12,50	6,50	1434	441
fevereiro-2018	0,00	6,51	0,69		13	16	606,69	336
junho-2018	0,00	4,57	1,28		25,50	14	545	2,60
A7								
novembro-2017	0,10	0,03	0,01	0,39	40,83	397,10	73	0,50
fevereiro-2018	0,00	0,12	0,22		13	451	49,69	1,40
março-2018	0,94						116	12
abril-2018	1,01						19	0,90
maio-2018	0,73							
junho-2018	0,00	0,05	0,08		25,50	153	76	1
A8								
novembro-2017	0,10	0,25	1,47	0,22	30,46	17690	15	1,80
março-2018	0,53						11	0,20
A12								
abril-2018	0,51						54	0,30
maio-2018	0,54							
A15								
junho-2018	0,00	0,05	0,01		25,50	20,00	32,00	0,30

Br, Fe, Mn e Sr em mg/L e Cu, Zn, As(III) e As Total em µg/L. A vermelho apresentam-se os valores que se encontram acima do valor paramétrico para consumo humano.

ANEXO IV – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

	Campo					Laboratório				
	pH	T	CE	TDS	Eh	pH	T	CE	Alcalinidade	Dureza
A0										
maio-2018	4,97	17,05	119,00	59,00	222,00	6,86		117,60	39,18	
junho-2018	6,28	14,30	159,00	79,00	102,00	7,36	19	146,10		
A1										
novembro-2017	6,76		763,00			6,43	20	763,00	31,96	415,35
fevereiro-2018	4,57	7,70	802,00	401,00	500,00	6,23	19	766,00		
março-2018		12,10	530,00	264,00	300,00					
abril-2018	3,65	12,30	511,00	255,00	373,00					
maio-2018	2,83	15,70	600,00	306,00	423,00					
junho-2018	4,14	13,50	647,00	324,00	265,00	4,42	19,10	617,00		
A2										
novembro-2017	6,60		647,00			6,61	19,10	647,00	43,46	303,40
fevereiro-2018	5,42	12,00	627,00	313,00	360,00					
março-2018	4,58	12,70	474,00	237,00	15,20					
abril-2018	5,47	12,80	387,00	193,00	247,00					
maio-2018	4,95	15,70	330,00	164,00	209,00					
junho-2018	5,69	15,30	310,00	154,00	200,00					
A3										
novembro-2017			439,00			6,58	19,20	439,00	50,66	173,85
fevereiro-2018	5,30	11,20	608,00	306,00	453,00	6,55	18,70	564,00		
março-2018		11,00	245,00	121,00	54,50	6,72		233,00	22,62	
abril-2018	5,21	11,90	201,00	99,00	261,00	7,04		196,90	39,50	
maio-2018	4,91	16,10	234,00	117,00	273,00	6,99		233,00	37,54	
junho-2018	5,59	14,70	304,00	152,00	208,00	6,81	19,70	277,00		
A4										
novembro-2017			197,65			7,41	19,50	197,65	57,21	44,85
fevereiro-2018	5,71	10,30	54,00	27,00	285,00	6,94	18,70	50,50		
março-2018	5,31	11,00	113,00	56,00	-28,90					
abril-2018	6,26	11,60	110,00	56,00	195,00					
maio-2018	6,05	19,80	75,00	33,00	144,00					
junho-2018	6,09	18,90	74,00	39,00	48,00					
A5										
novembro-2017			332,00			7,13	19,30	332,00	80,45	90
fevereiro-2018			183,60		330,00	7,02	18,60	183,60	0,00	
março-2018	5,95	9,40	209,00	104,00	80,20	6,75		203,00	20,69	
abril-2018	6,35	11,20	198,00	99,00	131,00	0,00				
maio-2018	5,15	20,00	203,00	101,00	254,00	6,88		206,00	32,12	
junho-2018	5,97	14,20	214,00	107,00	180,00	7,35	19,50	196,20		
A6										
novembro-2017			717,00			6,89	19,30	717,00	146,56	260
fevereiro-2018	6,10	15,90	777,00	388,00	385,00	6,97	18,50	721,50		
março-2018	4,97	16,30	787,00	393,00	-3,60					
abril-2018	6,05	15,40	770,00	386,00	33,00					
maio-2018	5,45	17,50	800,00	398,00	61,00					
junho-2018	6,49	15,40	763,00	382,00	-6,00	6,95	19,10	732,50		
A7										
novembro-2017			688,00			7,29	19,20	688,00	231,20	174,50
fevereiro-2018	6,18	10,20	766,00	384,00	340,00	7,34	18,50	718,00		
março-2018	5,15	16,80	780,00	389,00	-15,40	7,38		787,00	213,55	

