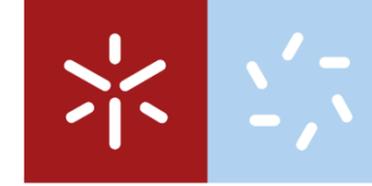




Hidroquímica e qualidade da água em sistemas afetados por contaminação mineira -
Propostas de medidas de monitorização e remediação ambiental

Nuno Ribeiro

UMinho | 2021



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Nuno Miguel Silva Araújo Ribeiro

Hidroquímica e qualidade da água em sistemas afetados por
contaminação mineira - Propostas de medidas de
monitorização e remediação ambiental

novembro de 2021



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Nuno Miguel Silva Araújo Ribeiro

**Hidroquímica e qualidade da água em sistemas afetados por
contaminação mineira - Propostas de medidas de
monitorização e remediação ambiental**

Dissertação de Mestrado
Ciências e Tecnologias do Ambiente
Monitorização e remediação ambiental

Trabalho efetuado sob a orientação de
Doutora Isabel Margarida Horta Ribeiro Antunes

julho de 2021

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

Primeiro, gostaria de agradecer à Professora Doutora Isabel Margarida Horta Ribeiro Antunes, pela orientação, por toda a ajuda e paciência durante a realização deste relatório.

Um agradecimento aos meus amigos, por todos os momentos que passamos.

E finalmente à minha família, pelo apoio incondicional não só durante o meu percurso académico, mas durante toda a minha vida.

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

Hidroquímica e qualidade da água em sistemas afetados por contaminação mineira - Propostas de medidas de monitorização e remediação ambiental

Durante a exploração de urânio e de outros minérios radioativos, são produzidas elevadas quantidades de resíduos, geralmente acumulados em escombros sem qualquer proteção ambiental, com a consequente lixiviação destes materiais e rochas associadas através da água da chuva. A exploração mineira abandonada de Canto do Lagar está localizada na zona Centro de Portugal, a cerca de 2,5 km para NE da povoação de Arcozelo da Serra, e está integrada na bacia hidrográfica do rio Mondego. Está localizada na “Região Uranífera das Beiras” ou “Granito das Beiras”. A exploração mineira desta área decorreu nos anos de 1987 e 1988, em que foram exploradas 9 078 toneladas de minério, com um teor médio de 0,14% de U_3O_8 , e produzidos 12430 Kg de U_3O_8 . Na área em estudo, foram selecionados e analisados 14 pontos de amostragem de água, localizados a jusante e a montante da antiga mina, em quatro épocas ao longo de um ano hidrológico. As características físico-químicas da água foram determinadas *in situ* e a concentração de alguns elementos químicos selecionados foi realizada em laboratório. Os resultados obtidos permitiram observar que os teores de Elementos Potencialmente Tóxicos, como o urânio, o arsénio, o ferro e o chumbo na água são superiores aos limites estabelecidos na legislação nacional. Estes elementos, quando existem em concentrações elevadas são prejudiciais ao meio ambiente e consequentemente, à saúde humana. Neste sentido, será necessário delinear uma estratégia de remediação e monitorização nesta antiga área mineira. Sendo uma área mineira abandonada, os métodos passivos *in situ* serão os mais apropriados, pelo que se sugere um plano de remediação assente, não só num método, mas em vários métodos de remediação. A construção de uma lagoa de macrófitas em conjunto com o método de fitoestabilização para o tratamento das águas superficiais, bem com a utilização da tecnologia da barreira permeável reativa para as águas subterrâneas, poderão ser alguns dos métodos de tratamento mais adequados para a área de estudo.

Palavras-chave: Elementos potencialmente tóxicos, Minas abandonadas, Sistema hídrico, Remediação, Urânio.

Abstract

Hydrochemistry and water quality in systems affected by mining contamination - Proposals for environmental monitoring and remediation measures.

During the mining of uranium and other radioactive ores, large amounts of waste are produced, usually accumulated in heaps without any environmental protection, with the consequent leaching of these materials and associated rocks through rainwater. The abandoned mining exploration of Canto do Lagar is located in the center of Portugal, about 2.5 km to the NE of the village of Arcozelo da Serra and is integrated in the hydrographic basin of the Mondego River. It is located in the "Região Uranífera das Beiras" or "Granito das Beiras". The mining exploration of this area took place in 1987 and 1988. 9,078 tons of ore were explored, with an average content of 0.14% of U₃O₈, and 12430 kg of U₃O₈ were produced. In the study area, 14 water sampling points were selected and analyzed, downstream and upstream, at four different times of the year. The physicochemical characteristics were determined in situ while the determination of the concentration of some elements was carried out in the laboratory. The laboratory analyzes allowed to observe that the potentially toxic elements such as uranium, arsenic, iron and lead contents are higher than the limits established in the legislation. These elements, when in high concentrations, are harmful to the environment and consequently to human health. Thus, it will be necessary to outline a remediation and monitoring strategy for the area. As an abandoned mining area, passive in situ methods will be most appropriate. I suggest a remediation plan based not just on one method, but on several remediation methods. The construction of a macrophyte lagoon together with the phytostabilization method for the treatment of surface water, as well as the use of reactive permeable barrier technology for groundwater, may be the most recommended treatment methods for the study area

Key words: Mining, Potentially Toxic Elements, Remediation, Uranium, Water system.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Lista de figuras.....	x
Lista de tabelas.....	xii
1- Introdução.....	1
2 - Elementos potencialmente tóxicos	2
2.1. Urânio	2
2.2. Arsénio	6
2.3. Valores normativos.....	10
3 – Caracterização da área de estudo.....	13
3.1 Localização geográfica	13
3.2 Topografia	13
3.3 Geologia	14
3.4 Clima.....	16
3.5 Hidrografia.....	18
3.6 Uso e Ocupação do solo	19
3.7 Mina de urânio de Canto Lagar	20
4 – Avaliação Hidroquímica	22
4.1 Metodologia de recolha de água e análise química	22
4.1.1. Amostragem.....	22
4.1.2. Métodos analíticos.....	23
4.2 Caracterização hidroquímica	25
4.2.1. Variação temporal e espacial	28
5 – Propostas de Monitorização e Remediação ambiental	40
5.1. Barreiras permeáveis reativas	40

5.2. Paredes biológicas	41
5.3. Lagoa de Macrófitas.....	42
5.4. Imobilização	43
5.5. Fitoestabilização	43
5.6. Proposta de remediação e monitorização da área de estudo	44
6 - Considerações finais.....	45
Referências	46

Abreviaturas e siglas

APA - Agência Portuguesa do Ambiente

ARH - Administrações de Região Hidrográfica

As - Arsénio

CE - condutividade elétrica

COS - Carta de Ocupação de Solo

EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro

EPT - Elementos Potencialmente Tóxicos

IPMA - Instituto Português do Mar e Atmosfera

OMS - Organização Mundial de Saúde

SDT - Sólidos dissolvidos totais

U-Urânio

Ut - Urânio total

VMA - Valor máximo admissível

VMR - Valor máximo recomendado

VP - Valor paramétrico

Lista de figuras

Figura 1 - Diagrama de estabilidade de Eh-pH de espécies aquosas de arsénio no sistema As-O ₂ -H ₂ O. Retirado de Litter et al., 2008	9
Figura 2 - Localização geográfica da área de estudo. Fonte: Google Earth; wikipedia.org (2020).....	13
Figura 3 - Localização da área de estudo no excerto da carta topográfica 201, Escala 1/25000 (Instituto Geográfico do Exército, 1999).....	14
Figura 4 - "Thors" de blocos de granito. Retirado de Ribeiro (2011).....	14
Figura 5 - Localização da área de estudo no excerto da carta geológica 17-D. Adaptado de LNEG (1966)	15
Figura 6 - Localização do jazigo da Ribeira do Bôco no excerto da carta geológica 17-D. Adaptado de LNEG (1966)	16
Figura 7 - Temperatura do ar entre 1971-2000 registada na estação da Guarda. Fonte: IPMA; consultado a 4/2/2020	17
Figura 8 - Precipitação média mensal e valor máximo por mês obtidos na estação da Guarda, entre 1971-2000. Fonte: IPMA; consultado a 4/2/2020.....	17
Figura 9 - Localização da área de estudo na Bacia hidrográfica do Mondego. Fonte: ARH Centro (2013)	18
Figura 10 - Hidrografia da área de estudo, ampliada a partir da figura 9. Adaptado de ARH Centro (2013)	19
Figura 11 - Excerto da Carta de Ocupação do Solo na zona da área mineira de Canto do Lagar. Fonte: (Ribeiro, 2011).....	20
Figura 12 - a) escombreira de estêreis; b) escombreira de minério pobre. Fonte: (Ribeiro, 2011).....	21
Figura 13 - Vedação de segurança na zona das escombreyras. Fonte: (EDM, 2019)	21
Figura 14 - Rede de amostragem de água.....	23
Figura 15 - Diagrama de Piper (outubro de 2013)	25
Figura 16 - Diagrama de Piper (março de 2014)	26
Figura 17 - Diagrama de Piper (junho de 2014)	26
Figura 18 - Diagrama de Piper (novembro de 2014).....	27

Figura 19 - Projeção das águas analisadas na classificação de Ficklin et al. (1992).	27
Figura 20 - Variação temporal e espacial da temperatura e do pH da água.	29
Figura 21 - Variação temporal e espacial do oxigênio dissolvido e do Eh da água.	29
Figura 22 - Variação temporal e espacial de SDT e da Condutividade elétrica da água.	30
Figura 23 - Variação temporal e espacial do teor de K, Na, Ca e Mg na água.....	31
Figura 24 - Variação temporal e espacial do teor de Fe, Mn, Cu, Al, Ni e Cr na água.....	32
Figura 25 - Variação temporal e espacial do teor de CO, Ba e Zn na água.....	33
Figura 26 - Variação temporal e espacial do teor de B e Sr na água.....	34
Figura 27 - Variação temporal e espacial do teor de Li e Cd na água.	34
Figura 28 - Variação temporal e espacial do teor de Pb e As na água.	35
Figura 29 - Variação temporal e espacial do teor de Th e U na água.	36
Figura 30 - Variação temporal e espacial do teor de F- e Cl- na água.....	36
Figura 31 - Variação temporal e espacial do teor de NO ₂ e NO ₃ na água.	37
Figura 32 - Variação temporal e espacial do teor de SO ₄ e PO ₄ na água.	38
Figura 33 - Variação temporal e espacial do teor de HCO ₃ na água.....	38
Figura 34 - Esquema barreira permeável reativa. Adaptado de Sanches & Gallo (consultado a 10 de outubro de 2020).	39
Figura 35 - Esquema parede biológica (IAEA, 2004).	40
Figura 36 - Esquema de lagoa de macrófitas (IAEA, 2004).	41

Lista de tabelas

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas de alguns compostos de urânio (Retirado de US DOE, 2001)	3
Tabela 2 - Cadeias de decaimento radioativo do urânio (Adaptado de Keith et al., 2015)	3
Tabela 3 - Alguns compostos de arsênio mais relevantes (Retirado de Hughes et al., 2011; Costa, 2020)	6
Tabela 4 - Fontes de contaminação de água por arsênio (Adaptado de Cunha & Duarte, 2008)	7
Tabela 5 - Valores de referência para a concentração de radionuclídeos individuais (Retirado de Decreto- Lei nº 23/ 2016 de 3 de junho.)	11
Tabela 6 - Métodos analíticos utilizados na determinação dos parâmetros físico-químicos da água.....	24

1- Introdução

A exploração mineira, atualmente abandonada, é uma das principais fontes de contaminação ambiental de origem antropogénica. Os resíduos acumulados derivados da exploração mineira são, muitas vezes, os causadores de maior dano a nível ambiental (Acosta et al., 2014; Antunes et al., 2018).

Em Portugal, a exploração de minérios radioativos ocorreu entre 1908 e 2001, com a exploração de mais de 60 depósitos distintos e, posteriormente, abandonados. Muitas destas áreas mineiras abandonadas foram deixadas sem qualquer tipo de intervenção de remediação, estando a ser monitorizadas, de forma a avaliar o impacto que possam desencadear no ambiente e na saúde humana (Carvalho et al., 2014; Antunes et al., 2017, 2018).

Durante a exploração de urânio e de outros minérios radioativos, são produzidas elevadas quantidades de resíduos, geralmente acumulados em escombrelas sem qualquer proteção ambiental, com a consequente lixiviação destes materiais e rochas associadas através da água da chuva. Estes resíduos apresentam uma elevada quantidade de elementos potencialmente tóxicos (EPT), que podem ser oxidados, causando a sua descarga para o meio ambiente, o que pode levar à contaminação das águas superficiais e subterrâneas, bem como, dos sedimentos e solos da área envolvente (Hill, 2004; Favas et al., 2011; Ribeiro, 2011; Acosta et al., 2014; Antunes et al., 2018).

O objetivo principal deste trabalho é o estudo hidroquímico e avaliação da qualidade da água e os potenciais efeitos na saúde humana, associada à ocorrência de zonas com radioatividade ambiental e na presença de EPT, bem como apresentar propostas de remediação e monitorização para estas áreas afetadas. Para tal, selecionou-se um caso de estudo - área mineira abandonada de Canto Lagar - para a qual irá ser apresentada a sua caracterização detalhada, incluindo o enquadramento topográfico, geológico, climático e hidrológico. Posteriormente, será interpretada a avaliação hidroquímica espacial e temporal das águas superficiais e subterrâneas que estão sob a influência da mina e uma caracterização dos EPT que ocorrem associados. Finalmente, e de acordo como os resultados obtidos, serão apresentadas algumas propostas de medidas de remediação e monitorização a aplicar na área de estudo, tendo por base uma comparação com outras áreas mineiras semelhantes.

2 - Elementos potencialmente tóxicos

Os elementos potencialmente tóxicos, são elementos que ocorrem naturalmente no ambiente, normalmente provenientes da meteorização de material parental. No entanto, devido a algumas atividades humanas, a concentração destes elementos no ambiente tende a aumentar, atingindo concentrações, que os tornam prejudiciais para o ambiente.

Neste capítulo, vão ser referidos, em particular, os elementos químicos urânio e arsénio, visto que são elementos normalmente associados às mineralizações de urânio, e muitas vezes ocorrem em concentrações prejudiciais ao ambiente e à saúde humana.

2.1. Urânio

O urânio é um elemento metálico que existe naturalmente na crosta terrestre com uma concentração entre 2-4 ppm. Este elemento, está presente no ar, no solo e na água, assegurando a sua exposição ao ser humano (Keith et al., 2015; Cruz, 2014).

Apresenta mais de 100 formas minerais, das quais sete são encontradas em níveis de concentração possíveis de ocorrer sob a forma de mineralização (Keith et al., 2015). Pode ocorrer em seis diferentes estados de oxidação (0, +2, +3, +4, +5 e +6), sendo o U^{4+} relativamente estável e está associado a hidróxidos, fosfatos e fluoretos (CRC, 2012). O estado +6 é o mais estável quando está presente como octóxido (U_3O_8), o denominado “*yellowcake*”, mas como hexafluoreto dissocia-se rapidamente quando em contacto com água na forma líquida ou de vapor de água (Keith et al., 2015; US DOE, 2001). O urânio pode ocorrer em várias formas compostas, como por exemplo: óxidos de urânio (U_3O_8 , UO_2), que é a forma geralmente encontrada na natureza; fluoretos de urânio (UF_6 , UF_4), que são utilizados no processamento do urânio (US DOE, 2001). As principais propriedades físicas e químicas destes compostos podem ser observadas na tabela 1.

Dos 22 isótopos de urânio conhecidos existem três que ocorrem naturalmente: ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U , e que fazem parte de duas cadeias de decaimento radioativo (Tabela 2). Nestas cadeias, um átomo de ^{235}U transforma-se 11 vezes em diferentes radionuclídeos, e um átomo de ^{238}U transforma-se 14 vezes, até se tornarem em átomos de ^{207}Pb e ^{206}Pb , respetivamente. Estes últimos são estáveis e não radioativos (Keith et al., 2015; Azevedo et al., 2010; Reis, 2007 *in* Cruz, 2014; Ivanovich e Harmon, 1992 *in* Cruz, 2014).

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas de alguns compostos de urânio (Retirado de US DOE, 2001)

Compostos	Ponto de fusão (° C)	Densidade (g/cm ³)		Solubilidade em água à Temperatura Ambiente
		Partículas	Aparente	
UF ₆	64.1	4.68	4.6	Decompõem-se em UO ₂ F ₂
UF ₄	960 ± 5	6.7	2.0 - 4.5	Muito pouco solúvel
UO ₂ F ₂	Decompõe-se em U ₃ O ₈ aos 300	6.37	+/- 2.6	Solúvel
U ₃ O ₈	Decompõe-se em UO ₂ aos 1 300	8.30	1.5 - 4.0	Insolúvel
UO ₂	2,878 ± 20	10.96	2.0 - 5.0	Insolúvel
Metal de urânio	1 132	19.05	19	Insolúvel

Tabela 2 - Cadeias de decaimento radioativo do urânio (Adaptado de Keith et al., 2015)

Ordem	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nuclídeos	238U	234Th	234Pa	234U	230Th	226Ra	222Rn	218Po	218At 214Pb	214Bi	214Po 210Ti	210Pb	210Bi	210Po 206Ti	206Pb
Nuclídeos	235U	231Th	231Pa	227Ac	227Th 223Fr	223Ra	219Rn	215Po	215At 211Pb	211Bi	211Po 207Ti	207Pb			

O urânio e os seus compostos podem ser utilizados em várias áreas, nomeadamente aplicado em artes, indústria, comércio, uso militar e energia (Keith et al., 2015). Pode ser utilizado, também, como tinta de vidros, de peles, de madeira e de tecidos (Parkhurst and Guilmette, 2009 *in* Keith et al., 2015; Peehs et al., 2007; WNA, 2011). Devido à sua elevada densidade, pode ser aplicado em rodas de giroscópio em sistemas de navegação, contrapesos para sistemas de rotores de helicópteros, pesos para superfícies de controlo de aviões, e ainda, para armaduras militares e munições para perfuração de armaduras (Keith et al., 2015). É usado na indústria química devido às suas propriedades catalíticas. Devido à sua elevada densidade de eletrões, é usado como escudo de radiações γ para radiografia industrial. O dióxido de urânio permite prolongar o tempo de vida útil de lâmpadas de alta intensidade usadas para tonificar fotografias (Keith et al., 2015). O urânio pouco enriquecido pode ser usado como combustível em centrais nucleares, enquanto urânio muito enriquecido pode ser utilizado em armamento nuclear (Keith et al., 2015). Apesar dos seus diversos usos, em concentrações elevadas, este pode ser tóxico para os seres humanos e para o ambiente.

O urânio está presente nos alimentos, na água e no ar, visto que é um elemento naturalmente presente no solo, que tem vindo a ser explorado para diversos usos. A sua ocorrência e concentração no ambiente é influenciada por processos naturais (e.g. dissolução, erosão, precipitação, vulcanismo) e por atividades antrópicas (explorações mineiras, processamento para produção de energia, armamento militar). A exposição humana normalmente é mais elevada através dos alimentos e da água, e menor através do ar. A maior parte do urânio presente nos alimentos deve-se, normalmente, a alguma terra residual proveniente da agricultura (Keith et al., 2015).

