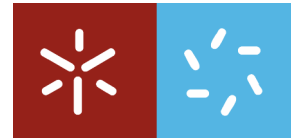


TERESA MARIA FERNANDES VALENTE

**MODELOS DE CARACTERIZAÇÃO DE IMPACTE AMBIENTAL
PARA ESCOMBREIRAS REACTIVAS**
– equilíbrio e evolução de resíduos de actividade extractiva

Tese apresentada à Universidade do Minho
para obtenção do grau de Doutor em Ciências

UNIVERSIDADE DO MINHO,
BRAGA, 2004



TERESA MARIA FERNANDES VALENTE

**MODELOS DE CARACTERIZAÇÃO DE IMPACTE AMBIENTAL
PARA ESCOMBREIRAS REACTIVAS**
– equilíbrio e evolução de resíduos de actividade extractiva

Trabalho efectuado sob a orientação científica do
Professor Doutor Carlos A. A. Leal Gomes

Professor Associado do
Departamento de Ciências da Terra
Universidade do Minho

AGRADECIMENTOS

Pela sua contribuição para a concretização deste projecto apresento o meu agradecimento a algumas instituições e pessoas.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia agradeço a bolsa de doutoramento, no âmbito do programa PRAXIS XXI, que me concedeu no primeiro ano de trabalho.

Ao Prof. Carlos A. Leal Gomes agradeço a sua orientação. Especialmente, gostaria de expressar o meu reconhecimento por me ter permitido continuar a investigação nos domínios da geoquímica e da mineralogia do ambiente.

Ao Departamento de Ciências da Terra (DCT) da Universidade do Minho agradeço o acolhimento e os meios proporcionados. A maioria dos trabalhos laboratoriais foram realizados neste departamento, pelo que devo um agradecimento a todos os membros do seu corpo técnico e administrativo.

Expresso em especial o meu reconhecimento ao Dr. António Azevedo do Laboratório de Difracção de Raios X e à Dra Lúcia Guise do Laboratório de Águas do DCT. A sua generosa ajuda possibilitou a obtenção de grande parte dos resultados analíticos que se apresentam nesta dissertação.

À Prof. Doutora Maria Amália Sequeira Braga estou grata pela atenção e pelo entusiasmo que dedicou ao meu trabalho.

A identificação das algas presentes nas águas de drenagem ácida foi possível com a colaboração e os ensinamentos do Professor Jorge Rino do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro (unidade de investigação ELMAS), a quem dedico um agradecimento especial.

Ao Parque Nacional da Peneda-Gerês agradeço as facilidades concedidas na realização dos trabalhos de campo na área mineira dos Carris.

Agradeço à Eng^a Geogirna B. de Macedo e à Eng^a M. Helena Tiago do Parque Nacional da Peneda-Gerês, a sua colaboração na identificação das espécies da flora das escombreyras.

Ao Dr José Mário Castelo Branco da empresa Rio Narcea agradeço a cedência de dados geoquímicos relativos à análise de arsénio e ouro na escombreyra de Valdarcas.

À empresa Argigal – Sociedade de Argilas, S.A agradeço a cedência dos dados de topografia e dos resultados de sondagens que serviram a caracterização do local-chave Cabração-Lourinhal.

Ao Professor Marques de Sá agradeço a sua preciosa colaboração através da colheita de amostras da escombreyra do Cerquido.

À Lúcia Guise e à Filipa Moreno, colegas de laboratório, agradeço a sua ajuda, não só na realização do trabalho analítico, mas sobretudo pela presença amiga e pelo incentivo nos momentos de desânimo.

À Fernanda Lima, minha colega de campo e gabinete, muito obrigada pela sua amizade e pela constante disponibilidade, mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao Elan e ao Manuel João, obrigada por tudo... outra vez!

RESUMO

Os locais de acumulação dos resíduos de actividade extractiva passada – escombreyas abandonadas – são o principal objecto de estudo. A caracterização do impacte ambiental (*IA*) que estas infra-estruturas desencadeiam no meio ambiente, em especial nos sistemas fluviais receptores da drenagem superficial, constituiu a principal motivação.

Na unidade territorial alvo de estudo – Noroeste de Portugal – foi seleccionado um conjunto de áreas mineiras, que no âmbito do *IA* associado à actividade extractiva podem ser consideradas locais-chave representativos. Estes locais, podem por isso alcançar o estatuto de modelos, reflectindo assim, nesta valência, a qualidade ambiental da unidade territorial em apreço. Neste conjunto é dado destaque particular à escombreya da mina de Valdarcas, porque suscitou metodologias de caracterização particulares. Os restantes locais-chave – Cerquido, Cabração-Lourinhal, Carris e Adoria – são apresentados como exemplos paradigmáticos, que evidenciam a contribuição de diferentes descritores para a avaliação da qualidade ambiental. A caracterização das escombreyas e do meio ambiente por elas afectado é tratada no âmbito da geologia, mineralogia e biogeoquímica.

A evolução dos resíduos tem maior amplitude nas escombreyas com sulfuretos reactivos, onde se formam águas de drenagem ácida, que são sede de formas de poluição peculiares. A compreensão da sua génese, a descrição das suas propriedades e a avaliação do seu impacte, suscitam a investigação de indicadores específicos. Assim, as relações de interacção mineral-água-biosfera são fundamentais e o seu estudo tem por base a caracterização físico-química e ecológica da drenagem. Outra perspectiva atende à análise paragenética das neofomações mineralógicas. Estas duas perspectivas complementam-se, permitindo a avaliação do potencial poluente associado a diferentes modelos de evolução paragenética dos resíduos de actividade extractiva.

Em termos evolutivos, os sistemas são essencialmente supergénicos, mas os indicadores de impacte ambiental têm origem e natureza diversificadas. Além dos indicadores físico-químicos convencionais, assumem particular importância os ecológicos, relacionados com a diversidade e expansão de algas acidófilas, e também os mineralógicos decorrentes da precipitação e sedimentação a partir da drenagem ácida.

A conjugação dos diversos indicadores, bem como a integração de outras componentes de caracterização relevantes, nomeadamente as relacionadas com o estado de reabilitação das escombreyas, a sua evolução topográfica, e o ordenamento do território nas áreas em que se inserem, conduziu ao desenvolvimento de sistemas de inferência, baseados em lógica difusa. Estes sistemas, por sua vez, sustentam a apreciação do impacte e da qualidade ambiental relacionados com escombreyas abandonadas, particularmente aquelas que manifestam estados evolutivos balizados pelos padrões regionais estabelecidos.

ABSTRACT

The subject of research is the evolution of mine wastes in ancient waste dumps. Characterization and evaluation of its environmental impact, mainly on water surface systems, were the fundamental motivations.

The target territory is Northern Portugal, where a set of old mining sites were selected as cases study. The following five mines were used as key-sites or characterization models, concerning the environmental impact related to mining activity in the region – Valdarcas, Cerquido, Cabração-Lourinhal, Carris and Adoria.

Valdarcas is the most complex site, exhibiting a broad diversity of impacts. Therefore it was the object of a more detailed characterization through specific methodologies of approach. The other sites are presented as paradigmatic examples, pointing out the importance of different valences to the global characterization of the territorial depreciation due to the mining activities.

As a result of the diversity of components that must be considered to evaluate the mineral wastes evolution, this characterization includes information on the waste dump structure and mineralogy and on surface drainages geochemistry, ecology as well mineralogy.

The evolution of the mining residues is more relevant in the presence of reactive sulfides. In this condition acid mine drainage is a peculiar and a multi-pollution factor. To understand its origin and to describe its properties and environmental effects, the present research considered acid mine drainage under several perspectives. One of these concern the mineral-water-biosphere interactions and is supported by physical-chemical and ecological parameters. Another important perspective studies the supergenic minerals developed in the waste dumps, considering the paragenetic relationships established. These two perspectives allowed the understanding of the pollution potential, related to different models of paragenetic evolution, under the concept of supergenic systems.

The combination of different approaches proposes several indicators of environmental impact – physical-chemical, ecological (particularly related with the presence of acidophilic alga) and mineralogical (related with the acid mine drainage new minerals) parameters.

The aggregation of such indicators as well as other relevant features, like the topographic evolution, natural rehabilitation state and land use strategies, was accomplished through fuzzy inference systems. Those systems can support the environmental impact qualification procedures applied to other mining sites showing qualitative values situated between the regional characterizations models used as pattern limits.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1- A diversidade de impacte ambiental associado à actividade extractiva	2
<i>1.1.1- Tipologia de intervenções extractivas - ciclos de interesse mineiro</i>	2
<i>1.1.2- Implicações ambientais da actividade extractiva – cenários de impacte ambiental no Alto Minho</i>	5
<i>1.1.3- Os termos da diversidade de impacte ambiental - apresentação de locais-chave</i>	8
1.2- Avaliação e caracterização de impacte ambiental	10
<i>1.2.1- Elementos de caracterização</i>	11
<i>1.2.2- Modelos de qualificação do impacte ambiental</i>	12
1.3- Planificação da tese	14
2. METODOLOGIA – qualificação das técnicas e dos métodos de caracterização	16
2.1- Monitorização da qualidade dos efluentes e dos meios receptores hídricos	17
2.1.1- Programas de amostragem	18
<i>2.1.1.1- Natureza das amostras</i>	19
<i>2.1.1.2- Localização e densidade de estações de amostragem</i>	19
<i>2.1.1.3- Periodicidade de amostragem</i>	20
<i>2.1.1.4- Protocolo de amostragem</i>	25
2.1.2- Sistema analítico	26
<i>2.1.2.1- Selecção de parâmetros</i>	26
<i>2.1.2.2- Pré-tratamento de amostras</i>	28
<i>2.1.2.3- Técnicas e métodos de análise química</i>	31

2.2- Caracterização das neofomações mineralógicas supergénicas	35
2.2.1- Associações salinas	36
2.2.2- Precipitados ocre de drenagem ácida	38
3. ENQUADRAMENTO REGIONAL E CARACTERIZAÇÃO DAS ESCOMBREIRAS – estrutura, mineralogia e paragénese	41
3.1- Enquadramento regional	42
3.1.1- Contextos geológico-mineiros	42
3.1.2- Usos da terra e situação em termos de planeamento territorial	46
3.1.3- Contexto climático	49
3.2- A escombreira de Valdarcas	51
3.2.1- Propriedades dos resíduos – associações mineralógicas herdadas do depósito primário	51
3.2.2- Propriedades dos resíduos – reconstituição paragenética do material primitivo nas novas entidades da escombreira	57
3.2.3- Fisiografia das condições de acumulação – análise topográfica e geomorfológica	60
3.2.3.1- Aspectos construtivos	62
3.2.3.2- Caracterização e modelação do relevo	64
3.2.3.3- Dispersão dos resíduos no sistema fluvial	73
3.3- Caracterização de outros exemplos paradigmáticos – Carris e Cabração-Lourinhal	75
3.3.1- As escombreiras dos Carris	75
3.3.2- A escombreira da Cabração-Lourinhal	82
3.4- Principais propriedades discriminantes – síntese de comparação	87
4. EVOLUÇÃO DOS RESÍDUOS DE ACTIVIDADE EXTRACTIVA – paragénese e potencial poluente das neofomações mineralógicas supergénicas	91
4.1- Neofomações mineralógicas supergénicas em escombreiras com sulfuretos	92

4.1.1- <i>Propriedades gerais dos sulfatos – composição e modos de ocorrência</i>	93
4.1.2- <i>Propriedades gerais dos sulfatos – transformações e relações de equilíbrio termodinâmico</i>	99
4.2- Evolução paragenética na escombreira de Valdarcas	103
4.2.1- <i>Salinização - caracterização de associações salinas</i>	105
4.2.1.1- <i>Composição mineralógica e morfologia dos agregados</i>	105
4.2.1.2- <i>Distribuição e relações de equilíbrio</i>	118
4.2.2- <i>Ferruginização - caracterização dos produtos ocres</i>	120
4.2.2.1- <i>Composição mineralógica e morfologia dos agregados</i>	121
4.2.2.2- <i>Origem e transformações que controlam a ferruginização</i>	127
4.2.3- <i>Crustificação lítica – origem e tipologia</i>	131
4.2.3.1- <i>Caracterização composicional e textural</i>	131
4.2.3.2- <i>Processos de enriquecimento supergénico associados às couraças – os casos distintos do arsénio e do ouro</i>	137
4.3- Neoformações mineralógicas da escombreira do Cerquido	140
4.3.1- <i>Composição e morfologia dos intercrescimentos mais típicos</i>	140
4.3.2- <i>Modelo de neoformação</i>	146
4.4- Carácter poluente das neoformações mineralógicas	148
5. AMBIENTES DE DRENAGEM E PERCOLAÇÃO – geoquímica de superfície e interacção biogénica	151
5.1- Origem e propriedades dos efluentes	152
5.1.1- <i>Abordagens ao tema da drenagem ácida</i>	152
5.1.2- <i>Caracterização físico-química</i>	155
5.1.2.1- <i>Parâmetros de campo e acidez total</i>	157
5.1.2.2- <i>Composição química específica</i>	160
5.1.3- <i>Interacção mineral-água</i>	164
5.1.3.1- <i>Ferro</i>	165
5.1.3.2- <i>Alumínio</i>	173
5.1.3.3- <i>Cálcio</i>	178
5.1.3.4- <i>Arsénio, Cobre e Zinco</i>	182
5.1.3.5- <i>Modelo de interacção mineral-água</i>	193
5.2- Ecologia da drenagem ácida	196

5.2.1- <i>Estrutura e função do ecossistema</i>	197
5.2.2- <i>Tipologia das algas</i>	200
5.2.2.1- <i>Modos de ocorrência de <u>Euglena mutabilis</u> e <u>Klebsormidium</u> sp.</i>	201
5.2.3- <i>Distribuição das algas e interação biogeoquímica</i>	206
5.2.3.1- <i>Factores de controle da distribuição espacial das algas</i>	206
5.2.3.2- <i>Controle biogeoquímico da mobilidade dos poluentes</i>	209
5.3- Definição de ambientes de drenagem	215
5.3.1- <i>Padrões de comportamento espacial</i>	216
5.3.2- <i>Propriedades dos ambientes de drenagem</i>	218
5.3.2.1- <i>Propriedades observáveis no domínio espacial</i>	219
5.3.2.2- <i>Propriedades observáveis no domínio temporal</i>	224
5.3.3- <i>Distribuição espacial dos produtos ocre</i>	232
5.4- Análise comparada de efluentes mineiros	238
5.4.1- <i>Indicadores físico-químicos</i>	239
5.4.2- <i>Indicadores ecológicos</i>	244
5.4.3- <i>Indicadores mineralógicos</i>	245
6. ESTADOS DE REABILITAÇÃO E QUALIFICAÇÃO DE IMPACTE AMBIENTAL	249
6.1- Estados de reabilitação da qualidade ambiental	250
6.1.1- <i>Reabilitação natural</i>	251
6.1.2- <i>Reabilitação via valorização de georrecursos</i>	254
6.1.3- <i>Considerações finais acerca de eventuais estratégias de reabilitação</i>	255
6.2- Qualificação do impacte ambiental	256
6.2.1- <i>Modelo de qualificação da drenagem ácida em Valdarcas</i>	260
6.2.2- <i>Modelo de qualificação da drenagem ácida em escombrelras reactivas</i>	264
6.2.3- <i>Modelo de qualificação do impacte ambiental</i>	271
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	277

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1- Panorama da actividade extractiva no Alto Minho.	3
Figura 1.2- Extractos de dois documentos consultados no Arquivo da Circunscrição Mineira do Norte, incluídos nos processos de duas antigas concessões, que reflectem a consideração popular das implicações ambientais da actividade extractiva.	6
Figura 1.3- Apresentação dos locais-chave com indicação da mineralização sobre a qual incidiu a lavra mineira.	9
Figura 2.1- Componentes do sistema de monitorização.	17
Figura 2.2- Natureza dos principais tipos de amostras.	19
Figura 2.3- Localização das estações de amostragem no local-chave Valdarcas - sistema fluvial do rio Coura.	21
Figura 2.4- Localização das estações de amostragem no local-chave Valdarcas - área da escombreira.	22
Figura 2.5- Localização das estações de amostragem no local-chave Carris.	23
Figura 2.6- Localização das estações de amostragem no local-chave Cabração-Lourinhal.	24
Figura 2.7- Localização das estações de amostragem no local-chave Adoria.	24
Figura 2.8- Tipos de caracterização e parâmetros utilizados em amostras de águas e efluentes, algas e neofomações mineralógicas supergénicas.	27
Figura 2.9- Pré-tratamentos aplicados às amostras destinadas a análise química.	29
Figura 2.10- Variação do pH ao longo do tempo, registada num conjunto de amostras de efluente de Valdarcas (não filtradas) com pH inicial entre 2.76 e 3.16.	30
Figura 2.11- Exemplo da deposição de películas ocreas nos frascos de reserva das amostras de efluente de Valdarcas.	30
Figura 2.12- Protocolo utilizado para a identificação e caracterização de associações salinas.	38
Figura 3.1- Enquadramento geológico das escombreyras de Valdarcas, Cerquido e Cabração-Lourinhal em torno da Serra de Arga.	43
Figura 3.2- Enquadramento geológico das escombreyras dos Carris.	45
Figura 3.3- Enquadramento geológico da escombreyra da Adoria.	45
Figura 3.4- Distribuição da precipitação em dois períodos anuais.	50
Figura 3.5- Aspectos que ilustram a alteração de associações mineralógicas presentes no	54

depósito primário.	
Figura 3.6- Abundância relativa e alterabilidade do espectro de minerais mais significativos da paragénese do depósito primário.	56
Figura 3.7- Análise geométrica e colorimétrica de um perfil correspondente a um metro de penetração a partir da superfície.	60
Figura 3.8- Características granulométricas da fracção >63µm de três materiais representativos da escombeira.	61
Figura 3.9- Representação tridimensional do relevo local e vistas panorâmicas da escombeira.	62
Figura 3.10- Fotografias aéreas da área da escombeira de Valdarcas.	63
Figura 3.11- Área de implantação das escombeiras enquadrada no relevo e hidrografia locais.	65
Figura 3.12- Levantamento topográfico da escombeira de Valdarcas.	66
Figura 3.13- Representação tridimensional do relevo da escombeira e estimativa de áreas e volumes.	67
Figura 3.14- Cartas de declives (declividade e exposição solar) das escombeiras.	69
Figura 3.15- Vista panorâmica da escombeira a partir do ravinamento.	70
Figura 3.16- Localização e traçado dos perfis topográficos segundo AA', BB', CC' e DD' à escala 1:2500.	71
Figura 3.17- Rede de escoamento superficial da escombeira e imagens que ilustram o regime de mobilização de estéreis nos períodos de pluviosidade mais intensa.	72
Figura 3.18- Perfis longitudinais do ribeiro do Poço Negro com base em cartografia de 1975, 1997 e num levantamento efectuado em 2003 (recurso a <i>GPS</i> com resolução e precisão em altimetria de 30cm e 3m respectivamente).	73
Figura 3.19- Situação dos Carris no relevo local e no sistema fluvial do rio Cabril.	76
Figura 3.20- Vista panorâmica e esboço da área mineira com indicação das principais áreas de acumulação de escombeiras (AI, AII e AIII).	77
Figura 3.21- Proveniência dos estéreis acumulados em AI, AII e AIII, respectiva caracterização granulométrica e sentido de deslocamento das escorrências e dos estéreis.	78
Figura 3.22- Fotografias aéreas de AIII – acumulações distais da corga da Lamalonga.	80
Figura 3.23- Fotointerpretação das acumulações distais da corga da Lamalonga.	81
Figura 3.24- Representação tridimensional do relevo no sistema Cabração-Lourinhal.	82
Figura 3.25- Propriedades do sistema fluvial Ribeira do Seixalvo referentes ao bloco diagrama da figura 3.26 (ano de 2000).	84
Figura 3.26- Cronologia e magnitude dos ciclos de impacte ambiental (Valente <i>et al.</i> , 1998a).	85
Figura 3.27- Fotografia aérea da área do Lourinhal no ano de 1983.	86
Figura 3.28- Levantamento topográfico actual da área do Lourinhal.	86

Figura 4.1- Diagrama de equilíbrio <i>T-HR</i> do sistema melanterite-rozenite a 0.1MPa.	101
Figura 4.2- Sequência paragenética provável entre sulfatos solúveis e goethite, a partir da alteração de sulfuretos de ferro.	102
Figura 4.3- Difractogramas das eflorescências mais ricas em gesso.	106
Figura 4.4- Principais modos de ocorrência das eflorescências salinas ricas em gesso observadas nos taludes da escombreira.	107
Figura 4.5- Difractograma de eflorescências ricas em rozenite.	108
Figura 4.6- Modos de ocorrência das eflorescências salinas ricas em rozenite.	108
Figura 4.7- Hábito cristalino do enxofre sobre agregados de gesso e rozenite.	109
Figura 4.8- Difractograma representativo da composição de eflorescências ricas em rozenite e melanterite.	109
Figura 4.9- Difractograma correspondente a uma associação complexa de sulfatos de ferro (rozenite e melanterite), de zinco (gunningite) e dos metais alcalinos, magnésio (starkeyite) e cálcio (gesso).	110
Figura 4.10- Modos de ocorrência de eflorescências salinas de composição complexa em que predomina a associação melanterite-rozenite.	111
Figura 4.11- Difractogramas correspondentes a eflorescências ricas em alumínio.	112
Figura 4.12- Morfologia dos agregados cristalinos de melanterite.	113
Figura 4.13- Agregados e hábitos cristalinos das eflorescências de melanterite e sulfatos de alumínio (provavelmente alunogénio e khademite).	114
Figura 4.14- Aspecto geral da morfologia do intercrescimento melanterite com sulfatos de alumínio.	115
Figura 4.15- Difractograma de uma amostra rica em sulfatos de alumínio – halotrichite.	116
Figura 4.16- Hábito acicular típico dos minerais do grupo da halotrichite.	116
Figura 4.17- Difractograma correspondente a uma associação complexa de sulfatos de ferro (melanterite e siderotil), de manganês (mallardite) e de sódio e alumínio (tamarugite).	117
Figura 4.18- Difractograma correspondente à associação melanterite-mallardite.	117
Figura 4.19- Zonografia de salinização na escombreira de Valdearcas.	119
Figura 4.20- Difractogramas representativos de amostras em que os produtos ocre se individualizam.	123
Figura 4.21- Difractogramas de misturas de produtos ocre, exibindo cristalinidade variada.	124
Figura 4.22- Exemplo de aplicação de difracção de raios x diferencial (Schulze, 1981) sobre produtos ocre, com dissolução em ácido oxálico para diagnosticar a presença de schwertmannite.	125
Figura 4.23- Aspectos morfológicos frequentes que mostram o modo de crescimento dos agregados de schwertmannite.	126
Figura 4.24- Pormenores da morfologia típica da schwertmannite (<i>MEV-ES</i>) e espectro de <i>MEV-DE</i> .	127

Figura 4.25- Variação de pH de uma amostra de efluente ao longo do tempo em condições de refrigeração a 4°C.	129
Figura 4.26- Evolução dos parâmetros de controle, ao longo do tempo, do ensaio de ferruginização efectuado a 30°C.	130
Figura 4.27- Aspectos macroscópicos da crustificação em Valdarças.	134
Figura 4.28- Aspectos texturais e composicionais típicos da crustificação.	135
Figura 4.29- Inventário e principais modos de ocorrência e substratos das neoformações mineralógicas supergénicas.	141
Figura 4.30- Difractograma de raios x e modos de ocorrência de scorodite.	142
Figura 4.31- Crustificação scorodítica.	143
Figura 4.32- Agregados monominerálicos de carminite.	143
Figura 4.33- Difractogramas das principais associações de sulfatos e arsenatos obtidas para amostras de fragmentos de metapelitos.	144
Figura 4.34- Aspectos morfológicos da associação salina de arsenatos e sulfatos que se observa em fracturas e cavidades em metapelitos.	145
Figura 4.35- Difractograma de raios x correspondente à associação bechererite e anglesite que se observa formando eflorescências sobre fragmentos ricos em sulfuretos.	146
Figura 4.36- Modos de ocorrência de mimetite e enxofre nativo em cavidades miarolíticas em fragmentos quartzosos.	146
Figura 4.37- Evolução paragenética representada pelo marcador de tipo arsenato.	147
Figura 4.38- Variação do pH ao longo do tempo de dissolução das amostras de melanterite-rozenite e halotrichite em água ultra-pura.	148
Figura 4.39- Variação do pH ao longo do tempo devido ao efeito de hidrólise do ferro.	149
Figura 4.40- Carácter poluente da associação melanterite-rozenite.	150
Figura 5.1- Exemplo da influência da periodicidade de amostragem na definição de tendências sazonais.	156
Figura 5.2- Distribuição dos valores de pH e acidez.	157
Figura 5.3- Relações de acidez no efluente.	158
Figura 5.4- Distribuição dos valores de condutividade eléctrica (<i>CE</i>), oxigénio dissolvido (<i>O₂</i>) e potencial de oxidação-redução (<i>Eh</i>).	159
Figura 5.5- Distribuição dos valores de sulfato, cloreto e fluoreto e diagrama ternário que ilustra a sua relação de abundância.	160
Figura 5.6- Distribuição dos valores de ferro total e das espécies redox em solução - Fe(II) e Fe(III).	161
Figura 5.7- Distribuição dos valores de manganês, zinco, cobre, e arsénio e diagrama ternário que ilustra a sua abundância relativa.	162
Figura 5.8- Distribuição dos valores de alumínio, sílica e metais alcalinos e diagrama que	163

ilustra a sua abundância relativa.

- Figura 5.9-** Propriedades gerais do ferro determinadas pela sua localização na tabela periódica dos elementos. 165
- Figura 5.10-** Diagrama *Eh-pH* do sistema Fe-O₂-H₂O a 25°C (Kolling, 2000). 166
- Figura 5.11-** Relações Eh-pH-Fe(II)-Fe(III). 169
- Figura 5.12-** Avaliação do estado de equilíbrio do efluente relativamente aos óxidos-hidróxidos e sulfatos de ferro. 171
- Figura 5.13-** Representação de $\log a_{\text{Fe(III)}}$ versus pH. 172
- Figura 5.14-** Propriedades gerais do alumínio determinadas pela sua localização na tabela periódica dos elementos. 173
- Figura 5.15-** Interação do alumínio com as moléculas de água - reacções de hidratação e hidrólise. 174
- Figura 5.16-** Representação gráfica das correlações entre o alumínio, sulfato e fluoreto. 175
- Figura 5.17-** *IS* em função do pH para os minerais alunite, basaluminite e jurbanite. 176
- Figura 5.18-** Propriedades gerais do cálcio determinadas pela sua localização na tabela periódica dos elementos. 179
- Figura 5.19-** Imobilização do fósforo em precipitados amorfos de fosfato de ferro (imagens de *MEV-ES*). 181
- Figura 5.20-** Representação do *IS* do gesso em função da acidez e do sulfato. 182
- Figura 5.21-** Propriedades gerais do cobre, zinco e arsénio derivadas da sua localização na tabela periódica dos elementos. 183
- Figura 5.22-** Projecção das amostras de efluente no diagrama *Eh-pH* do sistema As-O-H (25°C, 1atm) proposto por Vink (1996). 185
- Figura 5.23-** Tendências de adsorção de cobre, zinco e arsénio no efluente, em óxidos-hidróxidos de ferro. 188
- Figura 5.24-** *IS* da scorodite em função do Fe(III) e do sulfato. 190
- Figura 5.25-** Diagrama *Eh-pH* do sistema As-Fe-O-S mostrando o campo de estabilidade da arsenopirite resultante dos dados termodinâmicos de Pokrovsky *et al.* (2002). 191
- Figura 5.26-** Representação esquemática dos processos que contribuem para a limitação da mobilidade do arsénio – preservação da arsenopirite e adsorção superficial. 193
- Figura 5.27-** Representação da correlação dos parâmetros físico-químicos com os factores determinados pela análise factorial (efectuada com rotação *varimax* normalizada). 194
- Figura 5.28-** Principais vias de interação mineral-água e reacções controladoras da composição do efluente. 195
- Figura 5.29-** Aspectos gerais da ecologia do efluente – nichos de macrófitas e briófitas. 199
- Figura 5.30-** Morfologia de intercrescimento de bactérias e hidroxosulfatos de ferro. 200
- Figura 5.31-** Atlas fotográfico com as algas identificadas no efluente. 202
- Figura 5.32-** Principais modos de ocorrência das comunidades bênticas de *Euglena mutabilis*. 204

Figura 5.33- Principais modos de ocorrência das comunidades bênticas de <i>Klebsormidium</i> sp.	205
Figura 5.34- Projecção das áreas de preferência SO ₄ -pH, pondo em evidência o efeito discriminante do sulfato na distribuição da <i>E. mutabilis</i> e do <i>Klebsormidium</i> sp.	207
Figura 5.35- Projecção das áreas de distribuição preferencial das algas (a verde) sobre o diagrama <i>Eh-pH</i> do sistema Fe–O ₂ –H ₂ O.	209
Figura 5.36- Exemplos da participação das algas nos processos de deposição de ferro.	212
Figura 5.37- Exemplo de interacção mineral-alga.	213
Figura 5.38- Modificação nas condições do meio relacionadas com fenómenos de transferência na interface hidrosfera-biosfera-mineral.	214
Figura 5.39- Estrutura dos dados de entrada do classificador.	217
Figura 5.40- Dendograma resultante da aplicação do classificador hierárquico aos dados de natureza físico-química resultantes dos dois anos de monitorização do efluente.	217
Figura 5.41- Dispersão dos teores de oxigénio dissolvido nos agrupamentos de estações.	218
Figura 5.42- Ambientes de drenagem definidos pelas estações de monitorização e representação dos respectivos vectores média.	219
Figura 5.43- Gama de variação dos parâmetros físico-químicos em cada ambiente.	221
Figura 5.44- Percentagem de Fe(III) nos diferentes ambientes.	224
Figura 5.45- Quantidade de precipitação entre campanhas de amostragem.	225
Figura 5.46- Comportamento sazonal em ValdR com base nos valores médios entre Outubro 2001 e Dezembro de 2002.	226
Figura 5.47- Comportamento sazonal em V216 com base nos valores médios entre Janeiro 2001 e Dezembro de 2002.	227
Figura 5.48- Comportamento sazonal em 05A com base nos valores médios entre Janeiro 2001 e Dezembro de 2002.	228
Figura 5.49- Comportamento sazonal em V3459 com base nos valores médios entre Janeiro 2001 e Dezembro de 2002.	229
Figura 5.50- Comportamento sazonal em V7 com base nos valores médios entre Janeiro 2001 e Dezembro de 2002.	230
Figura 5.51- Comportamento do efluente entre 1995 e 2002 nos ambientes V3459 e V7.	232
Figura 5.52- Caracterização dos produtos ocre que formam os revestimentos crustiformes das superfícies de escoamento – síntese difractométrica.	234
Figura 5.53- Caracterização das películas sobrenadantes.	235
Figura 5.54- Caracterização da espuma flutuante.	236
Figura 5.55- Representação radial dos indicadores físico-químicos.	240
Figura 5.56- Dispersão dos indicadores físico-químicos no sistema fluvial do rio Cabril	242
Figura 5.57- Dispersão dos indicadores físico-químicos no sistema fluvial do rio Coura.	243
Figura 5.58- Classes de modificação do substrato natural associadas à precipitação de produtos ocre e a sua dispersão nos sistemas fluviais receptores da drenagem.	247

Figura 5.59- Aspectos da cromatização ferruginosa associada à drenagem ácida gerada nas escombrelas de Valdarças e dos Carris.	248
Figura 6.1- Principais vias de reabilitação ambiental e respectivo potencial de sucesso atendendo à tipologia dos sítios mineiros e aos contextos económicos e ambientais das áreas afectadas.	250
Figura 6.2- Distribuição da colonização vegetal na escombrela de Valdarças.	253
Figura 6.3- Exemplos da representação das funções de pertença associadas à variável “abundância de <i>Euglena mutabilis</i> ”.	258
Figura 6.4- Exemplo das operações de intersecção e união sobre os conjuntos difusos A e B expressos através das funções de pertença $m_A(x)$ e $m_B(x)$ com $x \in X$.	259
Figura 6.5- Exemplo genérico de aplicação do sistema de inferência difuso <i>min-max</i> para a classificação do par (x_i, y_i) nas classes $C1$ e $C2$ definidas pelos pares de conjuntos difusos $\{A_1, B_1\}$ e $\{A_2, B_2\}$ respectivamente.	259
Figura 6.6- Representação gráfica da modelação difusa dos indicadores físico-químicos.	262
Figura 6.7- Representação gráfica da modelação difusa dos indicadores ecológicos.	263
Figura 6.8- Representação gráfica da modelação difusa dos indicadores mineralógicos.	263
Figura 6.9- Representação gráfica da modelação difusa dos indicadores físico-químicos.	266
Figura 6.10- Modelação difusa dos indicadores ecológicos.	267
Figura 6.11- Modelação difusa dos indicadores mineralógicos - produtos ocres predominantes e classes de modificação do substrato natural.	268
Figura 6.12- Modelação difusa do indicador mineralógico - abundância de eflorescências salinas na escombrela.	269
Figura 6.13- Exemplo de aplicação do sistema de inferência difuso que permite obter o índice de drenagem ácida com base nos indicadores genéricos x, y .	270
Figura 6.14- Valores assumidos pelo índice de drenagem ácida nos locais-chave.	271
Figura 6.15- Exemplo de aplicação do sistema de inferência difuso que permite obter o índice de magnitude de impacte ambiental com base em duas componentes genéricas x, y .	272
Figura 6.16- Modelação difusa das componentes de impacte ambiental – funções de pertença que representam as classes de impacte e hierarquização das componentes.	273
Figura 6.17- Avaliação de impacte ambiental através do índice de magnitude de impacte.	275

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.I- Periodicidade de amostragem estabelecida para a monitorização dos locais-chave.	25
Tabela 2.II- Relação das principais técnicas e métodos analíticos de referência utilizados.	32
Tabela 2.III- Apresentação das condições dos ensaios laboratoriais de ferruginização.	40
Tabela 3.I- Principais instrumentos de planeamento do território identificados nas áreas de influência das escombreiras.	47
Tabela 3.II- Minerais mais significativos da paragénese primária do depósito mineral expressos na escombreira.	52
Tabela 3.III- Minerais da paragénese secundária do depósito (deutéricos/supergénicos) que representam em escombreira as principais heranças de alteração.	53
Tabela 3.IV- Composição mineralógica de dois tipos de material típicos da escombreira, obtida a partir do estudo das fracções densas separadas por bromofórmio.	58
Tabela 3.V- Características da escombreira no que respeita à altura e declive dos taludes.	68
Tabela 3.VI- Síntese de caracterização com ênfase nas propriedades dos resíduos.	88
Tabela 3.VII- Síntese de caracterização com ênfase nas condições de acumulação e no estado de estabilidade das escombreiras.	89
Tabela 3.VIII- Síntese de caracterização com ênfase no tipo de modificações observadas no meio ambiente afectado.	89
Tabela 3.IX- Síntese de caracterização com ênfase nos aspectos de ordenamento e gestão do território.	90
Tabela 3.X- Síntese de caracterização – combinação das propriedades mais discriminantes.	90
Tabela 4.I- Sulfatos solúveis de ferro divalente.	94
Tabela 4.II- Sulfatos solúveis de ferro trivalente.	94
Tabela 4.III- Sulfatos solúveis com ferro polivalente.	95
Tabela 4.IV- Sulfatos solúveis de metais de transição, alumínio e metais alcalinos.	96
Tabela 4.V- Hidroxo-sulfatos e outros sulfatos pouco solúveis.	97
Tabela 4.VI- Inventário de neofomações supergénicas da escombreira de Valdearcas - minerais e outros precipitados de neofomação.	104
Tabela 4.VII- Tipos de crustificação e principais propriedades, definidos pela mineralogia do cimento que promove a aglutinação dos constituintes.	132

Tabela 4.VIII- Teores de arsénio e ouro detectados em amostras do depósito primário da Cerdeirinha e de Valdarças e em duas couraças ferralíticas da escombreira de Valdarças.	138
Tabela 4.IX- Etapas e respectivas equações químicas que descrevem o mecanismo de concentração de ouro na superfície de sulfuretos de acordo com Mycroft <i>et al.</i> (1995).	139
Tabela 5.I- Principais reacções de hidrólise, geradoras de acidez mineral no efluente.	158
Tabela 5.II- Matriz dos coeficientes de correlação de <i>Pearson</i> , obtida para um universo de 89 amostras (amostras para as quais se conhecem todos os parâmetros considerados).	164
Tabela 5.III- Espécies aquosas de ferro prováveis no efluente.	168
Tabela 5.IV- Espécies aquosas de alumínio prováveis no efluente.	175
Tabela 5.V- Espécies aquosas de cobre, zinco e arsénio mais prováveis no efluente.	184
Tabela 5.VI- pH_{pcz} de materiais potencialmente adsorventes.	186
Tabela 5.VII- Equações que descrevem a formação de complexos entre catiões metálicos (exemplo do cobre) ou oxianíons (exemplo do arsénio) na superfície de óxidos-hidróxidos de ferro (Bigham <i>et al.</i> , 2000).	187
Tabela 5.VIII- Classificação taxonómica das algas identificadas no efluente.	200
Tabela 5.IX- Características físico-químicas do efluente nos locais onde se estabelecem as comunidades mais populosas.	207
Tabela 5.X- Resultados de uma análise química efectuada à massa filamentosa de <i>Klebsormidium</i> sp. e ao efluente no seu meio de crescimento.	211
Tabela 5.XI- Intervalos de estabilidade dos produtos ocreos expressos em termos de pH, acidez, sulfato e ferro.	238
Tabela 5.XII- Parâmetros indicadores usados na análise comparada de efluentes mineiros.	239
Tabela 5.XIII- Indicadores ecológicos usados na caracterização dos efluentes.	244
Tabela 5.XIV- Estado dos efluentes quanto aos indicadores mineralógicos usados.	245
Tabela 6.I- Inventário de vegetação da escombreira de Valdarças.	252
Tabela 6.II- Indicadores de drenagem ácida e tipo de modelação utilizada no classificador.	261
Tabela 6.III- Indicadores de drenagem ácida e tipo de modelação utilizada.	265
Tabela 6.IV- Componentes e termos de caracterização que definem os índices de magnitude de impacte ambiental.	271

1.