Continuação	Campo					Laboratório				
	pH	T	CE	TDS	Eh	pH	T	CE	Alcalinidade	Dureza
abril-2018	6,19	16,20	755,00	376,00	154,00	8,21		789,00	197,23	
maio-2018	5,71	18,10	772,00	386,00	243,00	8,20		790,00	203,52	
junho-2018	6,31	16,10	749,00	373,00	189,00	7,12	19,10	722,00		
A8										
novembro-2017	5,34	19,20	671,00			5,34	19,20	671,00	43,46	298,90
fevereiro-2018	5,13	9,00	651,00	324,00	370,00					
março-2018	4,58	11,50	235,00	117,00	58,10	6,87		232,00	23,41	
abril-2018	6,95	12,40	203,00	101,00	257,00					
maio-2018	5,37	16,50	232,00	116,00	254,00					
junho-2018	5,75	14,40	306,00	153,00	219,00					
A9										
março-2018	4,64	11,70	170,00	85,00						
abril-2018	5,80	12,70	152,00	76,00	215,00					
maio-2018	5,26	16,90	176,00	88,00	155,00					
junho-2018	5,82	14,70	192,00	96,00	206,00					
A10										
março-2018	5,00	12,10	242,00	120,00	-38,50					
abril-2018	5,48	12,10	202,00	101,00	251,00					
maio-2018	5,02	16,40	235,00	118,00	224,00					
junho-2018	5,48	14,80	304,00	151,00	214,00					
A11										
fevereiro-2018	7,13	10,40	351,00	174,00	138,00					
março-2018	4,38	13,70	215,00	107,00	85,40					
abril-2018	4,52	14,10	200,00	100,00	257,00					
maio-2018	4,24	19,20	368,00	183,00	257,00					
junho-2018	5,32	16,70	363,00	181,00	214,00					
A12										
fevereiro-2018	5,67	11,60	471,00	237,00	140,00					
março-2018	4,84	13,40	222,00	110,00	-21,90					
abril-2018	5,13	12,20	210,00	104,00	242,00	6,50		202,00	40,00	
maio-2018	4,60	15,00	216,00	107,00	240,00	6,53		206,00	38,99	
junho-2018	5,14	15,80	239,00	119,00	217,00					
A13										
fevereiro-2018	5,66	12,80	466,00	230,00	280,00					
março-2018	4,57	12,90	162,00	81,00	154,00					
abril-2018	5,40	12,20	208,00	104,00	219,00					
maio-2018	4,70	15,40	204,00	102,00	241,00					
junho-2018	5,65	15,70	246,00	123,00	180,00					
A14										
março-2018	4,30	11,80	223,00	111,00	54,30					
abril-2018	5,65	12,00	198,00	99,00	227,00					
maio-2018	5,13	14,80	205,00	102,00	247,00					
junho-2018	5,49	15,30	246,00	123,00	193,00					
A15										
março-2018	5,23	12,20	142,00	71,00	-33,30					
abril-2018	6,25	12,60	128,00	64,00	172,00					
maio-2018	6,71	20,30	147,00	73,00	216,00					
junho-2018	6,18	16,00	155,00	77,00	178,00	7,53	18,90	141,60		
A16										
março-2018	5,34	9,70	64,00	33,00	-25,30					
abril-2018	6,13	10,60	56,00	28,00	183,00					
maio-2018	6,06	19,80	67,00	33,00	119,00					

Continuação	Campo					Laboratório				
	pH	T	CE	TDS	Eh	pH	T	CE	Alcalinidade	Dureza
junho-2018	5,66	18,40	80,00	40,00	-69,00					

ANEXO V – RESULTADOS DE AS TOTAL, AS(III), AS(V) E Eh CALCULADO

Resultados de As total, As(III), As(V) e Eh calculado

Estação	Data	As Total (µg/L)	As(III) (µg/L)	As(V) (µg/L)	Eh _{calculado} (mV)
A0	05-06-18	11,00	0,50	10,50	-83,9
A1	10-11-17	39,00	8,60	30,40	-77,9
A1	20-02-18	13,98	6,40	7,58	-47,5
A1	05-06-18	1,20	0,50	0,70	87,1
A2	10-11-17	15,00	0,50	14,50	-69,1
A3	10-11-17	188	3,80	184,20	-61,4
A3	20-02-18	60,39	0,55	59,84	-22,5
A3	20-03-18	23	0,20	22,80	75,8
A3	10-04-18	4	0,30	3,70	211,2
A3	05-06-18	58	0,30	57,70	-33,2
A4	10-11-17	15	0,25	14,75	-82
A4	20-02-18	7,23	0,59	6,64	-60,3
A5	10-11-17	138	0,50	137,50	-55,3
A5	20-02-18	154,27	0,15	154,12	-23,7
A5	20-03-18	75	0,20	74,80	192,7
A5	05-06-18	104	0,30	103,70	-40
A6	10-11-17	1434	441	993	-71,5
A6	20-02-18	606,69	336	270,69	-76,9
A6	05-06-18	545	2,60	542,40	-42
A7	10-11-17	73	0,50	72,50	-64,4
A7	20-02-18	49,69	1,40	48,29	-66,7
A7	20-03-18	116	12	104	204,6
A7	10-04-18	19	0,90	18,10	123,2
A7	05-06-18	76	1	75	-65
A8	10-11-17	15	1,80	13,20	-41,7
A8	20-03-18	11	0,20	10,80	283,5
A12	10-04-18	54	0,30	53,70	250,6
A15	05-06-18	32,00	0,30	31,70	-64,5