2.1.1. Mobilidade na água

As concentrações de urânio na água, normalmente dependem da fonte de origem, assim, as concentrações tendem a ser mais baixas na água superficial do que na água subterrânea, em que as concentrações na água superficial raramente excedem o nível máximo de contaminação de 30 µg/L (valor paramétrico para águas de consumo humano) (ATSDR, 2013; Keith et al., 2015; Agri-Pro, 2004). As concentrações mais elevadas de urânio podem ser encontradas em águas de poço, em fontes e nos efluentes provenientes de terrenos agrícolas e de vários tipos de atividades mineiras (Keith et al., 2015). No solo, o teor de urânio varia consoante o tipo de rocha, ou seja, a concentração de urânio tende a ser menor em rochas básicas e maior em rochas mais ácidas (Cameco, 2014 *in* Keith et al., 2015).

O urânio encontra-se imobilizado e estável no estado U^{4+} , em formações como uraninites e outros óxidos hidratados. A sua mobilização vai depender das condições do solo, nomeadamente o valor de pH e Eh. Quando se encontra em meios ácidos e oxidantes, tende a ocorrer a seguinte reação de oxidação: $U^{4+} \leftrightarrow U^{6+} + 2e^-$, formando assim U^{6+} , sendo este último solúvel. Neste estado de oxidação, o urânio vai se tornar móvel no solo, com a presença de água, e assim, formar complexos com carbonatos e com (hidr)óxidos de ferro ou manganês (Prazeres, 2011; Qiao *et al.*, 2012; Stojanović *et al.*, 2012).

2.1.2 Potenciais Efeitos na saúde humana

A sua assimilação por parte dos seres vivos não vai depender apenas da sua presença no meio, mas também das condições ambientais, que vão influenciar a sua mobilidade, como o pH, as características absorventes dos sedimentos e dos solos e as condições de oxidação-redução; e, ainda, das condições fisiológicas dos organismos. Podem ser distinguidas quatro etapas na assimilação destes compostos, por parte dos seres vivos, sendo elas: a absorção, quando se dá a entrada no organismo; a

distribuição pelo organismo; a metabolização, que pode dar origem a metabolitos ainda mais tóxicos; e a excreção (Cruz, 2014; Keith et al., 2015). A absorção de urânio pode ocorrer por ingestão, inalação, ou através da pele. Após a absorção, a distribuição no organismo ocorre através da corrente sanguínea até aos diversos órgãos, onde se irá acumular, ou será expulso do organismo (Keith et al., 2015).

A toxicidade destes elementos radioativos não está relacionada apenas com a sua concentração, mas também com as taxas de absorção, excreção e destoxificação. Quando a taxa de absorção é superior às taxas de destoxificação e de excreção, os elementos vão-se acumular em alguns tecidos do organismo. Assim, os efeitos destes elementos vão começar a sentir-se quando a sua concentração no organismo humano for superior ao limite de controlo do organismo (Rainbow, 2002). Outros fatores que determinam o risco da sua exposição são: a forma química, em que quanto mais solúvel, mais perigoso será, pois é transportado mais facilmente pelos fluidos corporais e tem maior afinidade com os tecidos corporais; a forma física, em que quanto mais pequenas forem as partículas, mais perigosas o serão; e a via de exposição (Drexler et al., 2003; Tasat et al., 2012; Cruz, 2014).

O urânio é um elemento com propriedades químicas e radioativas. Contudo, os efeitos na saúde causados pelo urânio devem-se maioritariamente a mecanismos químicos (ATSDR, 2013; Keith et al., 2015). Alguns dos efeitos na saúde provocados pelo urânio podem ser: devido à sua semelhança com o cálcio, o urânio é capaz de o substituir na estrutura cristalina de hidroxiapatite do esqueleto e precipitar depois com os grupos fosfato da estrutura óssea carbonatos e fosfatos (Kraemer & Evans, 2012); retenção no pulmão e, potencialmente, a longo prazo, vai danificar a parte profunda do pulmão; pode combinar-se e afetar o metabolismo de diversos compostos, ligando-se a proteínas e sendo absorvido por fosfatos e carbonatos; pode interferir na remodelação óssea e na integridade do fígado; e ainda efeitos pouco graves no sistema nervoso e reprodutivo (Keith et al., 2015). Ainda assim, os rins são o principal alvo do urânio, onde a sua acumulação no epitélio tubular pode levar a algumas doenças, como por exemplo, nefrite túbulo-intersticial ou necrose tubular, dependendo do nível e duração de exposição (ATSDR, 2013; Keith et al., 2015)

Nas minas de urânio, um dos maiores problemas está relacionado com as radiações ionizantes emitidas pelo gás radão (Rn^{222}), que faz parte da cadeia de decaimento do urânio-238 (Tabela 2). Alguns dos efeitos causados pela exposição a esta radiação, incluem o desenvolvimento de cancro no pulmão e no esófago; danos no ADN devido à capacidade de remoção dos eletrões dos átomos; podem afetar os fetos das mães expostas durante a gravidez (Gilbert, 2004; Mayer-Kuckuk, 1993 *in* Ribeiro, 2011).

2.2. Arsénio

O arsénio é um metalóide que está presente de forma natural na crosta terrestre, água, ar, e nos organismos dos seres vivos (Mandal & Suzuki, 2002; Cunha & Duarte, 2008). Apesar de ser um elemento importante no metabolismo dos seres vivos, a sua presença em concentrações elevadas pode causar diversos problemas patológicos nos mesmos (Cunha & Duarte, 2008). Os estados de oxidação mais comuns do arsénio são -III, 0, III e V, sendo estes dois últimos os mais interessantes do ponto de vista ambiental (Adriano, 2001; Hughes et al., 2011). O arsénio estabelece ligações covalentes com a maioria dos metais e não metais, formando compostos orgânicos estáveis tanto no seu estado trivalente, como pentavalente, sendo que apresenta uma maior afinidade com os sulfuretos. Na tabela 3 podem ser observados alguns dos compostos mais relevantes.

Tabela 3 - Alguns compostos de arsénio mais relevantes (Retirado de Hughes et al., 2011; Costa, 2020)

As (III)	As(V)	As(-I)
Arsenito	Arsenato	Arsenopirite
Trióxido de arsénio	Pentóxido de arsénio	loenlingite
Ácido monometilarsenito	Ácido Monometillarsonato	
Ácido Dimetilarsenito	Ácido Dimetilarsinico	
	Óxido Trimetilarsenato	
	Ácido Arsanilico	
	Arsenobetaina	

O arsénio está naturalmente por todo o meio ambiente. Na crosta terrestre, estima-se que a sua concentração ocorra entre 1.5-3 ppm. É um importante constituinte de mais de 245 minerais, dos quais a maioria são arsenatos. As principais fontes de arsénio no solo são o material parental e as atividades humanas, como a agricultura, ou as explorações mineiras. Os solos que contêm os depósitos de minério de sulfuretos, geralmente apresentam concentrações de arsénio nas centenas de ppm, enquanto a concentração de "*background*" do solo geralmente não excede os 15 ppm (Adriano, 2001; NRCC, 1978 *in* Adriano, 2001; Onishi, 1969 *in* Mandal & Suzuki, 2002).

Na água (superficial e subterrânea), o arsénio está presente de forma natural, devido à interação água/rocha, que leva à dissolução dos compostos de arsénio, adsorvidos nos sedimentos. Assim, quando

em contacto com solos contaminados, as concentrações de arsénio na água serão mais elevadas. As fontes antropogénicas de contaminação de água são a atividade mineira, utilização de pesticidas, atividade geotérmica e, ainda, as descargas de efluentes industriais (Tabela 4).

Nas águas oxigenadas, o arsénio aparece geralmente sob a forma de arsenato (forma pentavalente, AsV) e em meios hídricos anóxicos surge, na forma reduzida, como arsenito (forma trivalente, AsIII) (WHO, 2000).

Tabela 4 - Fontes de contaminação de água por arsénio (Adaptado de Cunha & Duarte, 2008)

Massa de água	Tipo	Concentração de As	Fonte
A nível mundial	Subterrânea	Elevada	Interação água/solo ou água/rocha; Atividade mineira
	Superficial	Baixa	Atividades mineira, agrícola (pesticidas) e geotérmica; efluentes industriais
Em Portugal (Trás-os-Montes; Minho; Ribatejo)	Subterrânea	Elevada	Atividade mineira; presença de minerais de quartzo e enxofre

Quanto à sua utilização, o arsénio era utilizado maioritariamente na agricultura, como pesticida, inseticida e herbicida (EPA, 1980), bem como material conservador de madeira. Atualmente, é utilizado em produtos agrícolas, mas apenas nas suas formas orgânicas (ATSDR, 2007). A arsina (AsH₃) é utilizada na indústria de microeletrónica e no fabrico de semicondutores. No passado, algumas soluções de arsénio inorgânico eram utilizadas como medicamentos, no tratamento de algumas doenças, e atualmente é utilizado como agente antiparasita na medicina veterinária (Mandal & Suzuki, 2002; EPA, 1980). O arsénio, em quantidades menores, é também usado como aditivo em alguns alimentos (Mandal & Suzuki, 2002). Finalmente, o arsénio é também conhecido como um veneno potente, que é utilizado como agente homicida e suicida (Adriano, 2001; Marcelete, 1913 *in* Mandal & Suzuki, 2002; Hughes et al., 2011)

As vias de exposição ao arsénio mais comuns incluem a ingestão, através da água ou de alimentos, e a inalação, de fumos ou poeiras. Destas vias consideradas, a principal e mais perigosa via de exposição de arsénio é o consumo de água contaminada (Borum and Abernathy, 1994 *in* Adriano,

2001; Mandal & Suzuki, 2002; Flora, 2015). O Arsenato (V) e o arsenito (III) são as espécies principais de arsênio presentes nas águas naturais. O As (III) é a mais solúvel e móvel, bem como a forma mais tóxica (Adriano, 2001; Mandal & Suzuki, 2002; Sharma & Sohn, 2009).

2.2.1. Mobilidade na água

A mobilidade do arsênio na água vai ser influenciada por vários fatores como: potencial redox; reações de interação água/rocha; e potenciais efeitos de bactérias (Adriano, 2001; Costa, 2020). Em sistemas aquáticos, a formação de As (V) é favorecida sob condições de oxigênio dissolvido elevado, pH alcalino, elevado potencial redox e baixo teor em matéria orgânica, e a solubilidade de arsênio é controlada pela formação de $Mn_3(AsO_4)$, $FeAsO_4$, e $Ca(AsO_4)$. Por outro lado, as condições opostas favorecem a predominância de As (III) e de sulfuretos de arsênio (Adriano, 2001).

O potencial redox (Eh) e o valor de pH da água são os fatores mais importantes no controle da mobilização de arsênio em sistemas aquosos. O arsenito torna-se estável na forma aquosa em condições moderadamente redutoras (Eh=300 mV e pH=4 a Eh=-200 mV e pH=9). O arsenato, por sua vez, é estável em soluções aquosas oxidadas. Na água e em condições de oxidação e pH baixo (inferior a 6.9), predominam as formas de As(V) e H_2AsO_4 , enquanto em condições de pH mais elevado, devido à ionização de mais um próton, o $HAsO_4^{2-}$ existe predominantemente. Em condições de redução e pH inferiores a 9.2, predomina a espécie de arsenito neutro H_3AsO_3 (Figura 1) (Flora, 2015; Nordstrom & Archer, 2003).

O comportamento de adsorção e dessorção do arsênio em superfícies minerais desempenha um papel importante na regulação da sua concentração em águas naturais. Na presença de enxofre reduzido, o arsênio existe em solução sob a forma de sulfuretos, enquanto em condições redutoras, esses sulfuretos (As_2S_3 , AsS) precipitam (Flora, 2015).

O efeito dos íons competidores também tem um papel importante na desadsorção do arsênio das superfícies minerais, como por exemplo o fosfato (H_2PO_4) e o As (V) competem por locais de adsorção semelhantes. Devido a esta competição, a aplicação de fertilizante de fósforo em solos contaminados com arsenato, vai levar à solubilização deste íon (Creger & Peryea, 1994 *in* Adriano, 2001).

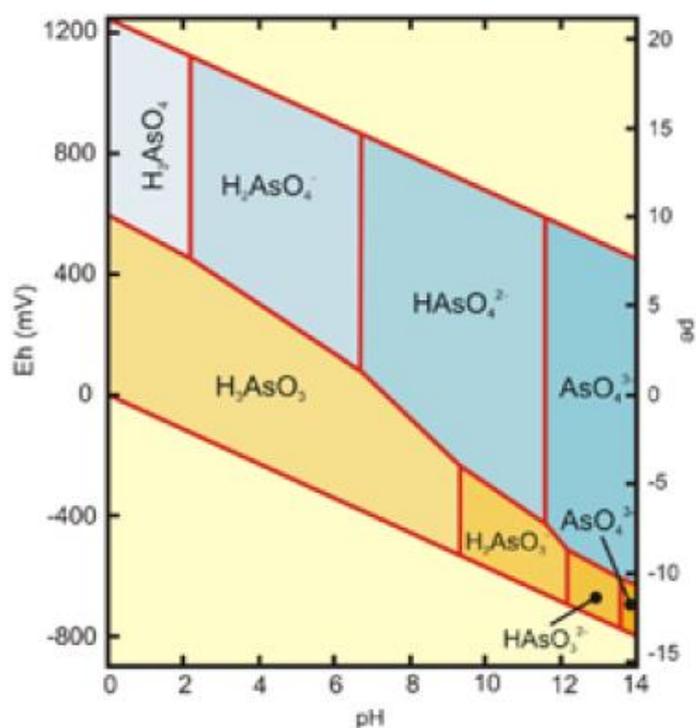


Figura 1 - Diagrama de estabilidade de Eh-pH de espécies aquosas de arsênio no sistema As-O₂-H₂O. Retirado de Litter et al., 2008

As reações redox de As (III) e As (V) também podem ser catalisadas por microrganismos (Flora, 2015). Alguns organismos quimioautotróficos oxidam o As (III) utilizando O₂, NO₃ ou Fe(III) como aceptadores terminais de elétrons e CO₂ como a única fonte de carbono (Costa, 2020).

2.2.2 Potenciais Efeitos na saúde humana

Os efeitos na saúde humana derivados da ingestão e inalação de elevados teores de arsênio são variáveis, sendo que se podem associar e observar problemas respiratórios, cardiovasculares, gastrointestinais, hematológicos, hepáticos, renais, neurológicos, reprodutivos, mutagênicos, carcinogênicos, entre outros (Mandal & Suzuki, 2002; Abdul et al., 2015). A exposição a concentração de arsênio inorgânico pode desencadear a ocorrência de problemas respiratórios como, laringite, rinite, falta de ar, congestão nasal, perfuração do septo, doenças pulmonares, entre outros (Mazumder et al., 2000; Milton et al., 2001; Mandal & Suzuki, 2002). No sistema gastrointestinal, observam-se alguns sintomas e doenças, como dores abdominais, diarreia, esofagite, gastrite, anorexia, etc (Goebel et al., 1990; Nagavi et al., 1994 *in* Mandal & Suzuki, 2002), bem como, anomalias cardiovasculares, doença de Raynaud, arritmia cardíaca e enfarte do miocárdio, podem ser observadas no coração e artérias.

Também se podem observar alguns problemas hematológicos, como anemia e leucopenia (Armstrong et al., 1984; Franzblau & Lilis, 2010). No fígado, o arsénio vai acumular-se e conseqüentemente pode causar alguns problemas como cirrose ou esteatose (Mandal & Suzuki, 2002). Tal como no fígado, o arsénio acumula-se nos rins, que pode levar a desidratação, insuficiência renal, ou até à ocorrência de cancro em diferentes órgãos (Giberson et al., 1976; Hopenhayn-Rich et al., 1998; Mandal & Suzuki, 2002). Também o sistema neurológico pode sofrer danos pela exposição ao arsénio (Mandal & Suzuki, 2002). É do conhecimento geral que o arsénio inorgânico tem a capacidade de penetrar na placenta e afetar o desenvolvimento do feto (Squibb & Fowler, 1983 *in* Mandal & Suzuki, 2002). Observou-se em doentes crónicos tratados com medicamentos de arsénio, têm maior propensão para a reincidência de cancro (Mandal & Suzuki, 2002). Outros problemas relacionados com a ingestão de arsénio incluem: alterações genéticas e danos no ADN, diabetes em indivíduos que consomem água com elevado teor de arsénio, e inibição de mais de 200 enzimas em humanos (Mandal & Suzuki, 2002; Abernathy et al., 1999).

2.3. Valores normativos

Para as águas para consumo humano, o Decreto-Lei n° 306/2007, de 27 de agosto estabelece os seguintes valores paramétricos para os parâmetros de radioatividade α -total (0,5 Bq/L), β -total (1 Bq/L), Trítio (100 Bq/L) e de dose indicativa total (0,10 mSv/ano). A norma da OMS *Guidelines for drinking-water quality* estabelece o valor para o Urânio total de 30 $\mu\text{g/L}$ e de ^{226}Ra de 1 Bq/L, também para as águas destinadas a consumo humano.

Através do Decreto-Lei n° 23/2016, de 3 de junho, a Diretiva 2013/51/EUROTOM foi transposta para a legislação portuguesa. Neste diploma, foram definidos os valores paramétricos, para a água de consumo humano, do radão de 500 Bq/L e do trítio de 100 Bq/L. Foi, ainda, definido o valor de referência para a concentração de radionuclídeos individuais (Tabela 5).

Tabela 5 - Valores de referência para a concentração de radionuclídeos individuais (Retirado de Decreto-Lei n° 23/ 2016 de 3 de junho.)

Nuclídeo	Concentração de atividade correspondendo a 0,1 mSv / ano	Limite de detecção
U-238	3 Bq/L	0,02 Bq/L
U-234	2,8 Bq/L	0,02 Bq/L
U-235	2,9 Bq/L	0,02 Bq/L
Ra-226	0,5 Bq/L	0,04 Bq/L
Ra-228	0,2 Bq/L	0,02 Bq/L
Th-232	0,6 Bq/L	0,06 Bq/L
Th-228	1,9 Bq L	0,02 Bq/L
Th-234	40 Bq/L	4 Bq/L
Th-230	0,7 Bq/L	0,06 Bq/L
C-14	240 Bq/L	20 Bq/L
Sr-90	4,9 Bq/L	0.4 Bq/L
Pu-239 / Pu-240	0,6 Bq/L	0,04 Bq/L
Am-241	0,7 Bq/L	0,06 Bq/L
Co-60	40 Bq/L	0,5 Bq/L
Cs-134	7,2 Bq/L	0,5 Bq/L
Cs-137	11 Bq/L	0,5 Bq/L
Rn-222	100-1000 Bq/L	10 Bq/L
Pb-210	0,2 Bq/L	0,02 Bq/L
Po-210	0,1 Bq/L	0,01 Bq/L

No caso das águas de descargas mineiras, a EDM (Empresa de Desenvolvimento Mineiro) usa a *Norma USEPA 40 CFR (parts 9, 141 and 142) of National primary drinking water regulations radionuclides; Final rule*, para a ACH, que estabelece os parâmetros Ra ($^{226}\text{Ra}+^{228}\text{Ra}$) e Ut (Urânio total) de 0,185 Bq/L e 30 µg/L, respetivamente, para as descargas das águas de mina tratadas (Agri-Pro, 2004).