INTRODUÇÃO

Na região norte de Portugal proliferaram nas décadas de 30, 40 e 50 numerosas explorações de minérios metálicos. A partir da década de 60 as minas de metais foram sendo sucessivamente abandonadas e em todas estas jazidas a lavra mineira encontra-se actualmente paralisada. Embora na maioria dos casos se trate de pequenas minas, em algumas delas persiste uma depreciação da qualidade ambiental, motivada sobretudo pela existência de escombreyras. Estas infra-estruturas, destino final dos resíduos de actividade extractiva, são assim o principal foco de impacte ambiental nas áreas mineiras abandonadas. Constituíram os objectos primordiais de estudo nesta tese.

A caracterização de escombreyras e do meio ambiente por elas afectado é situada no âmbito das questões relacionadas com a geologia, a geoquímica e a mineralogia ambientais. No seu todo as escombreyras são tratadas como entidades geológicas sujeitas a evolução movida por processos de meteorização e erosão. Consideram-se dotadas de uma estrutura interna complexa, na qual os resíduos de actividade extractiva são a primitiva estruturante. Os resíduos constituem-se de associações mineralógicas, que sofrem transformações paragenéticas em ambiente supergénico. Estas transformações são desencadeadas por processos de interacção mineral-água, mineral-atmosfera e mineral-biosfera. Justifica-se assim, e em acordo com Hochella (2002) e Vaughan *et al.* (2002), que o estudo destas transformações se tenha concentrado no domínio da mineralogia ambiental. Dentro desta, é em especial no âmbito da interacção mineral-água, tal como a entendem Brown (2001) e Hochella (2002), que se estudam as modificações sofridas pelas escombreyras, e com as quais se relaciona o impacte ambiental que elas causam no meio em que se inserem.

Uma aproximação mais abrangente parte da perspectiva da geoquímica ambiental, aqui entendida de acordo com o conceito integral de Siegel (2002), o qual inclui as condições físicas, químicas e biológicas, que interferem nos processos de mobilização, dispersão, deposição e distribuição de elementos, a partir das escombreyras. Segundo o autor referido, o tratamento de dados de natureza geoquímica não serve apenas a intenção de identificar e caracterizar os focos de impacte ambiental. A geoquímica estende, para além disto, o seu

campo de intervenção a objectivos de natureza tecnológica, relacionados com a reabilitação dos ecossistemas afectados, para os quais contribui com a proposta das soluções que a interpretação dos fenómenos naturais sugere.

Pretende-se que a caracterização, fundamentada nos domínios científicos referidos, sirva a avaliação de impacte ambiental e o ordenamento do território.

Definiu-se como unidade territorial de estudo o Noroeste de Portugal. O principal fulcro é a sub-região do Alto Minho. Os esforços de caracterização concentraram-se num conjunto de áreas mineiras, que no âmbito do impacte ambiental associado à actividade extractiva foram considerados locais-chave (Valente, 1996). O estudo é focalizado nas escombreyras, derivando para os sistemas de escorrência superficial e drenagem fluvial. Dá-se um destaque particular à escombreyra da mina de Valdarcas, por apresentar as manifestações de impacte ambiental mais diversificadas e também porque suscitou a primeira sugestão e a definição de algumas metodologias de caracterização particulares.

O conjunto dos locais-chave seleccionados procura pôr em evidência indicadores, com origem e natureza diversificadas, que sejam suporte da qualificação do impacte ambiental para a tipologia de intervenções que se observa na região. A integração destes indicadores faz-se por métodos de inferência, no sentido da modelação.

1.1- A diversidade de impacte ambiental associado à actividade extractiva

Em consequência da tradição mineira e também como resultado da situação económica actual, podem encontrar-se no Minho locais que representam diferentes tipos de impacte ambiental associado à actividade extractiva. A diversidade de impacte ambiental é uma consequência da sucessão dos ciclos de especialização do interesse mineiro, pelo que os cenários actuais típicos reflectem essa sucessão.

1.1.1- Tipologia de intervenções extractivas - ciclos de interesse mineiro

Na figura 1.1 apresenta-se a distribuição de minas e pedreiras na região do Alto Minho, elaborada com base nos mapas de concessões (DGMSG, 1963) e da disposição de recursos (PROTAM, 1995).

O distrito de Viana do Castelo, e em especial a região em volta da serra de Arga possuem a maior tradição mineira no Minho. Leal Gomes (1995) refere que o número de

antigas minas, trabalhos artesanais e outros índices de pesquisa em volta do maciço granítico da serra ronda as duas centenas.

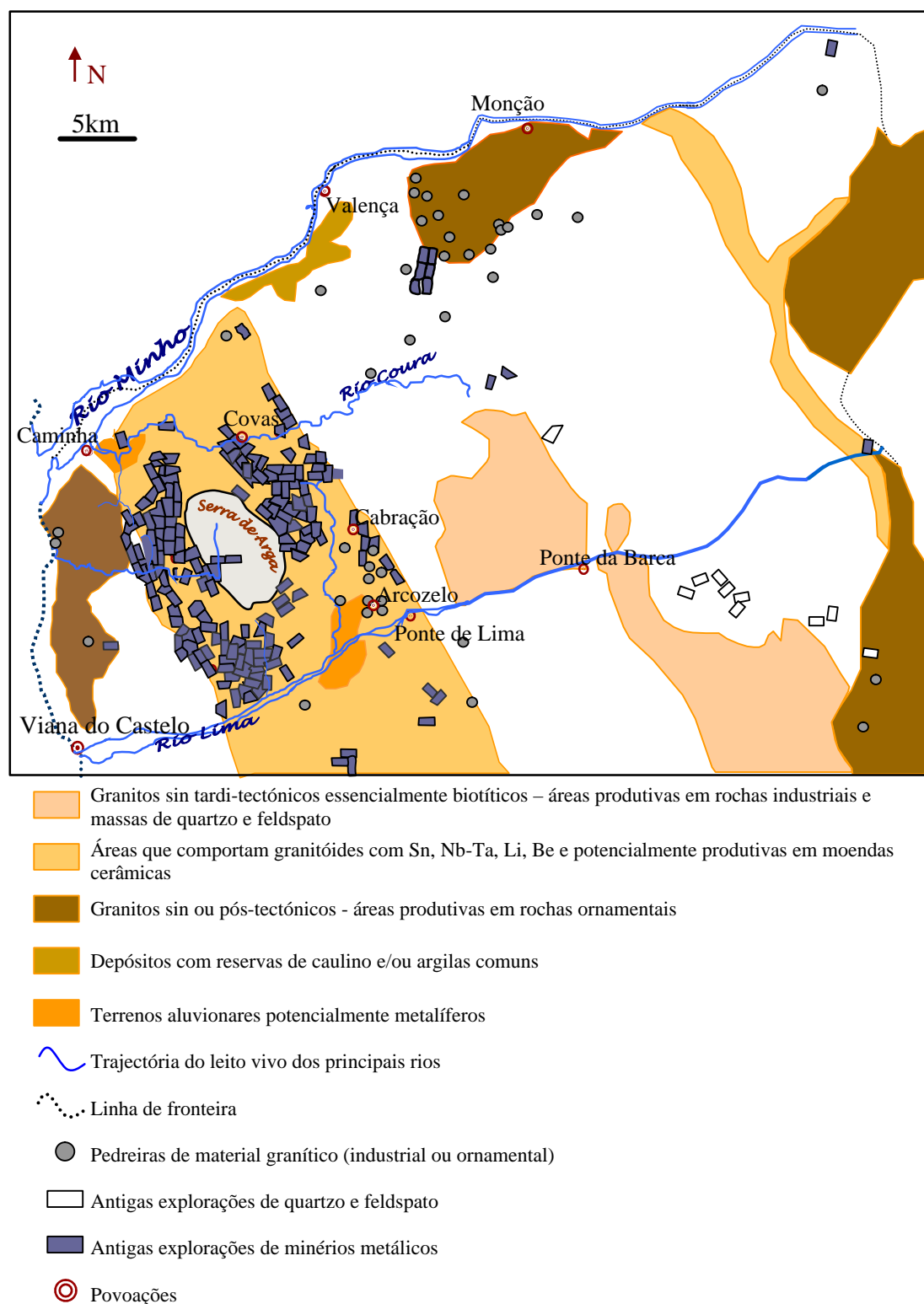


Figura 1.1- Panorama da actividade extractiva no Alto Minho. Distribuição de minas e pedreiras na região e disposição cartográfica de recursos conforme o PROTAM (1995).

Desde o período de ocupação romana da Península Ibérica até à actualidade, a actividade extractiva tem sido marcada por surtos de exploração mais intensa, que correspondem a ciclos de especialização do interesse mineiro. Os sucessivos usos do território relacionados com o aproveitamento de georrecursos, sobretudo os mais recentes (actuais e do século XX), definem também ciclos de impacte ambiental.

A tipologia de intervenções extractivas que resultou desta sequência de ciclos de interesse pode ser descrita nos seguintes aspectos:

- tipos de recursos base – metais preciosos, minérios metálicos, minerais industriais ou rochas e massas minerais;
- intensidade e duração dos ciclos de interesse mineiro;
- dimensão e natureza, artesanal ou industrial, dos trabalhos mineiros.

Do período de ocupação romana restam numerosos vestígios móveis, imóveis e culturais relacionados com a exploração de ouro na serra de Arga. Muitos fazem hoje parte do conhecimento e cultura populares, e têm reflexo na toponímia de alguns locais (Lima, 1996; Lima *et al.*, 1999).

O período áureo da actividade mineira no Norte de Portugal - entre as duas Guerras Mundiais - teve também aqui importante expressão. Correspondeu ao ciclo do Sn e do W, durante o qual se instalaram em volta da serra numerosas minas, onde a exploração e beneficiação dos minérios tinham carácter artesanal. O tratamento dos minérios resumia-se a operações de trituração e separação hidrogravítica. No entanto, algumas minas possuidoras de infra-estruturas com carácter industrial tiveram na altura importância social e económica considerável. Este é o caso da região mineira de Covas, onde se situam as minas de Valdarcas, Fraga, Fervença e Cerdeirinha (em Vila Nova de Cerveira e Caminha), das minas da Cabração (em Ponte de Lima) e dos Verdes (em Viana do Castelo), onde se produziram quantidades importantes de W e de Sn.

As explorações de minérios metálicos começaram a encerrar em finais da década de 50. A esta altura corresponde o início de um período de estagnação da actividade mineira, que acabou por paralisar completamente até ao fim da década de 80.

Relativamente aos minerais industriais teve também importância económica a exploração de andaluzite, no flanco norte da serra de Arga. No entanto, são muito poucos os vestígios físicos desta actividade, uma vez que teve um carácter essencialmente artesanal, consistindo na colheita de fragmentos dispersos de quartzo e andaluzite (actividade conhecida localmente como “rebusco”) (Lima, 1996). O mesmo não se passa relativamente à exploração de quartzo e feldspato. As maiores produções do Minho foram obtidas em minas

situadas na proximidade de Ponte da Barca. Destas explorações resultaram escavações a céu aberto com alguma importância, as quais ainda persistem.

A partir da década de 90 assistiu-se à reabilitação do interesse mineiro dos não metálicos, em especial os minerais de aptidão cerâmica e as rochas graníticas. Os principais recursos que actualmente suscitam interesse económico são as matérias primas cerâmicas – caulino, quartzo e feldspato, e os materiais graníticos para fins industriais ou ornamentais. Ferreira da Silva (2002) apresenta a distribuição das principais áreas potencialmente produtivas em recursos cerâmicos pegmatíticos, que localiza nos campos pegmatíticos de Arga e Ponte da Barca - Terras de Bouro. Relativamente à exploração de rocha industrial salientam-se, como áreas de maior produção, Vila Praia de Âncora, Valença (Cerdal), Viana do Castelo (Anha) e diversos núcleos de pedreiras em Ponte de Lima (em especial a área de Arcozelo) (PROTAM, 1995). Relativamente à exploração de granito ornamental são referidas, pela mesma fonte, as áreas de Valença (Sanfins e Gondomil) e de Monção.

Actualmente vislumbra-se um novo ciclo de especialização, o qual já se manifesta em termos de interesse prospectivo. É uma vez mais suportado particularmente pelos índices mineiros em volta da serra de Arga. Concentra-se nos minerais industriais de lítio e berílio, nos minérios de nióbio e tântalo e nos metais preciosos, em particular o ouro (Leal Gomes *et al.*, 1992; Leal Gomes, 1995).

1.1.2- Implicações ambientais da actividade extractiva – cenários de impacte ambiental no Alto Minho

O fundamento do próprio processo extractivo – exploração de recursos geológicos geralmente escassos ocorrentes em concentrações anómalas – provoca alterações irreversíveis no ambiente natural. Quanto mais não seja por se tratar de recursos não renováveis, torna-se impossível a reposição completa das condições originais da componente geológica do meio afectado.

Actualmente a internalização dos custos ambientais, associados à adopção de medidas que asseguram o cumprimento da legislação, afecta os limiares de explorabilidade mineira. Por isso a elevação de um depósito mineral à categoria de jazigo, implica que o impacte ambiental seja equacionado a par de variáveis convencionais, como a certeza geológica e a viabilidade económica. Para além disso, todas as decisões acerca da exploração de recursos geológicos dependem da massa crítica que tem poder de intervenção (política - económica -

social - cultural) (Kesler, 1994; Leal Gomes *et al.*, 1999). Neste contexto o efeito das implicações ambientais na opinião pública tem uma importância fundamental. A própria natureza dos impactes – expressivos e facilmente perceptíveis – contribui para a mobilização da opinião pública no sentido de se opor aos projectos mineiros, elevando assim os limiares de explorabilidade dos depósitos. São frequentes os exemplos do poder da opinião pública, e inclusivamente alguns remontam ainda ao ciclo do Sn e W. Apesar da linguagem de então ser diferente, função dos contextos sócio-culturais da época, pode encontrar-se, no acervo de antigas minas, documentação interessante sobre este assunto. Na figura 1.2 exemplifica-se este interesse popular, apresentando extractos de documentos que fazem parte dos processos de duas pequenas minas antigas da região da serra de Arga. Embora a legislação sectorial em vigor na época (Decreto nº 18 713 de 1 de Agosto de 1930) não considerasse explicitamente objectivos de protecção ambiental, estes casos retractam a participação pública e a pressão das comunidades locais sobre a actividade mineira, em torno de argumentos com fundamentação ambiental.

Documento do acervo da concessão mineira “ALTO DA BOUÇA DA BREIA” Amonde, Viana do Castelo	Documento do acervo da concessão mineira “REAL” Argela, Viana do Castelo
<p>TEOR DO DOCUMENTO</p> <p><u>Análise da Circunscrição Mineira do Norte a uma reclamação contra pedido de concessão</u></p> <p><i>“...investigarmos o assunto da reclamação apresentada pela Junta de Freguesia de Amonde... A reclamação apresentada contém dois assuntos perfeitamente distintos: o primeiro relaciona-se com a lavaria já existente dizendo que estava a ocasionar o assoreamento dum ribeiro e a permanente conspurcação das suas águas...o segundo baseia-se na presunção que venha a ser instalada outra lavaria, ...susceptível de afectar um ribeiro... diminuindo-lhe o caudal, mas também poluindo-lhe as águas...”</i></p> <p>Agosto de 1956</p>	<p>TEOR DO DOCUMENTO</p> <p><u>Reclamação da Junta de Freguesia contra lavaria da mina de estanho dirigida ao Director Geral da Direcção de Minas</u></p> <p><i>“...no limite da freguesia de Argela, há umas minas de estanho ...as águas escorrentes vão turvar e inquinar as do regato do ribeiro do Real, que atravessa esta freguesia...Em face do exposto e dos prejuízos que tais factos causam aos povos, vem rogar a V.Ex^a se digne ordenar as providências adequadas a impedir os aludidos prejuízos.”</i></p> <p>Março de 1963</p>

Figura 1.2- Extractos de dois documentos consultados no Arquivo da Circunscrição Mineira do Norte, incluídos nos processos de duas antigas concessões, que reflectem a consideração popular das implicações ambientais da actividade extractiva.

Numa altura em que o conceito de impacte ambiental não era reconhecido, tal e qual como o entendemos hoje, a degradação da qualidade ambiental estimulava a discussão e representava já um desafio que as empresas mineiras tinham que transpor.

Actualmente todos os processos de tomada de decisão, não só acerca da explorabilidade de depósitos, mas também ao nível dos procedimentos administrativos de viabilização dos projectos (atribuição de licenças ou concessões), têm em conta as implicações ambientais. Portanto o grau de confiança que é possível estabelecer entre agentes promotores, avaliadores e opinião pública, depende do rigor com que é feita a avaliação de impacte ambiental.

No Minho, em consequência do panorama da actividade extractiva que se apresentou atrás, as situações actuais de conflito com fulcro ambiental, desenrolam-se fundamentalmente em dois pólos:

- áreas mineiras abandonadas, herdadas do ciclo do Sn e W, e
- núcleos de pedreiras de rocha granítica, com lavra actual ou paralisada.

No primeiro caso os cenários de impacte ambiental estão associados sobretudo às minas de maior dimensão e que tiveram carácter industrial. O principal foco de impacte são as escombrelas, às quais se podem associar diferentes tipos de desequilíbrios, com consequências diversas. Salientam-se os seguintes:

- alterações topográficas com influência no valor estético da paisagem;
- dispersão física de resíduos com significado no regime de transporte e retenção de cargas sedimentares nos sistemas fluviais afectados;
- estrangulamentos no âmbito da gestão de resíduos;
- dispersão de efluentes mineiros com consequências ao nível da poluição aquática.

O conflito com as comunidades locais tem-se gerado principalmente em torno da degradação da qualidade ambiental dos meios receptores de dispersão química, em especial a água superficial e os sistemas fluviais. Contrariamente ao que se passa com outras fontes actuais de poluição hídrica, as descargas a partir das escombrelas manifestam-se a longo prazo e são descontroladas, uma vez que o seu fluxo está dependente de caprichos meteorológicos. As águas de drenagem com origem nas áreas mineiras abandonadas podem assim ser o principal factor de degradação ecológica de sistemas fluviais, e consequentemente limitador dos usos da água nas bacias hidrográficas em que se inserem.

No caso da exploração de pedreiras, as situações de conflito são em grande parte motivadas pelas alterações morfológicas e topográficas da superfície. Nas pedreiras actuais a

magnitude do impacte ambiental é incrementada pela ausência de protocolos de ordenamento da actividade extractiva, e de esquemas de monitorização que assegurem o cumprimento da legislação em vigor.

São frequentes as áreas de extracção que crescem caoticamente ao longo do tempo, promovendo a degradação da qualidade ambiental e gerando conflitos com outros usos do território. O núcleo de pedreiras de Arcozelo, sobre o maciço granítico de Santo Ovídio (Figura 1.1) é um exemplo típico desta situação (Rocha *et al.*, 1999). Ao longo do tempo assistiu-se à proliferação anárquica de áreas de extracção superficial sem plano de lavra organizado. Em consequência coexistem pedreiras abandonadas e não recuperadas, com pedreiras actuais em que a extracção se faz com ritmos de lavra descontínuos. Para além das componentes ambientais convencionalmente mais depreciadas (paisagem e solo) tem relevo especial o impacte sobre as reservas do material geológico em causa – neste caso granito amarelo para trabalhos de cantaria.

1.1.3- Os termos da diversidade de impacte ambiental - apresentação de locais-chave

Numa hierarquização das condicionantes de impacte ambiental, os factores relacionados com a geologia e a localização do depósito mineral colocam-se num nível hierárquico de base. Muitos outros aspectos, que definem as condicionantes antrópicas, como por exemplo as técnicas de extracção e de tratamento de minérios, são orientados fundamentalmente por estas duas condicionantes naturais.

Em especial, a paragénese do depósito mineral determina as propriedades dos materiais que são mobilizados na exploração. Consequentemente dela deriva a reactividade química dos resíduos de actividade extractiva. Intervenções sobre jazigos com paragénese reactivas, de que são exemplo as associações mineralógicas com sulfuretos, geram o impacte mais relevante, na medida em que é maior a extensão e magnitude das reacções de interacção mineral-água em escombreira.

Os contextos climático e hidrológico associados à localização dos jazigos são importantes factores de diversificação do impacte ambiental. É na sua dependência que se processam as referidas reacções e a dispersão de poluentes. Por outro lado, são também eles que controlam muitos dos fenómenos de atenuação do impacte e de reabilitação natural. Mas a localização tem ainda outro significado importante, que deve ser entendido em termos de planeamento territorial. O impacte ambiental depende do efeito que a actividade extractiva

tem noutros usos do território. Ou seja, depende e afecta o estatuto de ordenamento da área em que se localiza.

Na região do Minho observa-se um espectro diversificado de situações de impacte ambiental associado às minas abandonadas (Valente *et al.*, 2001a). Identificam-se locais que se consideram representativos da diversidade, relacionada principalmente com a existência de escombrelas – locais-chave (Valente, 1996). A representatividade destes no âmbito dos desequilíbrios gerados e também no domínio das soluções de reabilitação natural, permite a extrapolação para outros locais, e assim permite esboçar uma tipologia de impacte ambiental para áreas mineiras abandonadas na região do Minho (Valente *et al.*, 2001a; Valente, 2002).

Os locais-chave têm foco nas escombrelas, mas incluem a área mineira envolvente e o sistema fluvial receptor da drenagem, por onde se estendem os halos de dispersão dos principais desequilíbrios. Na figura 1.3 apresenta-se o conjunto de locais-chave sobre os quais incidem os processos de caracterização que se apresentam nesta tese.

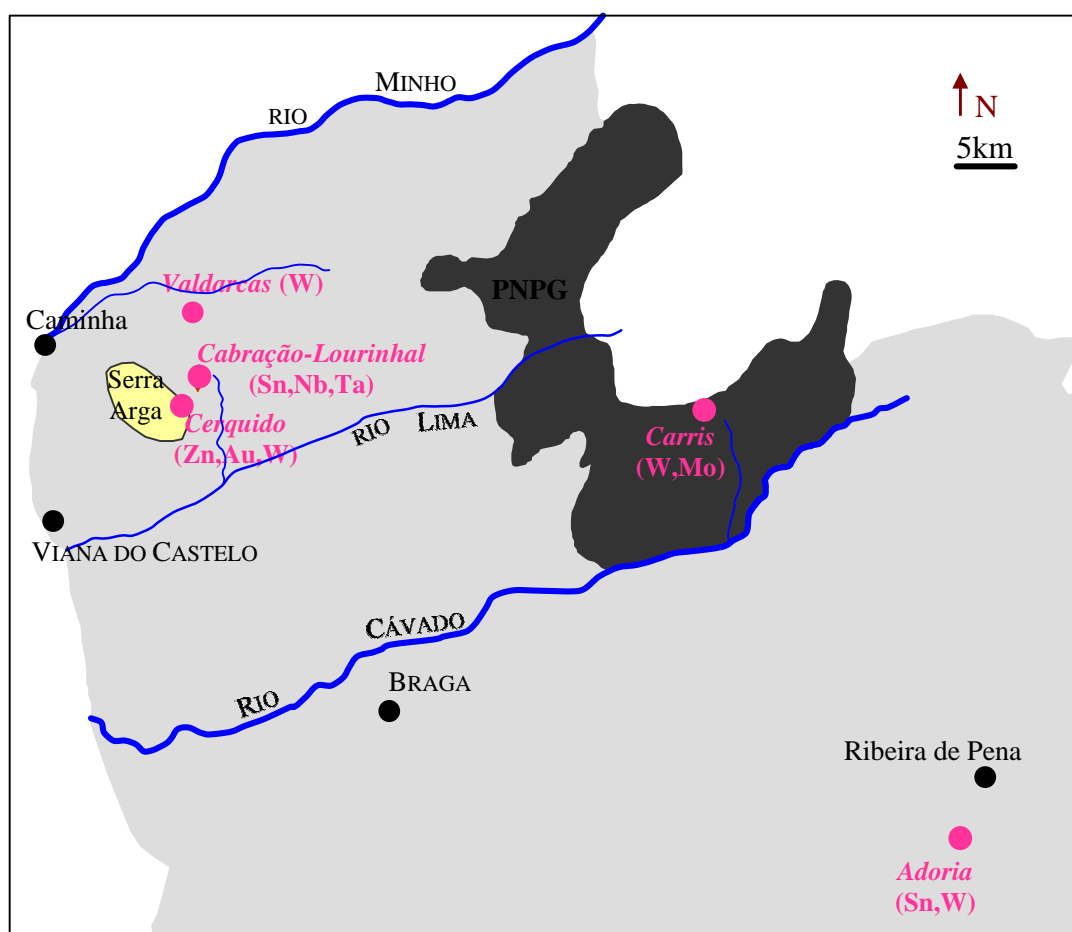


Figura 1.3- Apresentação dos locais-chave com indicação da mineralização sobre a qual incidiu a lavra mineira. PNPG- Parque Nacional da Peneda-Gerês.

Na maioria dos casos trata-se de explorações subterrâneas de minérios metálicos, por vezes acompanhadas de trabalhos a céu aberto. A actividade mineira decorreu entre as décadas de 30 a 80. Na maioria dos locais a lavra foi abandonada, com a excepção da área mineira da Cabração-Lourinhal. Neste local-chave verifica-se uma situação paradigmática no que respeita aos usos do território, nomeadamente os relacionados com a ocupação mineira. Embora numa área mineira abandonada, actualmente incidem sobre o depósito primário (Cabração) e sobre a escombreira (depósito artificial do Lourinhal) trabalhos de prospecção ou mesmo de exploração (Valente *et al.*, 1998a; 2001b).

As minas dos Carris e da Adoria afastam-se geograficamente do foco territorial principal que é o Alto Minho. A sua inclusão no conjunto de locais chave representa um alargamento da unidade territorial em estudo, tendo em vista um aumento da gama de condicionantes de impacte a tratar. Em particular diversificam-se as relacionadas com a localização, tais como o clima e o estatuto de ordenamento do território.

Os locais-chave enquadram-se a este último respeito em duas situações extremas:

- localização em ambiente protegido – é o caso das minas dos Carris, que se localizam numa área sujeita a um dos estatutos de protecção mais restritivo do Parque Nacional da Peneda-Gerês (PNPG) – ambiente de reserva parcial;
- localização em áreas sem estatuto de protecção especial, relativamente aos quais a paragénese primária é o principal factor de diversificação.

No que respeita às condicionantes relacionadas com a paragénese do depósito mineral os locais-chave situam-se entre os extremos:

- sectores com exploração de minérios metálicos, incidente sobre paragénese ricas em sulfuretos;
- sectores com exploração de minerais metálicos, incidente sobre paragénese inertes ricas em quartzo e feldspato.

Entre as situações extremas apresentadas existe um espectro diversificado de abordagens do processo extractivo. Os locais-chave definem os termos desta diversidade, constituindo padrões de impacte ambiental.

1.2- Avaliação e caracterização de impacte ambiental

Quando se considera um projecto mineiro em fase de planeamento, a avaliação de impacte ambiental atende à comparação de diferentes alternativas bem como ao exercício de simulações, com vista à previsão dos impactes em diferentes cenários. O objectivo é obter

informação sobre o impacte potencial e assegurar formas de o reduzir. A avaliação de impacte ambiental surge nestes casos como um exercício técnico de predição, com uma forte componente decisória. É também um instrumento de gestão e de política de ambiente, através do qual se adquire e compila informação útil para estabelecer o acordo entre diferentes partes com interesse no projecto (proponente, opinião pública e entidades licenciadoras) (Clark, 1994). A filosofia inerente à avaliação de impacte ambiental desenvolve-se por isso em volta da construção de uma estrutura de apoio aos processos de tomada de decisão, nomeadamente aos que dizem respeito à viabilização do projecto mineiro.

No caso das áreas mineiras abandonadas o impacte ambiental está já estabelecido e as suas manifestações são em geral observáveis *in situ*. Nesta tese o conceito de avaliação de impacte ambiental não é utilizado como fazendo parte de um processo de decisão incremental, integrado num procedimento formal com regras jurídicas definidas. É antes um conjunto de procedimentos com carácter e valor essencialmente técnico-científico. Fundamenta-se em processos de caracterização que permitem conhecer os padrões de resposta dos sistemas naturais ou sócio-económicos afectados, ao longo do tempo e do espaço. Embora esta avaliação de impacte ambiental não tenha o objectivo de fornecer informações para apoiar a tomada de decisões de tipo administrativo, pode auxiliar decisões técnicas relacionadas com os usos do território ou facilitar as soluções de reabilitação das áreas afectadas.

1.2.1- Elementos de caracterização

Podem citar-se diversas formas de caracterizar a estrutura dos desequilíbrios gerados pela actividade extractiva. De um modo geral predominam as baseadas em ferramentas analíticas de tipo físico-químico, as quais geram índices numéricos como por exemplo os índices de contaminação metálica da água ou do solo (Kabata-Pendias *et al.*, 1984; Prasad *et al.*, 2001). É também comum o recurso a indicadores biológicos de poluição, em especial os índices de ocorrência ou de diversidade de macroinvertebrados bênticos (Gray, 1996a; Gray, 1998; He *et al.*, 1997). Menos frequentes são as aproximações sustentadas em atributos de natureza geológica, tais como a mineralogia, geomorfologia e hidrologia, que são o suporte do meio ambiente afectado. No entanto, um processo de caracterização que seja a expressão global do estado estrutural e funcional do meio, implica a integração dos diferentes elementos de caracterização.

Banks *et al.* (2001) e Jarvis *et al.* (2000) apresentam os procedimentos utilizados no Reino Unido para caracterizar e avaliar o impacto da descarga de efluentes a partir de minas abandonadas. Originalmente restringiam-se a uma aplicação inicial de parâmetros físico-químicos, com os quais se reduzia o espectro de situações aos piores cenários da região em estudo. Numa segunda fase concluíam-se o processo de avaliação com a aplicação quase exclusiva de parâmetros biológicos (macroinvertebrados bênticos). Actualmente este método considera também elementos de natureza sócio-económica, relacionados com os usos dos meios hídricos afectados.

No processo de caracterização dos locais-chave incluem-se as seguintes componentes fundamentais:

- caracterização estrutural e mineralógica das escombreliras;
- caracterização geoquímica, ecológica e mineralógica dos ambientes de drenagem.

Destaca-se a natureza primordial, essencialmente geomorfológica, biogeoquímica ou mineralógica, dos mecanismos que determinam a evolução das escombreliras e do meio ambiente afectado.

Este processo de caracterização revela um conjunto de indicadores resultantes da observação dos fenómenos no campo ou de determinações analíticas, que no seu conjunto geram informação acerca do impacto ambiental. Estes indicadores podem ser de natureza físico-química, ecológica ou mineralógica e são seleccionados pela sua tipicidade e acuidade no ambiente que descrevem. Conjugados com outras componentes de caracterização, nomeadamente as relacionadas com a qualidade paisagística e com o ordenamento do território nas áreas em que se inserem os locais-chave, permitem estabelecer um índice numérico que exprime a magnitude do impacto ambiental.

1.2.2- Modelos de qualificação do impacto ambiental

A caracterização de impacto ambiental culmina na aquisição de modelos de qualificação do impacto que geram índices compostos. Estes manifestam a conjugação dos vários indicadores que são revelados através do processo de caracterização dos locais-chave. Assim sendo, são entendidos como uma qualificação numérica ou descritiva de informação com diferentes origens. A sua aplicação tem o objectivo de simplificar a interpretação de um conjunto vasto de dados, por vezes expressos em unidades não comparáveis.

Os modelos de qualificação serão baseados em sistemas de inferência de lógica difusa, por ser uma abordagem adequada para lidar com a base de conhecimento que resulta da caracterização de sistemas naturais complexos e diversificados, como são os locais-chave. Esta base de conhecimento incorpora dados quantitativos, obtidos através de ferramentas analíticas, mas também incorpora informação qualitativa, como por exemplo a percepção dos fenómenos naturais, resultante de observações de campo, a qual é mais bem expressa em “linguagem natural”.

A lógica difusa é uma generalização da teoria clássica de conjuntos introduzida por Zadeh (1965). Em sentido lato pode ser entendida como um sistema de conceitos, princípios e métodos que permitem explorar esquemas de raciocínio (inferência) aproximados e não necessariamente exactos (Demicco *et al.*, 2004). De acordo com o conceito de Zadeh (1973), “a lógica difusa é uma ferramenta matemática que pretende lidar de forma precisa com a imprecisão”. Consequentemente a sua aplicação permite modelar mais adequadamente os fenómenos naturais.

Podem citar-se numerosos exemplos de aplicação de lógica difusa em diferentes domínios científicos. No âmbito das ciências geológicas referem-se os trabalhos de carácter geral de Demicco *et al.* (2004), Fang *et al.* (1990), Fang (1997) e Gedeon (2002). Como exemplos de aplicações mais específicas, em domínios como a geoquímica e a hidrologia referem-se os artigos de Cameron *et al.* (2001), Mujumdar *et al.* (2002), Ratitsch (2000) e Schulz *et al.* (1999).

No âmbito deste trabalho propõem-se três modelos difusos com vista à qualificação de impacte ambiental. Dois deles são dedicados especificamente à qualificação de sistemas geradores de drenagem ácida; o terceiro aplica-se a todos os locais-chave, representando a diversidade de impacte ambiental no território alvo. No seu desenvolvimento, a prática de análises comparadas entre os locais-chave cria a necessidade de ponderar diferentes indicadores, procedimento do qual não é possível eliminar a subjectividade. Portanto embora não se obedeça estritamente às regras operatórias dos métodos convencionais de avaliação de impacte ambiental (Canter, 1996), extraem-se deles a estrutura e a filosofia de escalonamento e ponderação. Assim, os índices de impacte ambiental, obtidos através destes modelos, reflectem a degradação da qualidade ambiental tal como esta é entendida, de acordo com a emissão de juízos de valor que imanam do conhecimento adquirido através da caracterização dos locais-chave.

1.3- Planificação da tese

A estruturação da tese encaminha a apresentação dos resultados no sentido do seu objectivo fundamental – obtenção de modelos de qualificação do impacte ambiental em escombreliras abandonadas, a partir da caracterização de locais chave situados num contexto territorial definido.

A introdução é um capítulo de índole genérico, no qual se situou o problema em estudo no âmbito da geoquímica e da mineralogia, e das questões relacionadas com a avaliação e modelação do impacte ambiental. Caracteriza-se o estado actual e a evolução sofrida pela actividade extractiva no território do Minho e apresentam-se os locais-chave, que serão alvo de caracterização.

O estabelecimento de sistemas de monitorização, que representem adequadamente os sistemas ambientais em análise, é dificultado pela natureza peculiar dos materiais a caracterizar. Esta dificuldade suscitou a necessidade de adaptar algumas técnicas correntes de caracterização e de validar constantemente os métodos utilizados. É sobre estes aspectos que se debruça o capítulo 2 – *Metodologia – qualificação das técnicas e dos métodos de caracterização*.

No capítulo 3 – *Enquadramento regional e caracterização das escombreliras – estrutura, mineralogia e paragénese* – apresenta-se o enquadramento regional e uma perspectiva descritiva dos fenómenos que orientaram a evolução das escombreliras. A caracterização, efectuada no âmbito da análise paragenética e nos âmbitos da topografia e geomorfologia, incide sobre o local-chave *Valdarcas*. Os restantes são apresentados como exemplos paradigmáticos, no sentido de evidenciar a contribuição de diferentes descritores para a caracterização de impacte ambiental.

A partir desta análise descritiva evolui-se no sentido de uma análise paragenética das neoformações mineralógicas supergénicas. Esta é dedicada aos locais-chave nos quais se identificaram importantes modificações, relacionadas com a evolução dos resíduos de actividade extractiva – *Valdarcas* e *Cerquido*. Este é portanto o tema do capítulo 4 – *Evolução dos resíduos de actividade extractiva – paragénese e potencial poluente das neoformações mineralógicas supergénicas*.

Os ambientes definidos pela drenagem ácida gerada nas escombreliras com sulfuretos são apresentados no capítulo 5 – *Ambientes de drenagem e percolação – geoquímica de superfície e interacção biogénica*. Este capítulo também incide em *Valdarcas*, onde a produção de efluentes ácidos se apresenta como fenómeno mais complexo. Neste âmbito

apresenta-se uma interpretação genética da drenagem ácida, concentrada nos fenómenos de interacção mineral-água-biosfera. Esta sustenta-se numa análise que evidencia um espectro de indicadores com boa resolução (físico-químicos, ecológicos e mineralógicos), validados através da sua aplicação à qualificação da drenagem gerada noutros locais-chave.

No capítulo 6 – *Estados de reabilitação e qualificação de impacte ambiental* – sintetizam-se os estados e as tendências de reabilitação das escombreliras e conclui-se o trabalho, através da apresentação de modelos de qualificação de impacte ambiental, que resultam da integração das várias componentes de caracterização.

2.

METODOLOGIA

- qualificação das técnicas e dos métodos de caracterização

A pesquisa de indicadores, tanto quanto possível expeditos, que pudessem servir a caracterização do impacte ambiental, em sistemas mineiros distintos, foi uma orientação metodológica fundamental. Para isso foi necessário integrar dados e métodos de diferentes domínios científicos, tais como:

- topografia e geomorfologia – aplicados à caracterização das escombreliras e ao estudo da sua evolução física;
- mineralogia e geoquímica – aplicados ao estudo das propriedades e da evolução dos resíduos de actividade extractiva;
- hidrologia e química ambiental – aplicados à monitorização da qualidade dos meios receptores hídricos, em particular na caracterização físico-química de águas e efluentes;
- microbiologia e ecologia – aplicados à monitorização da qualidade dos meios receptores hídricos, em particular na análise de indicadores ecológicos de contaminação mineira;
- estatística e reconhecimento de padrões – aplicados no tratamento de dados de natureza hidroquímica para detectar padrões de comportamento geoquímico e definir ambientes de drenagem, e aplicados na integração de diversos indicadores com vista ao desenvolvimento de índices de qualidade ambiental destinados à ponderação dos impactes.

Estes domínios científicos não foram tratados com a mesma profundidade em todos os locais-chave. Por exemplo o estudo das escombreliras mais reactivas e geradoras de drenagem ácida tem componentes metodológicas fortes ao nível da geoquímica e da mineralogia. Por sua vez o tipo de fenómenos que se observam nas acumulações de estereis menos reactivas, justificam uma dedicação maior ao nível da topografia e da geomorfologia.

Nalguns domínios, a aplicação de técnicas convencionais ou de métodos já estabelecidos revelou-se insuficiente ou mesmo inadequada para caracterizar os materiais em causa. Considerou-se por isso pertinente mostrar as dificuldades que alguns tipos de amostras colocam à sua caracterização. Este capítulo é dedicado em especial aos casos em que se deu atenção particular à selecção ou à adaptação de métodos.

2.1- Monitorização da qualidade dos efluentes e dos meios receptores hídricos

A qualidade dos ambientes de drenagem depende das características dos efluentes que neles circulam. Estas são determinadas pela reactividade dos materiais disponíveis perante o desequilíbrio químico. Em ambientes inertes ou pouco reactivos este item de caracterização pode basear-se em métodos já estabelecidos, sem implicar a necessidade de adaptações especiais. O mesmo não se passa relativamente à caracterização dos meios receptores afectados pela drenagem ácida, gerada em escombreliras reactivas. Nestes casos é mais difícil obter amostras e estabelecer programas analíticos que representem adequadamente os sistemas ambientais. Por este motivo foi necessário experimentar esquemas de monitorização que tivessem em consideração as condições particulares que envolvem os efluentes mais reactivos e complexos.

O sistema de monitorização final integra o programa de amostragem e um conjunto de protocolos analíticos, pretendendo representar e acompanhar o sistema ambiental para o qual é estabelecido (Figura 2.1).



Figura 2.1- Componentes do sistema de monitorização.

2.1.1- Programas de amostragem

Os programas de amostragem contemplam a existência de estações de amostragem, que são entendidas como locais fixos para a medição *in situ* de parâmetros de campo e para a colheita de materiais destinados a análise laboratorial. No planeamento da amostragem consideram-se os seguintes aspectos:

- natureza das amostras;
- densidade e localização das estações;
- periodicidade de amostragem;
- parâmetros analíticos;
- medições de campo;
- procedimentos de colheita.

O panorama hidrológico e as condições hidrográficas dos meios receptores da drenagem afectada condicionam a disponibilidade de água e o trajecto dos efluentes. Estes são os primeiros constrangimentos ao planeamento da amostragem. Os seguintes aspectos condicionam a este nível, um programa de amostragem:

- especificidade dos meios receptores – tais como regime de escoamento e acessibilidade;
- sensibilidade ecológica e estatuto de protecção do meio aquático – objectivos de qualidade associados aos actuais ou potenciais usos;
- diversidade de focos de impacte ambiental que possam afectar a qualidade do meio receptor;
- variabilidade dos efluentes e estabilidade das amostras.

O programa de amostragem estabelecido para o local-chave Valdarcas distingue-se dos restantes. Resultou do ensaio de vários esquemas de localização de estações, periodicidade de colheita e modo de amostragem, iniciado em 1995 com o objectivo de acompanhar o sistema fluvial afectado pelos focos de contaminação com origem mineira (Valente, 1996). Estes ensaios mostraram a variabilidade das propriedades do efluente mineiro e a instabilidade das amostras. Consequentemente a localização e a densidade de estações, bem como a periodicidade são aspectos fundamentais dos programas de amostragem.

2.1.1.1- Natureza das amostras

Na figura 2.2 discrimina-se a natureza das amostras. Estão considerados materiais geológicos e materiais biológicos, em particular algas aquáticas. Estas foram pesquisadas em diferentes tipos de substrato (águas e efluentes, sedimentos, musgos e plantas aquáticas), de modo a permitir o estudo de comunidades bênticas e de comunidades suspensas na coluna de água. Quanto aos produtos de neoformação contemplam-se materiais com diferentes graus de hidratação. A este respeito um dos extremos é representado por amostras aquosas do tipo lama e o outro por amostras sólidas – litologias herdadas e de neoformação.

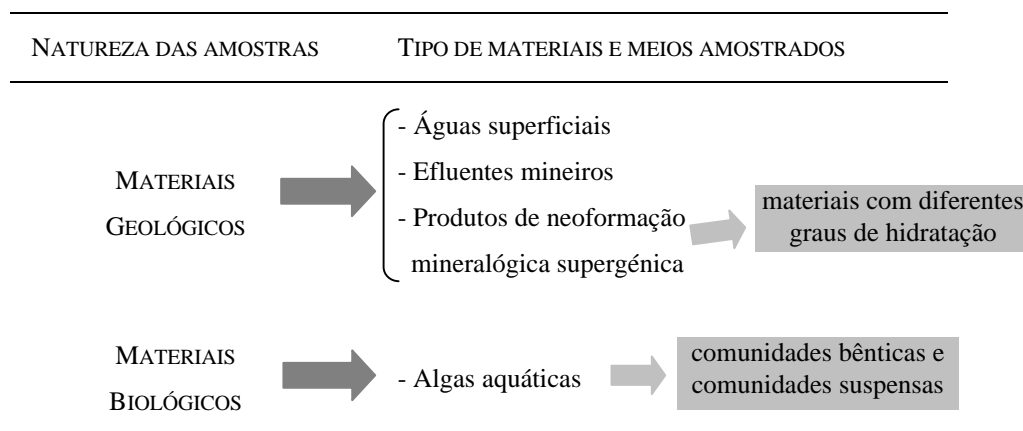


Figura 2.2- Natureza dos principais tipos de amostras.

2.1.1.2- Localização e densidade de estações de amostragem

A localização das estações de amostragem contempla as áreas mineiras e os sistemas fluviais receptores da drenagem. De um modo geral consideraram-se estações nos locais seguintes:

- escombeiras – em locais com escoamento superficial e com exsurgência de águas de infiltração;
- saídas de galeria;
- escorrências superficiais da área mineira (em períodos de pluviosidade);
- principais linhas de água receptoras da drenagem mineira;
- pontos de água representativos das características regionais na ausência de contaminação (fundo regional).

Nas figuras 2.3 e 2.4 apresenta-se a disposição cartográfica das estações de amostragem que fazem parte do esquema de monitorização de Valdarcas. A primeira figura refere-se às estações situadas no rio Coura, enquanto que a segunda, de maior pormenor, se refere às estações situadas nas escombeiras e na principal linha de água receptora da drenagem. Nas figuras 2.5 a 2.7 apresenta-se a localização das estações estabelecidas para a monitorização dos Carris, Adoria e Cabação-Lourinhal. Estão representadas sobre extractos manipulados a partir da base topográfica da carta militar de Portugal.

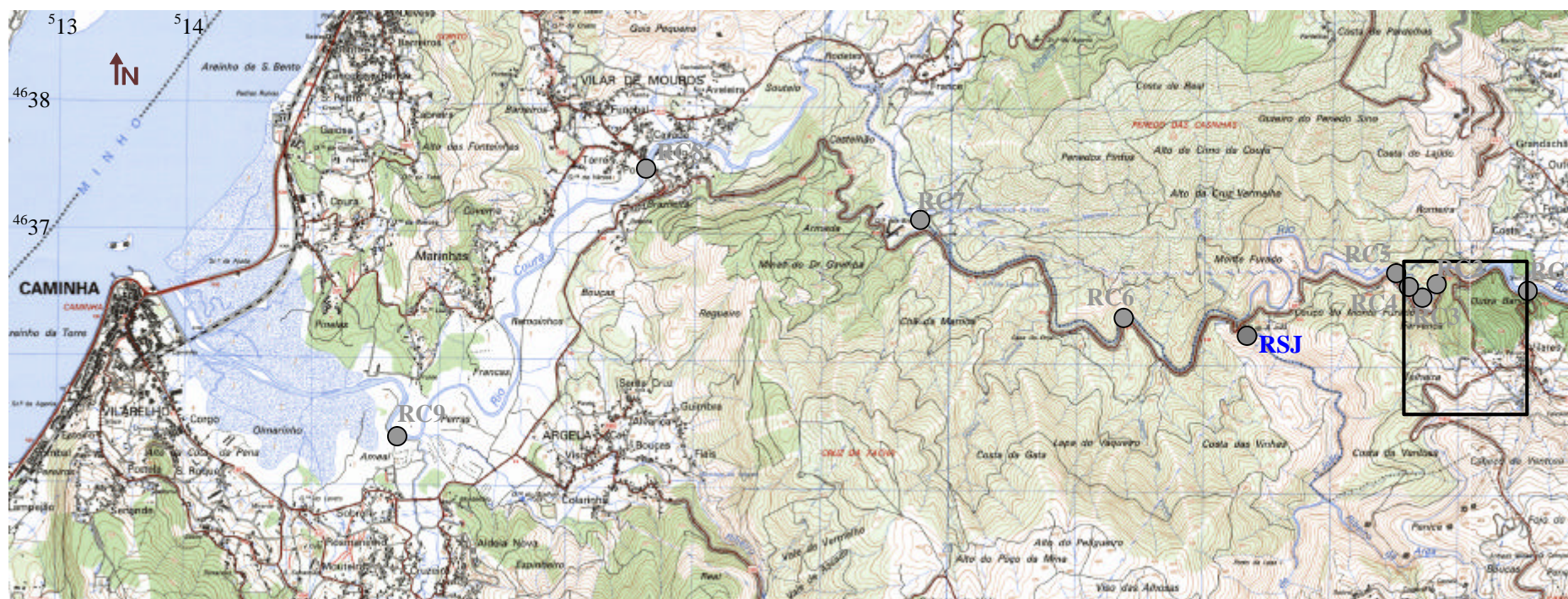
Na Cabação-Lourinhal definiram-se apenas três estações, situadas na linha de água que drena a escombeira, uma vez que a natureza dos estêreis não desencadeia à partida fenómenos de contaminação físico-química. No Cerquido existe apenas uma estação fixa, situada na galeria do Fulão. No entanto foram também colhidas amostras de escorrências superficiais sem localização definida.

2.1.1.3- Periodicidade de amostragem

Uma das principais dificuldades no planeamento da amostragem é encontrar uma periodicidade razoável, que permita acompanhar a variabilidade sazonal dos parâmetros em análise. Tendo em conta as características particulares dos diferentes alvos de monitorização estabeleceram-se diferentes esquemas de periodicidade (Tabela 2.I). Nalguns casos, como por exemplo no que respeita à obtenção de dados acerca do fundo regional, a amostragem tem carácter esporádico. Dispensou-se também a realização de campanhas periódicas nos casos em que se verifica constância nas características do meio receptor hídrico. No Cerquido a colheita de amostras foi controlada essencialmente pela disponibilidade de água, tendo-se efectuado esporadicamente em condições de elevada pluviosidade.

No caso dos Carris, para além da amostragem anual junto das escombeiras, realizou-se uma campanha de amostragem em Outubro de 1999, que incidiu sobre o sistema fluvial do rio Cabril.

Relativamente ao efluente de Valdarcas a escala temporal é a de maior pormenor. A monitorização iniciou-se com campanhas bianuais nos anos de 1999 e 2000, evoluindo posteriormente para um programa sistemático de amostragem mensal nos anos de 2001 e 2002. No rio Coura estabeleceram-se campanhas anuais, uma vez que o caudal elevado do rio proporciona uma manutenção razoável das propriedades da água. Neste trabalho serão também considerados resultados obtidos em campanhas realizadas com frequência inconstante entre os anos de 1995 e 1998 (Valente, 1996; Valente *et al.*, 1998b).



- Estação de amostragem da qualidade da água no rio Coura – RCi; i=1 a 9.
- Estação de amostragem pontual na Ribeira de S. João – RSJ.
- Subsistema receptor da drenagem da escombeira de Valdearcas (maior pormenor na figura 2.4).

Figura 2.3- Localização das estações de amostragem no local-chave Valdearcas - sistema fluvial do rio Coura.

Representação sobre um extracto das cartas militares de Portugal (folhas 14 e 15),
com indicação das coordenadas UTM fuso 29-elipsóide internacional – DATUM Europeu.

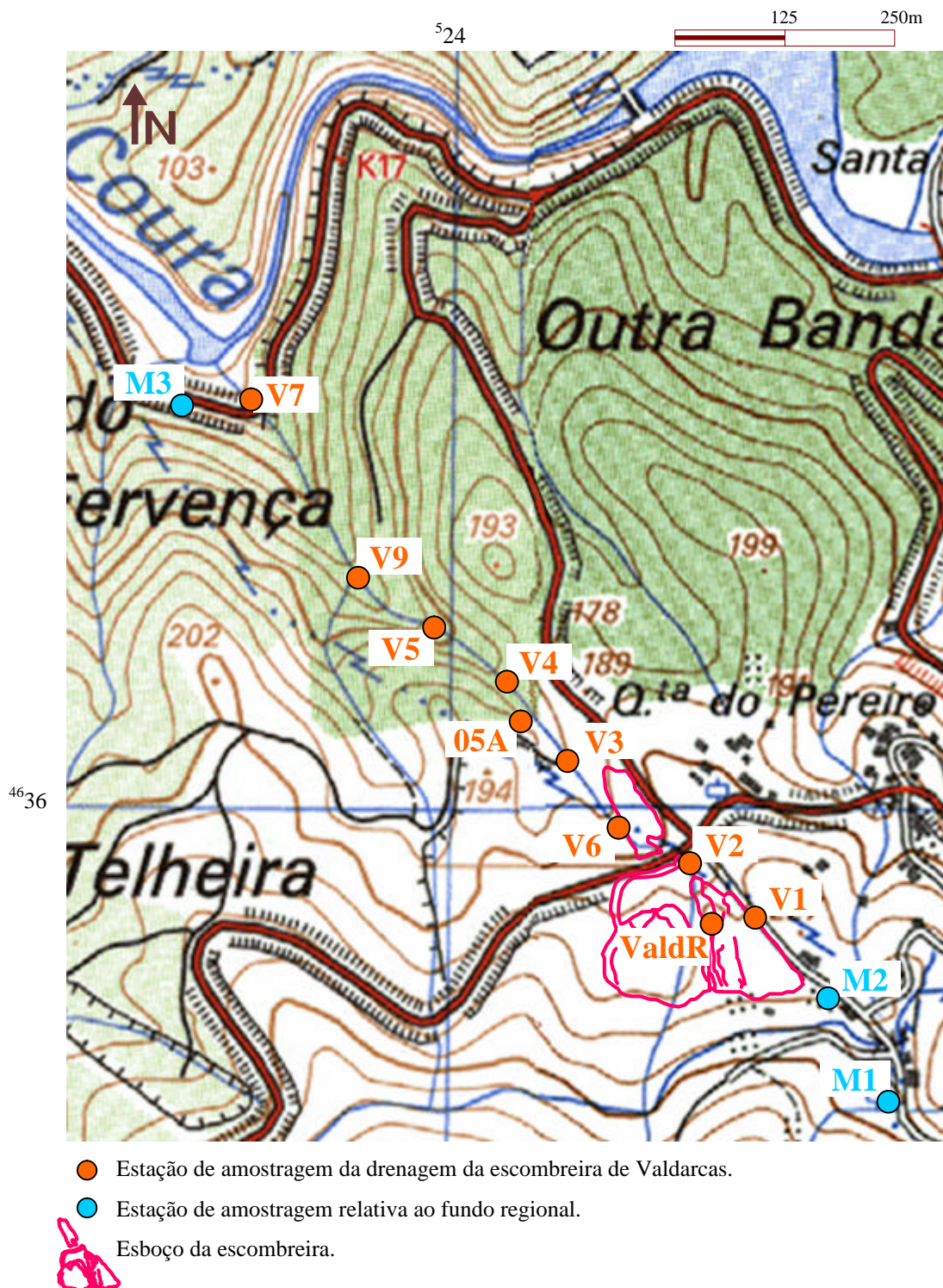


Figura 2.4- Localização das estações de amostragem no local-chave Valdearcas - área da escombreira. Representação sobre um extracto das cartas militares de Portugal (folhas 14 e 15) com indicação das coordenadas UTM fuso 29-elipsóide internacional – DATUM Europeu.

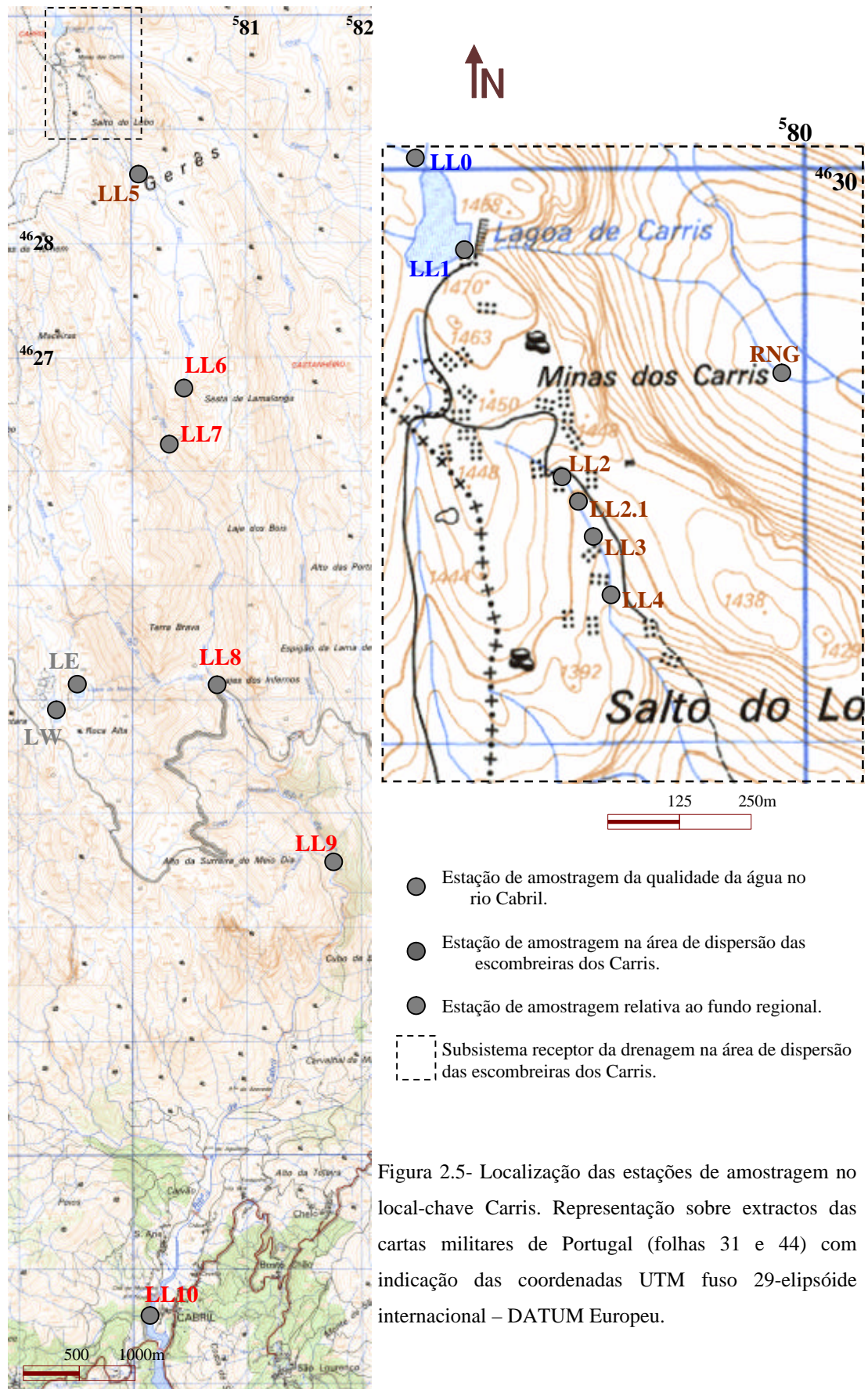


Figura 2.5- Localização das estações de amostragem no local-chave Carris. Representação sobre extractos das cartas militares de Portugal (folhas 31 e 44) com indicação das coordenadas UTM fuso 29-elipsóide internacional – DATUM Europeu.



Figura 2.6- Localização das estações de amostragem no local-chave Cabração-Lourinhal. Representação sobre um extracto da carta militar de Portugal (folha 28).



Coordenadas UTM fuso 29-elipsóide internacional
 – DATUM Europeu

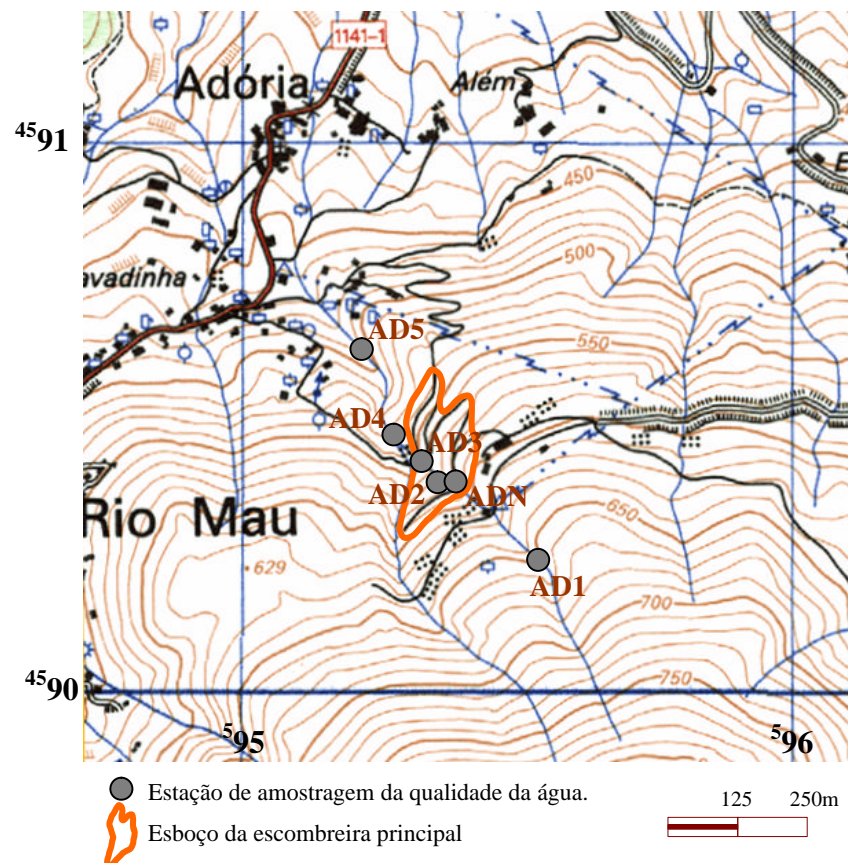


Figura 2.7- Localização das estações de amostragem no local-chave Adória. Representação sobre um extracto da carta militar de Portugal (folha 87).

<i>LOCAL CHAVE</i>	<i>ALVO DE MONITORIZAÇÃO</i>	<i>PERIODICIDADE DE AMOSTRAGEM</i>
Valdarcas	Efluente mineiro	Bianual (Verão e Outono de 1999 e 2000) Mensal (2001 e 2002)
	Rio Coura	Anual (Outono de 1999 a 2002)
Carris	Efluente mineiro	Anual (Outono de 1999 a 2001)
	Rio Cabril	Campanha isolada
Adoria	Efluente mineiro	Anual (Outono de 2000 a 2002)
Cabração-Lourinhal	Rib ^a do Seixalvo	Esporádica
Cerquido	Galeria do Fulão e escorrências superficiais	Esporádica

Tabela 2.I- Periodicidade de amostragem estabelecida para a monitorização dos locais-chave.

2.1.1.4- Protocolo de amostragem

Estabeleceram-se procedimentos de amostragem tanto quanto possível reprodutíveis. Esta é uma condição fundamental no caso de efluentes ácidos de matriz complexa, que possuem sólidos em suspensão e espécies químicas instáveis. Assim em particular no que respeita ao efluente de Valdarcas, cumpriram-se as seguintes condições:

- período do dia – durante a parte da manhã;
- profundidade de amostragem – porção superficial do escoamento;
- quantidade de amostra e recipiente de armazenamento – 2l em recipiente de polietileno de alta densidade (frascos *Kartel*), preparados de acordo com a norma *ASTM 5245* (*ASTM*, 1992); exceptuam-se os casos em que a quantidade de água disponível não permitiu o cumprimento deste critério, situação frequente em ValdR e V6;
- armazenamento – com refrigeração e protecção da luz solar.

A primeira condição referida tem o objectivo de reduzir os efeitos de eventuais reacções biológicas ou fotoquímicas nos resultados de alguns parâmetros. Por exemplo Karlsson *et al.* (1995), McKnight *et al.* (1988, 2001) e Stumm (1992) demonstraram a susceptibilidade do ciclo do ferro a estas reacções em águas de drenagem ácida. A cinética da

redução do ferro é incrementada pela luz solar e a fotoreactividade dos compostos de ferro é maior no caso dos óxidos-hidróxidos de baixa cristalinidade (Hrncir *et al.*, 1998). Por estes motivos é provável que a especiação redox do ferro, que é um metal abundante neste efluente, e a de outras espécies químicas que a ele estejam associadas, sejam controladas pela intensidade luminosa. Consequentemente a hora da colheita das amostras pode afectar significativamente o resultado das análises químicas.

No caso particular da colheita de algas o protocolo é distinto em cada uma das seguintes situações:

- situação em que há evidência macroscópica da presença de algas – obtêm-se as amostras através de raspagem dos substratos e por dragagem da superfície da água com o recipiente de armazenamento em polietileno ou com uma lâmina de vidro;
- situação em que não há manifestação macroscópica da presença de algas – procede-se à colheita de amostra do substrato em análise (por exemplo efluente) para investigar posteriormente a sua presença em preparação microscópica.

Em ambos os casos as amostras devem ser armazenadas em recipiente refrigerado a <4°C e protegido da luz solar.

A colheita de amostras, independentemente do tipo e do objectivo analítico, é acompanhada da medição no campo do pH, condutividade e temperatura.

2.1.2- Sistema analítico

De acordo com a figura 2.1 o sistema analítico (protocolos analíticos) é uma das componentes fundamentais do sistema de monitorização. Inclui um conjunto de opções e de tarefas dedicadas ao manuseamento e tratamento das amostras, visando a obtenção de resultados representativos do sistema ambiental. A este respeito apresentam-se algumas considerações, motivadas pelas características particulares das amostras mais instáveis e de manuseamento mais difícil.

2.1.2.1- Selecção de parâmetros

Contemplaram-se parâmetros que se referem a diferentes tipos de caracterizações e a diferentes tipos de materiais (Figura 2.8).

De um modo geral as espécies químicas presentes devem identificar-se com os focos de poluição, que neste caso são de tipo mineiro. Assim o espectro de aniões, de metais e de metalóides a analisar rotineiramente foi reduzido com base nas expectativas indicadas pela paragénese dos depósitos minerais explorados.