Em relação aos solos, a APA recomenda o uso da Norma de Ontário *Rationale for development of soil and groundwater standards for use at contaminated sites in Ontario de 25 Abril de 2011*) como referência para a qualidade dos sedimentos e solos.

O Decreto-Lei n° 306/07 de 27 de agosto define o valor de 10 µg/L como o valor de referência para a concentração de arsénio na água destinada a consumo humano. Este é o valor recomendado pela OMS, que até 1963 recomendava o valor de 50 µg/L, mas após vários estudos vieram a concluir que

este não era suficiente para evitar os efeitos do arsénio na saúde humana (Noronha, 2011; Cunha & Duarte 2008).

3 – Caracterização da área de estudo

3.1 Localização geográfica

A exploração mineira abandonada de Canto do Lagar está localizada na zona Centro de Portugal, a cerca de 2,5 km para NE da povoação de Arcozelo da Serra, incluída na freguesia com o mesmo nome, que pertence ao Concelho de Gouveia, Distrito da Guarda (Figura 2) (Ribeiro, 2011).

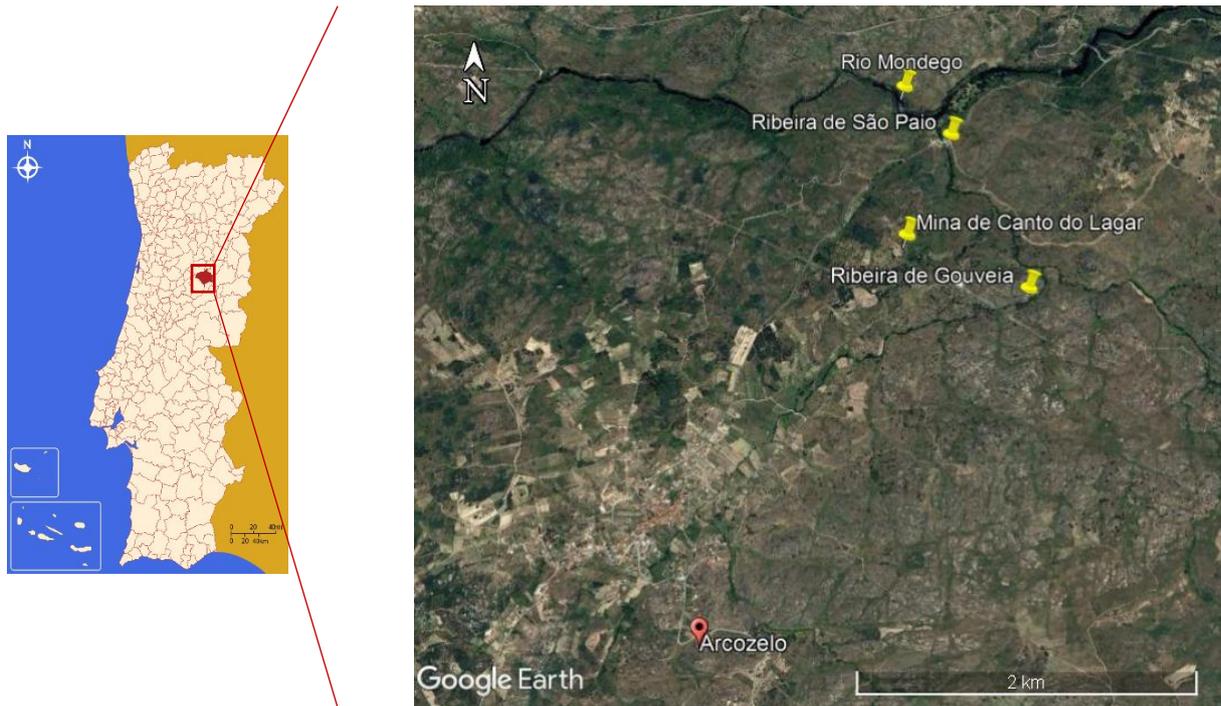


Figura 2 - Localização geográfica da área de estudo. Fonte: Google Earth; wikipedia.org (2020).

A freguesia de Arcozelo da Serra, que se situa na base da Serra da Estrela, apresenta uma área geográfica com sensivelmente 22 km² e tem cerca de 850 habitantes. Está localizada a cerca de 10 km da sede do concelho de Gouveia, estando limitada geograficamente pelas freguesias de Ribamondego; Cativeiros; Rio Torto; Nespereira e São Paio (Ribeiro, 2011; CM Gouveia, s.d.).

3.2 Topografia

A antiga área mineira está localizada numa encosta com um declive acentuado para NE, com uma cota média de 340 m (Figura 3). Na região destaca-se um relevo agreste, que está sujeito a uma forte erosão, evidenciada pelos vários thors de blocos de granito (Figura 4) (EDM, 2003).

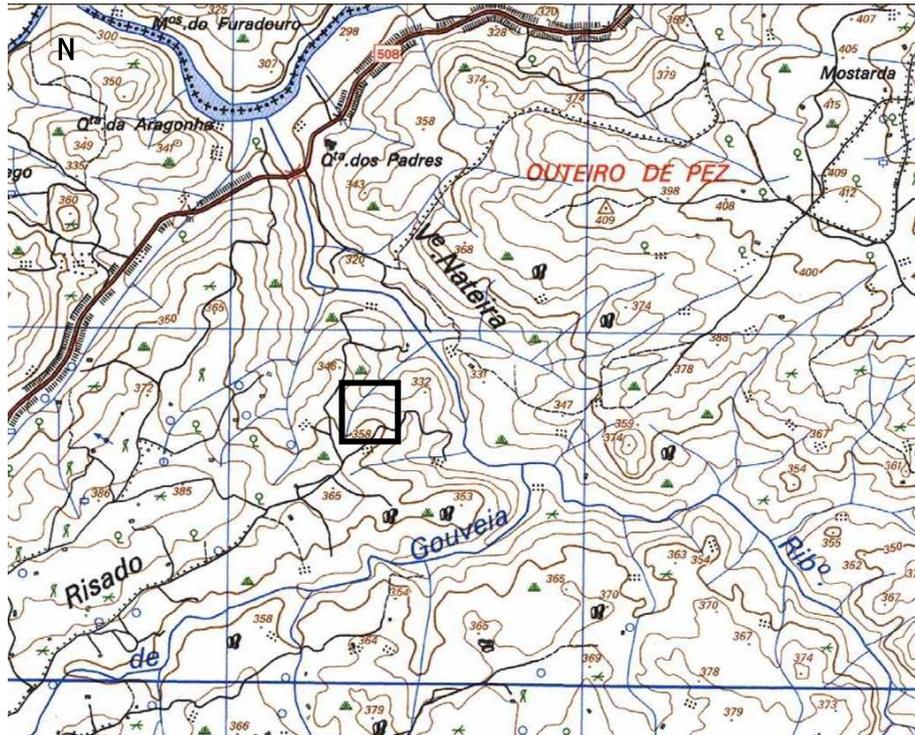


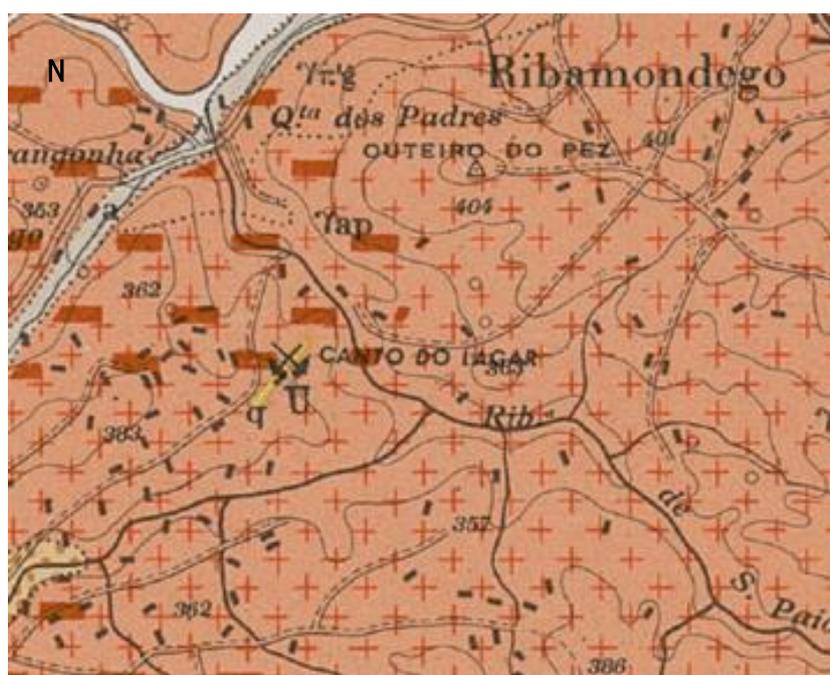
Figura 3 - Localização da área de estudo no excerto da carta topográfica 201, Escala 1/25000 (Instituto Geográfico do Exército, 1999).



Figura 4 - "Thors" de blocos de granito. Retirado de Ribeiro (2011)

3.3 Geologia

A área da mina de Canto do Lagar está localizada na “Região Uranífera das Beiras” ou “Granito das Beiras” (Neiva, 2003). Esta região tem como unidade geológica dominante, o granito porfiroide, de grão grosseiro, ou grosseiro a médio, de duas micas, predominantemente biotítico, contactando com o granito não porfiroide, de grão grosseiro, no canto noroeste da área (Figura 5) (EDM, 2003).



Legenda:

- | | |
|--|---|
| | Granito porfiróide, de grão grosseiro, ou grosseiro a médio |
| | Granito de grão grosseiro, não porfiróide |
| | Filão de Quartzo |
| | Zonas de filões e massas aplítico-pegmatíticos |
| | Exploração mineira de Canto do Lagar |

Figura 5 - Localização da área de estudo no excerto da carta geológica 17-D. Adaptado de LNEG (1966)

O jazigo uranífero de Canto Lagar é constituído por duas brechas de esmagamento, paralelas, ao granito porfiróide grosseiro. O granito apresenta-se muito silicificado, sericitizado, jasperizado e de cor avermelhada, numa largura aproximada de 10 metros, com uma direção média de N30°E. As brechas estão acompanhadas por dois filões delgados, afastados cerca de 6 metros entre si, de quartzo branco brechificado, ferruginoso e jasperizado, com calcedónia, jaspe vermelho e opala, com pendor de 70° a 80° para ENE (Figura 5). Existe ainda uma mineralização secundária, com autunite e torbernite, que ocorre concentrada junto de filões e brechas, impregnando o granito esmagado dos encostos (Ribeiro, 2011; EDM, 2003).

Dispersos pela área de estudo, principalmente na zona a noroeste, ocorrem filões e massas aplítico-pegmatíticas (Figura 5). Os principais sistemas de falhas e filões que ocorrem na região têm

direções médias de N50° a 80°E, N10° a 35°E e N70° a 85°W, e a sua maioria apresenta mineralização uranífera associada (EDM, 2003).

A semelhança entre a estrutura mineralizada de Canto do Lagar e o jazigo da Ribeira do Bôco, que se encontra a SW da área de estudo, sugere que se trata de estruturas relacionadas ou podendo mesmo corresponder a uma continuidade da mesma estrutura (Figura 5 e 6).

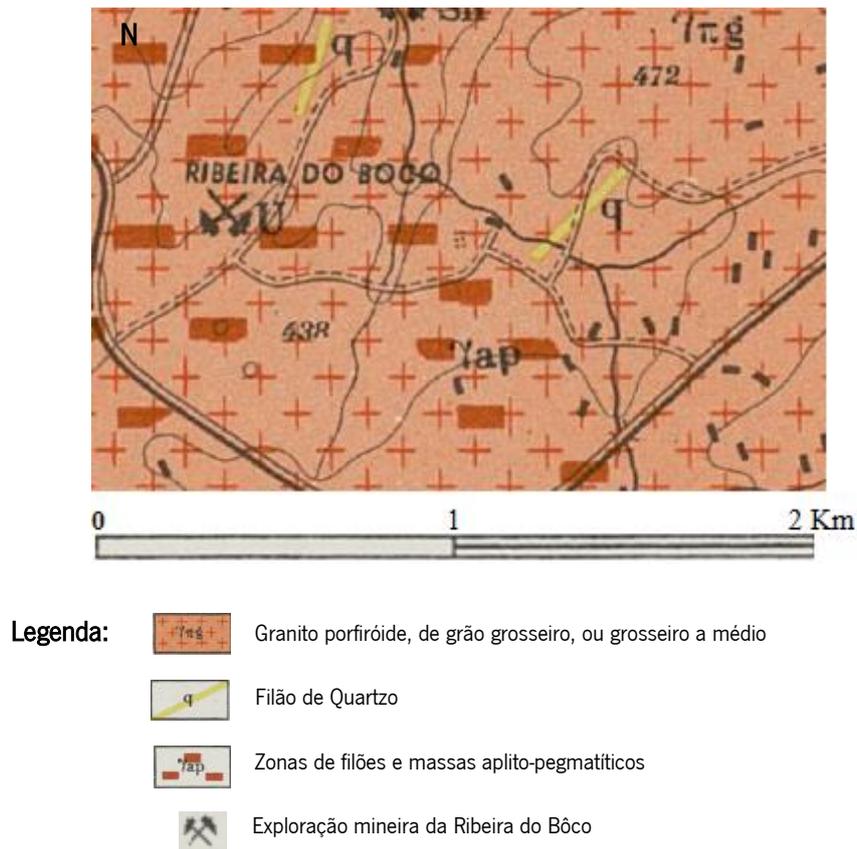


Figura 6 - Localização do jazigo da Ribeira do Bôco no excerto da carta geológica 17-D. Adaptado de LNEG (1966)

3.4 Clima

Segundo a classificação climática de Köppen, a área mineira de Canto do Lagar está localizada na região classificada como tipo Csb, o que significa, que o clima da área de estudo trata-se de um clima temperado com verões secos e suaves, e com invernos chuvosos (IPMA; consultado em 4/2/2020) .

Quanto à variação da temperatura, entre os anos de 1971 e 2000, verifica-se que, em média, o mês mais quente é o mês de agosto, com uma temperatura média de 19,4 °C, mas o valor máximo de temperatura foi registado em julho (38,3 °C). O mês em que a temperatura média registada é mais baixa,

é no mês de janeiro, com uma temperatura de 4 °C, sendo também o mês onde se regista o valor mínimo de temperatura (-10,8 °C) (Figura 7).

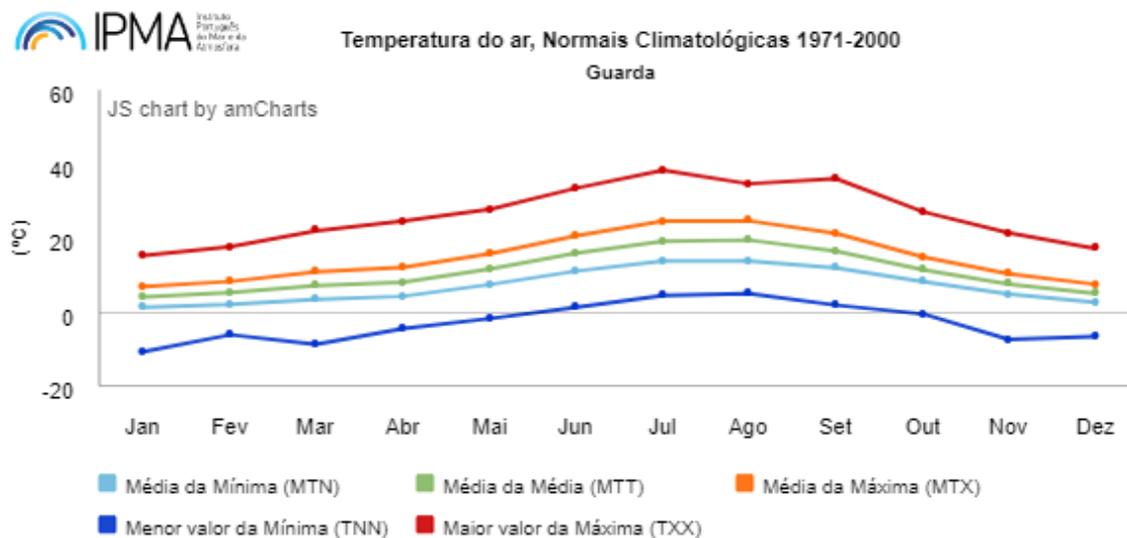


Figura 7 - Temperatura do ar entre 1971-2000 registada na estação da Guarda. Fonte: IPMA; consultado a 4/2/2020

Relativamente à precipitação, o valor médio de precipitação total anual para a cidade da Guarda é de 1249 mm. O mês que regista o menor valor de precipitação média é o mês de agosto, com um valor de 11 mm, enquanto o mês com o valor de precipitação média mais elevada, é o mês de dezembro, com 141,8 mm (Figura 8).

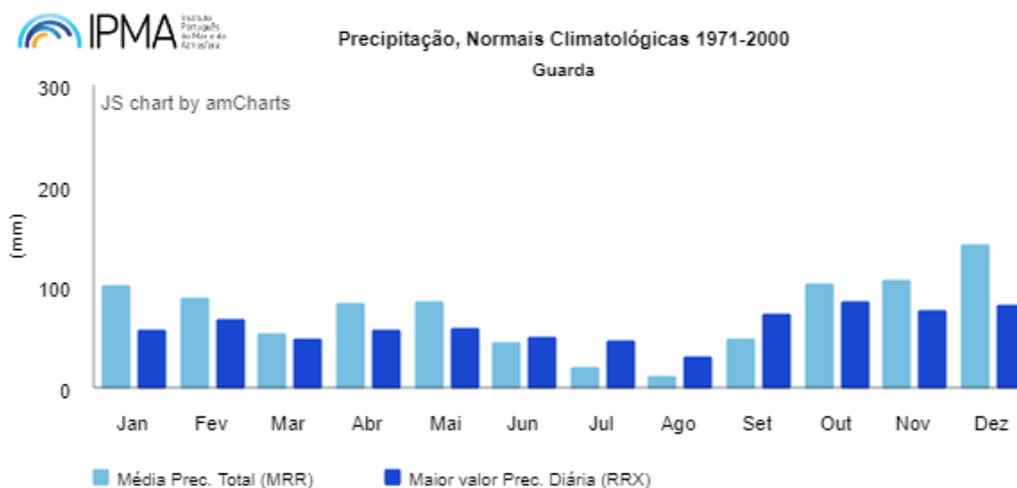


Figura 8 - Precipitação média mensal e valor máximo por mês obtidos na estação da Guarda, entre 1971-2000. Fonte: IPMA; consultado a 4/2/2020

Segundo o Serviço Meteorológico Nacional, os valores médios anuais de insolação na área mineira de Canto do Lagar variam entre as 2300 a 2400 horas (Ribeiro, 2011).