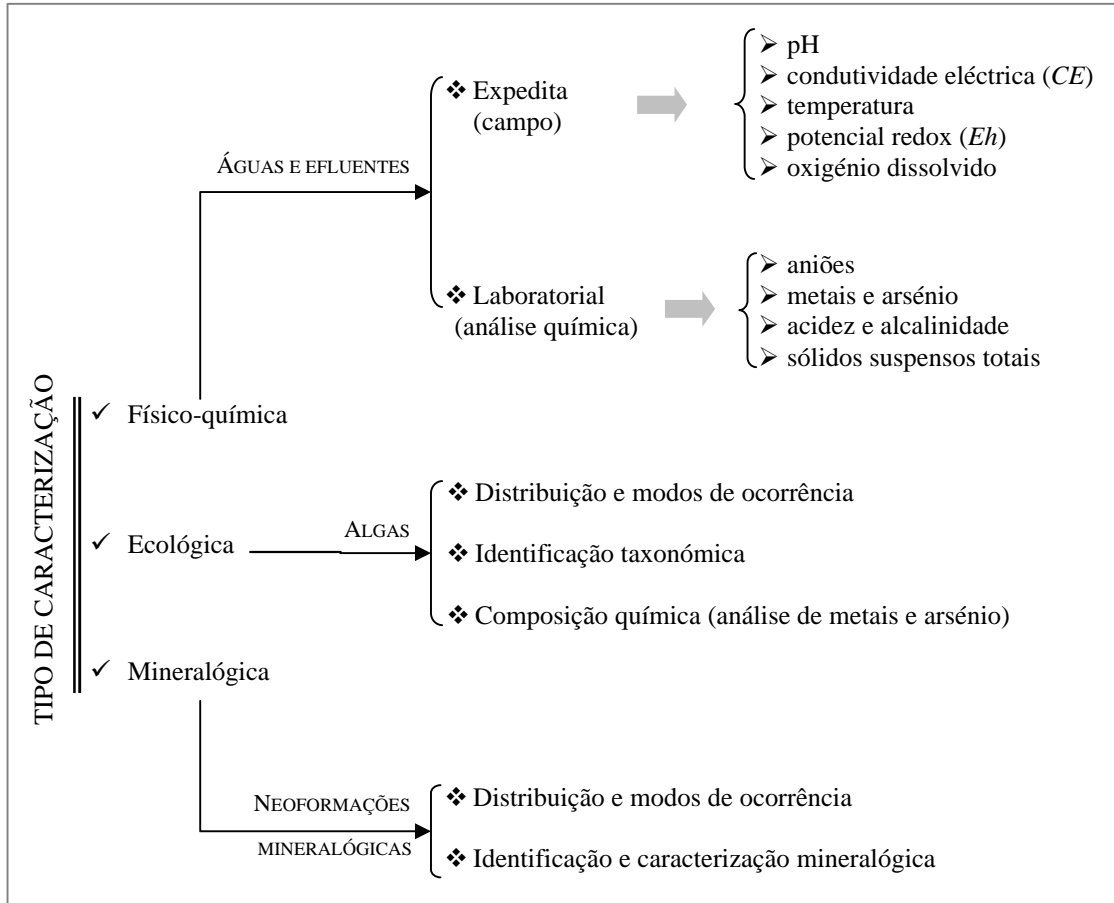


Figura 2.8- Tipos de caracterização e parâmetros utilizados em amostras de águas e efluentes, algas e neoformações mineralógicas supergénicas.

Em meios aquosos de matriz complexa, como são os efluentes ácidos, é difícil obter uma medição electroquímica estável e fiável do potencial redox (*Eh*). Este parâmetro é particularmente sensível aos factores ambientais que interferem no estabelecimento do equilíbrio (Sigg, 2000), como por exemplo as condições hidráulicas ou a existência de actividade biológica. Para além disso os pares redox que são responsáveis pela resposta electroquímica não são os predominantes no microambiente que está a ser analisado. Portanto a interpretação destas medições, bem como a sua utilização em cálculos termodinâmicos deve ser cuidadosa, uma vez que podem não definir rigorosamente as condições redox do ambiente. Estas ficam melhor descritas através da análise química

detalhada das espécies redox presentes. Esta dificuldade de medição verificou-se no efluente de Valdarças. Por este motivo considerou-se essencial acrescentar a análise do par Fe(II)/Fe(III) nestas amostras.

Ao longo deste trabalho a análise química de águas e efluentes refere-se geralmente à fracção dissolvida. Pontualmente analisou-se também o teor total de arsénio (dissolvido e em suspensão) em amostras de efluente de Valdarças.

2.1.2.2- Pré-tratamento de amostras

As amostras têm muitas vezes que ser sujeitas a tratamentos prévios específicos. O pré-tratamento depende dos parâmetros, dos métodos, do tipo de matriz da amostra e do tempo que decorrerá entre a colheita e a análise. Tem geralmente o propósito de preservar as características originais da amostra e de a preparar para tratamentos analíticos subsequentes.

São pré-tratamentos geralmente previstos nos métodos correntes de química clássica ou instrumental, os seguintes:

- filtração de amostras líquidas para remover os sólidos em suspensão;
- acidificação do filtrado para limitar reacções de precipitação durante o período de armazenamento da amostra;
- modificações de matriz (por exemplo através da digestão em meio ácido) de modo a obter soluções aquosas homogéneas a partir de amostras heterogéneas ou de matriz sólida.

Na figura 2.9 resume-se o esquema de pré-tratamento aplicado aos diferentes tipos de amostras que foram sujeitas a análise química.

Instabilidade das amostras e modos de filtração

A qualidade dos resultados analíticos depende de procedimentos que assegurem a estabilidade das amostras. As considerações seguintes referem-se especialmente às amostras mais instáveis (de efluente de Valdarças), relativamente às quais se observam sinais de alteração durante o armazenamento e mesmo durante a análise química.

As figuras 2.10 e 2.11 mostram alguns destes sinais de alteração. Na primeira verifica-se a variação do pH ao longo do tempo de armazenamento, sofrida por um conjunto de amostras, em duas condições distintas – armazenamento à temperatura ambiente e com

refrigeração. Na segunda figura observa-se a deposição de películas ocres, resultantes da precipitação de compostos de ferro e sulfato, nas paredes dos frascos de reserva.

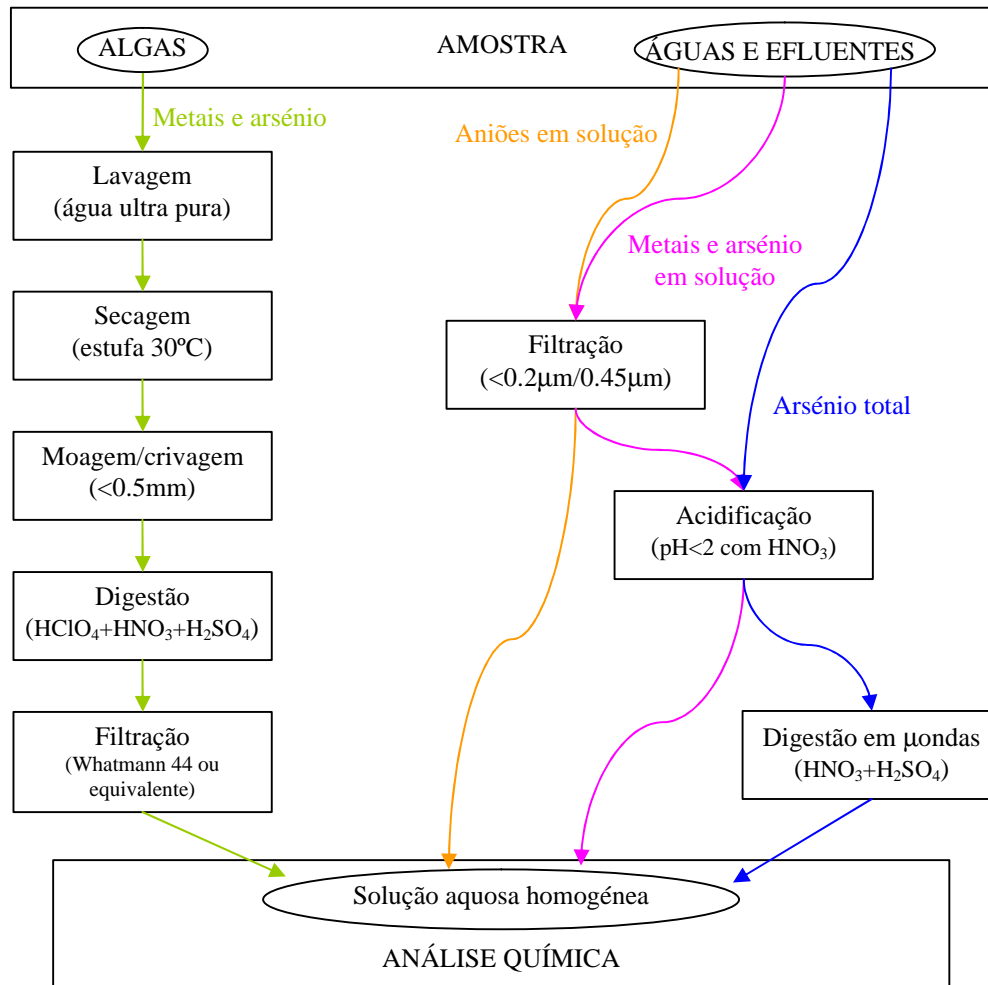


Figura 2.9- Pré-tratamentos aplicados às amostras destinadas a análise química. As cores diferentes representam-se os constituintes a analisar em cada procedimento.

Para além do tempo de armazenamento verificou-se que o tempo de processamento e o modo de filtração também podem influenciar os resultados analíticos, devido a modificações do estado químico de certos elementos. Por exemplo o ferro é muito susceptível a variações no estado de oxidação. A oxidação do Fe(II) e a formação de colóides de hidróxido de ferro foi observada durante o pré-tratamento e a análise das amostras de Valdarças. A presença destes colóides na amostra filtrada afecta os teores dos elementos na fracção que tradicionalmente se designa de dissolvida. Observações deste tipo foram registadas por Ball *et al.* (1998) em amostras de drenagem ácida. Estes autores concluíram que as concentrações de Fe(II), Fe(III) e de ferro total em solução variam significativamente consoante o tipo e a porosidade das membranas de filtração, e consoante o tempo de processamento das amostras.

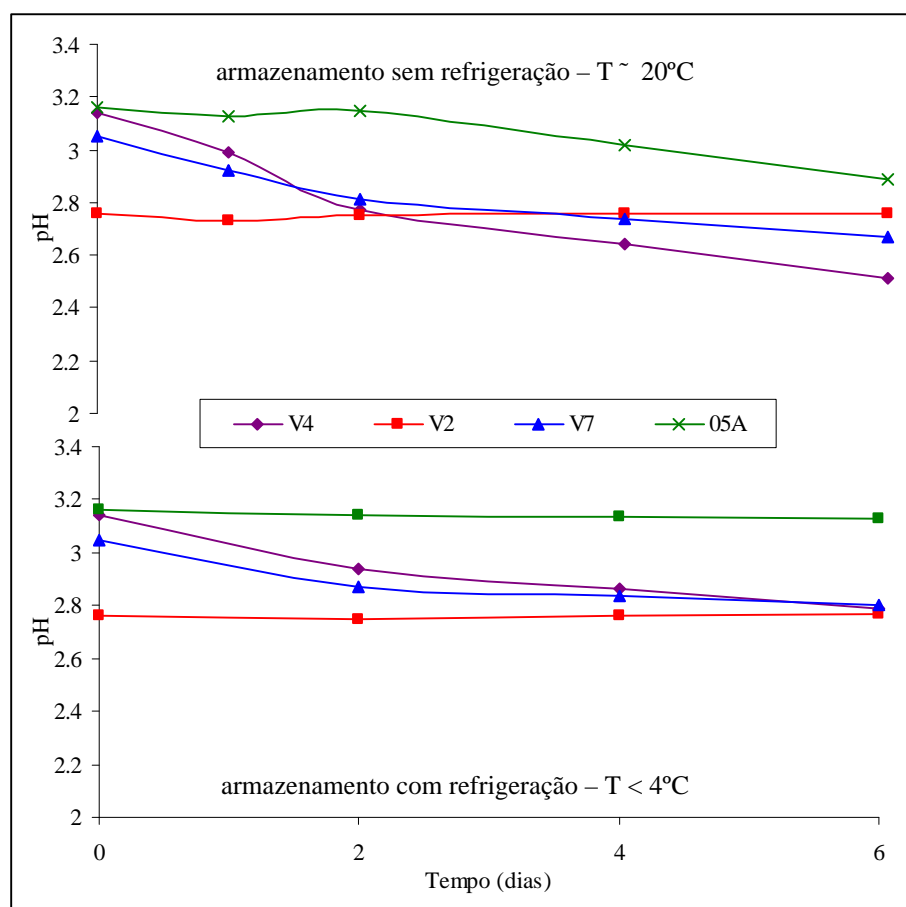


Figura 2.10- Variação do pH ao longo do tempo, registada num conjunto de amostras de efluente de Valdarças (não filtradas) com pH inicial entre 2.76 e 3.16. Nas primeiras 48h as maiores variações observam-se nas amostras com pH inicial entre 3.0 e 3.1. A designação das amostras refere-se às estações de amostragem da figura 2.4.



Figura 2.11- Exemplo da deposição de películas ocre nos frascos de reserva das amostras de efluente de Valdarças. Esta ferruginização observa-se logo nas primeiras semanas de armazenamento com refrigeração, mesmo em amostras filtradas.

A generalidade dos métodos utilizados para analisar metais prevê a filtração com membranas de porosidade $0.45\mu\text{m}$, sendo praticamente universal que a fracção dissolvida é aquela que está presente neste filtrado. No entanto os colóides, que tipicamente se incluem na gama 1nm a $1\mu\text{m}$, com dimensões inferiores às destas membranas afectam as concentrações em solução. Na realidade, os colóides constituem uma gama contínua de tamanhos entre os sólidos suspensos e os constituintes em solução. Por este motivo podem citar-se vários autores que consideram discutível estas definições de fracção suspensa e fracção dissolvida, encarando-as como puramente operacionais (Buffle *et al.* a,b, 1995; Danielsson, 1982; Horowitz *et al.*, 1996; Hens *et al.*, 2002; Laxen *et al.*, 1982).

Nas amostras de Valdearcas, para além do ferro, outras formas colóidais, por exemplo de alumínio, silício, fósforo e arsénio, podem enriquecer a fracção que se refere como “dissolvida”. Para limitar esta contribuição, cumpriram-se os seguintes cuidados no processamento das amostras:

- utilização de membranas de porosidade $0.2\mu\text{m}$;
- filtração imediatamente após a colheita;
- análise de Fe(II), Fe(III), acidez e sulfato nas 24 horas seguintes à colheita.

2.1.2.3- Técnicas e métodos de análise química

As técnicas e os métodos de análise química utilizados resumem-se na tabela 2.II. Os fundamentos teóricos e respectivos campos de aplicação podem encontrar-se em numerosas referências, algumas das quais têm carácter normativo. Cita-se a este respeito um conjunto de documentos bibliográficos que são utilizados no contexto da análise química de águas e efluentes (Alland *et al.*, 1989; AWWA, 1992; Crompton, 2001; 2002; Csuros *et al.*, 2002).

A selecção de um método de análise é geralmente condicionada pelos factores seguintes:

- exactidão, precisão e rapidez;
- gama de concentrações previsíveis;
- robustez face a interferências;
- volume de amostra disponível;
- custo e disponibilidade.

PARÂMETRO	TÉCNICAS	MÉTODOS DE REFERÊNCIA (AWWA, 1992)
ANÁLISE DE METAIS E METALÓIDES		
Alumínio	<i>AES-GF</i>	Standard Methods 3113 B
Arsénio	<i>AES-GF</i>	Standard Methods 3113 B
Cálcio	<i>ICP</i>	Standard Methods 3120 B
Cobre	<i>ICP</i>	Standard Methods 3120 B
Ferro (III)	<i>EUV-Visível</i>	Método do tiocianato (Gonçalves, 1990)
Ferro total	<i>ICP</i>	Standard Methods 3120 B
Magnésio	<i>ICP</i>	Standard Methods 3120 B
Manganês	<i>ICP</i>	Standard Methods 3120 B
Potássio	<i>ICP</i>	Standard Methods 3120 B
Sílicio (Sílica)	<i>ICP</i>	Standard Methods 4500 G
Sódio	<i>ICP</i>	Standard Methods 3120 B
Zinco	<i>ICP</i>	Standard Methods 3120 B
ANÁLISE DE ANIÕES		
Brometo	<i>CI</i>	S-9 (Metrohm, 2000)
Cloreto	<i>CI</i>	S-9 (Metrohm, 2000)
Fosfato	<i>CI</i>	S-9 (Metrohm, 2000)
Fluoreto	<i>CI/Potenciometria</i>	S-9 (Metrohm)/Standard Methods 4500 C
Iodeto	<i>CI</i>	S-9 (Metrohm, 2000)
Nitrato	<i>CI</i>	S-9 (Metrohm, 2000)
Nitrito	<i>CI</i>	S-9 (Metrohm, 2000)
Sulfato	<i>CI/Turbidimetria</i>	Standard Methods 4500 E
ANÁLISE DE OUTROS PARÂMETROS		
Acidez	Volumetria	Standard Methods 2310 B
Alcalinidade	Volumetria	Standard Methods 2320 B
Sólidos suspensos totais	Gravimetria	Standard Methods 2540 D
ANÁLISE DE PARÂMETROS EXPEDITOS – MEDIÇÃO NO CAMPO		
pH	Potenciometria	Standard Methods 4500H ⁺ B
Temperatura	Potenciometria	Standard Methods 2550 B
Condutividade	Potenciometria	Standard Methods 2510 B
Potencial redox (<i>Eh</i>)	Potenciometria	Standard Methods 2580 B
Oxigénio dissolvido	Potenciometria	Standard Methods 4500 G

Tabela 2.II- Relação das principais técnicas e métodos analíticos de referência utilizados. *ICP* – Espectrometria de emissão de plasma; *AES-GF* - Espectrometria de absorção atômica - câmara de grafite; *EUV-Visível* – Espectrofotometria de ultra-violeta-visível; *CI* – cromatografia iónica.

Por estes motivos os métodos instrumentais de tipo multi-análise, como por exemplo a cromatografia iónica para a determinação de aniões e a espectrometria para os catiões, são actualmente os mais utilizados. De entre as vantagens que possuem, a robustez a interferências tem um significado particular na análise do tipo de amostras em causa (águas de drenagem ácida). Pelas características que se enumeram de seguida, as amostras de efluente de Valdarcas tornam a generalidade dos métodos mais susceptíveis a interferências e a outros efeitos de matriz:

- possuem matriz complexa;
- têm acidez e força iónica elevadas;
- observa-se grande discrepância na gama de concentrações dos diversos elementos.

Por exemplo a cromatografia iónica (*CI*) é considerada um método rápido, preciso e independente de efeitos de matriz. Experimentou-se a aplicação de *CI* com supressão química a estas amostras. No entanto verificou-se que muitas das vantagens que geralmente lhe são atribuídas não se aplicam, no caso específico do efluente de Valdarcas. Foi necessário experimentar vários parâmetros de análise, obtendo-se o melhor desempenho da coluna de separação cromatográfica nas seguintes condições:

- composição do eluente – 2.2mM NaHCO₃/ 1.3mM Na₂CO₃,
- supressor – (Metrohm, H₂SO₄ 20mM),
- fluxo – 0.8 ml/min,
- volume de injeção – 20µl.

Mesmo nas melhores condições de funcionamento observou-se a precipitação de ferro na coluna. Reduziu-se este efeito inibindo a hidrólise do ferro através da adição de ácido nas operações de diluição. Tendo-se verificado que as amostras são pobres em nitrato abdicou-se da determinação em rotina deste anião, e usou-se ácido nítrico (reagente de grau *suprapur Merck*, 65%) diluído a 0.1M ou 0.2M para manter a acidez do meio. Para além desta dificuldade, a composição essencialmente sulfatada das amostras obriga à realização de vários ciclos de análise para determinar outros aniões, como por exemplo o cloreto e o fluoreto. A retenção de sulfato na coluna é também um efeito comum, pelo que na análise de uma série de amostras é necessário vigiar constantemente a existência de efeitos de matriz provocados pelas amostras anteriores.

Actualmente existem métodos de pré-tratamento que permitem a limpeza de amostras, reduzindo assim os efeitos observados na análise cromatográfica de águas de drenagem ácida. Baseiam-se na aplicação de membranas de troca iónica, como por exemplo os cartuchos *RP-Guard* (6.1011.020) da Metrohm (Metrohm, 2003) e *OnGuard-H* da Dionex

(Neele *et al.*, 2002). No entanto estas membranas têm uma capacidade limitada de remoção de catiões e para além disso podem promover o desenvolvimento de interferências relacionadas com a formação de complexos (principalmente se a amostra for rica em alumínio e fluoreto).

Se se abdicar da vantagem associada ao carácter multi-análise da *CI*, que como se referiu é reduzida nestas amostras, deve equacionar-se a determinação de aniões recorrendo a outras técnicas, como a turbidimetria e a potenciometria (eléctrodo selectivo). Porém, também nestas condições é necessário investigar interferências e eventualmente proceder a adaptações aos métodos estabelecidos no laboratório. Por exemplo, em potenciometria a formação de complexos solúveis pode interferir com a resposta do eléctrodo selectivo.

Com efeito na análise potenciométrica do fluoreto verificou-se a existência de interferências relacionadas com a abundância de catiões polivalentes. Nestes casos foi necessário garantir que a solução tampão usada para ajustar a força iónica (*TISAB*) tivesse capacidade para complexar estas espécies químicas, na gama de concentrações em que existem no efluente. Estas interferências foram eliminadas através da utilização de uma solução com a formulação do *TISAB IV* da ORION (Orion, 1991). Nestas condições o método foi validado com ensaios de recuperação a aproximadamente 100%, contra uma recuperação inferior a 50%, obtida através da solução *TISAB* que é utilizada geralmente em análise de águas.

Pelos motivos que se apresentaram, nos procedimentos analíticos dedicados aos principais aniões, estabeleceu-se o seguinte:

- análise de sulfato por turbidimetria – o método utilizado (Standard Methods 4500 E) revelou-se independente da matriz e adequado à gama elevada de concentrações em análise;
- análise de fluoreto por potenciometria com solução de ajuste *TISAB IV* – método que se revelou mais robusto às interferências relacionadas com a acidez e com a presença de catiões polivalentes;
- validação dos métodos – a qualidade dos resultados destas amostras foi assegurada pelos seguintes processos de controle:
 - a) cruzamento de métodos (*CI*, potenciometria e turbidimetria),
 - b) realização de ensaios de recuperação,
 - c) análise pontual de réplicas (amostras seleccionadas aleatoriamente).

Relativamente à análise da especiação redox do ferro verificou-se a existência de interferências na determinação de Fe(II) pelo método mais corrente (método da fenantrolina),

para baixos valores da razão Fe(II)/Fe(III). Por este motivo estabeleceu-se a análise química de Fe(III) pelo método do tiocianato (que se revelou robusto perante essa interferência), e procedeu-se à determinação do Fe(II) por diferença entre o ferro total (obtido por *ICP*) e o Fe(III).

Análise de amostras de material biológico

Relativamente a este aspecto aplicaram-se métodos relativamente simples, mas que se mostraram adequados para a identificação e caracterização das algas presentes nas águas de drenagem ácida. No campo obtiveram-se dados acerca da sua distribuição e modos de ocorrência. No laboratório o estudo de preparações simples em microscópio óptico permitiu a caracterização da estrutura interna e da morfologia. A combinação destes dados conduziu à identificação de algas, que na maioria dos casos foi possível até ao nível taxonómico do género. Nalguns casos identificou-se a espécie.

O estudo das preparações biológicas fez-se nas 24 horas seguintes à colheita. No caso de amostras pobres o exame microscópico foi antecedido de uma fase de concentração por centrifugação ou filtração.

Foram também aplicadas técnicas de análise química para determinação de metais e análise semi-quantitativa por raios x em microscopia electrónica de varrimento.

2.2- Caracterização das neoformações mineralógicas supergénicas

O estudo realizado neste âmbito serve-se de técnicas petrográficas, mineralógicas e geoquímicas que tradicionalmente são aplicadas a materiais geológicos. No entanto, os sais solúveis e de um modo geral os precipitados de drenagem ácida, associados à evolução das escombrelas de Valdarcas e do Cerquido, são as neoformações cuja caracterização foi mais complexa. Suscitam por isso algumas considerações no que respeita à metodologia aplicada.

O estudo das neoformações é efectuado em microscopia óptica (luz transmitida e luz reflectida), por difracção de raios x (*DRX*) e em microscopia electrónica de varrimento (*MEV*). No entanto as amostras possuem propriedades que obrigam a alguns cuidados especiais na amostragem e nos pré-tratamentos que antecedem a aplicação das técnicas referidas. Salientam-se as seguintes:

- grau de pureza;

- grau de hidratação;
- estabilidade química e mineralógica;
- granulometria;
- cristalinidade.

2.2.1- Associações salinas

A caracterização de associações salinas complica-se quando estão presentes sais solúveis com elevado grau de hidratação. Estes sais são metaestáveis, têm granulometria fina, formam soluções sólidas complexas, intercrescimentos dificilmente individualizáveis e muitas vezes ocorrem em pequenas quantidades. Todos estes motivos dificultam a amostragem e a análise de *DRX* em preparações de pó.

Na amostragem devem representar-se diferentes condições de precipitação salina, em relação com a variabilidade climática, com a composição das águas de drenagem e com as condições de exposição e alterabilidade das paragénese primárias. Nos períodos de estiagem prolongada durante o Verão pode verificar-se a abundância, mas não necessariamente a diversidade de sais. A representação do espectro de diversidade salina implica visitas frequentes ao campo ao longo das quatro estações do ano.

Para além dos locais onde as manifestações de salinização são mais exuberantes – tais como a superfície das escombrelas, taludes expostos e frentes de ravinamento – procuraram-se também microambientes de precipitação. Estes microambientes têm características particulares, proporcionadas pelas condições de acumulação e de exposição aos elementos climáticos, ou então induzidas pelas propriedades do escombrela.

No protocolo de amostragem considerou-se informação acerca da temperatura e da humidade relativa do ar no local de colheita. A preservação das condições de humidade e temperatura durante o transporte e o armazenamento é muito importante para que não ocorram modificações no grau de hidratação. Por isso, as amostras são guardadas em frascos de plástico hermeticamente fechados, de modo a permanecerem numa atmosfera controlada.

Uma vez no laboratório devem ser analisadas o mais rapidamente possível para evitar a desidratação. A instabilidade das amostras pode mesmo observar-se pela alteração de cor quando estão sujeitas à luz na lupa binocular. Nestes casos, na preparação das amostras para *DRX*, evitou-se a moagem. Geralmente recorreu-se à preparação de um esfregaço directamente sobre uma lâmina de vidro, e a análise difractométrica efectuou-se com tempos

de aquisição curtos. As amostras são posteriormente reanalisadas, avaliando-se o efeito de eventuais alterações nos difractogramas.

No estudo das associações salinas verifica-se, muitas vezes, que a discriminação macroscópica de propriedades não permite o contraste ou a individualização de fases. Aquilo que parece uma só fase à lupa binocular pode revelar-se em *MEV* uma mistura variada de composições e morfologias. Consequentemente é difícil obter amostras puras para *DRX*. Geralmente estão presentes sulfatos cujas estruturas cristalinas produzem numerosos picos de difracção. Assim sendo, a mistura em análise resulta tipicamente num difractograma complexo, em que é difícil a identificação de todos os minerais presentes. Esta identificação é obtida através de um processo iterativo que pode integrar as seguintes etapas metodológicas (Figura 2.12):

- obtenção de concentrados sucessivamente refinados através de separação em lupa binocular;
- *DRX* da amostra total e de fracções separadas - efectuou-se num equipamento PHILIPS com ampola de cobre e monocromador de grafite (colheita de dados entre 2 e 70° (2θ) com incrementos de 0.02°); os tempos de aquisição são variáveis consoante a quantidade e a natureza das amostras;
- análise da composição elementar em *MEV* por espectrometria de dispersão de raios x (*MEV-DE* na gama de 0KeV a 15KeV); utilizaram-se tempos de aquisição do espectro variáveis consoante a natureza da amostra;
- estudo da morfologia dos cristais e do contraste de fase das associações, após revestimento das amostras com carbono ou ouro, em *MEV* – electrões secundários (*MEV-ES* – 15KeV) e *MEV* – electrões retrodifundidos (*MEV-ER*).

O equilíbrio e o potencial poluente dos sais solúveis avaliou-se através da simulação laboratorial de reacções de dissolução. Esta experimentação fez-se com amostras de associações salinas típicas, de acordo com o seguinte protocolo:

- temperatura e condições de dissolução – 20°C, com agitação lenta;
- solução de dissolução – água ultra-pura (produzida em sistema *MiliQ* com condutividade de 5.6 a 5.8 μS/cm);
- gama de concentrações dos sais dissolvidos – 0.4 a 250 g/l;
- volume de solução – 50 ou 100 ml, consoante a quantidade de amostra disponível;
- tempo de ensaio – variável entre 15 e 250 minutos;

- parâmetros de controlo – pH ao longo do tempo, análise da composição química da solução final filtrada (Mn, Fe, Al, Cu, Zn e As) e *DRX* do resíduo sólido resultante da filtração.

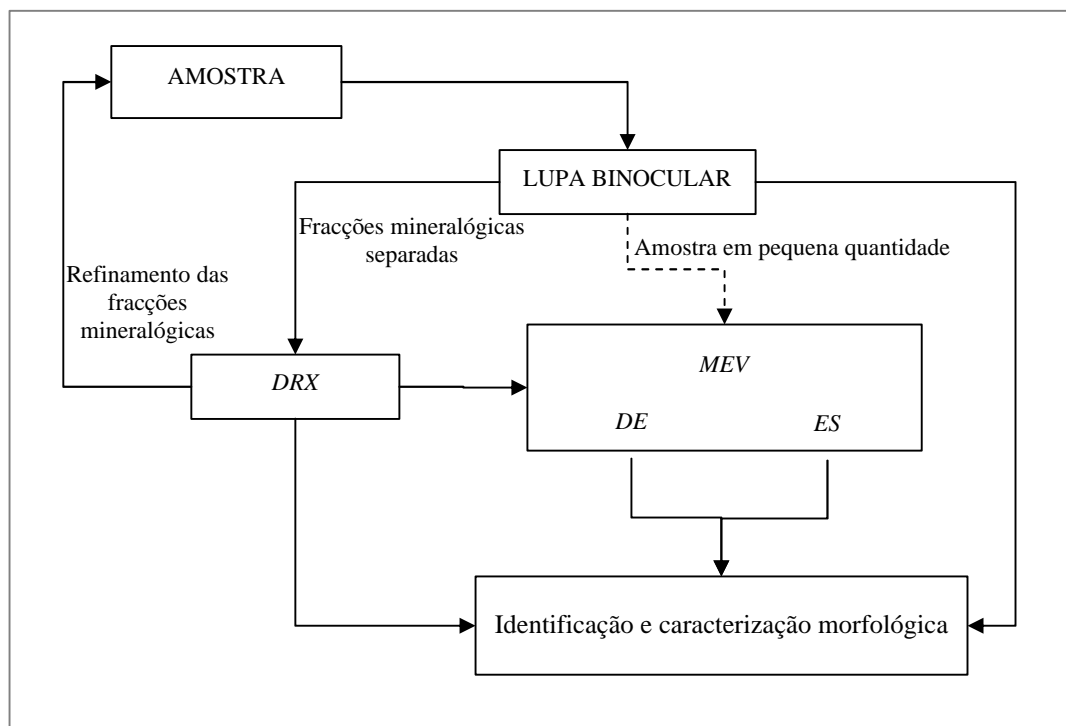


Figura 2.12- Protocolo utilizado para a identificação e caracterização de associações salinas.

2.2.2- Precipitados ocre de drenagem ácida

A amostragem destas neoformações nos ambientes de drenagem de Valdearcas tem correspondência com as estações de amostragem apresentadas na figura 2.4. Embora a colheita destas amostras tenha sido incluída nalgumas campanhas de monitorização do efluente, não obedeceu a um esquema estabelecido de periodicidade. Tal como se referiu para as associações salinas, a representação da diversidade de precipitados, bem como a análise paragenética das suas associações, dependem da amostragem em diversos locais e em diversas alturas do ano.

A colheita de alguns materiais muito hidratados, tais como as películas sobrenadantes, é dificultada pela sua fragilidade, uma vez que se desintegram ao toque. A utilização de seringas ou a dragagem da superfície da água com uma lâmina de vidro revelaram-se métodos de colheita adequados.

Relativamente à identificação mineralógica, as condições de operação da *DRX* incluem a utilização de uma ampola de cobre e o registo de dados entre 2 e 70° (2 θ) com incrementos de 0.02°. O tempo de aquisição variou consoante a quantidade e a natureza das amostras. Na presença de pequenas quantidades de amostra, analisadas sobre uma lâmina de vidro, estabeleceram-se os tempos de aquisição mais elevados, de modo a melhorar a relação entre o sinal e o fundo introduzido pela lâmina, tal como propôs Alves (1997).

São várias as dificuldades de manuseamento destes materiais, tendo em vista a análise difractométrica. A secagem em estufa não é adequada a estas amostras. Optou-se antes pela dessecação nas condições ambientais do laboratório. Mesmo assim pode ocorrer o desenvolvimento de sais que complicam a interpretação dos difractogramas. No caso de se proceder a lavagens prévias, por exemplo com etanol, utilizaram-se unicamente reagentes *pró-análise*. A lavagem com reagentes sem grau analítico, como por exemplo o álcool comercial, introduz artefactos (por vezes do tipo sais orgânicos), que podem interferir na detecção dos picos de difracção, principalmente nos precipitados menos cristalinos.

A preparação das amostras mais frágeis é idêntica à dos sais solúveis, ou seja recorre à preparação de esfregaços, sem moagem prévia. No caso dos produtos ocres mais consistentes incluem-se operações de moagem (em moinho de ágata) e de crivagem (com crivo de malha 0.63 μ m).

No que respeita à identificação das fases mineralógicas presentes, como já se referiu a interpretação dos difractogramas é dificultada pela variedade das misturas e também pela baixa cristalinidade de alguns minerais. Embora possuam um padrão de difracção único, que conduz facilmente à identificação em amostras puras, a sua detecção torna-se difícil na presença de outros minerais mais cristalinos. Nestas condições Bigham *et al.* (2000) e Dold (2001, 2003a) sugerem a aplicação do método que Schulze (1981) designou de difracção de raios x diferencial (*DDRX*). Neste caso o método baseia-se no conhecimento da solubilidade destes minerais em diferentes meios, particularmente em soluções ácidas de oxalato de amónio. Subtraindo o difractograma do resíduo resultante da dissolução da amostra em oxalato de amónio, ao difractograma da amostra original, pode evidenciar-se o padrão de difracção do mineral dissolvido.

Na realização destes ensaios, tendo em vista a identificação do mineral schwertmannite, verificou-se que o tempo necessário para a sua dissolução é superior ao referido geralmente na bibliografia (cerca de 15 minutos) (Cornell *et al.*, 1996). Considerando que a cinética de dissolução pode ser variável, tal como refere Dold (2003a), usaram-se tempos de ensaio variáveis entre 15 minutos e 4 horas.

A análise difractométrica dos materiais menos cristalinos foi combinada com o estudo em *MEV*, através da obtenção da composição química (*DE*) e da morfologia típica em *MEV-ES*.

As condições de formação dos precipitados ocre foram testadas em laboratório através de dois ensaios de ferruginização simples. Pretendeu-se com esta experimentação avaliar a influência da temperatura e da actividade biológica na cinética das reacções de precipitação, bem como avaliar a influência da composição química do efluente de Valdarças na mineralogia dos precipitados. Na tabela 2.III descrevem-se as condições destes ensaios.