Relativamente ao escoamento, este varia entre 300 mm e 400 mm, aumentando para 400 a 600 mm, na zona localizada a sudeste (Quintela, 1974 in Ribeiro, 2011)

3.5 Hidrografia

A região da mina de Canto do Lagar está integrada na bacia hidrográfica do rio Mondego, que tem uma área total de 658 km² (Figura 9). Este rio, com cerca de 258 km de comprimento e com uma orientação dominante NE-SW, nasce a 1525 m de altitude, na Serra da Estrela e desagua na Figueira da Foz (ARH Centro, 2013). Quanto às linhas de água que atravessam a área de estudo, destacam-se a ribeira de Gouveia, a sul, a ribeira de São Paio, a SSE-NNW, e o Rio Mondego (Figura 10). As linhas de água da ribeira de São Paio têm um regime torrencial e drenam no sentido dominante SW/NE. Esta ribeira desagua no rio Mondego, a cerca de 1000 m a NNW do jazigo, e corresponde a uma sub-bacia hidrográfica do rio Mondego (Figura 10).



Figura 9 - Localização da área de estudo na Bacia hidrográfica do Mondego. Fonte: ARH Centro (2013)

A montante do jazigo de urânio, a água de poços é utilizada para a rega de campos agrícolas. Apesar de se desconhecer o grau de permeabilidade do granito nesta área, assim como a direção de escoamento subterrâneo, é provável que esta se efetue, preferencialmente para NNE da área mineira, segundo a direção das estruturas principais, e em direção à Ribeira de S. Paio (EDM, 2003).

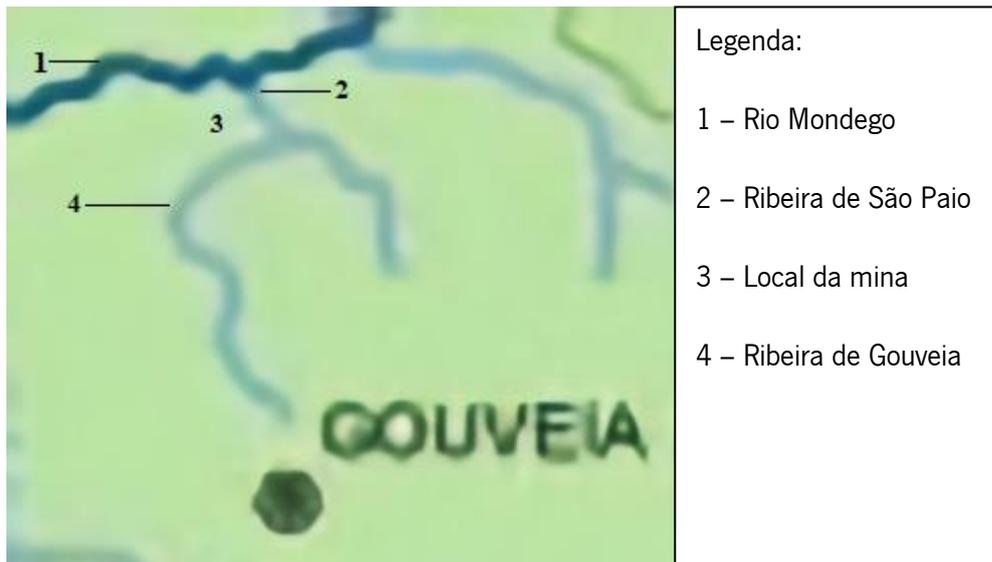


Figura 10 - Hidrografia da área de estudo, ampliada a partir da figura 9. Adaptado de ARH Centro (2013)

3.6 Uso e Ocupação do solo

Na figura 11, pode ser observada a Carta de Ocupação de Solo de 1990 (COS 90) da zona correspondente à área mineira de Canto do Lagar.

Como pode ser observado na carta de ocupação do solo, a zona onde se encontra a área de estudo está dominada por coberto vegetal, destacando-se as de culturas anuais mais olival (CO1), sequeiro (CC1), vegetação arbustiva baixa – matos (II2), outras folhosas (FF5) e locais identificados como solos sem coberto vegetal (JY1) (Ribeiro, 2011).

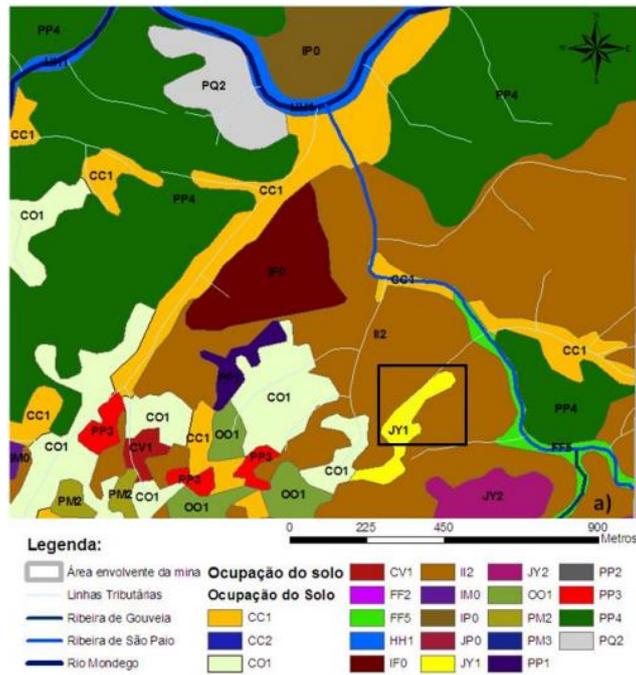


Figura 11 - Excerto da Carta de Ocupação do Solo na zona da área mineira de Canto do Lagar. Fonte: (Ribeiro, 2011)

3.7 Mina de urânio de Canto Lagar

Durante a exploração mineira desta área, que decorreu nos anos de 1987 e 1988, foram exploradas cerca de 9 078 toneladas de minério, com um teor médio de 0,14% de U_3O_8 , e produzidos 12430 Kg de U_3O_8 . Os minerais de urânio maioritariamente explorados foram a autunite e a tobernite (EDM, 2003; 2019).

A corta mineira realizada a céu aberto, resultante da escavação, tem cerca de 15 metros de profundidade e um volume de rejeitados mineiros de, aproximadamente, 36 000 m^3 . Atualmente, a corta mineira encontra-se parcialmente inundada com cerca de 1 600 m^3 de águas pluviais, que transbordam na época de chuvas (EDM, 2019).

Resultaram também da exploração, duas escombrelas, uma de estéreis, com uma área de cerca de 5000 m^2 , um volume total de 39 540 m^3 e uma quantidade de material de, aproximadamente, 1 000 000 toneladas (Figura 12a). A outra escombrela, de minérios pobres, apresenta uma área de 3000 m^2 , um volume de 4 220 m^3 e um conteúdo de, aproximadamente, 1 000 toneladas (Figura 12b). Ambas as escombrelas estão cobertas por vegetação, como giestas e pinheiros, e estão expostas aos agentes atmosféricos sem qualquer plano de remediação ou recuperação (EDM, 2003; 2009).



Figura 12 - a) escombreira de estéreis; b) escombreira de minério pobre. Fonte: (Ribeiro, 2011)

Em 2009, a área mineira abandonada foi sujeita a uma intervenção de segurança, sob responsabilidade da Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM), que consistiu, essencialmente na implementação de uma vedação na zona das escombreiras (Figura 13).



Figura 13 - Vedação de segurança na zona das escombreiras. Fonte: (EDM, 2019)

Em 2019, estava planeado o início dos trabalhos de recuperação ambiental da área da mina de Canto Lagar, em conjunto com as áreas mineiras de Ribeira do Bôco e de Picoto. Esta intervenção tem como principais objetivos garantir a modelação topográfica das escombreiras de estéreis e de minério pobre; as condições de segurança adequadas, dependentes de uma estabilidade geomecânica dos taludes e do correto controlo de assentamentos; e a integração paisagística da área intervencionada (EDM, 2019).

4 – Avaliação Hidroquímica

Neste capítulo será apresentado e interpretado um conjunto de dados físico-químicos obtidos em diversos pontos de água selecionados e cedidos por um grupo de trabalho do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra. Com a interpretação destes resultados pretende-se uma avaliação da variabilidade temporal e espacial das águas superficiais e subterrâneas na área mineira de Canto Lagar.

4.1 Metodologia de recolha de água e análise química

4.1.1. Amostragem

Na área em estudo, foram selecionados e analisados 14 pontos de amostragem de água (pontos de água CL1 a CL14), sendo que os pontos CL5, CL2, CL11 e CL12 se encontram a montante da zona de influência da mina, e os restantes a jusante da mesma (Figura 14). Os pontos com referência CL11 e CL12 correspondem a amostras de água subterrânea, enquanto os restantes são de água superficial, sendo os pontos CL 6, 7, 8 e 10 colhidos na lagoa de mina. A água colhida a montante da mina permite caracterizar o ambiente natural desta região e servir como referência na avaliação da influência da área mineira na composição físico-química da água. As amostras de água superficial foram colhidas a diferentes distâncias da mina, com o seu aumento, estando o último ponto de água (CL14) localizado na confluência da Ribeira de S. Paio com o Rio Mondego (Figura 14).

As amostras de água foram colhidas em 4 épocas diferentes, distribuídas pelas quatro estações, ao longo do ano hidrológico de 2013-2014, de forma a obter uma variabilidade temporal, para diferentes valores de temperatura e precipitação. A primeira colheita de água foi realizada no dia 28 de outubro de 2013, em apenas 8 pontos de água, enquanto nos dias 11 de março e 7 de junho de 2014 foram recolhidas amostras nos 14 pontos de amostragem de água. Finalmente, no dia 11 de outubro de 2014, só não foram recolhidas amostras nos pontos CL10 e CL12, por se encontrarem sem água.

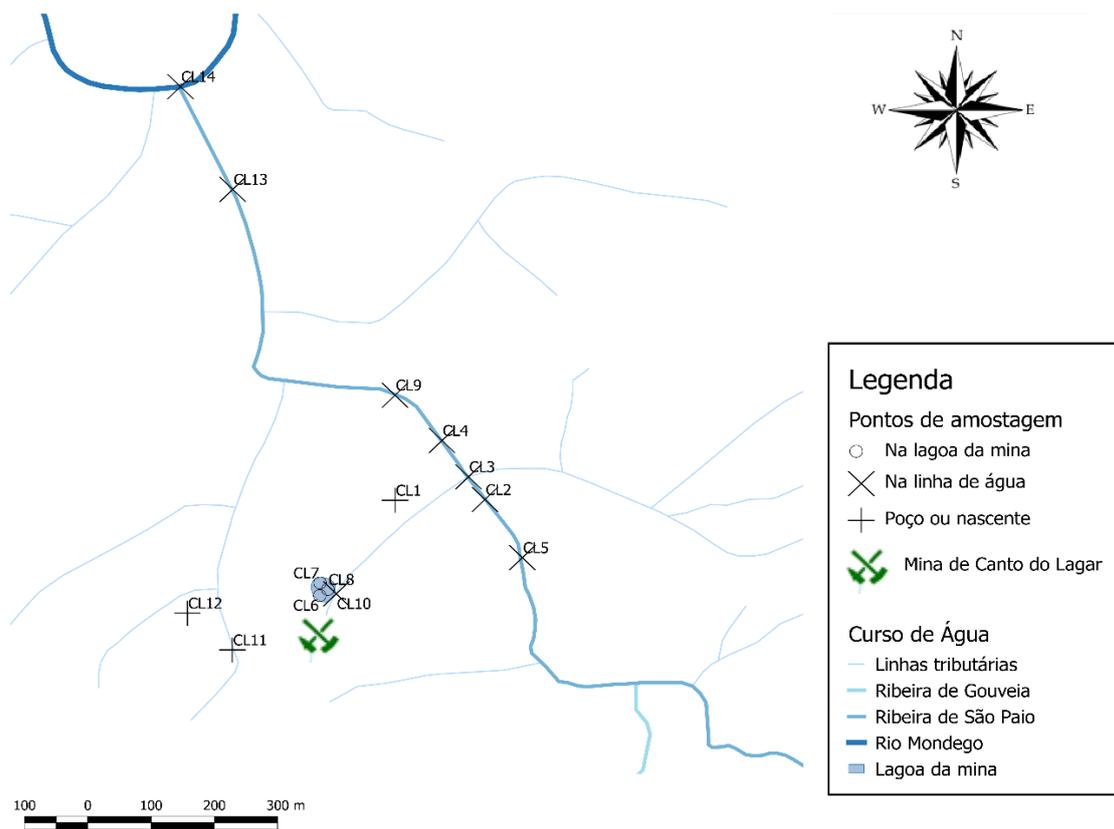


Figura 14 - Rede de amostragem de água

As amostras de água recolhidas foram levadas para o laboratório Químico do Departamento de Ciências da Terra (Universidade de Coimbra) em frascos de polietileno, de forma a determinar a concentração química de alguns elementos selecionados. Em cada ponto de água, foram determinados “*in situ*”, com um equipamento multiparamétrico HANNA HI98120, os parâmetros físico-químicos: condutividade elétrica (CE), sólidos dissolvidos totais (SDT), temperatura, oxigénio dissolvido, pH e potencial redox (Eh).

4.1.2. Métodos analíticos

Na tabela 6, podem ser observados os parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de água, bem como, os métodos analíticos utilizados para a sua determinação.

Tabela 6 - Métodos analíticos utilizados na determinação dos parâmetros físico-químicos da água.

		Parâmetro (unidade de medida)	Método Analítico
Parâmetros Físico - Químicos		Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Eletrometria com conductivímetro
		Oxigénio dissolvido (mg/L)	Termometria com oxímetro
		pH (escala de Sörensen)	Eletrometria
		Potencial Redox (mVolt)	Eletrometria
		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Eletrometria com conductivímetro
Parâmetros Químicos	Aniões	Fluoreto (mg/L)	Cromatografia iónica
		Cloreto (mg/L)	
		Nitritos (mg/L)	
		Nitratos (mg/L)	
		Sulfatos (mg/L)	
		Fosfatos (mg/L)	
		Bicarbonatos (mg/L)	
	Catiões	Na (mg/L)	ICP-OES
		K (mg/L)	
		Ca (mg/L)	
		Mg (mg/L)	
		Fe ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
		Mn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
		Cu ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
		Al ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
		Zn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
		Ba ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
		B ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
		Sr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
		Li ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
Cd ($\mu\text{g}/\text{L}$)			
Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)			
Pb ($\mu\text{g}/\text{L}$)			
Co ($\mu\text{g}/\text{L}$)			
Cr ($\mu\text{g}/\text{L}$)			
As ($\mu\text{g}/\text{L}$)			
Th ($\mu\text{g}/\text{L}$)			
U ($\mu\text{g}/\text{L}$)			

4.2 Caracterização hidroquímica

De modo a classificar a água, de acordo com a sua composição iónica e de que forma evolui ao longo do tempo, procedeu-se à utilização do diagrama de Piper (Correia, 2010).

Como pode ser observado no diagrama de Piper, as amostras recolhidas no dia 28 de outubro de 2013 podem ser classificadas como “do tipo indefinido”, para as recolhidas nos pontos localizados a montante da mina. Para as amostras de água recolhidas na zona da mina e a jusante, podem ser classificadas como “águas bicarbonatadas sódico-potássicas ou do tipo indefinido” (figura 15).

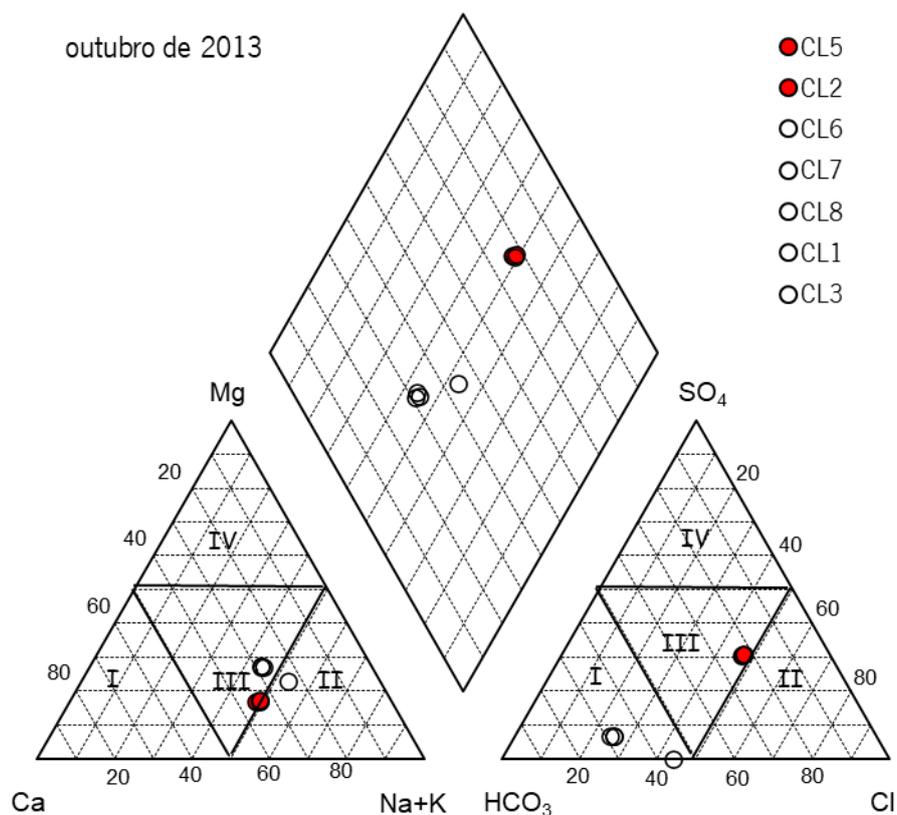


Figura 15 - Diagrama de Piper (outubro de 2013)

As amostras recolhidas em março de 2014 podem ser classificadas como de tipo indefinido, para as amostras de água recolhidas nos pontos a montante da mina. Para as amostras recolhidas na zona da mina e a jusante, podem ser classificadas como “de tipo indefinido ou sódico-potássicas bicarbonatadas” (figura 16).