ENSAIO	FERRUNIZAÇÃO A 4°C	FERRUNIZAÇÃO A 30°C
AMOSTRAS UTILIZADAS	- efluente proveniente da estação V3 (Figura 2.3)	- Reactor A - efluente da estação V3. - Reactor B - solução sintética preparada de acordo com Kawano <i>et al.</i> (2001). - Reactor C – solução idêntica à do reactor B, com adição de um precipitado natural.
CONDIÇÕES DE ENSAIO	refrigeração a 4°C	incubadora a 30°C
VOLUME DE SOLUÇÃO	1000 ml	100 ml
TEMPO DE ENSAIO	240 dias	100 dias
PARÂMETROS DE CONTROLO	pH da solução e composição mineralógica e morfologia do precipitado	pH, CE, Fe(III) das soluções e composição mineralógica e morfologia dos precipitados

Tabela 2.III- Apresentação das condições dos ensaios laboratoriais de ferruginização.

3.

ENQUADRAMENTO REGIONAL E CARACTERIZAÇÃO DAS ESCOMBREIRAS

- estrutura, mineralogia e paragénese

As escombreyras constituem massas de estéreis (resíduos) mais ou menos reactivos e que se apresentam em diferentes estados de agregação. As características que actualmente diferenciam as escombreyras foram determinadas pelas condições do estado primordial, isto é do momento da deposição dos resíduos. Relacionam-se portanto com as propriedades dos estéreis mineiros e com as suas condições de acumulação. No entanto, o estado actual de uma escombreyra é também o resultado da sucessão de fenómenos erosivos, que se acentuaram após o abandono, e da evolução paragenética sofrida pelas associações de minerais que constituem a massa de estéreis. O impacte ambiental que lhe está associado depende do modo como se processou esta evolução, pelo que é diversificado nos locais-chave.

O local-chave Valdarcas possui as escombreyras mais reactivas e que sofreram maior modificação desde o seu abandono. Assim a sua caracterização desenvolve-se em duas vertentes principais, que serão aqui realçadas e detalhadas. Uma delas diz respeito à petrologia dos resíduos, com destaque para a mineralogia herdada do depósito primário. Esta herança mineralógica representa os tipos paragenéticos percussores que determinaram grande parte das modificações geoquímicas observadas. A outra vertente diz respeito à fisiografia das condições de acumulação dos resíduos. Baseia-se numa análise de âmbito topográfico e geomorfológico que põe em destaque a evolução física da escombreyra.

Relativamente aos outros locais-chave a caracterização das escombreyras foi mais selectiva, evidenciando contribuições de índole diversificada para a origem e para a estrutura do impacte ambiental.

3.1- Enquadramento regional

As principais condicionantes de impacte ambiental referidas no capítulo 1 derivam em grande parte da situação das escombreyras no conjunto territorial em que se inserem. Os contextos geológico-mineiro e climático, bem como a sua localização em termos dos estatutos de ordenamento territorial, determinam não só o tipo de desequilíbrio, mas também condicionam o rigor dos critérios de avaliação de impacte ambiental. Considera-se portanto que o enquadramento regional das escombreyras é também um descriptor fundamental, quando está em apreço a caracterização do impacte ambiental numa perspectiva global.

3.1.1- Contextos geológico-mineiros

Todos os locais-chave se situam em regiões com forte tradição mineira herdada principalmente do ciclo extractivo do Sn e do W.

Nas figuras 3.1 a 3.3 apresentam-se os respectivos enquadramentos geológicos. Localizaram-se as minas sobre esboços efectuados a partir da cobertura geológica de Portugal, nas escalas 1:50000 e 1:200000.

Na figura 3.1 realça-se que o maciço granítico da serra de Arga é o relevo mais proeminente da região em que se inserem as minas de Valdarças, Cabração e Cerquido, e simultaneamente constitui um dos seus atributos geomorfológicos mais marcantes. A parte norte desta região insere-se na bacia hidrográfica do rio Minho, em particular na sub-bacia do Coura. O sistema fluvial do rio Coura é um dos principais receptores das linhas de água que drenam as vertentes da serra, e em particular a área do couto mineiro de Valdarças. De entre os seus afluentes destacam-se o ribeiro do Poço Negro, que transporta o efluente emanado da escombreyra da mina de Valdarças, e a ribeira de São João que atravessa a porção norte do maciço de Arga. A sul, a drenagem faz-se no sentido da bacia hidrográfica do rio Lima. O sistema fluvial do rio Estorãos assume o papel de receptor da drenagem das áreas mineiras da Cabração e do Cerquido.

Na serra de Arga ocorre um campo filoniano predominantemente aplito-pegmatítico, granítico, cujas mineralizações se enquadram no cortejo típico da província metalogenética estano-tungstífera (Leal Gomes, 1994). Em consequência da grande variedade de índices mineiros, tal como se caracterizou no capítulo 1, encontram-se actualmente muitos vestígios dispersos da actividade mineira passada (Figura 1.1). Entre estes contam-se pequenas escombreyras como as do Cerquido e outras de maior dimensão, resultantes de explorações

que laboraram com infra-estruturas industriais já de alguma importância, como as minas da Cabração e de Valdarças.

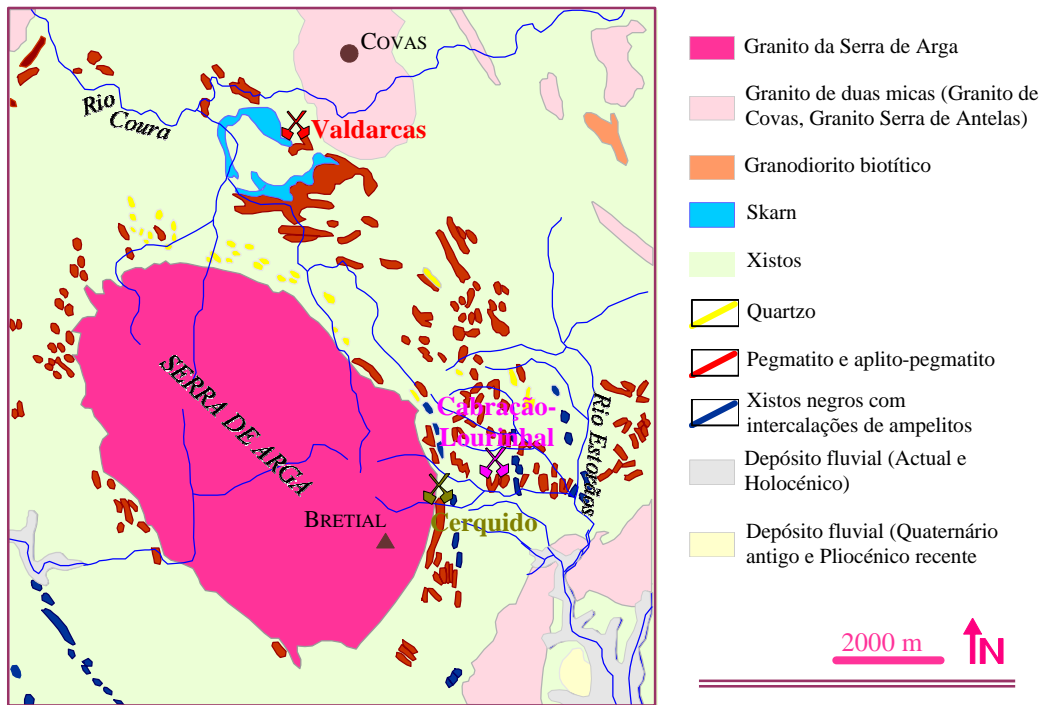


Figura 3.1- Enquadramento geológico das escombreiras de Valdarças, Cerquido e Cabração-Lourinhal em torno da Serra de Arga. Esboço cartográfico elaborado a partir da carta geológica de Portugal à escala 1:200000 (Folha 1) (Pereira, 1992).

Na mina da Cabração, no flanco este da serra, explorou-se cassiterite e columbite-tantalite (Neiva, 1954) em depósito pegmatítico. Pelos volumes desmontados e pelas produções de minério obtidas nas várias concessões (principalmente Monteiro e Escusa), a mina da Cabração foi uma das mais importantes da região, nas décadas de 40 e 50. A lavra mineira efectiva terminou no fim dos anos 60. O depósito é formado por dois filões aplito-pegmatíticos graníticos, mineralizados com cassiterite e columbite-tantalite. A exploração de minério de nióbio e tântalo ocorreu subsidiariamente, como subproduto da extracção de cassiterite. Desta actividade mineira resultaram escombreiras volumosas, cujos estéreis apenas foram sujeitos a separação hidrogravítica.

As ocorrências de W, Au e Zn das zonas de cisalhamento do campo filoniano da serra de Arga foram também importantes alvos de interesse mineiro. As escombreiras do Cerquido, na encosta oriental da serra, resultaram das intervenções extractivas sobre litologias e paragénese metalíferas, que ocorrem ao longo da zona de cisalhamento Argas-Cerquido (ZCAC) (Leal Gomes *et al.*, 1992). Nas décadas de 30 e 40 os veios dilatacionais mineralizados que ocorrem ao longo do lineamento foram alvo de extracção de sulfuretos

(principalmente blenda). Nos segmentos sudoeste e norte da ZCAC ocorreu extracção esporádica de volframite (a norte) e volframite e scheelite (a sul). Datam do início dos anos 50 os últimos trabalhos de lavra mineira efectiva, dos quais resultaram pequenas escombreyras, dispersas ao longo do afloramento da ZCAC. Destas escombreyras sobressai a que se localiza no Fulão, por ser uma das mais volumosas e simultaneamente com maior diversidade mineralógica dos estereis acumulados. Este facto deve-se à localização da galeria que lhe deu origem, a qual avançava sobre o sector de confluência do *duplex*, onde de acordo com o modelo metalogenético de zona de cisalhamento polifásica de Leal Gomes (1994), seria maior a diversidade paragenética.

Na posição mais a norte e num contexto paragenético distinto, estão as explorações de W da região mineira de Covas, na qual se inclui o couro mineiro de Valdarças. Este situa-se numa região constituída por formações xistentas e quartzíticas metamorizadas, dispostas em antifoma. Estas formações são atravessadas pelas intrusões correspondentes ao granito da serra de Arga e de Covas, das quais resultaram auréolas de metamorfismo/metassomatismo de contacto. A série metassedimentar regional silúrica foi deformada, configurando-se num domo estrutural, denominado domo de Covas. O contorno desta estrutura em antifoma apresenta-se sublinhado por um nível quartzítico, acompanhado por bancadas descontínuas de skarn, possivelmente ordovícicas (Coelho, 1993 e Conde *et al.*, 1971). A mineralização do couro mineiro de Valdarças é de tipo scheelítico-volframítica e ocorre em rochas calcossilicatadas com sulfuretos. A exploração regular do jazigo decorreu entre 1952 e 1984, compreendendo as concessões de Fervença, Valdarças e Cerdeirinha. No seu conjunto produziram as quantidades de minério de volfrâmio mais significativas da região. De entre as explorações sobre o domo de Covas, as minas de Valdarças (sobre o flanco norte do antifoma) e da Cerdeirinha (na zona de charneira), contribuíram especialmente para a constituição da escombreyra de Valdarças.

As minas dos Carris estão próximas da linha de fronteira Portugal/Espanha em plena serra do Gerês (Figura 3.2). A lavra mineira incidiu sobre filões de quartzo instalados no granito pós-tectónico do Gerês, e mineralizados em W, Sn e Mo. As maiores escombreyras resultaram da actividade extractiva que decorreu desde a década de 40 até meados da década de 70, principalmente na concessão de Salto do Lobo. Da densa rede hidrográfica que compartimenta a serra destaca-se o sistema fluvial do rio Cabril, e em particular os seus afluentes de carácter torrencial – corga da Lamalonga e ribeira das Negras – como receptoras da drenagem desta área mineira.

As minas da Adoria fazem parte do couro mineiro de Adoria no qual se incluíam diversas concessões. Situam-se no maciço compósito de Vila Real, especificamente na fácies

denominada granito da mina de Cerva (Figura 3.3). Aqui explorou-se volframate, cassiterite e sulfuretos polimetálicos em filões de quartzo que preenchem fendas sub-horizontais de retracção do maciço de Vila Real (Pereira, 1989). Da actividade extractiva, que decorreu entre as décadas de 40 e 80, resultaram as escombrelas que foram acumuladas junto de linhas de água afluentes do rio Poio.

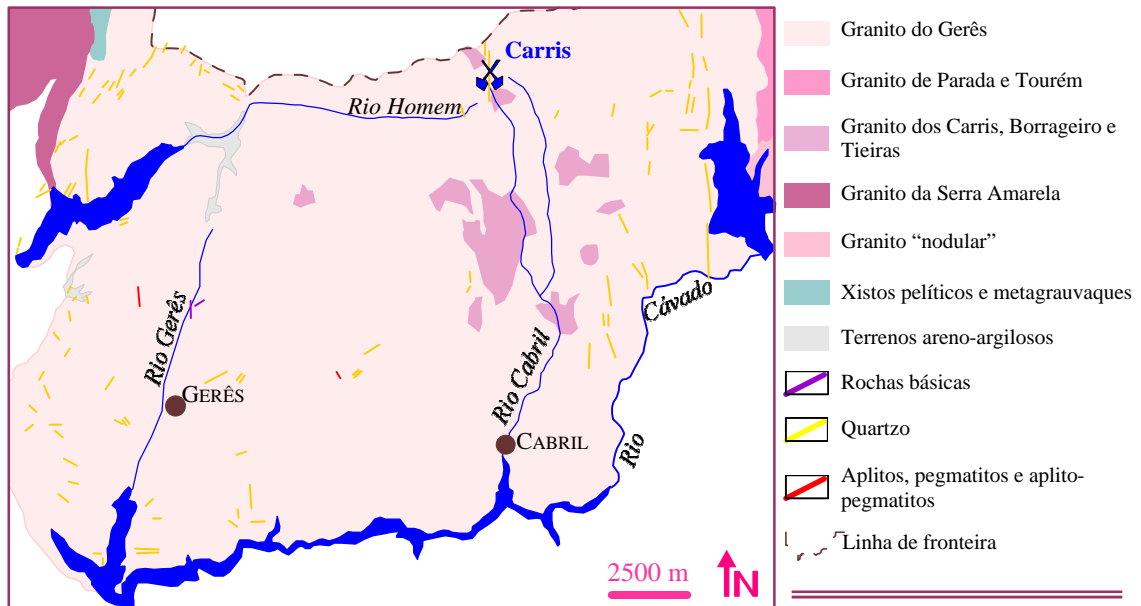


Figura 3.2- Enquadramento geológico das escombrelas dos Carris. Esboço cartográfico elaborado a partir da carta geológica do Parque Nacional da Peneda-Gerês à escala 1:50000 (Moreira *et al.*, 1991).

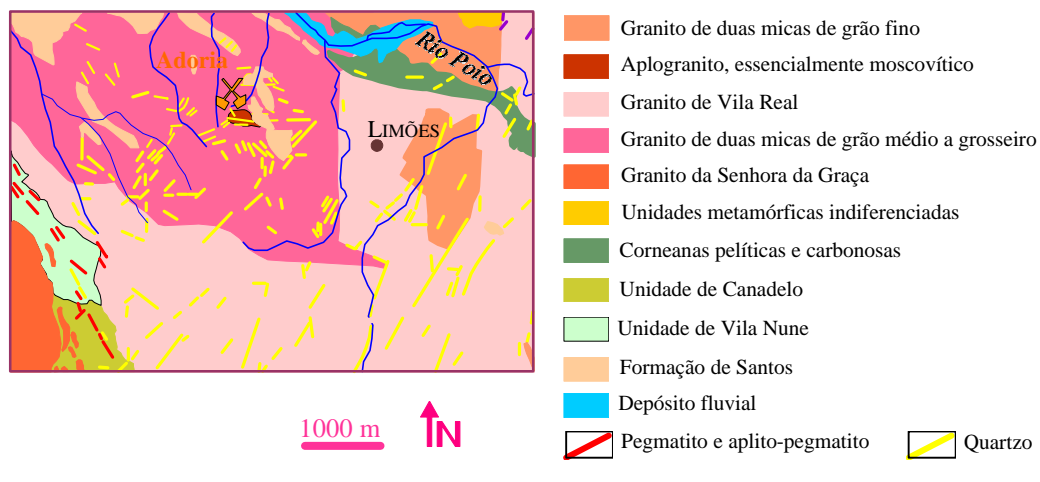


Figura 3.3- Enquadramento geológico da escombrela da Adoria. Esboço cartográfico elaborado a partir da carta geológica de Portugal à escala 1:50000 (Folha 10-A) (Pereira, 1989).

3.1.2- Usos da terra e situação em termos de planeamento territorial

Os locais-chave estão em áreas com baixos níveis de humanização, quer em termos de densidade populacional, quer de índices de industrialização. Situam-se em meios predominantemente florestais e semi-naturais, nos quais se estabelecem pequenas manchas agrícolas que correspondem a uma agricultura de cariz familiar, em regime de minifúndio. Em específico em redor das escombreyras verifica-se uma vocação essencialmente florestal. O pastoreio praticado em regime familiar também é uma actividade frequente.

A fixação humana nas regiões montanhosas foi no passado especialmente controlada pela fisiografia do território. O clima e outros factores, com ponto de partida geológico, tais como as pendentes de encosta, a fixação do solo e a existência de recursos minerais, influenciaram o povoamento. A actividade mineira actuou como um foco de atracção de população para o interior montanhoso, apesar do carácter inóspito destes lugares. Como herança desta relação, as escombreyras situam-se próximas, ou mesmo integradas em pequenos aglomerados populacionais, que no passado foram importantes povoações mineiras. É o caso das aldeias da Cabração e de Covas. Este cenário não se aplica aos Carris, principalmente pelas condicionantes ao povoamento relacionadas com o carácter inóspito do lugar e com o ordenamento do Parque Nacional da Peneda-Gerês. Nos outros casos, após o encerramento das minas, as aldeias foram perdendo população devido à tendência migratória para outros países, ou dentro da região, para zonas mais atractivas dos distritos de Viana do Castelo, Braga e Vila Real. No entanto actualmente verifica-se uma evolução peculiar no sistema de povoamento. Por exemplo em Valdarças, a partir do meio da década de noventa assistiu-se a um repovoamento da área mineira. As antigas casas da mina começaram a ser reocupadas e, embora algumas sejam habitação secundária, formou-se um pequeno aglomerado populacional mesmo junto da escombreyra.

No tempo em que as minas estavam em lavra activa geraram por vezes conflitos com a ocupação humana do território. Tal como se apresentou no capítulo 1 o motivo de discórdia era quase sempre os usos da água ou do solo, que as populações locais consideravam penalizados pela actividade extractiva. Actualmente as escombreyras abandonadas, mesmo as que se situam nas áreas de povoamento mais escasso, podem gerar conflitos importantes com as estratégias de conservação da Natureza.

Na tabela 3.I apresentam-se os instrumentos de planeamento disponíveis nas áreas em apreço. No que respeita ao planeamento regional identificam-se planos estratégicos alargados, como o plano regional de ordenamento do território do Alto Minho (*PROTAM*) e os planos de bacia (*PBH*). Num nível de maior pormenor, os instrumentos disponíveis são os

planos directores municipais (*PDM*) ou então planos específicos, como o que existe para o ordenamento do *PNPG*.

Local-chave	Planos municipais e planos específicos	Planos Regionais	Estatutos de protecção especiais presentes na área de influência das escombreyras
Valdarcas	<i>PDM</i> de Vila Nova de Cerveira <i>PDM</i> de Caminha	<i>PROTAM</i> <i>PBHMinho</i>	<i>Rede Natura 2000</i> (<i>Sítio Natura</i> e <i>ZPE</i>)
Cerquido	<i>PDM</i> de Ponte de Lima	<i>PROTAM</i> <i>PBHLima</i>	<i>Rede Natura 2000</i> (<i>Sítio Natura</i>)
Cabração – Lourinhal	<i>PDM</i> de Ponte de Lima	<i>PROTAM</i> <i>PBHLima</i>	<i>Rede Natura 2000</i> (<i>Sítio Natura</i>)
Carris	Plano de ordenamento do <i>PNPG</i>		Área protegida – Parque Nacional <i>Rede Natura 2000</i> (<i>Sítio Natura</i> + <i>ZPE</i>)
Adoria	<i>PDM</i> de Ribeira de Pena	<i>PBHDouro</i>	

Tabela 3.I- Principais instrumentos de planeamento do território identificados nas áreas de influência das escombreyras. *ZPE* – zona de protecção especial no âmbito da *Rede Natura 2000*.

Sob o ponto de vista do ordenamento deve considerar-se o condicionamento que a existência das escombreyras coloca aos modos de ocupação do território. No entanto devem considerar-se também as possibilidades de valorizar todos os recursos presentes nas áreas mineiras. Por exemplo o *PROTAM* identifica áreas de interesse para a prospecção e exploração de recursos minerais no Alto Minho, considerando a potencialidade associada às minas abandonadas e em especial a algumas escombreyras. Por sua vez as características dos efluentes gerados nas escombreyras e o seu regime de descarga nos sistemas fluviais, também devem ser considerados nas estratégias de gestão dos recursos hídricos nas bacias hidrográficas. De um modo geral a peculiaridade dos locais-chave também não tem sido considerada ao nível de mais alto pormenor de ordenamento (municipal), quer no que respeita à potencialidade, quer no que respeita ao condicionamento aos usos do território.

Em relação com os locais-chave, identificam-se especificamente os seguintes focos potenciais de conflito ao nível da gestão do território:

- a) áreas para a conservação da natureza - a região em análise é rica em estatutos de protecção especial. A situação mais restritiva corresponde aos Carris, uma vez que a escombreyra está em pleno ambiente de parque nacional. Em particular está situada no sistema fluvial do rio Cabril, que Valente *et al.* (2000) propuseram como sistema indicador da qualidade ambiental nesta área

protegida. Esta condição indicadora decorre da sua disposição transversal à zonografia do *PNPG*, numa das porções mais características e sujeita aos estatutos de protecção mais restritivos, previstos no plano de ordenamento do parque (áreas de reserva integral e parcial). Os critérios de avaliação da qualidade ambiental têm portanto aqui uma aceção mais rigorosa. Embora com estatutos menos restritivos podem nomear-se outros regimes de protecção especial na região da serra de Arga, os quais afectaram os locais-chave Cerquido, Cabração e Valdarcas. Dizem respeito à *Rede Natura 2000*, na qual se incluem os *Sítios Natura* Serra de Arga e Rio Lima e as zonas de protecção especial dos estuários do Minho e Coura.

b) Usos da água - a degradação da qualidade da água associa-se à descarga de efluentes mineiros. Esta situação pode colidir com a existência de captações de água para abastecimento de aglomerados populacionais. Identifica-se nesta situação a captação de Cavada, situada no rio Coura, a jusante do local de descarga do efluente mineiro de Valdarcas. As características do efluente e o seu regime de descarga têm que ser considerados na gestão desta captação (Valente *et al.*, 2004). Em sede de planeamento merece também ponderação a gestão dos usos da água para fins recreativos, por exemplo na classificação de praias fluviais no rio Coura.

c) Aproveitamento turístico - o usufruto do território no âmbito do turismo é encarado actualmente como uma forma de diversificar actividades e de promover o desenvolvimento do meio rural. O plano de acção no âmbito do *SIVETUR* (ITP, 2004) na região de turismo do Alto Minho (*RTAM*) consagra a vocação turística da região nas vertentes do turismo da natureza, rural e de montanha. A presença de escombrelas e de outras infra-estruturas mineiras degradadas pode representar uma forma de depreciação da qualidade da oferta turística.

No que respeita à potencialidade e às possibilidades de valorização destas áreas mineiras, Ferreira da Silva *et al.* (2003) sugerem dois tipos de aproveitamento, que têm sido descurados nas estratégias de planeamento:

- reabilitação da actividade extractiva - através do aproveitamento de reservas restantes nalgumas das antigas minas – frentes de desmonte e escombrelas;
- valorização do património geológico (em particular o mineralógico e o arqueológico-mineiro) - através do aproveitamento museológico de alguns

locais, do apelo à tradição do património mineiro para as actividades culturais municipais e sua inclusão na oferta turística regional.

3.1.3- Contexto climático

No que respeita ao regime pluviométrico, a situação das escombeiras apresenta-se na figura 3.4. Construíram-se duas cartas de isolinhas que representam a quantidade de precipitação no período de Outubro a Março (semestre húmido) e no período de Abril a Setembro (semestre seco). Estas cartas são uma aproximação obtida a partir dos valores de precipitação mensal das estações da rede hidrometeorológica do Instituto Nacional da Água (INAG), pertencentes às bacias hidrográficas a norte do rio Douro. A altitude, a orientação do relevo e a influência do Atlântico são as principais condicionantes climáticas que estabelecem a diferenciação entre os locais-chave. Os Carris distinguem-se particularmente por se situarem na região mais chuvosa. Por sua vez a escombeira da Adoria é aquela que está sujeita à menor quantidade de precipitação. A esta escala de representação não se observa uma diferença clara em torno da serra de Arga, embora sugira que a escombeira de Valdarcas receba uma quantidade de precipitação ligeiramente inferior nos dois períodos. O local-chave Carris distingue-se também por ser o único sujeito a queda de neve frequente, de tal modo que nalguns Invernos as escombeiras permanecem cobertas de neve durante vários dias.

A temperatura, a humidade relativa do ar, a evaporação e a insolação são também variáveis meteorológicas relevantes. No entanto a informação disponível a este respeito é muito reduzida e para a maioria das estações climatológicas existem lacunas de informação (Alves *et al.*, 2000). À escala de representação do Atlas do Ambiente (DGA, 1998), com excepção dos Carris, não existem diferenças significativas relativamente a estes parâmetros. Por exemplo a temperatura média anual ronda os 10 a 12.5°C, em conformidade com a pouca dependência deste parâmetro relativamente à latitude (Ribeiro *et al.*, 1997). No entanto a influência destas variáveis meteorológicas, no equilíbrio químico e na cinética das reacções em escombeira, deverá estar mais relacionada com o microclima da camada de ar próxima da superfície, do que com os seus valores regionais.

Apesar de em traços gerais o clima regional ser bastante invariável, os ritmos de alternância sazonal e a existência de condições microclimáticas podem influenciar uma diferenciação evolutiva entre as escombeiras. Por exemplo a distribuição da precipitação ao

longo do ano e a intensidade e duração da pluviosidade, principalmente dos aguaceiros em período estival, podem ser importantes factores de diversificação.

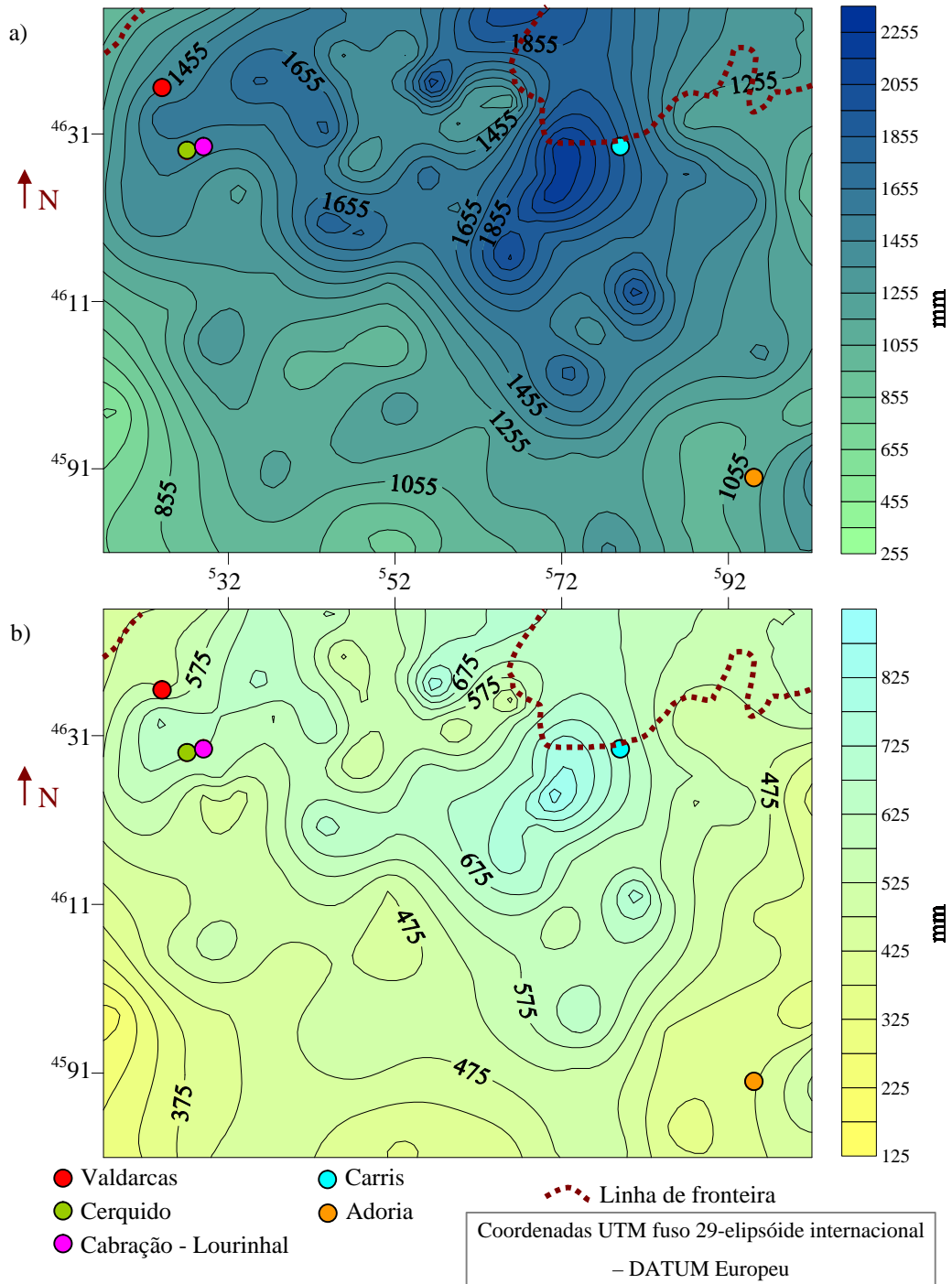


Figura 3.4- Distribuição da precipitação em dois períodos anuais. Os mapas de isoietas foram elaborados por *crigagem* a partir dos valores médios mensais de precipitação registados nas estações climatológicas a norte do rio Douro (INAG, 2002). a) Quantidade total de precipitação no semestre de Outubro a Março. b) Quantidade total de precipitação no semestre de Abril a Setembro.

A alternância dos eventos de precipitação com períodos de estiagem afectam as direcções do fluxo de água no interior da escombreira, controlando as reacções de interacção mineral-água, que por sua vez controlam a mobilidade dos poluentes. As condições de acumulação dos resíduos também contribuem para a determinação de especificidades microclimáticas na própria escombreira, que influenciam as reacções de mobilização.

3.2- A escombreira de Valdarcas

A escombreira de Valdarcas formou-se pela acumulação sucessiva de estéreis finos provenientes do tratamento dos minérios de volfrâmio da mina de Valdarcas e também de outras explorações do couto mineiro, em particular da Cerdeirinha. Estes estéreis, que constituem os resíduos de actividade extractiva, são resultantes de separação hidrográvica, e em menor quantidade são lamas de flutuação.

A deposição de resíduos terminou na década de 80, e desde então a escombreira tem sofrido evolução geológica, geoquímica e mineralógica. As propriedades dos resíduos, em particular no que respeita à mineralogia herdada do depósito primário, bem como as condições de acumulação controlam estes processos de evolução.

3.2.1- Propriedades dos resíduos – associações mineralógicas herdadas do depósito primário

As fácies litológicas predominantes no depósito primário são calcossilicatadas com sulfuretos, logo esta é genericamente a composição primordial dos resíduos. Apresenta-se por isso uma breve caracterização das associações mineralógicas presentes no depósito primário, realçando os aspectos que, de acordo com Valente (1996), exercem maior controle nos fenómenos supergénicos em escombreira.

Destaca-se em primeiro lugar a variedade e complexidade desta paragénese, já referida por Conde *et al.* (1971), que estão relacionadas com o facto da mineralização scheelítico-volframítica ocorrer intimamente subordinada ao skarn. Deste modo, à constituição normal das rochas calcossilicatadas sobrepõe-se a paragénese da própria mineralização. Na tabela 3.II identificam-se os minerais herdados das associações mineralógicas primárias que são mais abundantes na escombreira. No seu conjunto definem três grupos composicionais

principais, aos quais se associam potenciais geoquímicos antagónicos, e consequentemente comportamentos geoquímicos diversificados (Valente, 1996):

- sulfuretos – minerais geradores de acidez;
- minerais calcossilicatados – minerais “consumidores” de acidez (de reacção lenta);
- carbonatos – minerais “consumidores” de acidez (de reacção rápida).

Minerais do skarn	Minérios	Sulfuretos	Vestigiais	Residuais (carbonatos)
Actinolite-tremolite			Lolingite	
Volastonite		Pirrotite	Bismutinite	
Plagioclase		Pirite	Bismuto	
Idocrase	Scheelite	Marcassite	Gersdorfite	Calcite
Grossulária	Volframite	Arsenopirite	Tetradimite	Siderite
Epídoto	Ferberite	Blenda	Calcopirite	
Apatite			Cubanite	
Diópsido			Maquinavite	

Tabela 3.II- Minerais mais significativos da paragénese primária do depósito mineral expressos na escombreira.

Na escombreira estão também presentes produtos de alteração deutérica a supergénica herdados do depósito primário. Estas paragénese secundárias estão representadas por alguns minerais de natureza hidratada, que substituem total ou parcialmente os minerais primários. Na tabela 3.III apresentam-se os principais minerais secundários herdados da jazida e os respectivos modos de ocorrência.

As texturas que se observam mais frequentemente relacionam-se com os seguintes fenómenos:

- ferberitização da volframite e ocorrência de ferberite em pseudomorfose após scheelite,
- transformação da pirrotite em pirite,
- venulações hidrotermais de baixa temperatura (de pirite e clorite),
- formação de óxidos-hidróxidos de ferro, por alteração supergénica dos sulfuretos.