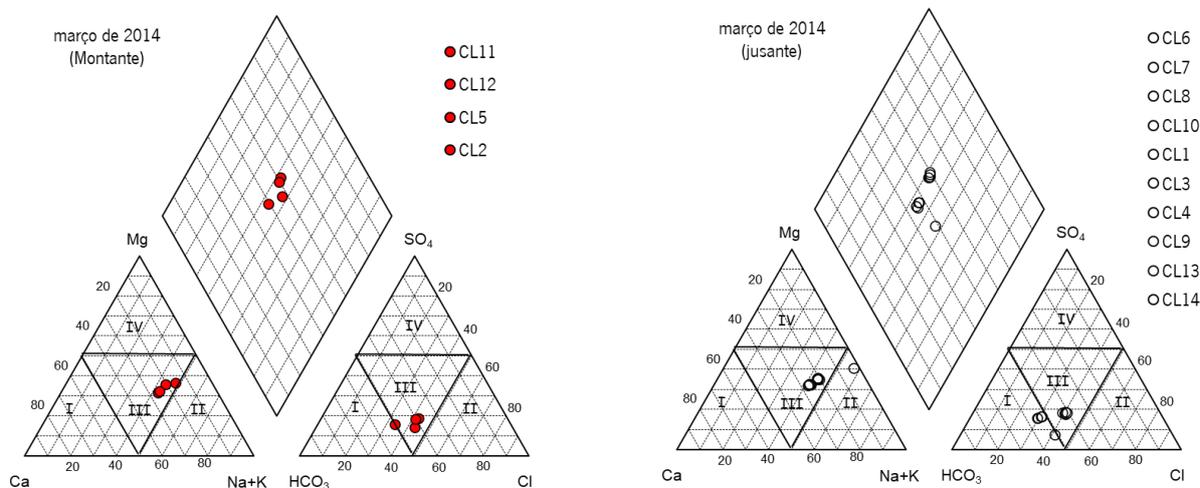


Figura 16 - Diagrama de Piper (março de 2014)

As amostras recolhidas em junho de 2014, localizadas a montante podem ser classificadas como “bicarbonatadas sódico-potássicas”, com a exceção de uma amostra de tipo indefinido. Quanto às amostras recolhidas a jusante e na zona da mina, podem ser classificadas como “bicarbonatadas sódico-potássicas, ou de tipo indefinido” (Figura 17).

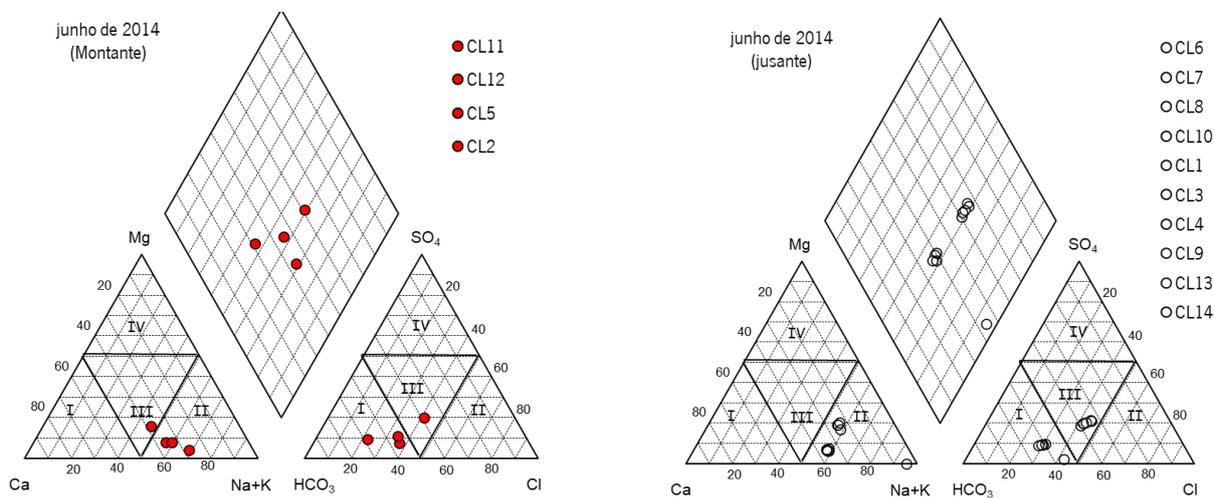


Figura 17 - Diagrama de Piper (junho de 2014)

As amostras recolhidas em novembro de 2014, a montante podem ser classificadas como “bicarbonatadas sódico-potássicas”, “ou cloretadas sódico potássicas”. Quanto às amostras recolhidas a jusante e na zona da mina, podem ser classificadas da mesma forma (Figura 18).

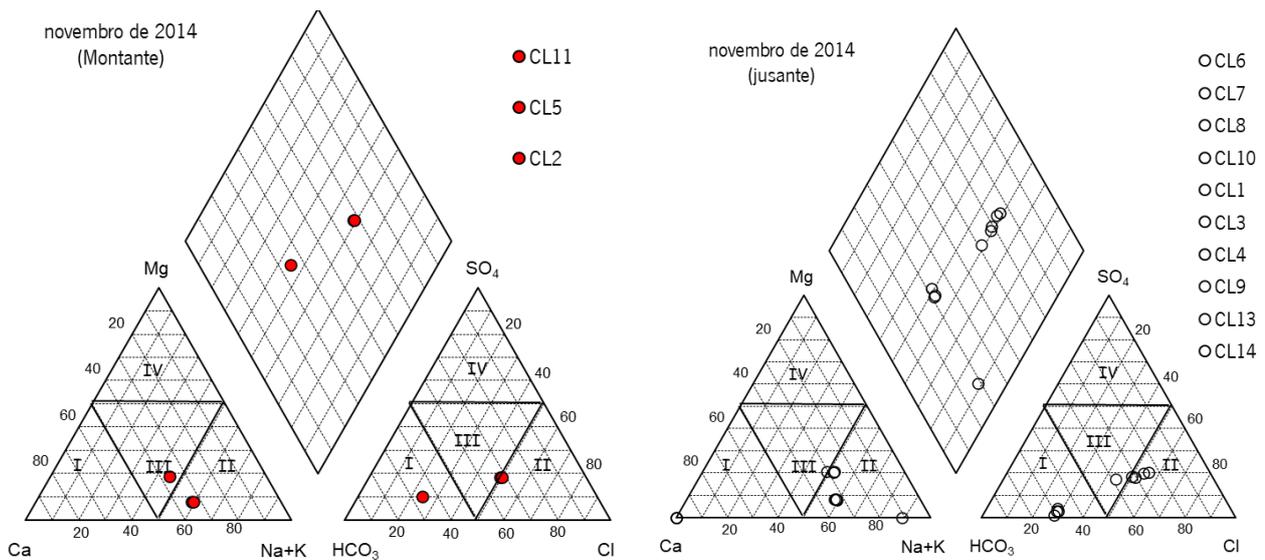


Figura 18 - Diagrama de Piper (novembro de 2014)

A classificação de Ficklin et al. (1992) consiste num sistema de classificação que combina o valor de pH e o conteúdo dos principais metais pesados (Zn+Cu+Cd+Co+Ni+Pb) que ocorrem na água associada a zonas mineiras. Segundo a classificação de Ficklin et al. (1992), as amostras de água, podem ser classificadas como próximas da neutralidade e pobre em metais, tanto para as amostras de água localizadas fora da influência da mina, como para as águas influenciadas pela mina, não se registando uma variação significativa entre estas (Figura 19).

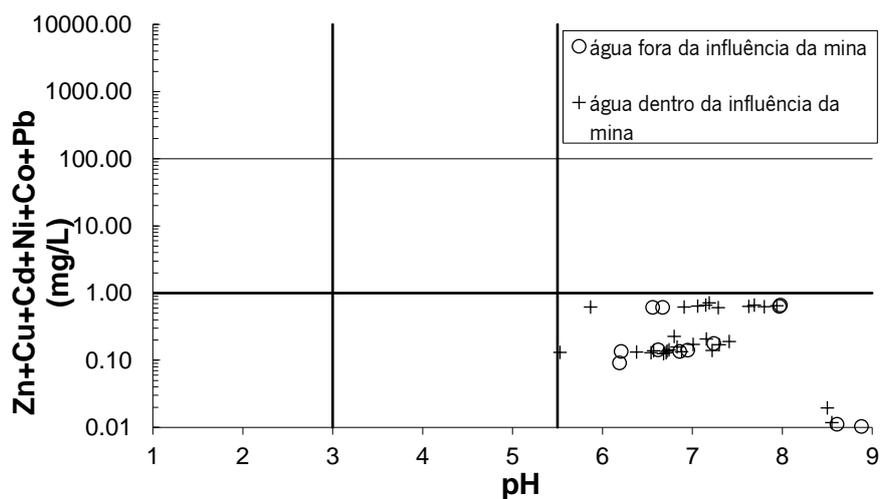


Figura 19 - Projeção das águas analisadas na classificação de Ficklin et al. (1992).

4.2.1. Variação temporal e espacial

De forma a observar a variação das características hidroquímicas e avaliar a qualidade da água ao longo do tempo e no espaço, e de que forma as minas abandonadas estão a influenciar o sistema hídrico, os resultados obtidos são apresentados nas figuras 20 a 33. Para perceber quais os elementos que poderão ser um risco para a saúde humana, bem como, para os restantes seres vivos, os resultados obtidos serão comparados com os valores paramétricos da legislação nacional existente, nomeadamente o Decreto-Lei 236/98 que estabelece o valor máximo recomendado (VMR) e o valor máximo admissível (VMA) para águas de consumo humano, e o Decreto-lei 306/2007 que estabelece o valor paramétrico (VP). O VMR está definido no Decreto-Lei 236/98 como “valor de norma de qualidade que, de preferência, deve ser respeitado ou não excedido”, e o VMA está definido no mesmo documento como “valor de norma de qualidade que não deverá ser ultrapassado”. Já o VP está definido no Decreto-Lei 306/2007 como “o valor máximo ou mínimo fixado para cada um dos parâmetros a controlar”.

A temperatura mínima da água é de 5.68°C, foi registada no dia 28 de outubro de 2013, no ponto CL5, enquanto que o valor de temperatura máxima é de 20.53°C, medida no dia 7 de junho de 2014, no ponto CL8 (lagoa da mina). As temperaturas mais elevadas registam-se em junho de 2014, enquanto que as mais baixas, no mês de março. Na primeira e terceira campanha de amostragem pode observar-se que a temperatura é superior na água da lagoa da mina (CL6, CL7 e CL8), e vai decrescendo para jusante, sendo sempre superior ao valor máximo recomendado (VMR) estabelecido pelo Decreto-lei 236/98 (Diário da República, 1998). Nas outras duas campanhas de amostragens, o valor de temperatura da água manteve-se sensivelmente constante, em que apenas um ponto de água ultrapassou o valor recomendado (Figura 20).

O valor mais ácido de pH da água foi de 5.53, obtido em 7 de junho de 2014 no ponto de água CL1, enquanto a água com valor de pH mais básico (pH = 9.8), foi registada no dia 11 de novembro de 2014, no ponto de água CL6. Normalmente, o valor de pH é mais ácido em novembro e mais básico em junho. Excetuando a primeira amostragem, o valor de pH decresce desde a lagoa da mina até ao valor mínimo em CL 1, e torna-se mais básico para jusante. Também de referir que nos pontos CL11 e CL12 (água subterrânea), o valor de pH é mais baixo que o considerado normal num sistema natural. O valor paramétrico para o pH, definido no Decreto-Lei 306/07, está entre os valores 6.5 e 9. Na última amostragem (novembro de 2014), o valor paramétrico de 9 é ultrapassado em 4 pontos (CL 2, 6, 3 e

13), enquanto em março e junho de 2014, no ponto CL 1, não atinge o valor de 6.5. O mesmo aconteceu em outubro de 2013 no ponto CL2 e em junho de 2014 no ponto CL12 (Fig. 20).

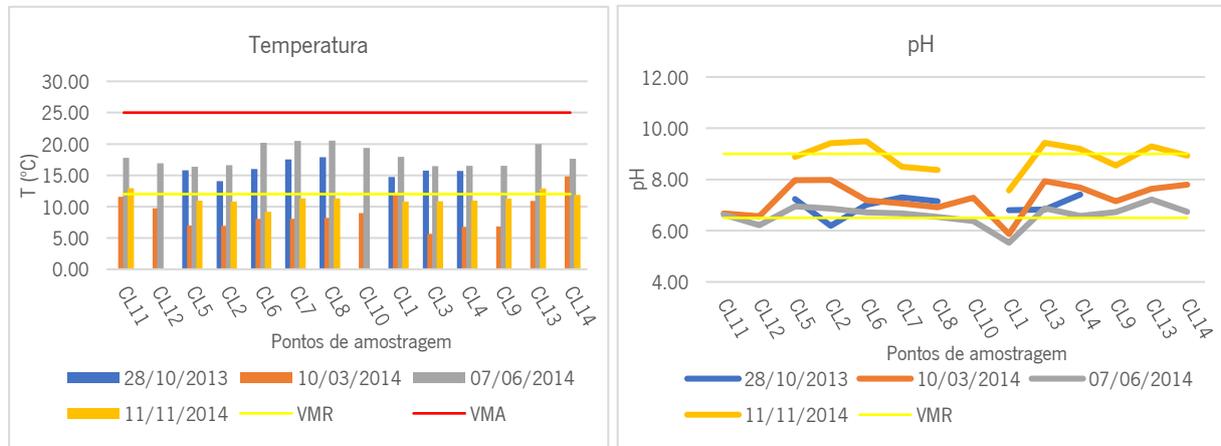


Figura 20 - Variação temporal e espacial da temperatura e do pH da água.

O teor de oxigénio dissolvido da água tem como valor máximo 12.45 mg/L, e foi medido no ponto CL 7, no dia 28 de outubro de 2013. O teor mínimo, por sua vez, é de 0.45 mg/L e foi medido no dia 11 de novembro de 2014, no ponto CL 11 (água subterrânea). Ao longo do tempo, o teor em oxigénio dissolvido da água manteve-se sensivelmente constante. Nos pontos de água CL1 e CL3 observou-se um aumento, com uma diminuição do valor para jusante, até ao ponto de água CL13 (Figura 21).

O valor máximo medido de potencial redox (Eh) foi de 171.9 mV, no dia 28 de outubro de 2013 no ponto de água CL2, e o valor mínimo foi de -33 mV, no dia 11 de novembro de 2014, no ponto de água CL11. Os meses em que o valor registado de Eh foi mais elevado ocorreu em outubro de 2013 e junho de 2014, enquanto os mais baixos em março e novembro de 2014. Destaca-se ainda um aumento na zona de saída da lagoa da mina (CL10), seguido de uma diminuição para jusante (Figura 21).

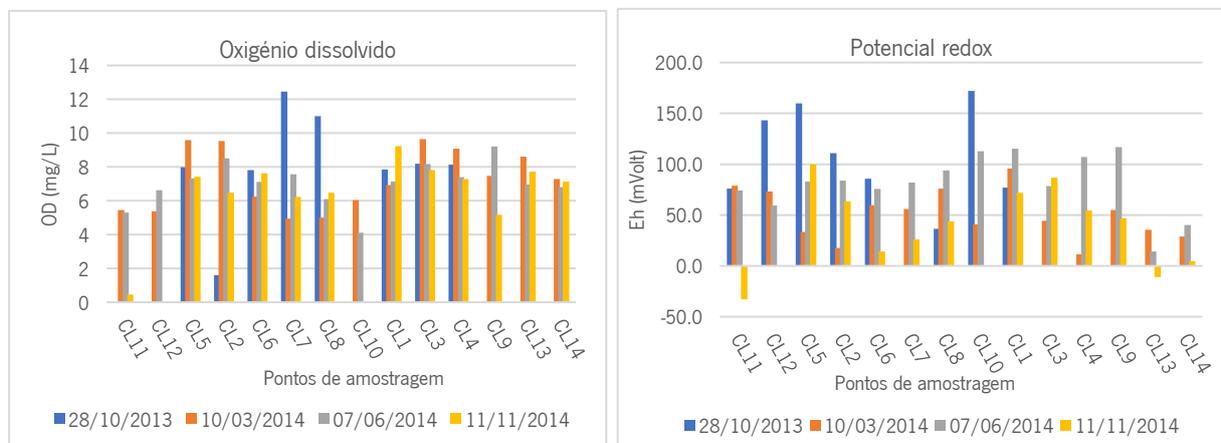


Figura 21 - Variação temporal e espacial do oxigénio dissolvido e do Eh da água.

Os sólidos dissolvidos totais na água registam um valor máximo de 109 ppm, no dia 11 de novembro de 2014, no ponto de água CL11, e um valor mínimo de 17 ppm, no dia 10 de março de 2014, no ponto de água CL1. Pode-se observar que o valor de dissolvidos totais foi maior em outubro de 2013 e menor em março de 2014. Normalmente, na água da mina ocorre uma diminuição dos sólidos totais dissolvidos, enquanto a jusante ocorre um aumento, provavelmente relacionado com o aumento de oxigénio dissolvido (Fig. 22)

A condutividade elétrica tem como valor máximo 169 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que foi medido em 11 de novembro de 2014, no ponto de água CL11 e como valor mínimo, 26 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que obtido em 10 de março de 2014, no ponto de água CL6. Todos estes valores estão bastante abaixo tanto do valor máximo de referência de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, como do valor paramétrico de 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Apesar de não existirem grandes variações, pode-se observar que os valores mais elevados foram obtidos no mês de outubro de 2013, enquanto os mais baixos, em março de 2014. Pode, ainda, observar-se que, de um modo geral, regista-se um ligeiro aumento para jusante da mina em relação ao que se verifica na zona mais próxima à lagoa (Fig. 22).

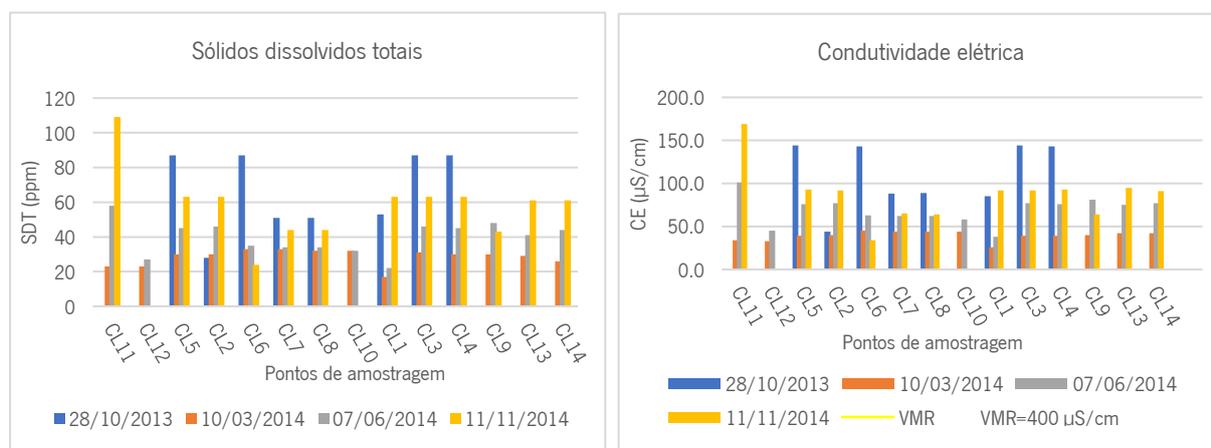


Figura 22 - Variação temporal e espacial de SDT e da Condutividade elétrica da água.

As concentrações dos elementos K, Na, Ca e Mg registadas nas águas analisadas são baixas e relativamente constantes, sendo inferiores aos valores de referência referidos na legislação (Decreto-Lei 236/98). Com a exceção do magnésio, onde ocorre o contrário, os teores dos restantes elementos são superiores a montante, e diminuem ao chegar à zona da mina, voltando a aumentar para jusante. Observa-se, ainda, uma concentração máxima medida para os quatro elementos no mesmo ponto de água (CL11), no dia 11 de novembro de 2014 (Figura 23).

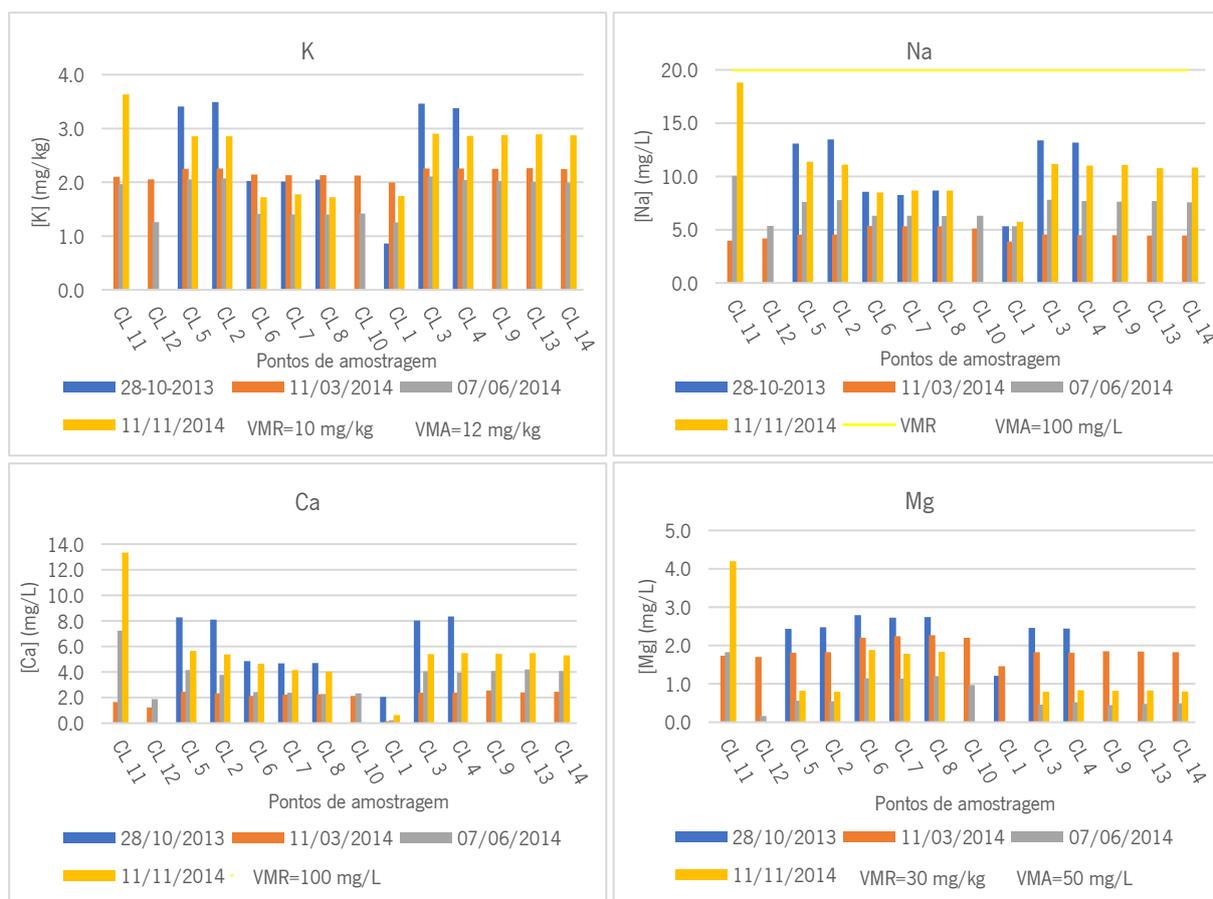


Figura 23 - Variação temporal e espacial do teor de K, Na, Ca e Mg na água

O Fe tem uma concentração máxima medida de 327.8 $\mu\text{g/L}$, no dia 11 de novembro de 2014, no ponto CL6. A tendência de variação ao longo do tempo foi a diminuição da concentração de ferro, com a exceção nos pontos de água CL6, CL7 e CL8, em novembro de 2014, em que se registou um elevado aumento, em relação aos meses anteriores. A montante da mina, embora as concentrações sejam relativamente elevadas, na zona de influência de mina existe um aumento deste elemento. A jusante da mina, o teor de ferro na água tem tendência a diminuir. Em todas as medições, foram registados pontos em que a concentração de ferro ultrapassou os valores recomendados impostos pela legislação (Decreto-Lei 236/98). Na última colheita de amostragem, os valores registados são menores, com a exceção do ponto de água CL11 (água subterrânea), que ultrapassou o valor máximo recomendado, e dos pontos na lagoa da mina (CL6, CL7, CL8), onde o valor máximo admissível foi ultrapassado. Contudo, tanto a montante como a jusante da mina, o teor de ferro na água esteve abaixo do limite de deteção do método utilizado (Figura 24).

A concentração de manganês manteve-se constante ao longo do sistema, com a exceção do ponto de água CL11, em que e em todas as medições, ultrapassou o valor máximo admitido, atingindo

o valor máximo de 373.74 $\mu\text{g/L}$, no dia 11 de novembro de 2014. Na medição de 11 de março de 2014, existiu um grande aumento no teor de Mn, ultrapassando em todos os pontos o VMA. Nas medições seguintes ocorreu uma significativa diminuição, atingindo concentrações inferiores aos definidos na legislação (Figura 23). Esta variação temporal também ocorreu para os elementos cobre, alumínio; zinco, bário, cobalto, níquel e crómio (Figura 24 e 25).



Figura 24 - Variação temporal e espacial do teor de Fe, Mn, Cu, Al, Ni e Cr na água



Figura 25 - Variação temporal e espacial do teor de Co, Ba e Zn na água.

O boro na água apresenta valores de concentração baixos e constantes ao longo do sistema analisado. Na segunda medição existiu um pequeno aumento, mas nas seguintes, o teor deste elemento voltou a diminuir (Figura 26).

A concentração de estrôncio mantém-se constante ao longo do curso de água, com exceção do ponto de água CL 11, que normalmente apresenta os valores mais elevados, e do ponto de água CL1 que apresenta os valores mais inferiores. No dia 11 de março de 2014, a concentração deste elemento aumentou bastante em relação à primeira amostragem, mas nos meses seguintes, a sua concentração na água voltou a diminuir (Figura 26).

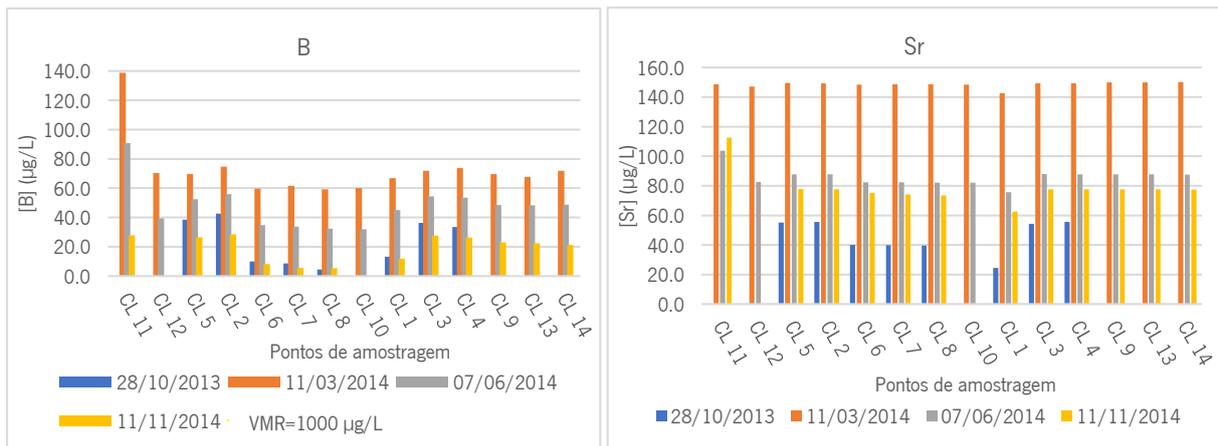


Figura 26 - Variação temporal e espacial do teor de B e Sr na água.

O lítio apresenta uma maior concentração no ponto de água CL11 relativamente aos outros pontos analisados, com a exceção das medições realizadas no dia 11 de março de 2014, onde as concentrações aumentaram em todos os pontos. Além disso, a concentração de lítio na água da lagoa de mina é superior à concentração registada na água recolhida a montante, enquanto para jusante, o teor deste elemento diminui (Figura 27).

O cádmio apresenta uma concentração constante ao longo da linha de água em todas as medições. Nas primeiras três medições, a concentração medida foi bastante elevada, ultrapassando o VMA do Decreto-Lei 236/98, principalmente na medição de 11 de março de 2014. Na última medição, a concentração diminuiu bastante em todos os pontos, ficando abaixo do limite de deteção do método utilizado (Figura 27).

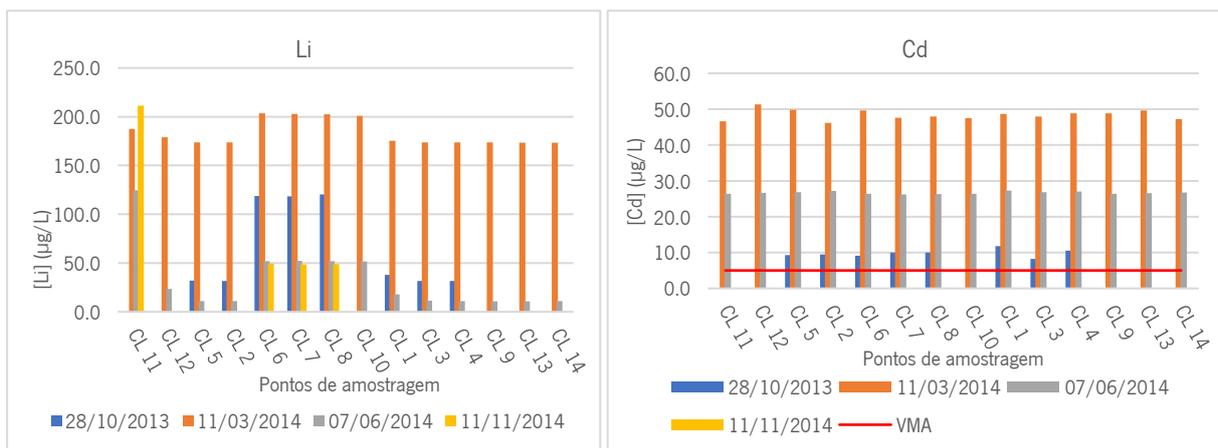


Figura 27 - Variação temporal e espacial do teor de Li e Cd na água.

A concentração de chumbo na água comporta-se de forma semelhante à de cádmio, na medida em que nas três primeiras medições ultrapassa o valor paramétrico definido pelo Decreto-Lei 306/07.

Existiu, também um grande aumento no dia 11 de março de 2014, seguido de uma diminuição, até que no último dia analisado, a concentração registada é abaixo do limite de deteção (Figura 28).

A concentração máxima de arsénio na água foi registada no ponto de água CL11, no dia 11 de novembro de 2014, e foi de 71.8 µg/L. Ao longo do tempo, a concentração deste elemento tem aumentado, com exceção do dia 7 de junho de 2014. Na última medição, a concentração de As ultrapassou, em todos os pontos de água, o valor paramétrico definido no Decreto-Lei 307/07. Pode-se, ainda, observar um ligeiro aumento da concentração de As na zona de influência da mina (CL6, 7, 8, 10 e 1), seguido de uma ligeira diminuição para jusante (Figura 28).

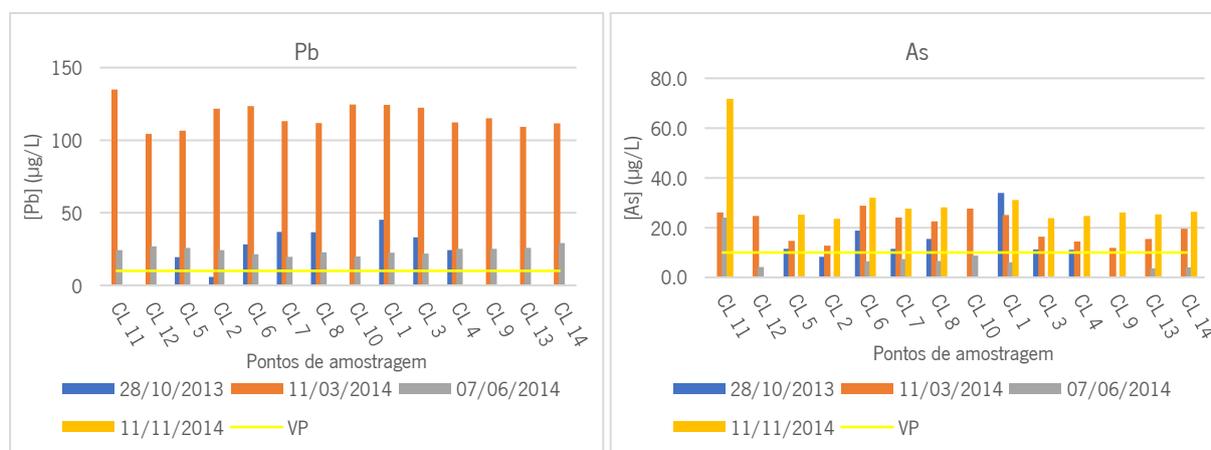


Figura 28 - Variação temporal e espacial do teor de Pb e As na água.

A concentração de tório na água regista um aumento ao longo do tempo, atingindo o valor máximo no dia 7 de junho de 2014. Na última medição, a concentração deste elemento diminuiu. Ao longo da área de estudo, a concentração manteve-se mais ou menos constante (Figura 29).

As concentrações de urânio medidas na água ultrapassaram sempre o valor paramétrico de 30 µg/L, estabelecido pela Organização Mundial de Saúde. Pode-se observar que os pontos de água CL11 e CL12 (água subterrânea) são os que normalmente apresentam os valores mais elevados. Observa-se, ainda, que na última medição, a concentração de urânio na zona da mina é ligeiramente inferior à medida a montante e a jusante. As concentrações máximas de urânio, por sua vez, foram obtidas nos dias 11 de março e 11 de novembro de 2014 (Figura 29).

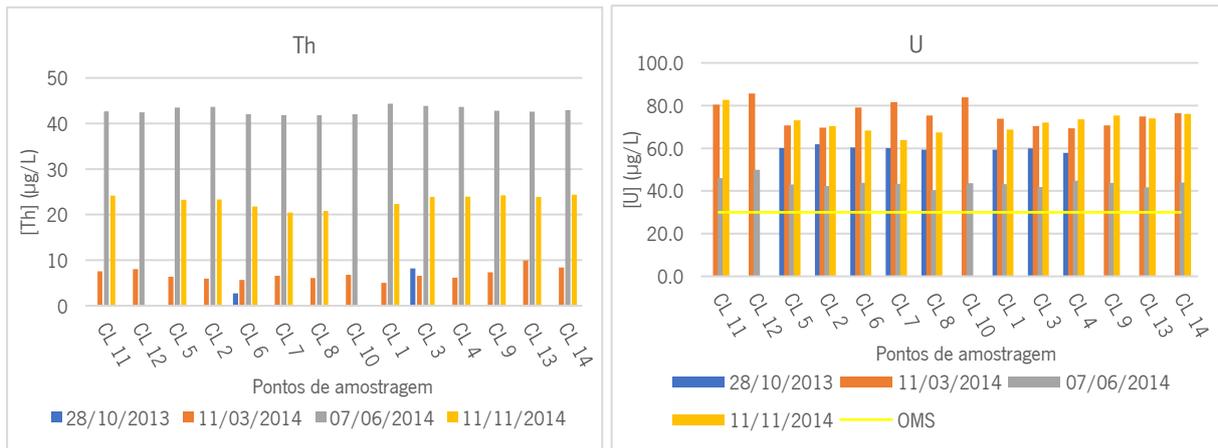


Figura 29 - Variação temporal e espacial do teor de Th e U na água.

A concentração de fluoreto na água tem vindo a diminuir ao longo do tempo, com exceção do ponto de água CL 11. Neste ponto, a medição do dia 11 de novembro de 2014, foi a única a ultrapassar o valor paramétrico estabelecido pelo Decreto-Lei 306/07. Pode-se ainda, observar um ligeiro aumento da concentração na lagoa da mina (Figura 30).

A concentração em cloreto na água, registou os valores máximos na primeira medição (28 de outubro de 2013). Após uma diminuição da concentração deste elemento, do primeiro para o segundo mês, os valores voltaram a subir, sem ultrapassar o VMR imposto pelo Decreto-Lei 236/98. Pode-se, ainda, observar que os valores são superiores a montante e jusante da mina e diminuem nas zonas mais próximas da mina (Figura 30).

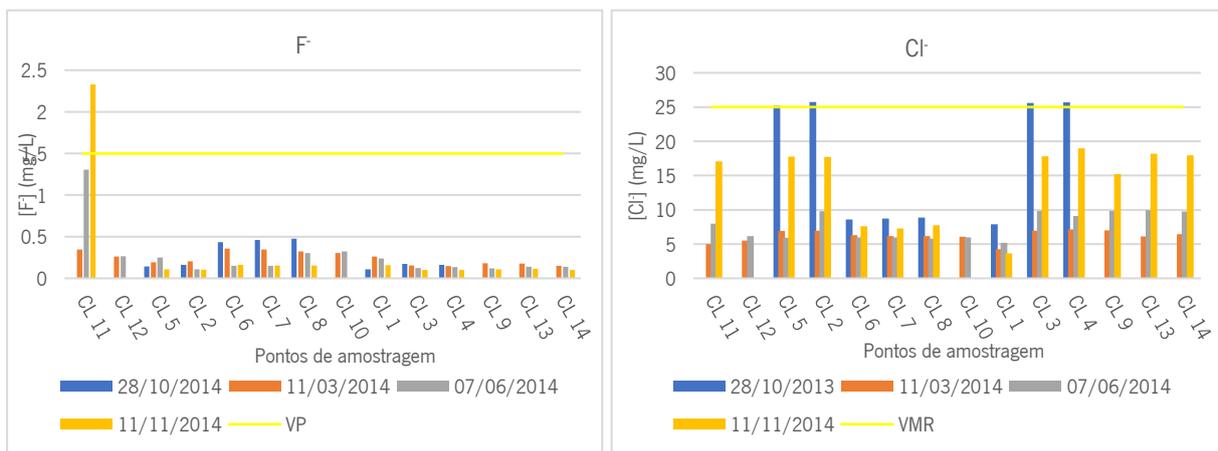


Figura 30 - Variação temporal e espacial do teor de F- e Cl- na água.