Estes processos de alteração, que caracterizam a paragénese do depósito, podem representar na escombreira fulcros de susceptibilidade ou de preservação dos minerais

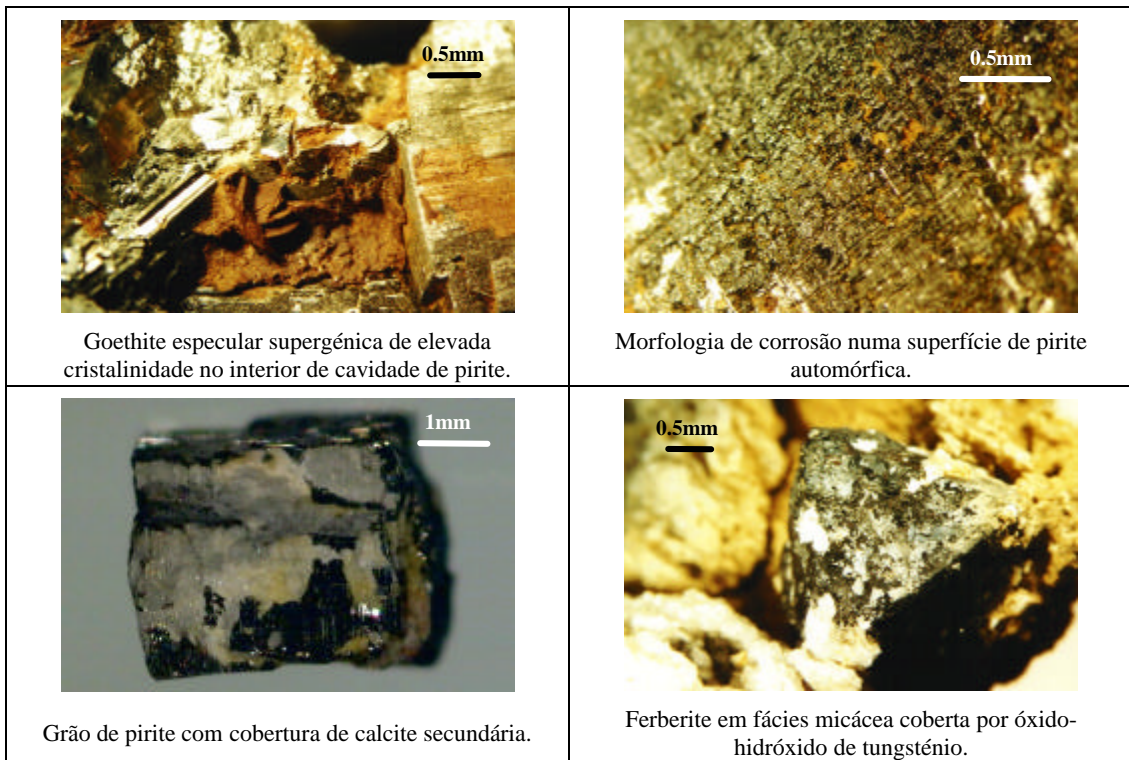
primários face à meteorização. Consequentemente desencadeiam ou afectam as tendências de alteração supergénica na escombreira.

MINERAL	MODOS DE OCORRÊNCIA
Ferberite	- Produto de ferberitização da volframite - Produto de pseudomorfose após scheelite
Epídoto	Observa-se sobre a idocrase, que substitui em parte ou integralmente, na dependência de microfracturas
Anfíbola	- pseudomorfose de fases primárias como a clinopiroxena - destabilização de escapolite
Clorites	Associam-se à alteração de anfíbolos e biotite, preenchendo fracturas e espaços intergranulares (incolores a verde ténue) - Associam-se à pirite
Moscovite	Observam-se em disposição radial ou em plaquetas pouco alongadas de terminação digitada. Em associação com outras fases secundárias como a clorite
Calcite	- Destabilização da volastonite (mal cristalizada e geralmente acompanhada de fluorite e/ou quartzo) - Alteração supergénica de minerais calcossilicatados exibindo texturas variadas
Pirite/marcassite	- Observa-se por alteração hidrotermal e supergénica da pirrotite. São frequentes as relíquias de pirrotite na pirite
Hidrotungstites	Observam-se por alteração da scheelite no seio de massas de sulfuretos, em espaços intergranulares
Óxidos de ferro/argilas	Constituem neoformações frequentes associadas à alteração de diversos minerais (desde os silicatos aos sulfuretos)

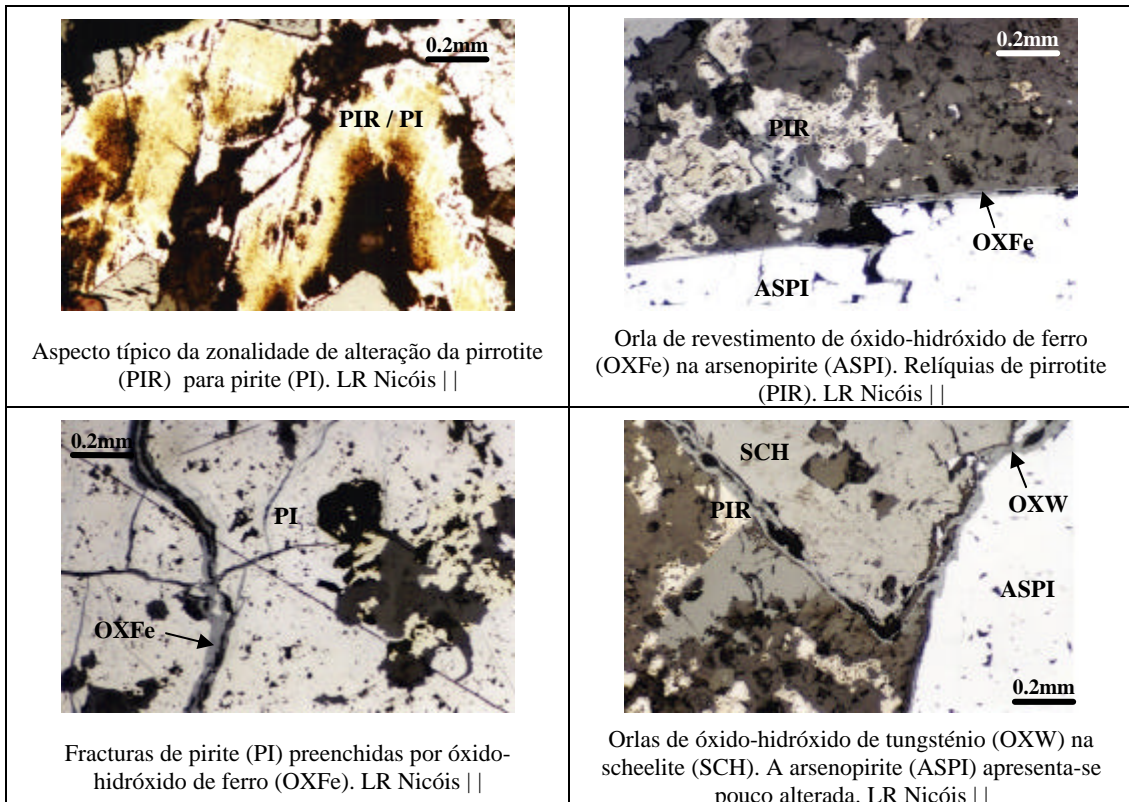
Tabela 3.III- Minerais da paragénese secundária do depósito (deutéricos/supergénicos) que representam em escombreira as principais heranças de alteração.

No que respeita aos minerais presentes e às sequências de deposição, as paragénese das minas da Cerdeirinha e de Valdarças são idênticas. No entanto Coelho (1993) observou uma diferença ténue entre estes dois depósitos, relacionada com a intensidade de metassomatismo, que é maior em Valdarças. Esta diferença, imposta pela estrutura do domo de Covas, traduz-se em Valdarças por um enriquecimento em manganês e na Cerdeirinha pela maior quantidade de relíquias de mármore. Ao nível do comportamento geoquímico dos materiais acumulados em escombreira, Valente (1996) atribuiu um significado a esta diferença de potencial reactivo. Assim, a incorporação de uma maior quantidade de carbonatos, devido ao despejo de estéreis provenientes da Cerdeirinha, contribuiu para aumentar a capacidade de neutralização da acidez gerada pelos sulfuretos.

A alterabilidade dos minerais herdados foi apreciada qualitativamente com base nos critérios de análise textural apresentados em Valente (1996). Na figura 3.5 ilustram-se alguns aspectos indicadores desta alterabilidade, observados em amostra de mão e em microscópio óptico de luz reflectida.



a) Imagens de amostras de mão observadas em lupa binocular.



b) Imagens de lâminas polidas observadas em microscopia óptica. LR – Luz reflectida.

Figura 3.5- Aspectos que ilustram a alteração de associações mineralógicas presentes no depósito primário.

Em amostra de mão o aspecto fresco ou friável, a presença de indícios de ferruginização e de pátinas de superfície dão indicações acerca do estado de preservação das associações mineralógicas. No estudo petrológico em microscópio óptico a detecção de óxidos-hidróxidos de ferro e de minerais de argila, controlados por fracturas, espaços intergranulares e formando orlas de revestimento, é considerada uma evidência da reactividade dos minerais. Texturas típicas de alteração, tais como figuras de corrosão, aspectos coliformes, superfícies pulverulentas, leitões restílicos, vénulas e modificações de cor, são também avaliados na caracterização da alterabilidade de uma paragénese.

Para além destes critérios, que reflectem já o resultado da alteração mineralógica, Valente (1996) considerou também os seguintes aspectos como promotores de alterabilidade:

- agregados com granulometrias finas;
- superfícies de fraqueza nos grãos minerais;
- estruturas correspondentes a configurações cristalinas menos estáveis, ou minerais primários com composição não estequiométrica.

A presença de associações com minerais de natureza química similar ou antagónica, pode também ser relevante para a alterabilidade da paragénese em geral. Por exemplo, nas associações que envolvem sulfuretos e minerais subordinados típicos do skarn quando na presença de relíquias de carbonato, é frequente observar evidências de preservação resultante das reacções de neutralização, determinadas pelas fases carbonatadas.

O resultado da apreciação destes critérios expressa-se na figura 3.6. Nesta figura a abundância relativa dos minerais mais significativos é apresentada em conjugação com a sua alterabilidade específica.

A classe dos sulfuretos inclui alguns dos minerais mais abundantes e também os mais alteráveis. De entre estes destacam-se os sulfuretos de ferro – pirrotite e pirite – que raramente se observam inalterados. Dos três sulfuretos mais abundantes, a arsenopirite é o que se observa mais preservado. Embora os grãos estejam fracturados raramente se apresentam arredondados e com sinais de dissolução química, mantendo-se a estriação e a limpidez da superfície.

Os minérios não revelam alterabilidade significativa. Mesmo assim é possível observar alguns testemunhos de alteração, em particular a presença de óxidos-hidróxidos de tungsténio sobre a scheelite e a ferberite.

Na figura 3.6 estão também representados minerais com um potencial químico antagónico ao dos sulfuretos. Destaca-se a calcite por ser abundante e porque as reacções da sua alteração se traduzem na neutralização da acidez gerada pela alteração dos sulfuretos. O mesmo se passa com a ganga silicatada, cuja alteração se expressa sobretudo ao nível de

descontinuidades como fracturas e clivagens. No entanto a sua alteração é muito mais lenta, pelo que a contribuição para a neutralização não é tão significativa (Valente, 1996).

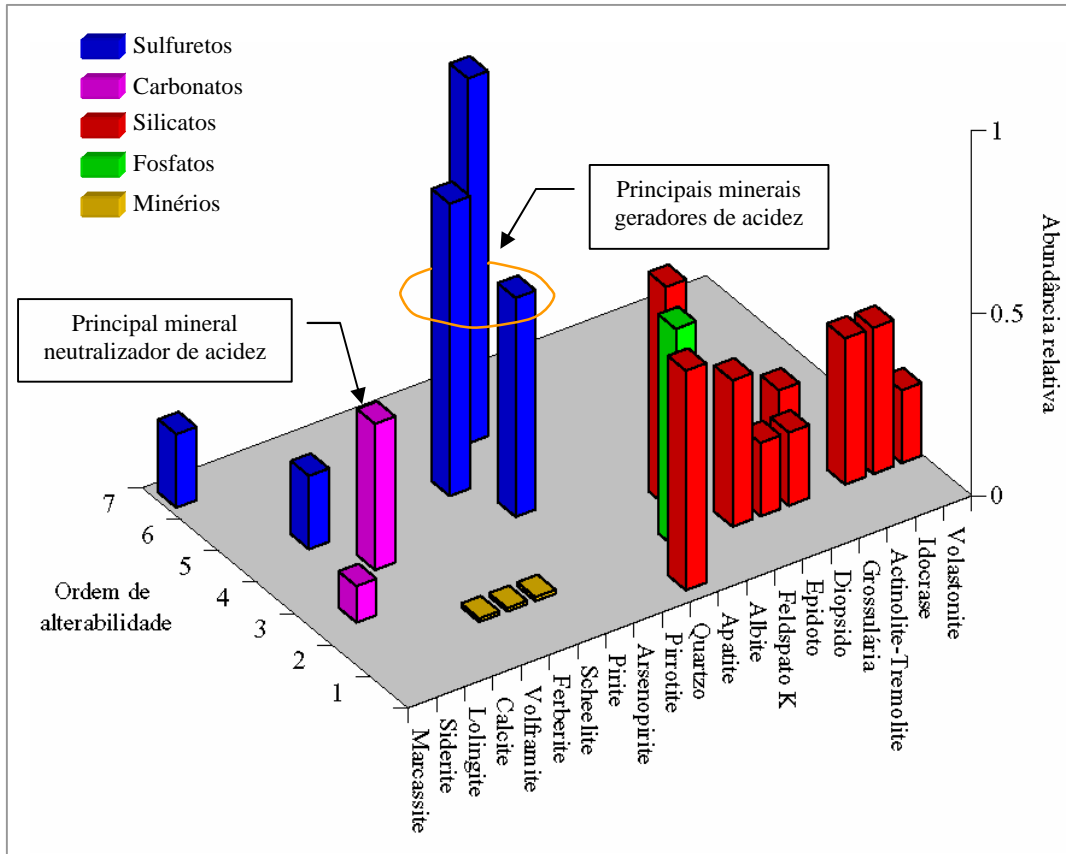


Figura 3.6- Abundância relativa e alterabilidade do espectro de minerais mais significativos da paragénesis do depósito primário. Os critérios de alterabilidade apresentados sugeriram a definição de sete ordens de alterabilidade de modo a considerar diversos graus intermédios, entre os minerais inertes ou pouco reactivos (0-1) e os intensamente alteráveis (7).

Do balanço entre comportamentos atribuíveis às principais classes mineralógicas resulta que, apesar dos sulfuretos integrarem um pequeno número de espécies, são abundantes e muito influentes. Verifica-se especialmente, que a pirrotite e a pirite controlam a reactividade geral. Estas observações estão de acordo com as estimativas de produção de acidez previstas a partir da estequiometria das principais reacções de alteração destes sulfuretos (Dold, 2003b; Kwong *et al.*, 1994; Plumlee *et al.*, 1995). Em consequência, uma das principais características da escombreira é a geração de águas de drenagem ácida, cujas propriedades se apresentam no capítulo 5.

3.2.2- Propriedades dos resíduos – reconstituição paragenética do material primitivo nas novas entidades da escombreira

O estado actual da escombreira é produto do potencial químico expresso nos minerais das associações primárias e dos processos de evolução dos resíduos. A exposição do material primitivo à meteorização e às águas de drenagem ácida determinou a sua evolução mineralógica e granulométrica. No entanto, o testemunho genético primitivo continua presente, e pode reconstituir-se das seguintes maneiras:

- a partir da composição mineralógica da fracção de minerais densos das massas de estéreis;
- a partir da composição das neoformações mineralógicas supergénicas da escombreira.

Relativamente à composição mineralógica das massas de estéreis consideram-se representados em escombreira três tipos principais de material, que sugerem a reconstituição de outros tantos tipos paragenéticos precursores:

- fácies anfibolítica granatífera – constitui massas de resíduos de cor amarelo-acastanhada, com predominância de minerais não metálicos; abundam especialmente os minerais associados ao skarn; designa-se por material de tipo A.
- sulfureto maciço mineralizado com granada, quartzo e micas como acessórios- constitui massas de resíduos de cor cinzento-metálico, com elevada proporção de minerais metálicos; a abundância de *pellets* porosos de fragmentos de *box work* de pirite e pirrotite reflecte a alteração dos sulfuretos em escombreira; designa-se por material de tipo C.
- material escarnítico filitoso das proximidades de massas pirrotíticas – constitui massas de cor negra e comportamento plástico sem diversidade mineralógica relevante; a sua natureza é essencialmente pirrotítica, oxidada; designa-se por material de tipo N.

Na tabela 3.IV apresenta-se a composição mineralógica dos dois tipos de material que apresentam maior diversidade (tipo A e C).

A evolução dos resíduos desenvolve-se segundo fenómenos que originam neoformações mineralógicas supergénicas, as quais também reflectem a paragénesis do material primitivo de diferentes modos (Valente *et al.*, 1995; Valente, 1996).

- a) Argilização - formação de minerais de argila a partir da alteração dos minerais do depósito primário, principalmente da ganga silicatada; a

composição dos estéreis e as suas condições de acumulação proporcionaram a formação preferencial de caulinite e esmectites.

b) Ferruginização - precipitação de diversos óxidos-hidróxidos de ferro, e dela resulta a cromatização ferruginosa da escombreira e a alternância de ocres amarelos, castanhos e avermelhados; é sobretudo a alteração dos minerais primários da classe dos sulfuretos que a origina.

c) Crustificação - corresponde a um estado evoluído de agregação dos estéreis; origina massas com diferentes graus de dureza e coesão, nas quais minerais herdados do depósito e neoformações mineralógicas da escombreira são aglutinados; em consequência deste fenómeno a estrutura da escombreira caracteriza-se pela presença de camadas duras, que isolam os materiais acumulados em profundidade (tampão geoquímico).

d) Salinização - refere-se a uma fracção salina solúvel (sobretudo constituída por sulfatos), formada por evaporação; a paragénese salina testemunha o potencial químico das soluções lixiviantes ácidas, que resultam da alteração do material primitivo em geral.

MATERIAL DO TIPO A		MATERIAL DO TIPO C	
Mineral	% relativa	Mineral	% relativa
Granada (Grossulária)	5	Pirrotite	18
Mica (Biotite)	1	Pirite	5
Anfíbola (Actinolite)	28	Arsenopirite	5
Quartzo	10	Calcopirite	2
Scheelite	9	Volframite+Ferberite	5
Apatite+Turmalina+Andaluzite	5	Granada (Grossulária)	2
Arsenopirite	10	Scheelite	vestígios
Volframite+Ferberite	15	Quartzo	2
Ilmenite+Hematite	11	Micas indiferenciadas	1
Óxido (após Pirite+Pirrotite)	6	“Pellets” (Pirite+Pirrotite)	60
Volastonite	vestígios		
Idocrase	vestígios		

Tabela 3.IV- Composição mineralógica de dois tipos de material típicos da escombreira, obtida a partir do estudo das fracções densas separadas por bromofórmio.

A argilização, ferruginização e crustificação correspondem predominantemente a condições ou a microambientes de lixiviação. A pluviosidade é o parâmetro climático crítico, que proporciona a água necessária para deslocar o equilíbrio das reacções no sentido da precipitação de óxidos-hidróxidos. Por sua vez, a salinização desenvolve-se em microambientes fortemente afectados pela evaporação. Este parâmetro determina o movimento ascensional dos fluídos por capilaridade e a saturação das soluções lixiviantes, a partir das quais se dá a precipitação salina.

Os fenómenos de evolução paragenética são descritos com pormenor no capítulo 4. Neste capítulo são apenas apresentados na medida em que representam as novas entidades da escombreira e influenciam as características actuais, nomeadamente quanto à dimensão e composição dos resíduos, e quanto à sua estrutura.

A estrutura interna da escombreira revela uma acumulação em níveis com características composicionais e dimensionais alternantes (Figura 3.7). Para isso contribuiu o ritmo da deposição sucessiva de leitos de material primitivo heterogéneo, mas também a sua posterior evolução de acordo com os fenómenos referidos. Em especial a intensidade de crustificação, que é variável ao longo de um perfil em profundidade, indica diferentes estados de evolução do material primitivo. Na figura 3.7 apresenta-se um perfil tipo da escombreira. A coluna estratigráfica corresponde a 1 m de profundidade, numa zona exposta por um ravinamento lateral.

As características apresentadas foram determinadas em amostras individuais, relativas aos estratos identificáveis e fisicamente separáveis. Esta estrutura em leitos alternantes controla a porosidade e a permeabilidade da massa de estéreis, e afecta as reacções de interacção mineral-água. Por exemplo os níveis fortemente crustificados são um constrangimento à difusão do oxigénio e à circulação de água, interferindo com a evolução geoquímica de toda a estrutura.

De um modo geral a granulometria dos resíduos foi afectada por fenómenos de subgranulação em escombro. Estes são motivados pela alteração mecânica dos grãos, em resposta aos ciclos de humidificação-dessecação e à desagregação resultante do efeito de cunha salina em condições de evaporação. No entanto, tal como refere Valente (1996), detecta-se também uma tendência de sobregranulação, que se relaciona com a agregação de grãos promovida pela ferruginização e pela crustificação. Esta tendência expressa-se no perfil da figura 3.7 e também no gráfico da figura 3.8. Este refere-se às características granulométricas de três materiais que definem diferentes graus de ferruginização e crustificação.

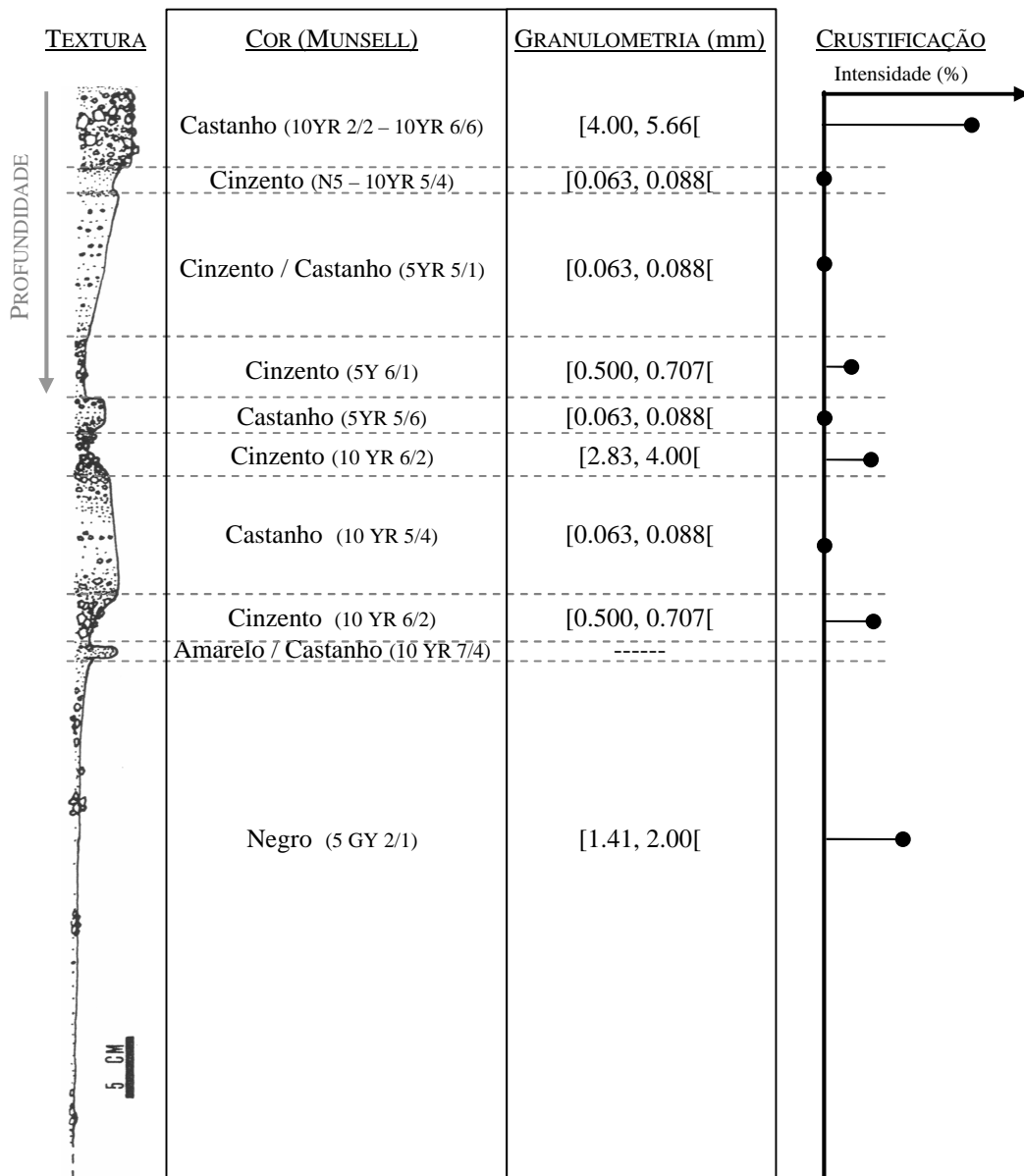


Figura 3.7- Análise geométrica e colorimétrica de um perfil correspondente a um metro de penetração a partir da superfície. Representa-se: a coluna estratigráfica com as texturas; a cor e o respectivo código de Munsell; o intervalo granulométrico de maior massa; intensidade de crustificação. Valente (1996).

3.2.3-Fisiografia das condições de acumulação – análise topográfica e geomorfológica

A escombreira assume-se como uma unidade relevante na estrutura da paisagem, uma vez que a sua morfologia e cor estabelecem contraste com a envolvente. A sua importância como elemento de contraste visual mostra-se na figura 3.9. Nesta combina-se uma

representação tridimensional do relevo local, com duas vistas panorâmicas da escombreira. O carácter acidentado do relevo favorece a visibilidade, a partir de locais com importância em termos de qualidade da paisagem, como é o caso da rede viária regional. Apesar disto, a orientação a norte, contribui para diminuir o impacto paisagístico, na medida em que limita a exposição à luminosidade.

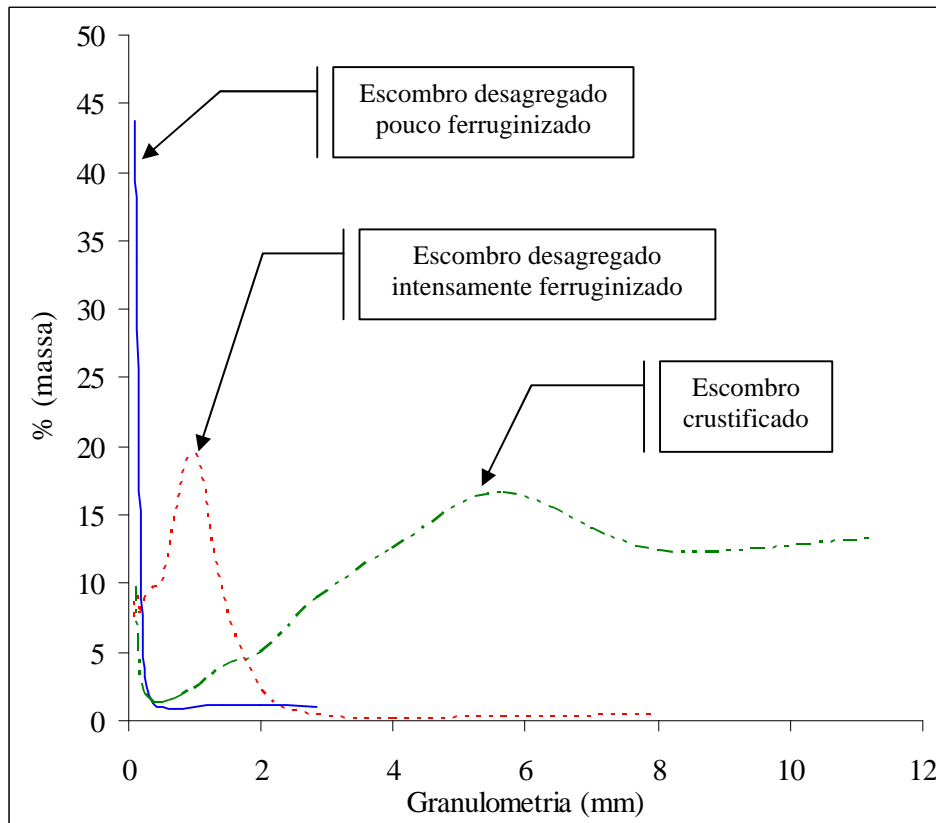


Figura 3.8- Características granulométricas da fracção > 63 μm de três materiais representativos da escombreira.

A escombreira surge como elemento de intrusão relativamente a duas estradas importantes que servem a região, principalmente porque nelas estão previstos miradouros. As vistas panorâmicas da figura referida revelam a visibilidade a norte, a partir da estrada que liga Covas à sede de concelho, Vila Nova de Cerveira (EN 516), e a oeste a partir da estrada de ligação à serra de Arga (EN 552).

Os parâmetros morfológicos da escombreira são importantes na avaliação do impacto paisagístico. Para além disso condicionam outros aspectos, tais como a sua estabilidade física e mesmo geoquímica. Neste ponto descrevem-se as condições de acumulação dos resíduos e apresentam-se modelações de âmbito geomorfológico. Estas representações baseiam-se nas

características do relevo actual da escombreira, e nalguns casos em simulações do relevo primordial.

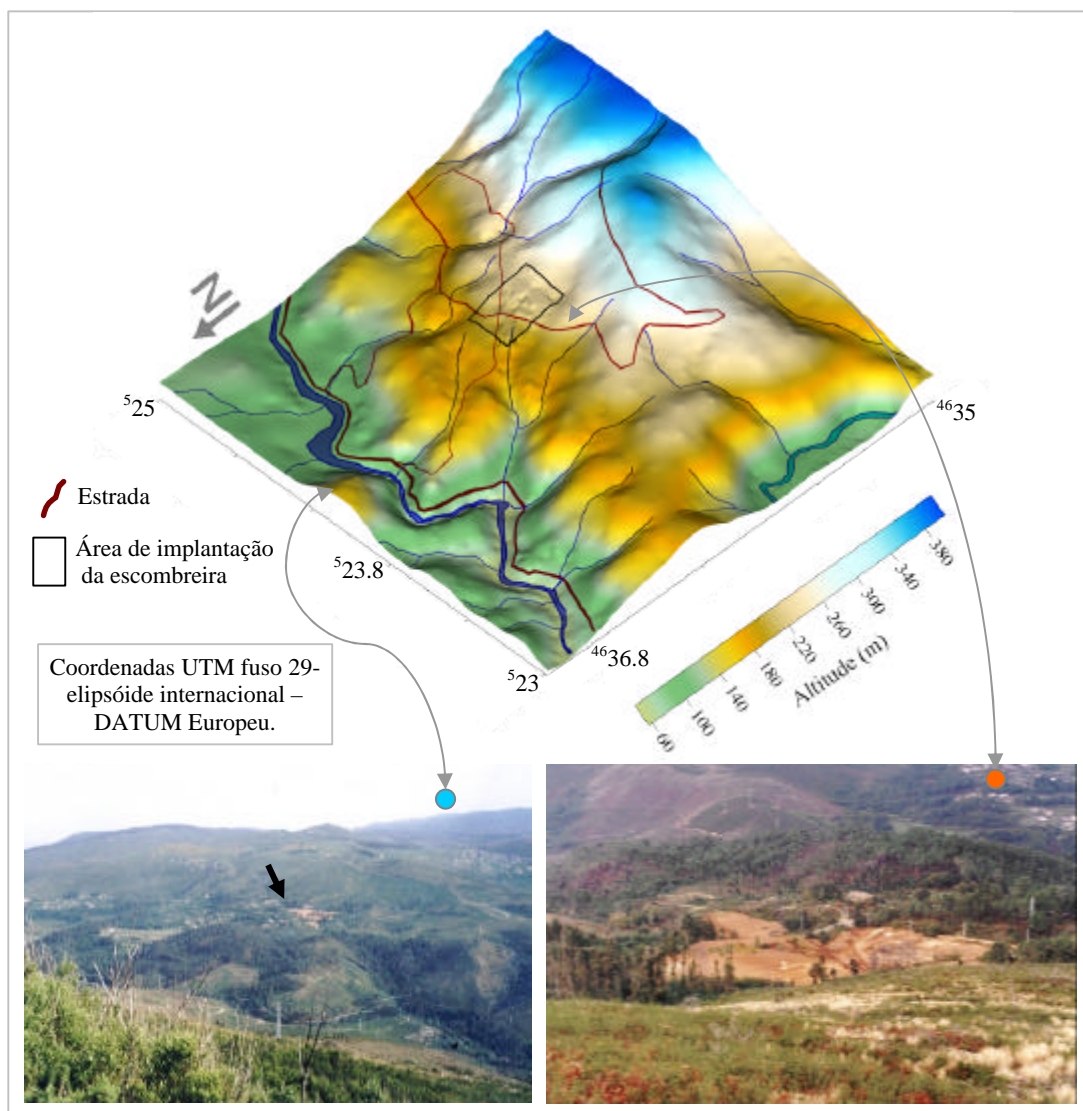


Figura 3.9- Representação tridimensional do relevo local e vistas panorâmicas da escombreira.

3.2.3.1- Aspectos construtivos

A disposição da escombreira no terreno mostra-se na figura 3.10, correspondente às fotografias aéreas do local. Os três anos representados reproduzem três fases importantes:

- 1965 – representa uma fase de laboração plena;
- 1983 – representa a fase final de laboração;
- 2000 – representa aproximadamente 16 anos de abandono.