O teor de nitrito na água tem um registo sensivelmente constante ao longo do tempo, com exceção das medições realizadas no dia 11 de março de 2014, que foram as únicas que não ultrapassaram o valor paramétrico imposto pelo Decreto-Lei 306/07. Ao longo do curso de água, o ponto

de água CL11, normalmente apresenta as concentrações mais elevadas. Existe ainda um aumento da concentração nas zonas mais próximas da mina, seguida de uma diminuição a jusante (Figura 31).

A concentração de nitrato na água foi constante ao longo do tempo, com apenas uma pequena diminuição no dia 11 de março de 2014. Ao longo do curso de água, pode-se observar uma diminuição nos pontos mais próximos da mina, e ainda a sua ausência nos pontos de água CL11 e CL12. A concentração foi sempre baixa, sem ultrapassar o VMR presente no Decreto-Lei 236/98 (Figura 31).

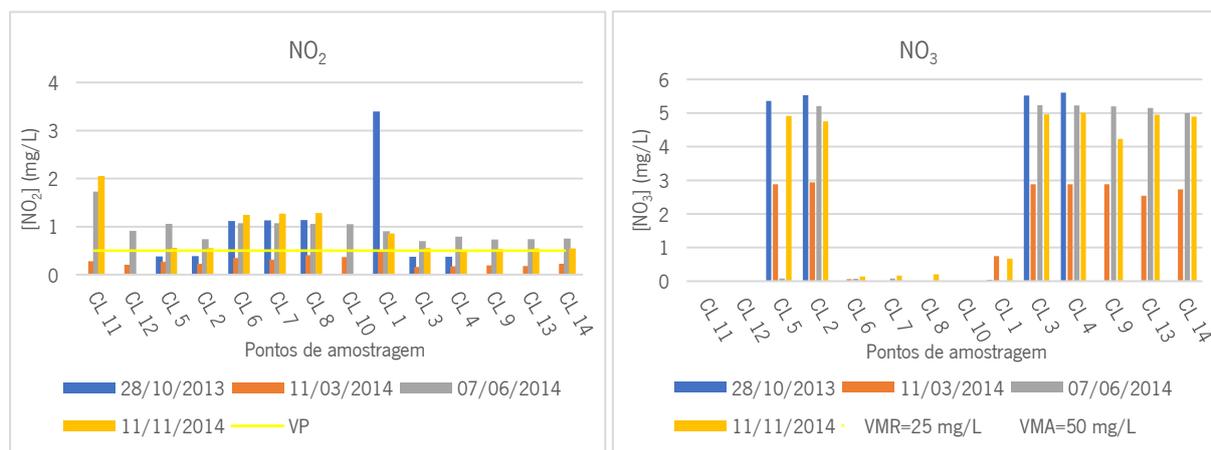


Figura 31 - Variação temporal e espacial do teor de NO₂ e NO₃ na água.

A concentração de sulfato registada na água é relativamente baixa, estando sempre abaixo do VMR imposto pelo Decreto-Lei 236/98. Ao longo do tempo, esta concentração manteve-se mais ou menos constante, verificando-se apenas uma pequena diminuição na segunda medição e um pequeno aumento na última. No curso de água, a concentração também se manteve mais ou menos constante, apenas existiu uma ligeira diminuição nas zonas mais próximas da mina (Figura 32).

A concentração máxima de fosfato na água ocorreu normalmente no dia 7 de junho de 2014, com exceção do ponto de água CL 11, no dia 11 de novembro de 2014, onde foi obtido o resultado máximo de 0.6 mg/L. Os teores mínimos foram obtidos no dia 11 de março de 2014. No último dia ocorreu uma ligeira diminuição. A concentração de fosfatos diminuiu nas zonas mais próximas da mina (CL 6, 7, 8 e 10), chegando a concentrações inferiores ao limite de deteção, com exceção do dia 7 de junho de 2014 (Figura 32).

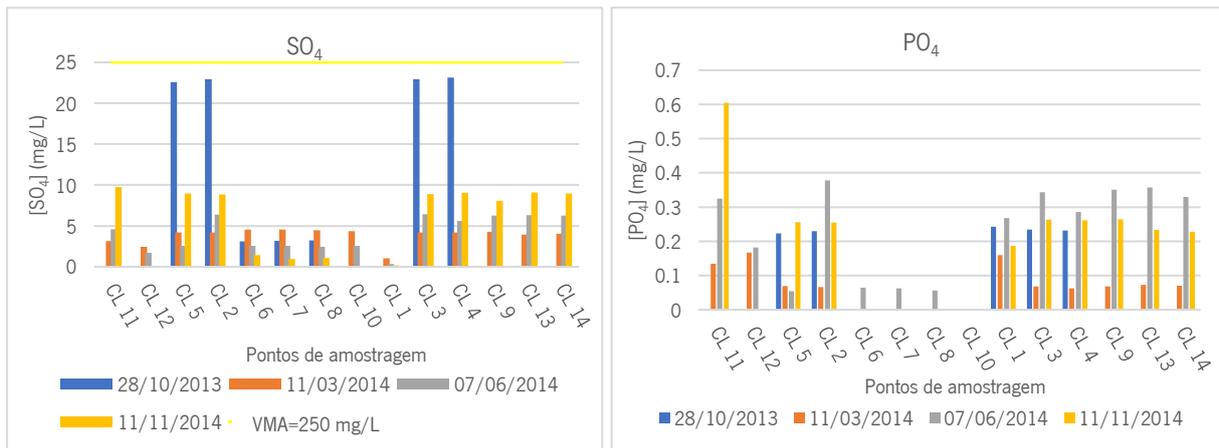


Figura 32 - Variação temporal e espacial do teor de SO₄ e PO₄ na água.

A concentração de bicarbonato na água foi superior no primeiro dia (28 de outubro de 2013), mas o valor máximo foi registado no dia 11 de novembro de 2014, no ponto de água CL11. A concentração mínima deste elemento, foi medida no dia 11 de março de 2014, e a partir daí registou um aumento. A concentração é mais elevada nos pontos de água localizados mais próximos da mina, diminuindo para montante e jusante. Também é, normalmente, elevada no ponto de água CL11 (Figura 33).

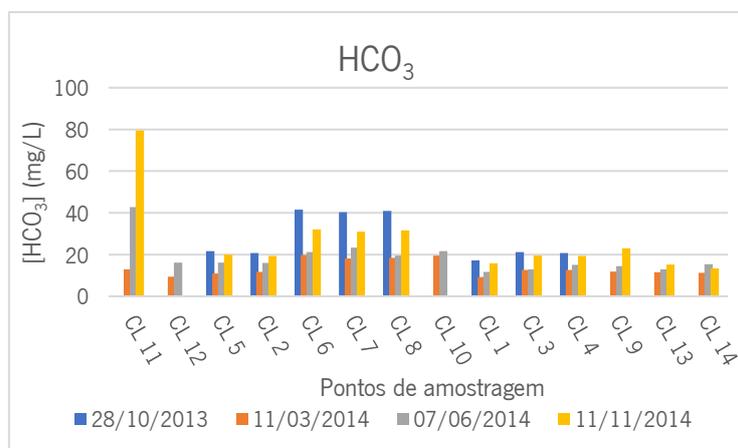


Figura 33 - Variação temporal e espacial do teor de HCO₃ na água.

A concentração de alguns EPT como o arsénio, o ferro e o chumbo são normalmente mais elevados nos pontos mais próximos da mina, ou seja, no CL 6, 7, 8, 10 e 1. No caso do urânio e do arsénio, é possível concentrações mais elevadas nos pontos subterrâneos CL11 e 12. É possível então concluir, que os pontos de amostragem que apresentam maior contaminação são os pontos mais próximos da mina (CL 6, 7, 8, 10 e 1) e nos pontos subterrâneos (CL11 e 12).

É possível também observar que apesar de ter havido uma diminuição da concentração de EPT da segunda colheita para a terceira (de março de 2014 para junho de 2014), na última colheita (novembro de 2014) voltou a ser registado um aumento destes EPT. Será, por isso importante realizar novas colheitas, de forma a perceber se este aumento continua para que se possa agir da forma mais adequada na fase de remediação e monitorização.

5 – Propostas de Monitorização e Remediação ambiental

Normalmente, para os efluentes resultantes de exploração mineira de urânio, podem ser aplicados dois tipos de tratamento, o tratamento ativo, durante o processo de produção, e o tratamento passivo, após o encerramento da mina e fase de monitorização. A maior parte das vezes é necessário mais do que uma tecnologia de tratamento para garantir a remoção dos contaminantes (Sequeira, 2008).

Neste capítulo irão ser abordados alguns métodos de tratamento passivo e *in situ*, visto que a mina de Canto do Lagar se encontra atualmente encerrada e abandonada.

5.1. Barreiras permeáveis reativas

Esta tecnologia consiste na colocação de uma barreira permeável, constituída por material reativo no subsolo, no caminho de um fluxo de água subterrânea potencialmente contaminadas. De forma a ultrapassar a barreira facilmente, esta tem de ter uma permeabilidade superior ao ambiente circundante (IAEA, 2004; Sequeira, 2008). Conforme a água contaminada atravessa o material, a água contaminada vai ser tratada por diferentes processos, que podem ser adsorção (Morrison & Spangler, 1993; IAEA, 2004), precipitação (McMurtry & Elton, 1985), e transformações por intermédio biológico (Waybrant *et al.*, 1998; Benner *et al.*, 1999; Robertson & Cherry, 1995) (figura 34).

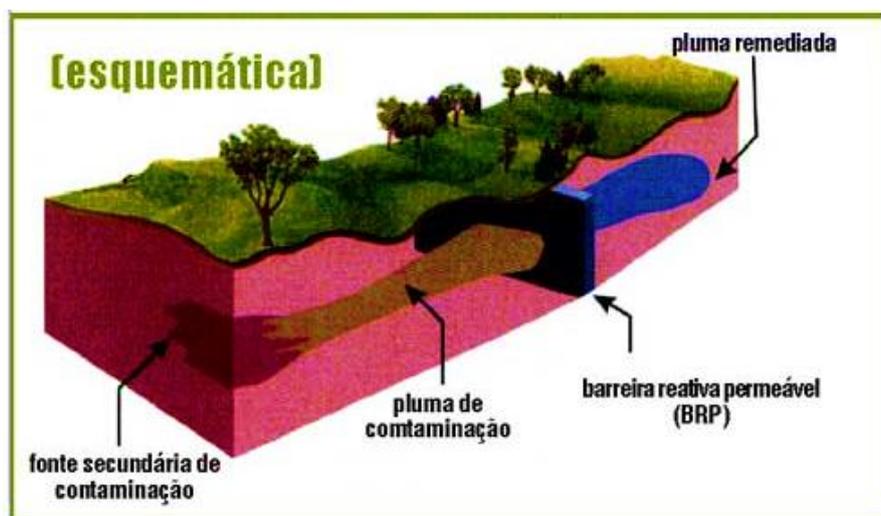


Figura 34 - Esquema barreira permeável reativa. Adaptado de Sanches & Gallo (consultado a 10 de outubro de 2020).

Para o tratamento de efluentes resultantes da exploração de urânio, através deste método *in situ* podem ser utilizados vários materiais, como cal (Csövári *et al.*, 2004 in Sequeira, 2008), o ferro zero-valente (Gu *et al.*, 1998; Morrison *et al.*, 2001), alguns redutores orgânicos, como a serradura, e, ainda, materiais de sorção, como zeólitos, adsorventes ligados a fosfatos e óxidos de ferro hidratados (IAEA, 2004).

Algumas vantagens desta tecnologia são: capacidade de imobilizar ou remover o contaminante *in situ* sem haver necessidade de transporte e armazenamento noutra local; e utilização do gradiente natural do fluxo de água subterrânea. A escolha do material correto para a barreira, bem como, a sua manutenção, são consideradas como as maiores desvantagens desta tecnologia (IAEA, 2004; Sequeira, 2008).

5.2. Paredes biológicas

A tecnologia das paredes biológicas consiste na colocação de uma barreira de microrganismos que são capazes de restringir a migração de radionuclídeos. Este método é mais apropriado para formações geológicas com maior permeabilidade, como areias, arenitos e calcários permeáveis (IAEA, 2004; Sequeira, 2008).

A aplicação desta barreira vai implicar a adição dos microrganismos próprios, bem como, a provisão de nutrientes e as condições essenciais para o seu desenvolvimento, inclusive alterações no valor de pH e potencial redox (Figura 35) (IAEA, 2004; Sequeira, 2008).

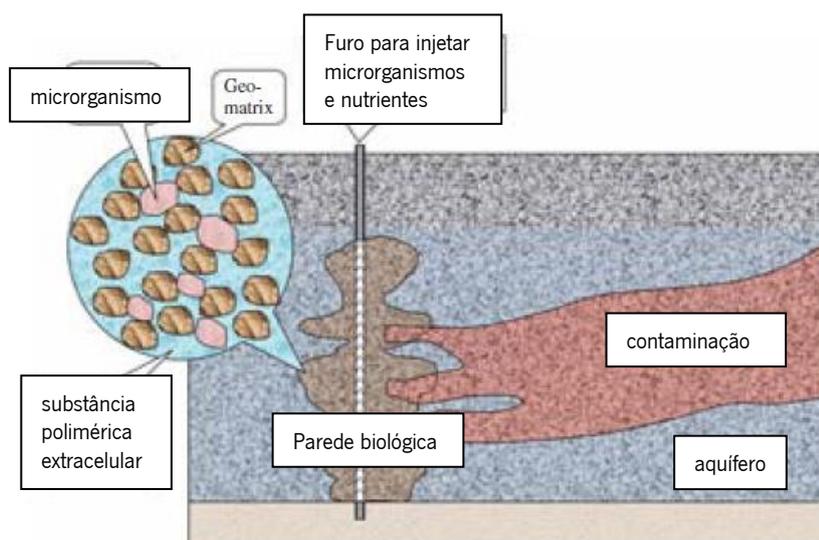


Figura 35 - Esquema parede biológica (IAEA, 2004).

5.3. Lagoa de Macrófitas

As lagoas de macrófitas são ecossistemas construídos pelo ser humano com a finalidade de tratar águas residuais, águas de drenagem ácida, e outro tipo de águas (figura 36). Esta tecnologia funciona com a otimização dos processos biológicos, físicos e químicos que ocorrem em lagoas naturais. O tratamento do efluente através deste método pode dar-se através de vários processos, como sedimentação, filtração, precipitação e adsorção na matriz do meio filtrante, bem como, fenómenos biológicos, tais como, a degradação microbiológica e assimilação pelas plantas (Figura 36) (IAEA, 2004; Sequeira, 2008).

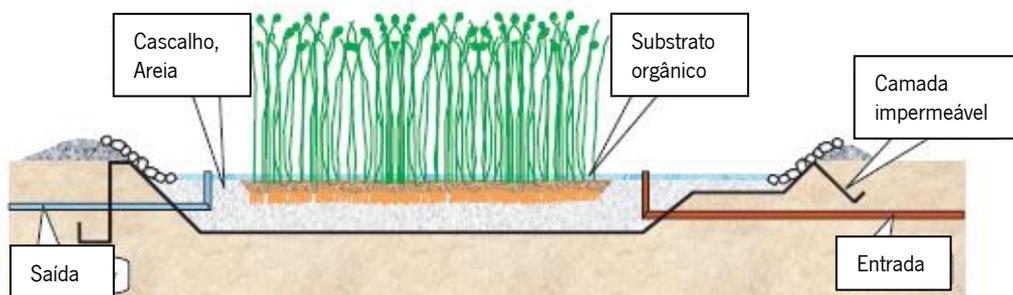


Figura 36 - Esquema de lagoa de macrófitas (IAEA, 2004).

Existem três tipos principais de lagoas, sendo estes: sistemas de superfície livre, sistemas de fluxo subsuperficial e sistemas de plantas aquáticas (University of Hawaii, 2020).

Os sistemas de superfície de água livre consistem em plantas aquáticas enraizadas num substrato de solo, dentro de uma bacia de terra construída. Estes sistemas são desenhados para tratar águas residuais tratadas anteriormente, de baixa velocidade, em fluxo contínuo, sobre o solo ou a uma profundidade entre 2 e 45 cm (IAEA, 2004; University of Hawaii, 2020).

Os sistemas de fluxo subterrâneo são sistemas onde a vegetação aquática é plantada em cascalho ou pedra triturada. Nestes sistemas, a água residual flui aproximadamente 15 cm abaixo da superfície do meio, e o agregado normalmente tem uma profundidade entre 30 e 60 cm (IAEA, 2004; University of Hawaii, 2020).

Os sistemas de plantas aquáticas são sistemas em que a água está localizada em lagoas mais profundas do que as anteriores, e são usadas plantas aquáticas flutuantes ou submersas. Sempre que disponíveis podem ser adaptadas lagoas e pântanos naturais (Witthar, 1993). As plantas mais frequentemente utilizadas neste sistema são *eleocharis* e *nymphaea sp* (Sequeira, 2008).

Algumas das vantagens desta tecnologia são o baixo custo associado, a boa capacidade de remediação para cargas mais pequenas, em condições mais controladas, e poderem servir de habitat para alguns seres vivos (IAEA, 2004; Sequeira, 2008).

Como algumas das desvantagens pode ser indicado o aumento do custo, sempre que as plantas têm de ser importadas (Sequeira, 2008); a dependência de outras condições, como o tipo de radionuclídeos e o valor de pH, podendo assim necessitar de pré-tratamento; e a dependência do tipo de clima (IAEA, 2004).

5.4. Imobilização

O método da imobilização tem como objetivo alterar a forma do contaminante para uma outra que seja menos suscetível a migração (IAEA, 2004; Sequeira, 2008). Este método pode ser realizado *in situ* ou *ex situ*. O tratamento *ex situ* é realizado numa estação de tratamento e é posteriormente levado de volta para o local ou depositado num local apropriado (EPA, 1993; IAEA, 2004).

Quanto ao tratamento *in situ*, distinguem-se três tipos de tratamento: tratamento químico, bioquímico e térmico (IAEA, 2004). O tratamento químico consiste na injeção de imobilizantes ou na alteração das condições de pH e redox (Dwyer, 1994; IAEA, 2004). Como agentes imobilizantes podem ser usados a calda de cimento, silicato de sódio, sulfato hidratado de cálcio ou polímeros orgânicos. Para a alteração do valor de pH e das condições redox, pode ser utilizado, por exemplo, um polissulfureto de cálcio (IAEA, 2004).

O tratamento bioquímico consiste na introdução ou na estimulação de microrganismos que têm a capacidade de alterar as características químicas do ambiente. A aplicação deste tratamento é semelhante à tecnologia das paredes biológicas (Francis, 1998)

O tratamento térmico utiliza processos de calor para imobilizar os contaminantes. Este tratamento não é economicamente eficiente para o tratamento de contaminações radioativas dispersas (IAEA, 1999; IAEA, 2006).