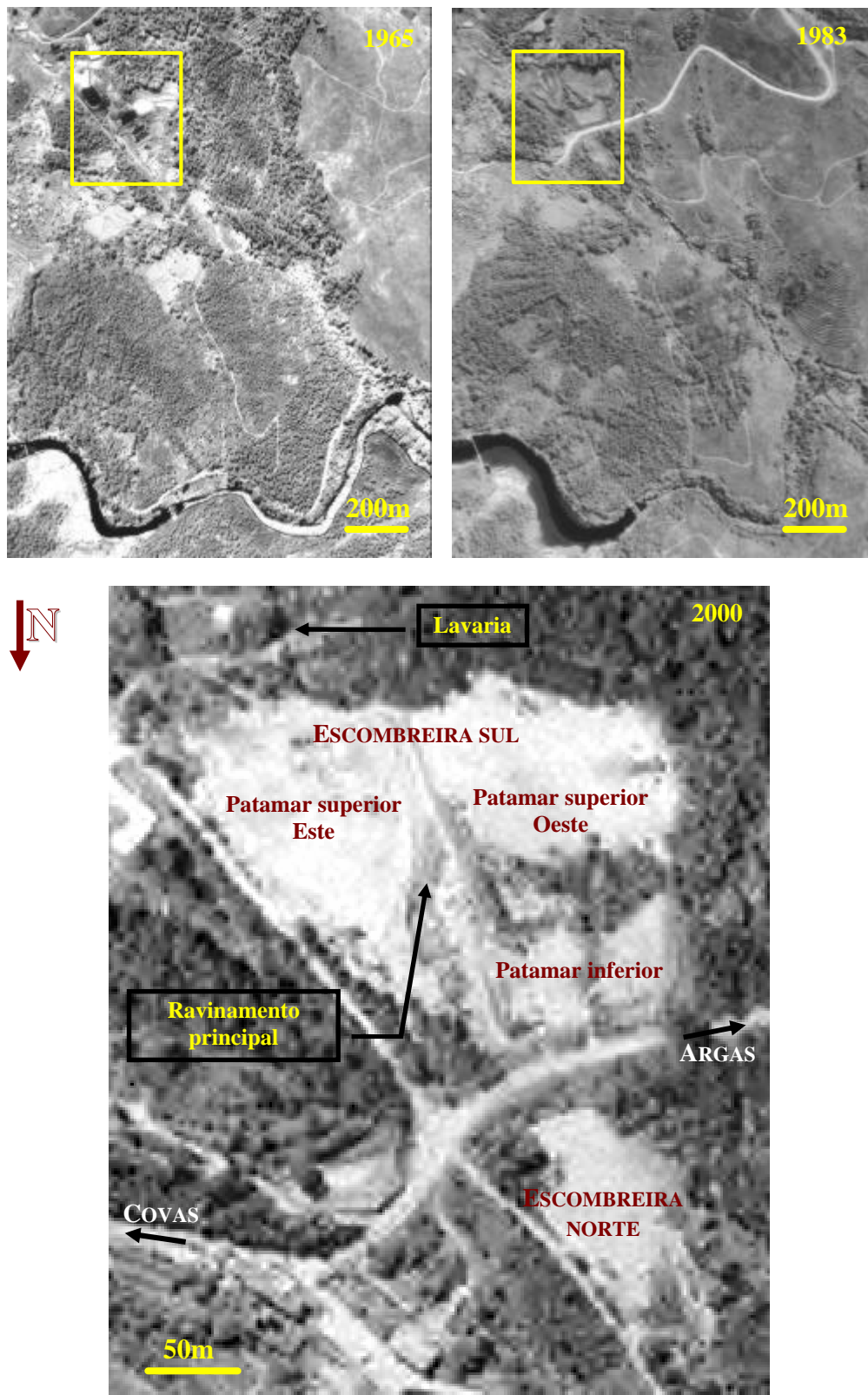


Figura 3.10- Fotografias aéreas da área da escombreira de Valdearcas. Mostra-se a evolução desde 1965 a 2000.

Em 1965 a escombreira era constituída por um nível principal de acumulação, situado abaixo da lavaria e contíguo aos tanques de decantação. Nesta altura os estéreis acumulados correspondiam a aproximadamente dez anos de despejo. A acumulação prosseguiu, em condições de despejo livre, estendendo-se para norte a cotas inferiores, e para este, até ao limite definido pela estrada da mina. Em 1983 a escombreira tinha uma configuração próxima da final, na medida em que a actividade extractiva cessou em 1984. Na fotografia correspondente ao ano de 2000, que representa 16 anos de abandono, apresenta-se a configuração da escombreira, assinalando as estruturas que se individualizam actualmente e as respectivas designações, usadas nesta caracterização.

A sequência de construção determinou a existência de duas estruturas de acumulação de resíduos, separadas pela estrada que liga Covas a Arga de Baixo (EN552). A maior acumulação, mais próxima da lavaria, designa-se por escombreira sul. A estrutura menor, situada a cota inferior, designa-se por escombreira norte. Na escombreira sul distinguem-se dois patamares de acumulação: o patamar superior apresenta-se dividido em dois pelo efeito do principal ravinamento que afecta a escombreira; o patamar inferior é o que confronta com a estrada EN552.

As formas da escombreira foram moldadas pelos efeitos da instabilidade física, que eram visíveis mesmo antes do abandono (na fotografia de 1983 já se observa o ravinamento principal), e que se foram agravando até a actualidade. Para isso contribuiu a combinação de aspectos estruturais menos adequados (deficiência de construção), com a declividade, hidrologia local e reactividade química dos estéreis.

Os estéreis foram acumulados apenas com pequenas barragens de retenção em madeira escorada. As barragens de retenção revelaram-se subdimensionadas para a quantidade de estéreis, com consequências em termos de sobrecarga e instabilidade. A ausência de um sistema adequado de drenagem foi, e continua a ser, um importante factor de instabilidade. A degradação da madeira foi acelerada pelo efeito corrosivo das águas de drenagem ácida, contribuindo para a manifestação dos efeitos erosivos.

3.2.3.2- Caracterização e modelação do relevo

Na figura 3.11 mostra-se a área de implantação da escombreira, enquadrada no relevo e hidrografia locais. Evidencia-se o papel do rio Coura como colector da drenagem de todo o couto mineiro de Valdarcas. O efluente da escombreira é recebido pelo pequeno curso de

água, conhecido localmente por ribeiro do Poço Negro. Este tem uma extensão de aproximadamente 700m, medidos entre a base da escombreira norte e a confluência no rio Coura. Trata-se de um curso de água permanente, exceptuando o troço inicial com cerca de 100m, que por vezes se apresenta seco entre os meses de Junho e Outubro.

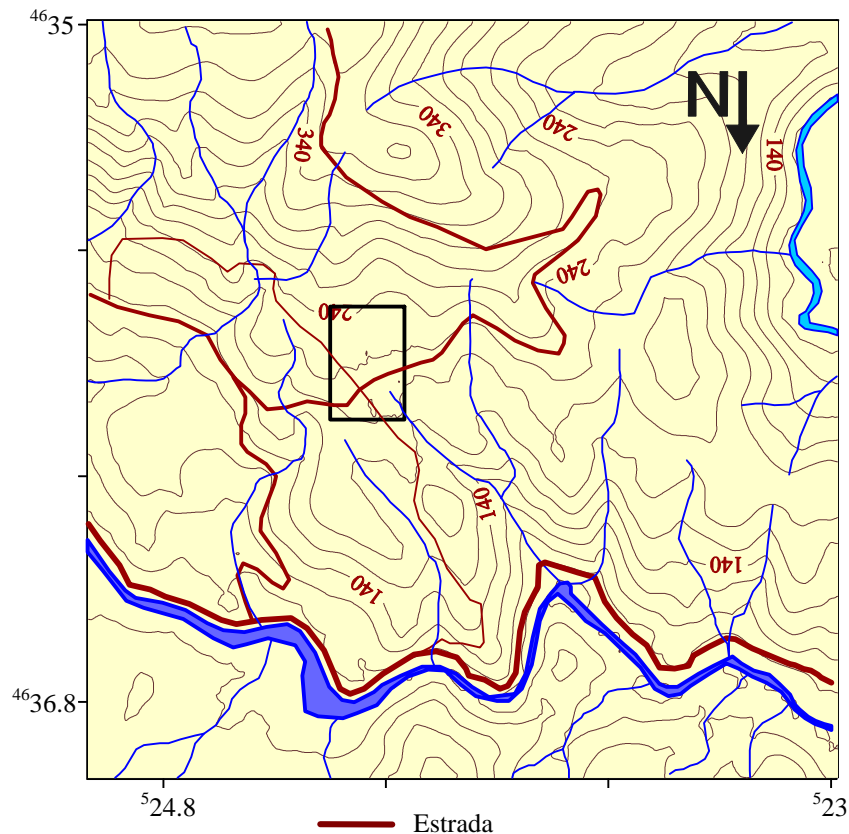


Figura 3.11- Área de implantação das escombreiras enquadrada no relevo e hidrografia locais. Representação em coordenadas UTM fuso 29-elipsóide internacional – DATUM Europeu.

A descarga de efluente no Coura faz-se a cerca de 650m a jusante da barragem de Covas. Portanto, tem lugar numa zona do rio em que o seu regime hidrológico natural se submete à influência dos ciclos de descarga da barragem.

A topografia actual da escombreira mostra-se na figura 3.12, com referência à rede geodésica nacional em planimetria e altimetria. Corresponde a um levantamento topográfico efectuado a uma escala de pormenor (1:500).

Na figura 3.13 mostra-se a representação tridimensional da escombreira efectuada a partir desta base topográfica. Apresenta-se também uma síntese com a área ocupada e a respectiva estimativa do volume de resíduos.

Figura 3.12- Levantamento topográfico

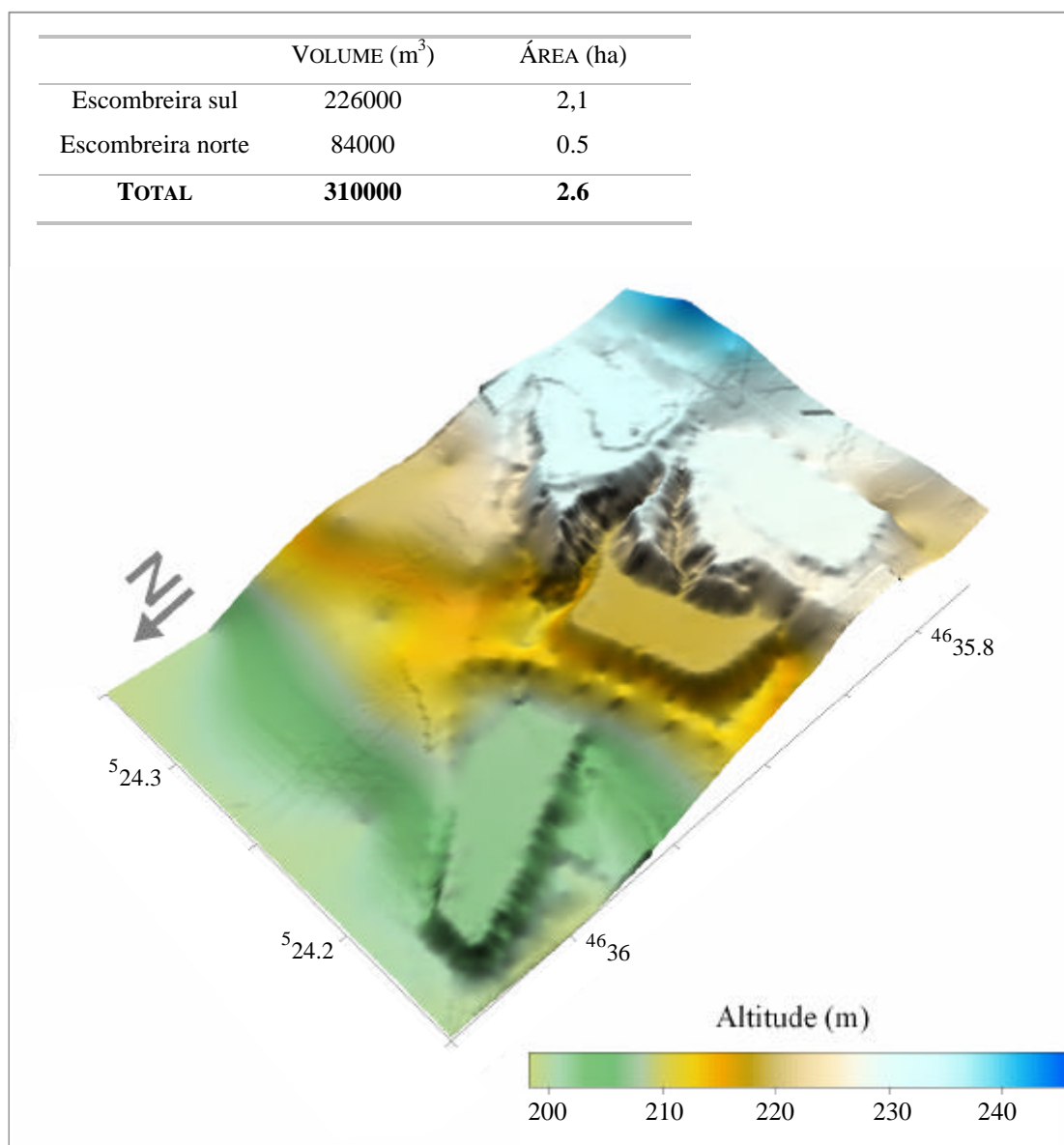


Figura 3.13- Representação tridimensional do relevo da escombreira e estimativa de áreas e volumes. Representação em coordenadas UTM fuso 29-elipsóide internacional – DATUM Europeu.

O cálculo do volume fez-se pelo método de *Simpson* usando o programa *Surfer* (Golden Software, 2002). A simulação do relevo natural, isto é antes da implantação da escombreira, fez-se por interpolação (método de *crigagem*), com base na carta topográfica à escala 1:25000 (Folha 15 da carta militar de Portugal).

A escombreira caracteriza-se pela irregularidade da superfície topográfica, que se deve principalmente aos deslizamentos, ravinamentos e solifluxão que a afectaram. Em consequência existem numerosos locais de descontinuidade topográfica, principalmente nos

limites laterais. A remoção antrópica de resíduos e a movimentação de veículos e de equipamentos de escavação, que se verificam principalmente no patamar este da escombreira sul (Figura 3.10), intensificaram a irregularidade dos fenómenos erosivos.

De entre os atributos topográficos usados para caracterizar o relevo, a altura e o declive dos taludes têm neste caso uma importância especial. Fornecem indicações úteis para interpretar e prever fenómenos de natureza hidrológica, erosiva, ecológica e mineralógica. Na tabela 3.V mostra-se a variação que se observa nestes atributos. Na figura 3.14 representa-se uma modelação da escombreira na forma de carta de declives.

ATRIBUTO	ESCOMBREIRA SUL		ESCOMBREIRA NORTE
	Patamar superior	Patamar inferior	
Altura máxima de talude (m)	20	8	6
Declive médio (°)	60	50	50
Declive máximo (°)	80	60	70
Orientação predominante dos maiores declives	E / W	E / W	N / S

Tabela 3.V- Características da escombreira no que respeita à altura e declive dos taludes.

Na escombreira sul identificam-se diferenças de cota entre os níveis de acumulação que chegam a atingir os 20m. É também aqui que se observam os declives mais acentuados. São disto exemplo os dois fossos pronunciados, gerados pelos ravinamentos que a dividem. O ravinamento principal atinge um desnível máximo de 10m com declives entre 70 e 80°. Na figura 3.15 mostra-se uma vista panorâmica da escombreira, onde é patente o nível de base deste ravinamento.

A estabilidade física da escombreira relaciona-se especialmente com a altura e o declive dos taludes. Mas estes atributos topográficos exercem outros tipos de controle. Por exemplo a orientação dos taludes face à exposição solar tem um significado importante do ponto de vista ecológico, principalmente na revegetação natural da escombreira. A exposição à luz solar, mas também aos ventos predominantes, determina que o avanço da frente de colonização vegetal, principalmente no que respeita às espécies representativas da flora atlântica, se dê a partir dos taludes expostos a norte e a oeste. A irregularidade patente na figura 3.14 também proporciona nichos ecológicos. Assim num mesmo talude podem observar-se por exemplo briófitas nos locais mais sombrios, enquanto que determinadas espécies de algas competem por locais mais expostos.

Este tipo de controle manifesta-se também na evolução mineralógica da escombreira, como será apresentado no capítulo 4. Diferentes condições de exposição aos elementos climáticos geram microambientes de temperatura e humidade diferenciados, que têm consequências em termos de precipitação salina.

O carácter irregular da superfície, bem como a amplitude dos valores de altura de escombro evidenciam-se na figura 3.16. Representa-se um conjunto de perfis sobrepostos aos vários níveis da escombreira. Nesta figura podem comparar-se os perfis actuais com a configuração do relevo original simulado, expressando-se assim as alturas de escombro e a alteração topográfica induzida.

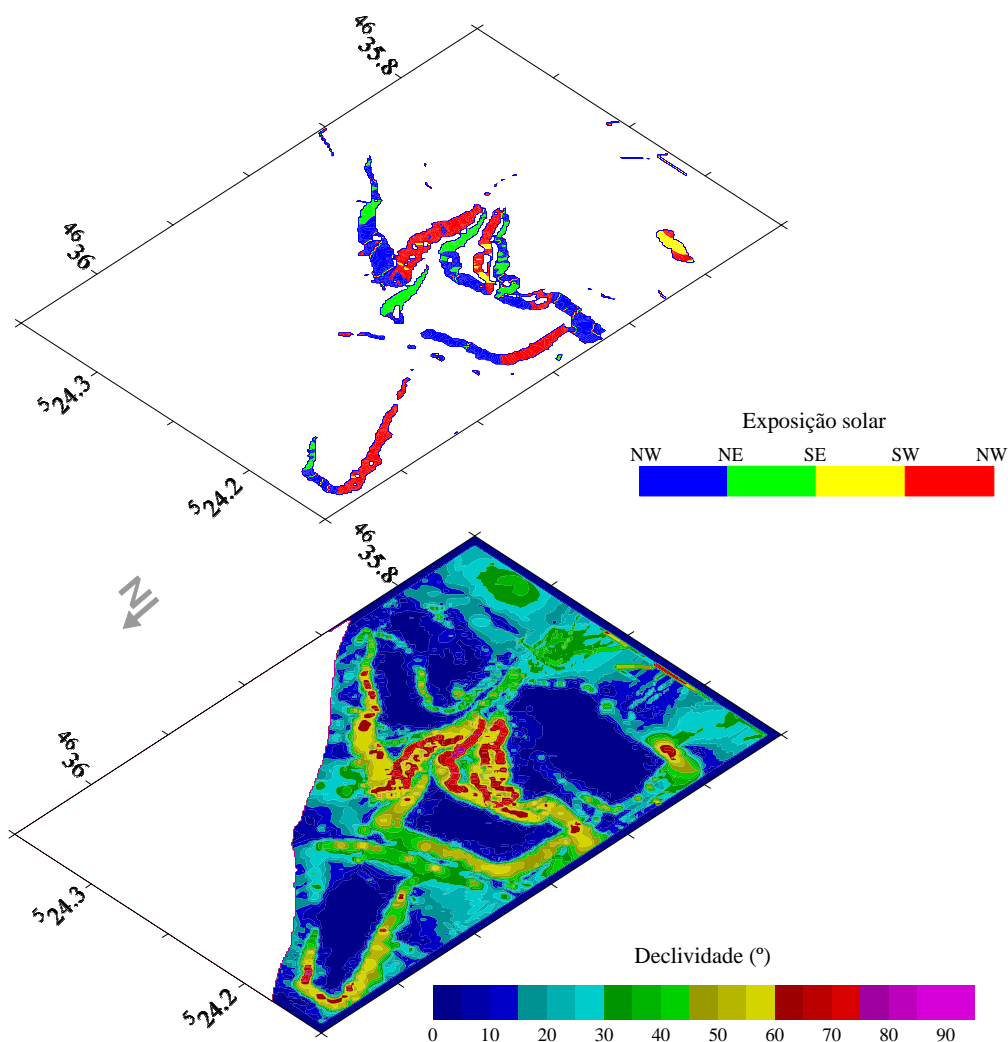


Figura 3.14- Cartas de declives (declividade e exposição solar) das escombreiras. Representação em coordenadas UTM fuso 29-elipsóide internacional – DATUM Europeu.

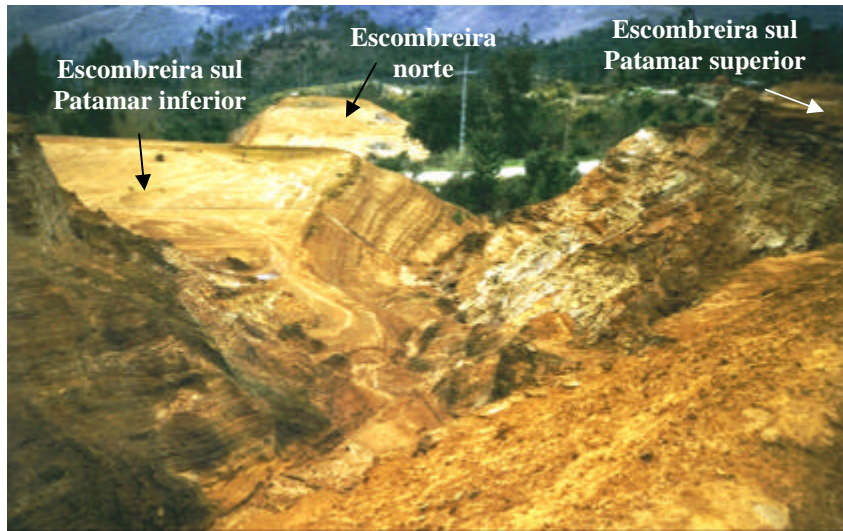


Figura 3.15- Vista panorâmica da escombreira a partir do ravinamento.

A elevada velocidade da corrente que é atingida pela água nos taludes mais altos e declivosos, provoca o deslizamento dos estéreis mais finos e intensifica os ravinamentos. Por sua vez a retenção de água na escombreira incrementa a pressão sobre os toros de madeira, que constituem a precária estrutura de suporte, contribuindo para os efeitos de sobrecarga.

Em relação com estes atributos mostra-se na figura 3.17 a rede de escoamento superficial. O carácter intrincado desta rede de drenagem é mais evidente nos momentos de maior pluviosidade. As imagens que se apresentam nesta figura ilustram o regime torrencial do escoamento, com o conseqüente arrastamento de estéreis.

O escoamento com carácter menos efêmero corre ao longo do limite este da escombreira sul (escorrência lateral), recebendo águas de drenagem desta escombreira. Estas, por sua vez, são encaminhadas para um dreno que atravessa a estrada de divisão entre as escombreyras, alimentando depois a drenagem da escombreira norte e finalmente o ribeiro do Poço Negro.

A solicitação das partículas a partir dos taludes temporários das zonas ravinadas diminui a coesão dos agregados. As zonas ravinadas constituem vias de percolação a partir das exurgências, promovendo desequilíbrios gravíticos adicionais, com quebradas e ravinamentos subsequentes. Por sua vez os topos aplanados da escombreira representam zonas de acumulação de água, mais propícias à infiltração e recarga hídrica do escombroy acumulado. A figura 3.17 denuncia a existência de locais de infiltração preferencial e de vias de percolação nos ravinamentos.

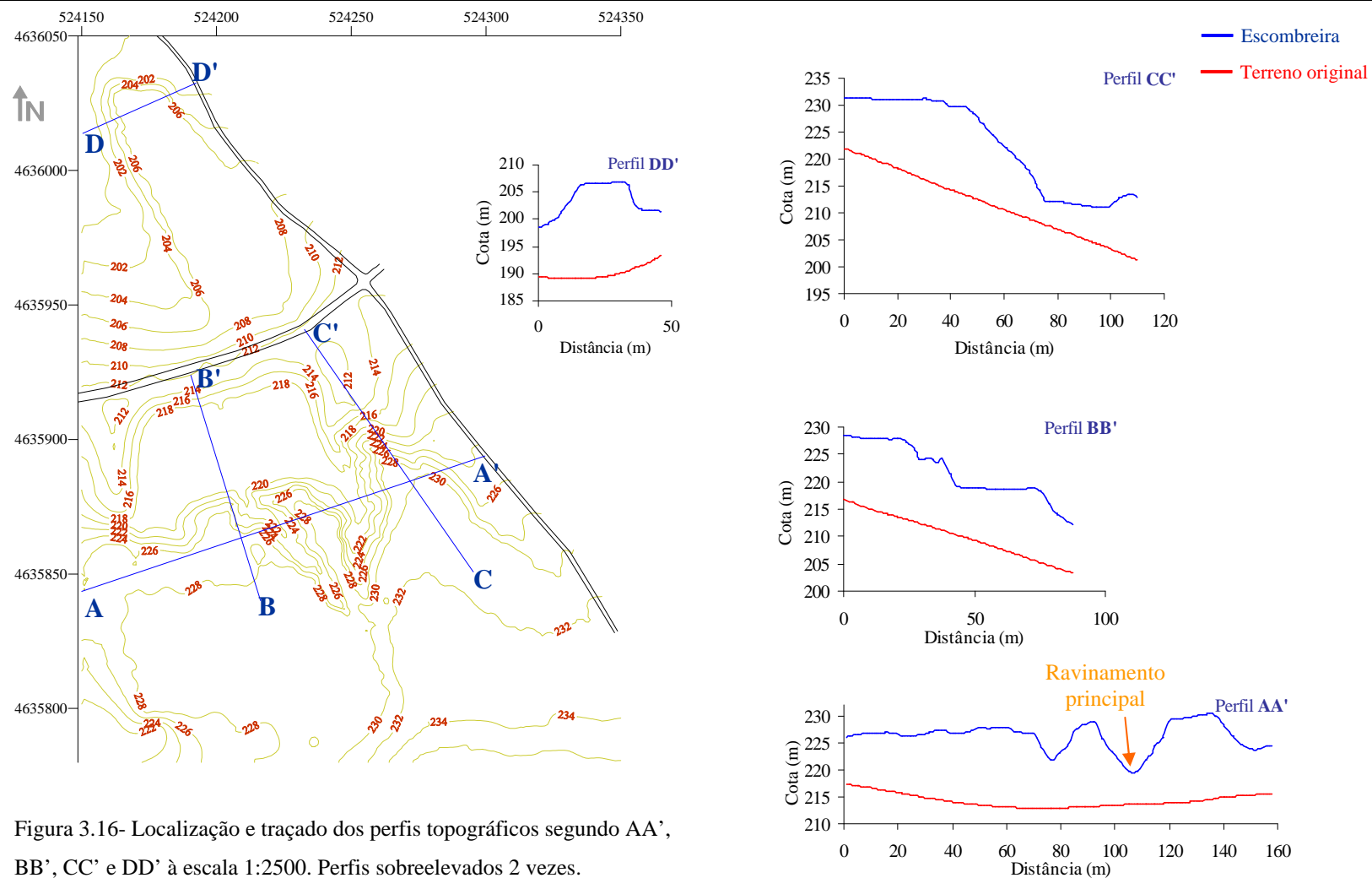


Figura 3.16- Localização e traçado dos perfis topográficos segundo AA', BB', CC' e DD' à escala 1:2500. Perfis sobreelevados 2 vezes. Referência em coordenadas rectangulares UTM.

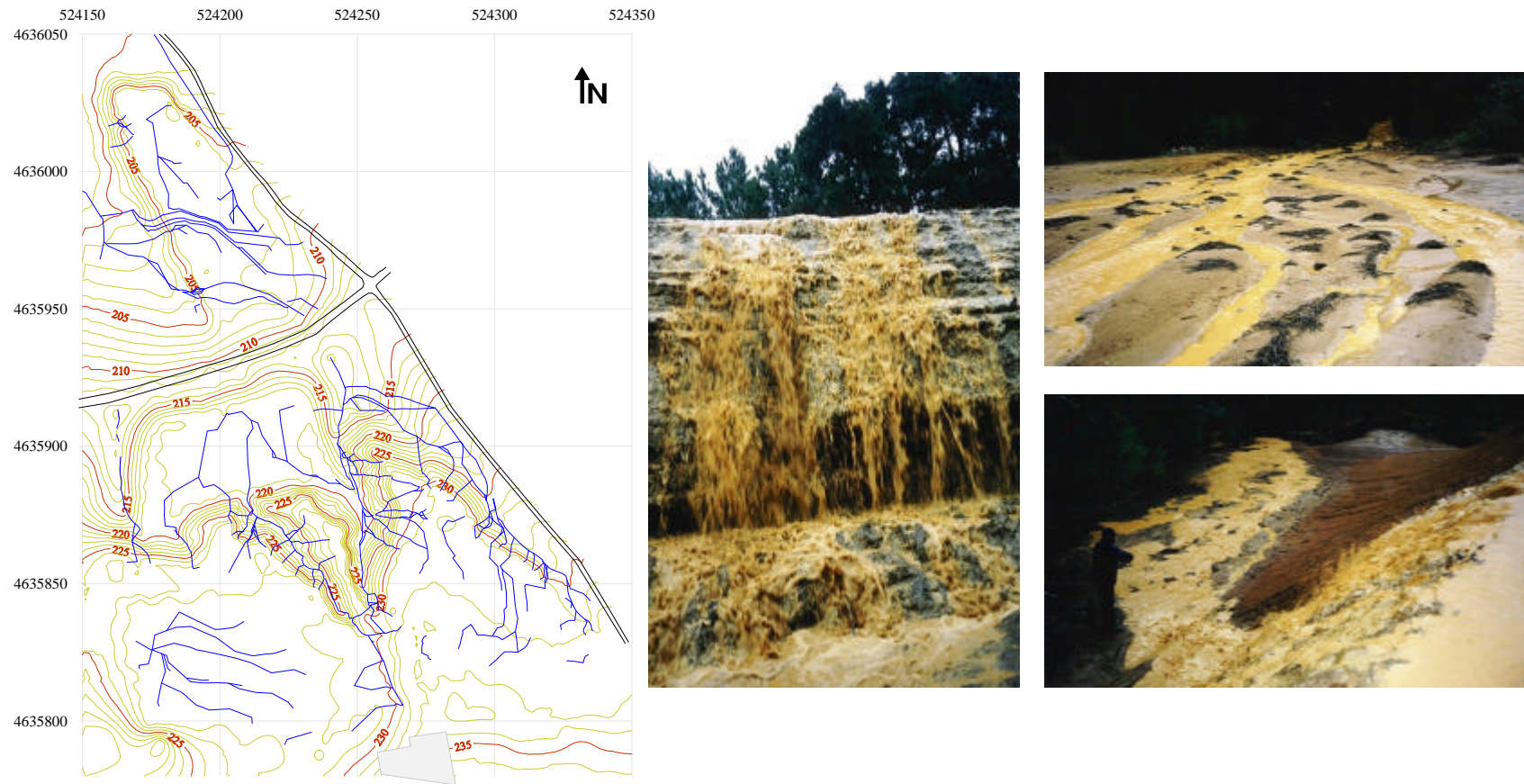


Figura 3.17- Rede de escoamento superficial da escombreira e imagens que ilustram o regime de mobilização de estéreis nos períodos de pluviosidade mais intensa.

3.2.3.3- Dispersão dos resíduos no sistema fluvial

A instabilidade física da escombreira teve consequências na dispersão dos resíduos. A presença no sistema fluvial de material sólido proveniente da escombreira foi mencionada em várias coberturas jornalísticas, que ao longo dos anos relacionaram a poluição do rio Coura com as minas (Basto, 1990; Torres, 1990).

Esta dispersão afectou principalmente o ribeiro do Poço Negro e a zona da confluência no Coura, gerando desequilíbrios que se notam a vários níveis. A alimentação proveniente da escombreira gerou uma carga sedimentar artificial, que modificou profundamente o leito natural deste ribeiro, nomeadamente ao nível da topografia. Estima-se que só a partir dos dois ravinamentos maiores tenham sido mobilizados cerca de 5000m³ de resíduos.

Na figura 3.18 apresenta-se a evolução do perfil longitudinal do ribeiro. A análise da evolução baseia-se nas cartas topográficas de 1975 e 1997 e num levantamento topográfico actual, expedito, efectuado entre as estações de amostragem V3 e V9 (Figura 2.4).

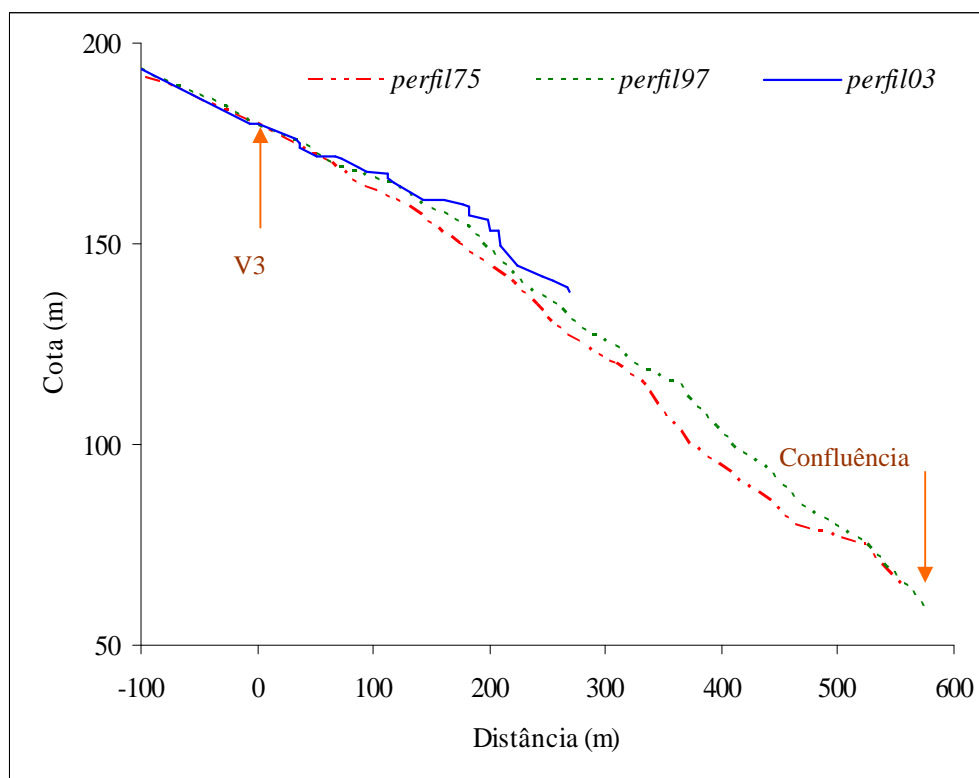


Figura 3.18- Perfis longitudinais do ribeiro do Poço Negro com base em cartografia de 1975, 1997 e num levantamento efectuado em 2003 (recurso a GPS com resolução e precisão em altimetria de 30cm e 3m respectivamente).

Considera-se que a situação que mais se aproxima do relevo natural é representada pelo *perfil75*. Considera-se também que neste sistema não ocorreram intervenções de outro tipo com influência sobre a evolução topográfica. Nestas condições, a informação da figura 3.18 combinada com as observações de campo sugerem que a subida generalizada de cotas representa dois processos fundamentais:

- acumulação de resíduos mobilizados da escombreira a partir de incidentes erosivos;
- sedimentação de produtos precipitados a partir da oxidação e neutralização do efluente rico em ferro.

Em termos gerais a acumulação de partículas finas provocou um aumento da irregularidade do leito.

O *perfil03* caracteriza-se pela existência de plataformas de acumulação por vezes extensas, alternantes com desníveis artificiais consideráveis.

A diferença entre os três perfis ilustra a dinâmica do processo de modificação topográfica do leito, com implicações no regime de escorrência, capacidade de carga, velocidade de transporte, cinética das reacções de neoformação mineralógica e neutralização do potencial poluente.

A natureza geoquímica dos materiais que circulam neste sistema determina a formação de precipitados de ferro, que promovem a crustificação do fundo do canal. Observa-se por vezes a ruptura da superfície crustificada, provocando o desprendimento dos materiais sólidos. Estas remobilizações, embora ocasionais, contribuem para a dinâmica atrás descrita e acentuam a irregularidade do fundo.

Usando as bases topográficas de 1975 e 1997 é possível propor como uma aproximação ao volume de assoreamento da linha de água o volume de 60000m³.

O planeamento de eventuais intervenções sobre o sistema, com o objectivo da reabilitação ambiental ou de qualquer outro tipo, não pode descurar a existência deste volume de acumulação deslocado. Pela quantidade e pelas características geoquímicas dos resíduos, este curso de água é uma extensão importante da escombreira. Por se tratar de uma carga sedimentar artificial com elevada reactividade química e acumuladora de metais, a sua remobilização teria como consequências a promoção da contaminação do rio Coura.