5.5. Fitoestabilização

Este método consiste no desenvolvimento de um coberto vegetal estável e permanente, de forma a reduzir o risco de erosão de solos contaminados em áreas com escassa ou sem vegetação, reduzindo

assim as vias de exposição a água e poeiras (Vandenhove, 2000 in IAEA,2004). Esta técnica pode também alterar a mobilidade de elementos potencialmente tóxicos, reduzindo as concentrações na água e no solo (IAEA, 2004).

Uma das vantagens deste método é o desenvolvimento de um ecossistema estável e autoperpetuante, o que pode ter benefícios adicionais. Outra vantagem, é a redução da taxa de infiltração da água da chuva, através da evapotranspiração induzida pela planta, reduzindo assim o potencial de geração de lixiviação e drenagem ácida. A estabilização do solo é muito importante em certos tipos de terras aráveis para evitar a migração horizontal de radionuclídeos devido à erosão hídrica e eólica (IAEA, 2004).

5.6. Proposta de remediação e monitorização da área de estudo

No caso da área de estudo, pode ser sugerido um plano de remediação assente, não só num método, mas em vários métodos de remediação. Sendo uma área mineira abandonada, os métodos passivos *in situ* serão os mais apropriados.

Para o tratamento das águas superficiais, a construção de uma lagoa de macrófitas em conjunto com o método de fitoestabilização. Estas tecnologias, não só ajudariam no controlo da concentração dos elementos tóxicos, mas também trariam outros benefícios, nomeadamente a criação de novos ecossistemas e melhoramentos a nível paisagístico. Quanto ao tratamento das águas subterrâneas, pode ser adequada a utilização da tecnologia da barreira permeável reativa.

Quanto à monitorização da área de estudo, deverá manter-se a recolha de amostras de água subterrânea e superficial nos pontos de amostragem já utilizados, a montante e a jusante da mina bem como, outros pontos de amostragem que possam complementar o estudo – tendo em consideração a presença próxima de outras áreas mineiras, como a ribeira do bôco. As recolhas deverão ser feitas sazonalmente, ou seja, uma na época mais húmida e um na época mais seca. Estas amostragens poderão ser feitas de dois em dois anos, e assim que se comece a notar uma diminuição na concentração de elementos tóxicos, este período poderá ser alargado. Visto que a água de alguns poços localizados na área de estudo é utilizada para a rega de terrenos agrícolas, é importante fazer um estudo da presença destes elementos no solo e alimentos cultivados nestas áreas, bem como, a sua influência na saúde da população que os consome.

6 - Considerações finais

A concentração de alguns EPT como o arsénio, o ferro e o chumbo são normalmente mais elevados nos pontos mais próximos da mina, ou seja, no CL 6, 7, 8, 10 e 1. No caso do urânio e do arsénio, é possível concentrações mais elevadas nos pontos subterrâneos CL11 e 12. É possível então concluir, que os pontos de amostragem que apresentam maior contaminação são os pontos mais próximos da mina (CL 6, 7, 8, 10 e 1) e nos pontos subterrâneos (CL11 e 12).

É possível também observar que apesar de ter havido uma diminuição da concentração de EPT da segunda colheita para a terceira (de março de 2014 para junho de 2014), na última colheita (novembro de 2014) voltou a ser registado um aumento destes EPT. Será, por isso importante realizar novas colheitas, de forma a perceber se este aumento continua para que se possa agir da forma mais adequada na fase de remediação e monitorização.

Em suma, pode observar-se que a concentração de alguns EPT, nomeadamente urânio e arsénio na água, é superior ao estabelecido na legislação da água para consumo humano. Não é possível afirmar com certeza que estes valores se devem à exploração mineira, pois os valores obtidos a montante da área são, também, bastante elevados. Assim, no futuro, será necessário estudar zonas mais a jusante, de forma a perceber se os valores elevados destes elementos se devem às características da área.

Os valores elevados de concentração destes EPT, poderão ser prejudiciais para o meio ambiente e para a saúde humana, ou seja, será necessário implementar estratégias de remediação e monitorização da área de estudo. Para trabalhos futuros, será interessante perceber de que forma as estratégias sugeridas, se implementadas, estão a influenciar a qualidade da água.

Visto que esta água contaminada está a ser utilizada para a rega de alimentos, será também importante estudar de que forma as características do solo e a qualidade dos alimentos será afetada, bem como os efeitos que poderá ter na saúde das populações locais que consomem estes alimentos.

Referências

- Abdul, K., Jayasinghe, S., Chandana, E., Jayasumana, C., & Silva, P. (2015). Arsenic and human health effects: A Review. Em *Environmental Toxicology and Pharmacology* (pp. 1-86).
- Abernathy, C., Liu, Y.-P., Longfellow, D., Aposhian, H. V., Beck, B., Fowler, B., . . . Waalkes, M. (1999). Arsenic: Health Effects, Mechanisms of Actions, and Research Issues. Em *Environmental Health Perspect* 107 (pp. 593-597).
- Acosta, J. A., Faz, A., Martinez, S., Zornoza, R., Carmona, D. M., & Kabas, S. (2014). Multivariate statistical and GISbased approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation. Em *Journal Geochemical Exploration* (pp. 8-17).
- Adriano, D. (2001). Arsenic. Em D. Adriano, *Trace Elements in Terrestrial Environments* (pp. 219-261).
- Agri-Pro. (2004). *Recuperação Ambiental da área mineira da Urgeiriça, Plano Diretor de intervenção e projeto de selagem e recuperação ambiental da Barragem Velha, Estudo de Impacte Ambiental, Resumo não técnico*. Lisboa.
- Antunes, I. M., Neiva, A. M., Albuquerque, M. T., Carvalho, P. C., Santos, A. C., & Cunha, P. (2018). Potential toxic elements in stream sediments, soils and waters in an abandoned radium mine (central Portugal). Em *Environmental Geochemistry and Health* (pp. 521-542).
- Antunes, I., Neiva, A., Albuquerque, M., & Santos, A. (2017). Spatial surface and groundwater interaction in an abandoned radium-bearing mine (Guarda, central Portugal). Em *Procedia Earth and Planetary Science* 17 (pp. 618-621).
- ARH Centro. (2013). *ESTUDO ESTRATÉGICO PARA INTERVENÇÕES DE REABILITAÇÃO NA REDE HIDROGRÁFICA DA ARH DO CENTRO, GUIA DE ORIENTAÇÃO PARA A INTERVENÇÃO EM LINHAS DE ÁGUA*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Armstrong, C. W., Strouble, R. B., Rubio, T., Siudyla, E. A., & Miller, G. B. (1984). Outbreak of Fatal Arsenic Poisoning Caused by Contaminated Drinking Water. Em *Archives of Environmental Health: An International Journal* (pp. 276-279).
- ATSDR. (2007). *Toxicological Profile for Arsenic*. Atlanta: U.S. Public Health Service.
- ATSDR. (2013). *Public Health Statement on Uranium*. Division of Toxicology and Human Health Sciences.

- Azevedo, A., Maduro, J., Rocha, M., & Salgado, M. (2010). *Urânio*. Obtido de <https://sites.google.com/site/uraniotoxicologiaffup/home> (consultado a 20 de dezembro de 2019)
- Benner, S. G., Blowes, D. W., Gould, W. D., Herbert, R. B., & Ptacek, C. J. (1999). Geochemistry of a Permeable Reactive Barrier for Metals and Acid Mine Drainage. Em *Environmental Science and Technology vol. 33* (pp. 2793–2799).
- Carvalho, P. C., Neiva, A. M., Silva, M. M., & Ferreira da Silva, E. A. (2014). Geochemical comparison of waters and stream sediments close to abandoned Sb–Au and As–Au mining areas.
- CM Gouveia. (s.d.). *Arcozelo da Serra*. Obtido de Web site da CM de Gouveia: <http://www.cm-gouveia.pt/freguesias/arcozelo-da-serra/> (Consultado a 19 de fevereiro de 2020)
- Correia, V. (2010). *As minas de Regoufe e Rio de Frades (Geoparque Arouca): problemáticas ambientais e importância patrimonial*. Vila Real: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- Costa, Maria do Rosário (2020), *Arsénio - Origens, Toxicidade e saúde humana, Mobilidade, Técnicas de Remediação* – Não publicado.
- CRC. (2012). *Handbook of Chemistry and Physics*. Florida: CRC Press.
- Csövári, M., Benkovics, I., Berta, Z., É. J., Csicsák, J., Lendvai, Z., & Mecsek. (2004). *Treatment of liquid effluents from uranium mines and mills during and after operation*. Pécs, Hungary.
- Cruz, M. (2014). *Avaliação da Qualidade Biológica da Ribeira da Pantanha, Nelas, Centro de Portugal*. Porto: Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- Cunha, P., & Duarte, A. (2008). *REMOÇÃO DE ARSÉNIO EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO*. Braga: Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho.
- Decreto-Lei n° 23/2016 de 3 de junho - Valores de referência para a concentração de radionuclídeos individuais, Diário da República, 1.ª série, N.º 107, 3 de junho de 2016, pp. 1744-1751
- Decreto-Lei n° 236/98 de 1 de agosto - Diário da República, 1.ª série, N°176, 1 de agosto de 1998
- Decreto-Lei n° 306/2007 de 27 de agosto - Estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, Diário da República, 1.ª série, 27 de agosto de 2007; pp. 5747-5765

- Drexler, J., Fisher, N., Henningsen, G., Lanno, R., McGeer, J., & Sappington, K. (2003). *ISSUE PAPER ON THE BIOAVAILABILITY AND BIOACCUMULATION OF METALS*. U.S. Environmental Protection Agency.
- Dwyer, D. P. (1994). *Feasibility of Permeation Grouting for Constructing Subsurface Barriers*. Albuquerque, NM.
- EDM. (2003). *Ficha de minas abandonadas- Canto do Lagar-Relatórios internos (não publicados)*.
- EDM. (2019). *RECUPERAÇÃO AMBIENTAL DA ÁREA MINEIRA DE CANTO DO LAGAR*. Obtido de Web site da EDM: <https://edm.pt/projetos/remediacao-ambiental-na-area-mineira-de-canto-do-lagar/> (Consultado a 3 de fevereiro de 2020)
- Environmental Protection Agency (EPA). (1993). *Solidification/Stabilization and its Application to Waste Materials*. Washington DC.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (1980). Ambient Water Quality Criteria for Arsenic.
- Favas, P. J., Pratas, J., Gomez, M. E., & Cala, V. (2011). Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity. Em *Journal Geochemical Exploration*, 111 (pp. 160-171).
- Ficklin, W., Plumlee, G., Smith, K., & J.B., M. (1992). Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. Em K. Y.K., & M. A.S., *Water-Rock Interaction Vol. 7* (pp. 81-84). Balkema, Rotterdam.
- Flora, S. J. (2015). Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure. Em S. J. Flora, *Handbook of Arsenic Toxicology* (pp. 1-49).
- Francis, A. J. (1998). *Bioremediation of uranium contaminated soils and wastes*. Cologne.
- Franzblau, A., & Lilis, R. (2010). Acute Arsenic Intoxication from Environmental Arsenic Exposure. Em *Archives of Environmental Health: An International Journal* (pp. 385-390).
- Giberson, A., Vaziri, N. D., Mirahamandi, K., & Rosem, S. M. (1976). Hemodialysis of Acute Arsenic Intoxication With Transient Renal Failure. Em *Arch Intern Med* 136 (pp. 1303-1304).
- Gilbert, S. (2004). *A small dose of toxicology: The Health Effects of common chemicals*. CRC Press LLC.

- Goebel, H., Schmidt, P., Bohl, J., Tettenborn, B., Krämer, G., & Gutman, L. (1990). Polyneuropathy Due to Acute Arsenic Intoxication: Biopsy Studies. Em *Journal of Neuropathology and Experimental Neurology* 49 (pp. 137-149).
- GU, B., LIANG, L., DICKEY, M., YIN, X., & DAI, S. (1998). Reductive Precipitation of Uranium(VI) by Zero-Valent Iron. Em *Environmental Science and Technology* vol. 32 (pp. 3366–3373).
- Hill, M. (2004). . *Understanding Environmental Pollution: A Primer, Second Edition*. Cambridge University Press.
- Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M. L., & Smith, A. H. (1998). Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Cordoba, Argentina. Em *International Journal of Epidemiology* (pp. 561-569).
- Hughes, M. F., Beck, B. D., Chen, Y., Lewis, A. S., & Thomas, D. J. (2011). *Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective*. Oxford Journals.
- IAEA. (1999). *Technologies for remediation of radioactively contaminated sites*. Vienna.
- IAEA. (2006). *Remediation of Sites Contaminated by Hazardous and Radioactive Substances*. Vienna.
- International Atomic Energy Agency (IAEA). (2004). *Remediation of Sites with dispersed radioactive contamination, Technical Report Series n.º 424*. Vienna.
- Instituto Geográfico do Exército (1999), Carta Topográfica 201 (Gouveia), escala 1/25000
- IPMA. (s.d.). *Normais Climáticas*. Obtido de Web site do IPMA: <https://www.ipma.pt/pt/oclima/normais.clima/> (Consultado a 4 de fevereiro de 2020)
- Keith, L., Faroon, O., & Fowler, B. (2015). Uranium. Em G. Nordberg, B. Fowler, & M. Nordberg, *Handbook on the Toxicology of Metals* (pp. 1307-1345).
- Kraemer, L., & Evans, D. (2012). Uranium bioaccumulation in a freshwater ecosystem: Impact of feeding ecology. Em *Aquatic Toxicology* 124-125 (pp. 163-170). ELSEVIER.
- Litter, M., Carrera, A., Morgada, M., Ramos, O., Quintanilla, J., & Fernandez-Cirelli, A. (2008). Capítulo 2 - Formas presentes de arsénico en agua y suelo. Em J. Bundschuh, A. P. Carrera, & M. Litter, *IBEROARSEN Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana* (pp. 5-32). CYTED.

- LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia). (1966). *Download de Cartografia Geológica, à escala 1:50 000*. Obtido de Website do LNEG: <http://geoportal.lneg.pt/geoportal/egeo/DownloadCartas/> (Consultado a 20 de fevereiro de 2020)
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. Em *Talanta* 58 (pp. 201-235). ELSEVIER.
- Mazumder, D., Haque, R., Ghosh, N., De, B., Santra, A., Chakraborti, D., & Smith, A. (2000). Arsenic in drinking water and the prevalence of respiratory effects in West Bengal, India. Em *International Journal of Epidemiology* (pp. 1047-1052).
- McMurtry, D., & Elton, R. (1985). New approach to in-situ treatment of contaminated groundwaters. Em *Environmental Progress & Sustainable Energy vol. 4* (pp. 168-170).
- Milton, A., Hasan, Z., Rahman, A., & Rahman, M. (2001). Chronic Arsenic Poisoning and Respiratory Effects in Bangladesh. Em *Journal of Occupational Health* (pp. 136-140).
- Morrison, S., & Spangler, R. (1993). Chemical barriers for controlling groundwater contamination. Em *Environmental Progress & Sustainable Energy vol. 12* (pp. 175-181).
- MORRISON, S., METZLER, D., & CARPENTER, C. (2001). Uranium Precipitation in a Permeable Reactive Barrier by Progressive Irreversible Dissolution of Zerovalent Iron . Em *Environmental Science & Technology vol, 35* (pp. 385-390).
- Neiva, J. M. (2003). Jazigos portugueses de minérios de urânio e sua génese. Em M. R. Ferreira, *Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos*. (pp. 15-76). Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra.
- Nordstrom, D., & Archer, D. (2003). Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. Em A. Welch, & K. Stollenwerk, *Arsenic in groundwater: geochemistry and occurrence* (pp. 1-25).
- Noronha, V. (2011). *Água destinada ao consumo humano - Riscos para a saúde resultantes da exposição ao arsénio*. ARSLVT.
- Peehs, M., Walter, T., Walter, S., & Zemek, M. (2007). Uranium, Uranium Alloys, and Uranium Compounds. Em F. Ullmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (pp. 642-648). Germany.

- Prazeres, C. (2011). *Caracterização Geoquímica, Radiométrica e Mineralógica de Algumas Mineralizações de Urânio da Região de Nisa*. Lisboa: Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- Qiao, J., Hansen, V., Hou, X., Aldahan, A., & Possnert, G. (2012). Speciation analysis of ^{129}I , ^{137}Cs , ^{232}Th , ^{238}U , ^{239}Pu and ^{240}Pu in environmental soil and sediment. Em *Applied Radiation and Isotopes 70* (pp. 1698-1708). ELSEVIER.
- Quintela, A. C., 1974., Escoamento – Valores Médios Anuais (mm),
- Rainbow, P. S. (2002). Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? Em *Environmental Pollution 120* (pp. 497–507). ELSEVIER.
- Ribeiro, A. (2011). *Avaliação do Risco Ambiental de uma mina de urânio (Gouveia, Centro de Portugal)*. Instituto Politécnico de Castelo Branco, Escola Superior Agrária.
- Robertson, W. D., & Cherry, J. A. (1995). In Situ Denitrification of Septic-System Nitrate Using Reactive Porous Media Barriers: Field Trials. Em *Groundwater vol. 33* (pp. 99-111).
- Sanches, A., & Gallo, C. (s.d.). *Barreiras Permeáveis Reativas*.
- Sharma, V., & Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. Em *Environment International 35* (pp. 743-759).
- Sequeira, C. (2008). *Tratamento de Efluentes Resultantes da Exploração de Urânio*. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Stojanović, M., Stevanović, D., Milojković, J., Mihajlović, M., Lopičić, Z., & Šoštarić, T. (2012). Influence of Soil Type and Physical Chemical Properties on Uranium Sorption and Bioavailability. Em *Water, Air and Soil Pollution 223* (pp. 135-144).
- Tasat, D., Orona, N., Bozal, C., Ubios, A., & Cabrini, R. (2012). Intracellular Metabolism of Uranium and the Effects of Bisphosphonates on Its Toxicity. Em P. Bubulya, *Metabolism Cell Homeostasis and Stress Response* (pp. 115-148).
- University of Hawaii. (7 de outubro de 2020). *Constructed Wetlands*. Obtido de <http://www.hawaii.edu/abrp/Technologies/constru.html>
- U.S. Department of Energy Office of Environmental Management. (2001). *Characteristics of Uranium and Its Compounds*.

- Vandenhove, H. (2000). Major sources of radioactive contamination, possible remediation options and role of phytostabilisation. Em H. Vandenhove, *Topical Days on Phytomanagement of Contaminated Environments* (pp. 1-6).
- Waybrant, K. R., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (1998). Selection of Reactive Mixtures for Use in Permeable Reactive Walls for Treatment of Mine Drainage. Em *Environmental Science and Technology vol. 32* (pp. 1972-1979).
- WHO (World Health Organization). (2000). *Air Quality Guidelines for Europe, 2nd edition*. Copenhagen.
- Witthar, S. R. (1993). Wetland Water Treatment Systems. Em G. Moshiri, *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement* (p. Capítulo 14). Boca Raton, Florida.
- WNA (World Nuclear Association). (2011). *World Uranium Mining Production*. Obtido de Web site da WNA: <http://www.world-nuclear.org/uploadedFiles/Pocket%20Guide%202009%20Uranium.pdf>
(Consultado a 24 de abril de 2020)