3.3- Caracterização de outros exemplos paradigmáticos – Carris e Cabração-Lourinhal

As escombreyras dos Carris e da Cabração são exemplos paradigmáticos que se distinguem bem de Valdarcas logo à partida pelas propriedades dos resíduos. A caracterização incidirá sobre estas propriedades e sobre a natureza dos fenómenos que promovem a evolução geral do sistema afectado. Deste modo, mostra-se como a estrutura do impacte ambiental pode depender de formas distintas de evolução das escombreyras.

3.3.1- As escombreyras dos Carris

Na área dos Carris a actividade extractiva em geral e a existência de escombreyras em particular criaram formas diversificadas de desequilíbrio, com incidência ao nível da componente geológica.

Na figura 3.19 situa-se a área mineira no contexto orográfico acidentado, próprio de um ambiente de serrania. O impacte ambiental focado no sistema fluvial do rio Cabril afecta as corgas a jusante, em particular a corga da Lamalonga.

O estudo de caracterização contempla as escombreyras e outras infra-estruturas relacionadas com a lavra mineira, com incidência nos seguintes domínios:

- propriedades dos resíduos;
- condições de acumulação e estabilidade das escombreyras;
- estado de degradação de infra-estruturas;
- impacte dos efluentes mineiros sobre o sistema fluvial do rio Cabril (tema a apresentar no capítulo 5).

Relativamente às propriedades dos resíduos consideram-se a composição mineralógica e a granulometria. O primeiro aspecto reflecte a herança geoquímica a partir da paragénese primária, em que a mineralização em volframite e molibdenite surge associada a scheelite, sulfuretos e quartzo. O segundo aspecto reflecte a existência de materiais com diferentes proveniências, no que respeita aos tipos de exploração e de tratamento dos minérios.

Nestas condições são ubíquos os blocos de tipo granítico provenientes da rocha encaixante, por vezes mostrando salbandas portadoras de mineralização. Abundam fragmentos quartzosos, feldspáticos e micáceos. De um modo geral estão também presentes diferentes espécies de sulfuretos, em associação quer com as salbandas em granito, quer com os fragmentos de veios mineralizados.

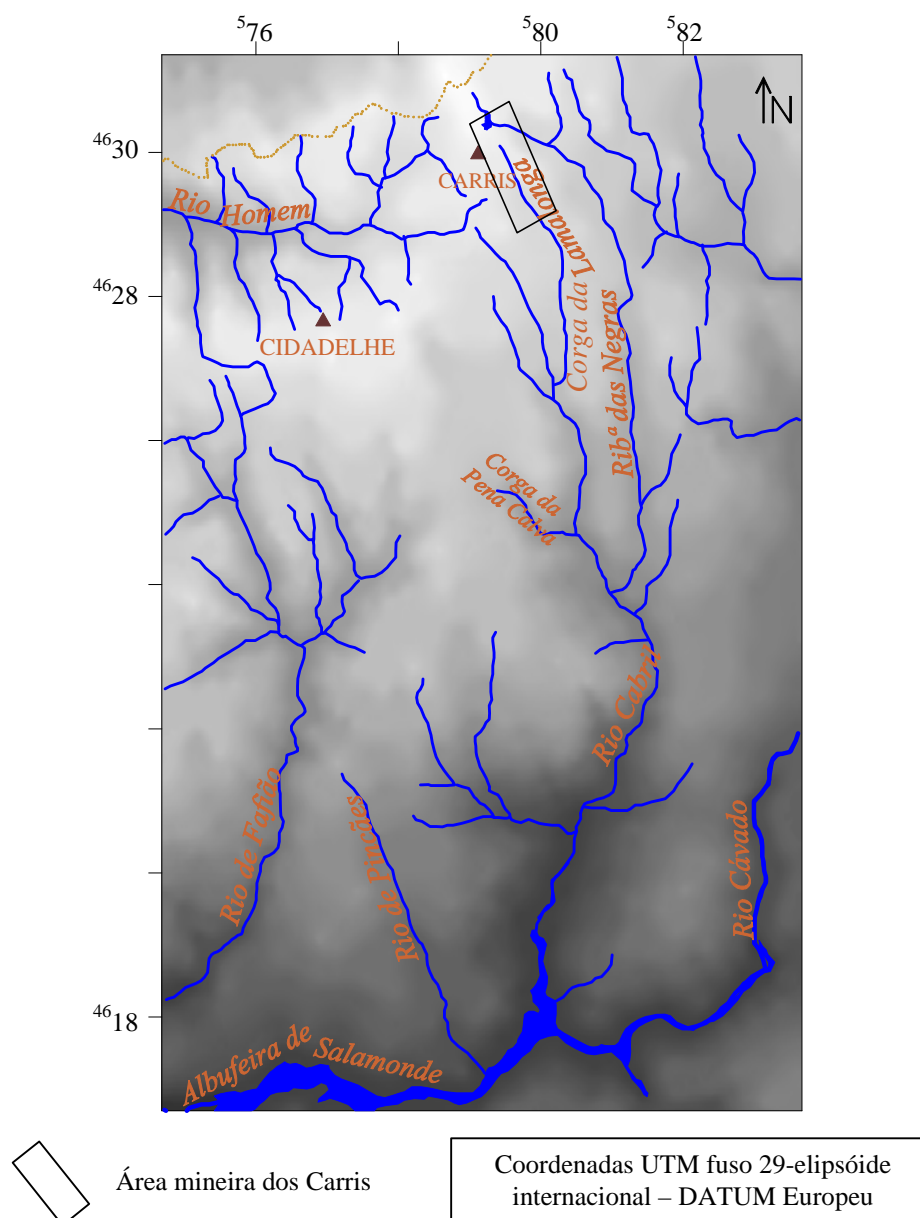


Figura 3.19- Situação dos Carris no relevo local e no sistema fluvial do rio Cabril.

A granulometria dos resíduos é variável, dependendo do processo que os originou:

- operações de desmonte e simples fragmentação – originam fragmentos grosseiros irregulares;
- tratamentos de separação e beneficiação em lavaria – originam estéreis finos calibrados.

As escombrelas formaram-se pela acumulação sucessiva destes resíduos em regime de despejo livre. Em consequência, na área mineira existem escombrelas com propriedades distintas no que respeita ao tipo de resíduos e às actuais condições de acumulação. Podem

estabelecer-se três áreas principais, nas quais se distribuem as várias escombreyas – AI, AII e AIII. Na figura 3.20 apresenta-se uma vista panorâmica e um esboço da área mineira, onde estão assinaladas as principais áreas de acumulação. Juntamente com as escombreyas estão identificados neste esboço outros índices de depreciação da qualidade ambiental, que têm relevância principalmente em termos de segurança. Para isso cartografaram-se as principais infra-estruturas mineiras em degradação, em particular poços em ruína, cortas e entradas de galeria de fácil acesso.

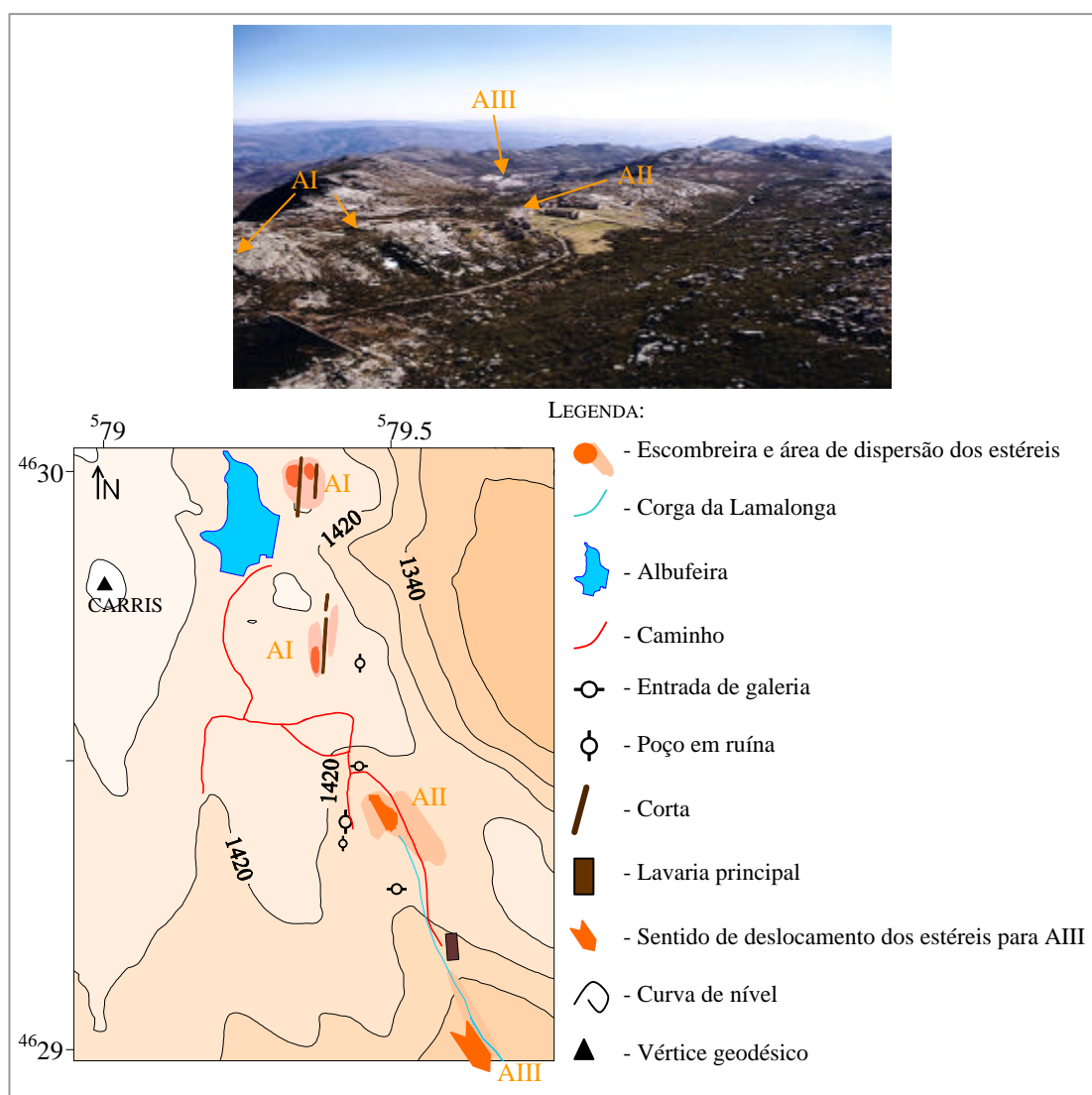


Figura 3.20- Vista panorâmica e esboço da área mineira com indicação das principais áreas de acumulação de escombreyas (AI, AII e AIII). Coordenadas UTM fuso 29-elipsóide internacional – DATUM Europeu.

Na figura 3.21 apresentam-se algumas características relevantes destas áreas, tais como a proveniência e as propriedades dimensionais dos resíduos.

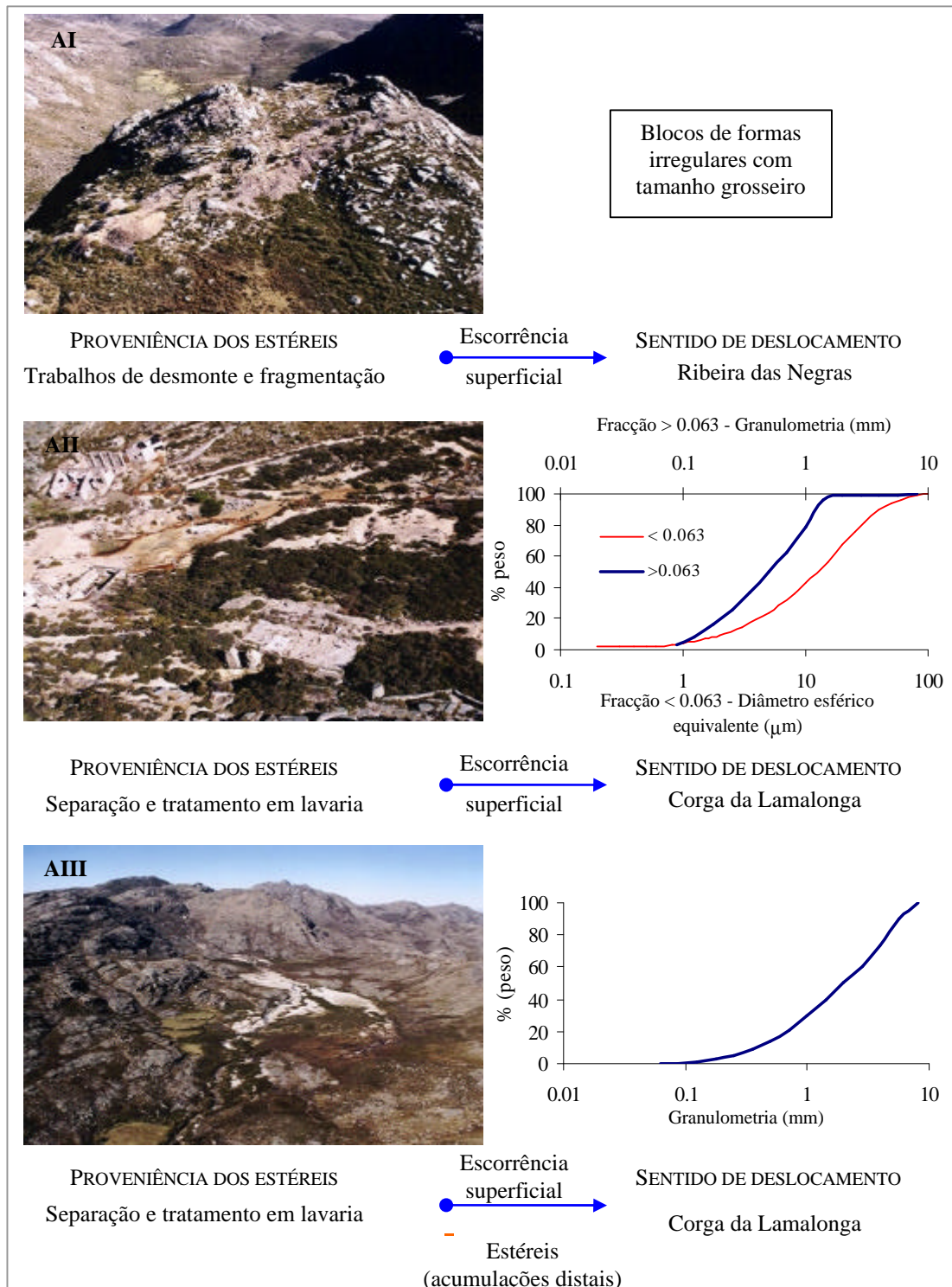


Figura 3.21- Proveniência dos estéreis acumulados em AI, AII e AIII, respectiva caracterização granulométrica e sentido de deslocamento das escorrências e dos estéreis. Apresenta-se uma vista panorâmica de cada uma das áreas.

Em AI existem pequenas escombreyras dispersas na vertente que inclina no sentido da ribeira das Negras. Os estéreis resultaram de simples fragmentação, pelo que se compõem de fragmentos grosseiros e irregulares onde predominam fácies graníticas. As propriedades dos resíduos não sofreram modificação significativa na medida em que não se verificam indícios de evolução geoquímica relevante. Contribuem para isso a granularidade grosseira e a abundância de material aproximadamente inerte. Não se detecta a formação de soluções lixiviantes ácidas e os fragmentos de estéril estão relativamente preservados. A evolução observada parece tender no sentido da argilização, com magnitude reduzida das reacções de estabilização. Relativamente à presença de focos de insegurança refere-se, nesta área, a existência de cortas extensas e de galerias acessíveis.

Em AII as escombreyras possuem os estéreis de beneficiação em lavaria mais finos e enriquecidos em sulfuretos. Observa-se uma área de dispersão de estéreis nas proximidades das instalações de beneficiação dos minérios. A drenagem faz-se no sentido da corga da Lamalonga. A intensa fragmentação em lavaria e a mineralogia dos resíduos, enriquecidos em sulfuretos, promovem reacções de interacção mineral-água, que são típicas das escombreyras com sulfuretos. Consequentemente formam-se águas de drenagem ácida e também neoformações mineralógicas supergénicas típicas destes ambientes. Portanto, à semelhança do que se referiu para Valdearcas, a ferruginização, argilização, crustificação e salinização também são atributos desta área. No entanto, têm aqui magnitude e extensão muito menores. Para além das escombreyras, a existência de poços em ruína e a degradação dos edifícios mineiros, na sua maioria com pouco valor estético ou arquitectónico, constituem os principais focos de depreciação, no âmbito da segurança e da qualidade da paisagem.

AIII está situada no troço inicial da corga da Lamalonga, representando a maior das escombreyras. A predominância de minerais inertes relativamente aos sulfuretos contribui, juntamente com o tipo de distribuição granulométrica dos resíduos, para a estabilização química da escombreyra. Consequentemente não se observam indícios fortes de contaminação provocada pela formação de águas de drenagem ácida. Esta é uma área de acumulações distais, uma vez que é composta por estéreis que foram arrastados a partir do local de despejo, junto da lavaria principal. O colapso das barragens de retenção, construídas a jusante desta lavaria, facultou o deslocamento dos estéreis, desencadeando o desequilíbrio geomorfológico que caracteriza a corga da Lamalonga. A evolução temporal dos deslocamentos e o grau de estabilização actual podem ser apreciados a partir de foto-interpretção, incidente sobre AIII.

A figura 3.22 mostra as fotografias aéreas do volume principal de estéreis, nos anos de 1965, 1983 e 1994. Estas fotografias serviram de base a interpretações acerca do deslocamento e da retenção das acumulações, que se apresentam na figura 3.23.

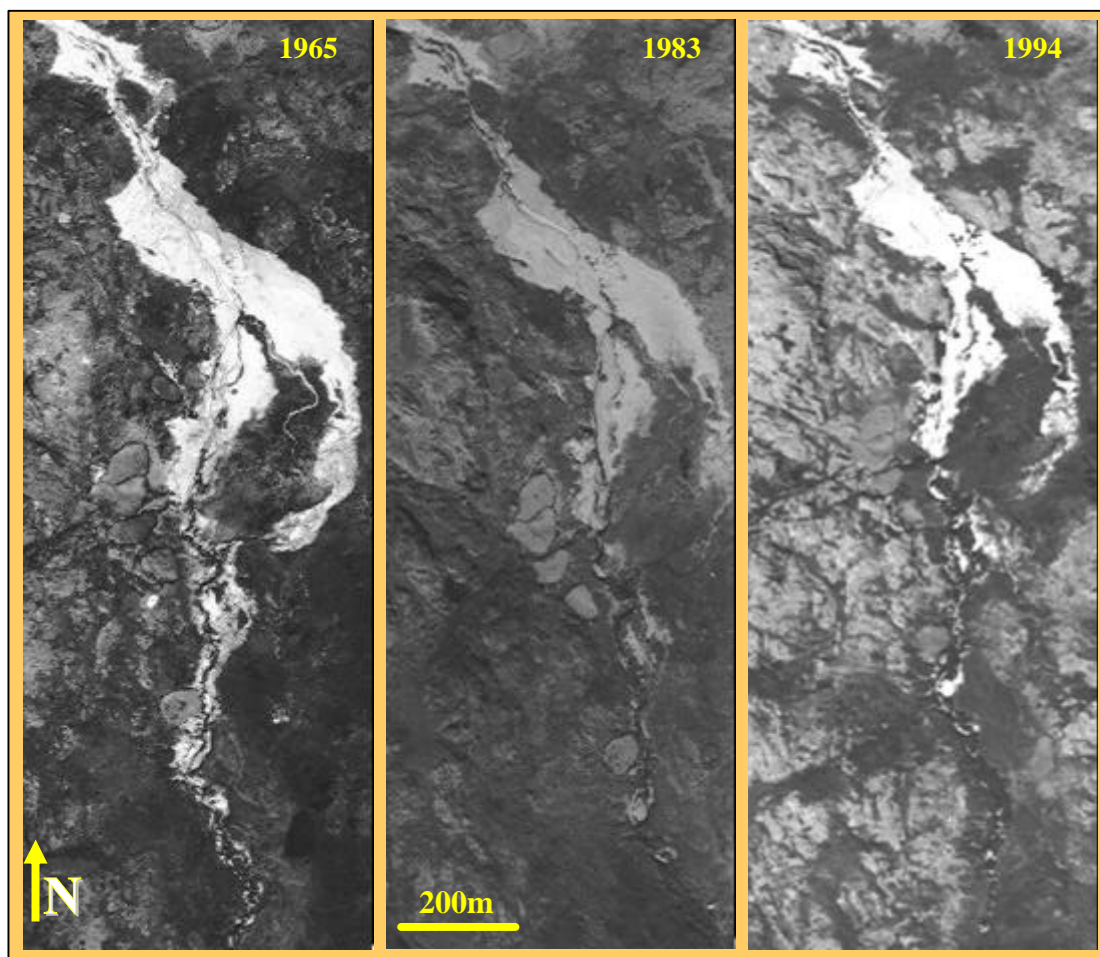


Figura 3.22- Fotografias aéreas de AIII – acumulações distais da corga da Lamalonga.

No período em apreço – 1965 a 1994, observa-se uma contracção nos contornos horizontais das áreas de escombro a descoberto de vegetação, conforme se ilustra na figura 3.23c.

A zonografia actual da estabilização sugere uma tendência efectiva de diminuição da magnitude do deslocamento de estéreis. A contracção das áreas de deslocamento activo decorre em correlação com o progresso da fixação do escombro, promovido pela colonização vegetal.

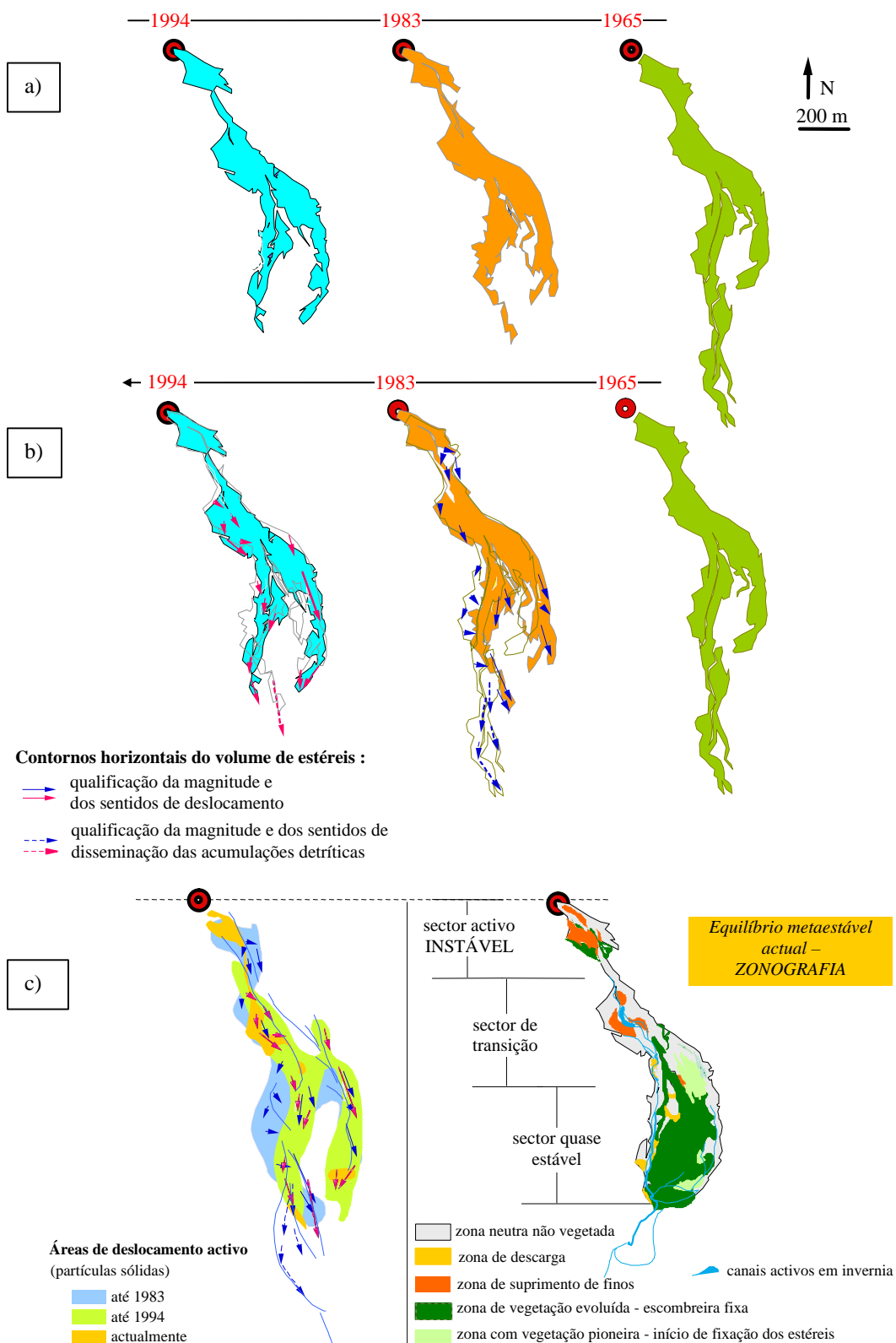


Figura 3.23- Foto-interpretação das acumulações distais da corga da Lamalonga. a) Geometria das áreas de estéril descoberto. b) Evolução temporal da sua dispersão. c) Zonografia do equilíbrio metaestável actual.

3.3.2- A escombreira da Cabração-Lourinhal

A escombreira da Cabração-Lourinhal é formada pelos estéreis rejeitados dos processos de recuperação dos minérios de Sn, Nb e Ta das minas da Cabração. As propriedades dos resíduos derivam fundamentalmente da paragénese do depósito primário, que é de tipo pegmatítico. Além das expressões mineralógicas de metais raros, os filões aplito-pegmatíticos são constituídos por quantidades variáveis de quartzo, albite, feldspato potássico e micas claras. Neiva (1954) apresenta uma descrição alargada da mineralogia dos aplito-pegmatitos da área da Cabração. Segundo este autor os aplito-pegmatitos também possuem sulfuretos, mas com ocorrência rara. Portanto esta paragénese primária determinou que, do ponto de vista composicional, os resíduos de actividade extractiva tenham uma natureza essencialmente quartzo-feldspática.

Entre as décadas de 30 e 60 a libertação dos minérios em lavaria produziu triturados estéreis finos, cuja rejeição foi dirigida para a ribeira do Seixalvo (no sistema fluvial do rio Estorãos). Após o abandono da exploração (no início da década de 60) a retenção dos estéreis ocorreu em duas pequenas barragens construídas na ribeira do Seixalvo (Figura 3.24).

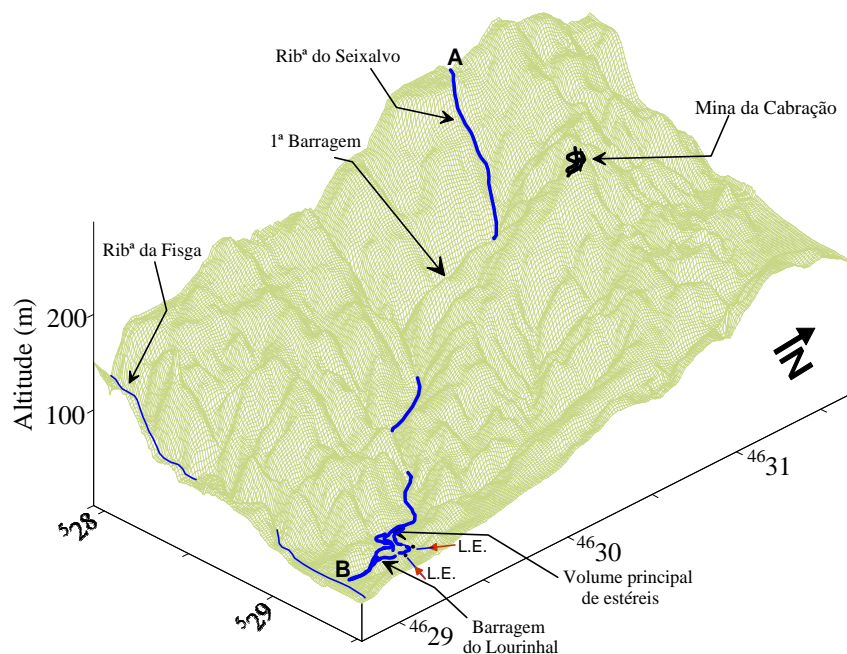


Figura 3.24- Representação tridimensional do relevo no sistema Cabração-Lourinhal. L.E. – Leques eluviais e respectivo sentido de dejectação a partir da escorrência tributária. Coordenadas UTM fuso 29- elipsóide internacional – DATUM Europeu.

O colapso da primeira barragem permitiu o transporte torrencial dos estéreis, que assim assorearam a albufeira de uma pequena barragem de regadio situada a jusante – albufeira do Lourinhal. Portanto o volume de assoreamento da albufeira resulta essencialmente da escombreira deslocada.

A baixa reactividade química do material quartzo-feldspático limitou a possibilidade de contaminação química associada à escombreira. As principais componentes de impacto ambiental manifestam-se ao nível paisagístico e ao nível da modificação do regime de transporte e retenção de cargas sedimentares, no sistema fluvial receptor da drenagem.

Esta escombreira deslocada constitui actualmente um depósito artificial de material quartzo-feldspático, ao qual foi atribuída apetência cerâmica (Leal Gomes, 1995; Valente *et al.*, 1998a). Uma aproximação ao cálculo de reservas (volume de resíduos), efectuada a partir da análise tridimensional da superfície topográfica, é coerente com as sondagens já realizadas, e aponta para 120000 toneladas de triturados quartzo-feldspáticos. O correspondente depósito primário pegmatítico (minas da Cabração) foi também definido como jazigo de materiais cerâmicos, estando em exploração para produção de misturas quartzo-feldspáticas. O desmonte do pegmatito está presentemente a promover a regularização topográfica, eliminando trincheiras, poços abertos e outros focos de insegurança, herdados da antiga exploração mineira.

Assim relativamente a um estado de depreciação ambiental negligenciável, anterior à lavra mineira dirigida aos minerais metálicos, definiu-se uma área sujeita a alterações subsequentes, que se refere como sistema Cabração-Lourinhal. Na figura 3.25 apresenta-se um conjunto de propriedades deste sistema, com incidência sobre a bacia fluvial.

Este sistema evidencia um carácter paradigmático no que respeita às manifestações de impacto ambiental. Valente *et al.* (1998a; 2001b) abordam o impacto ambiental causado pelas múltiplas intervenções antrópicas sobre este espaço, a partir da evolução das características dos georrecurso identificáveis. Na figura 3.26 situam-se as transformações sofridas, em correlação com o uso que no passado foi atribuído ao espaço natural, e em correlação com os actos presentes de ordenamento e gestão do território. Verificou-se uma alternância entre períodos de depreciação do volume de maciço afectado pela actividade extractiva, com períodos de revalorização mais longos da sua superfície. A monitorização deste sistema tem núcleo espacial na primeira barragem, que subdimensionada para a carga de estéreis que suportava, colapsou. Surgiu assim o principal foco de desequilíbrio, em torno do qual se desenvolvem os ciclos de depreciação-reabilitação.

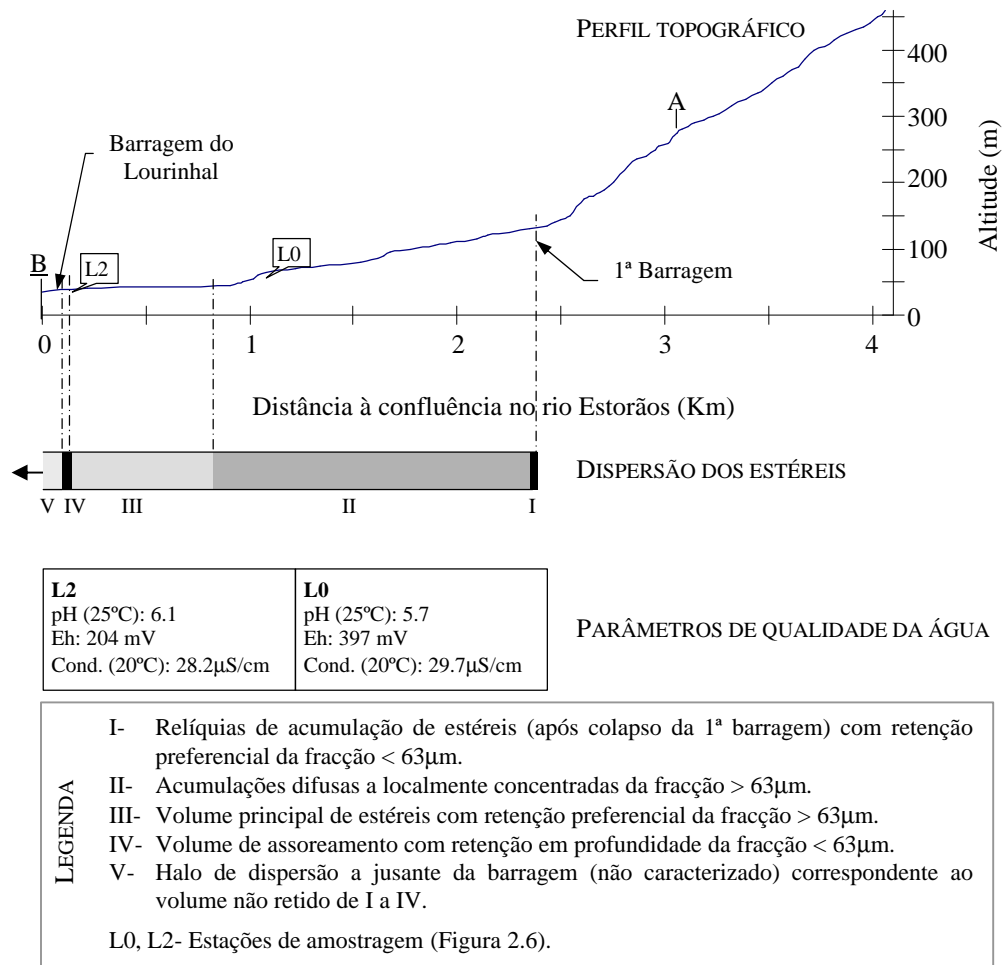


Figura 3.25- Propriedades do sistema fluvial Ribeira do Seivalvo referentes ao bloco diagrama da figura 3.24 (ano de 2000).

Ao longo de uma primeira etapa de aproximadamente 60 anos (desde o início da actividade mineira na década de 30) as sucessivas acções antrópicas escalonaram-se gradualmente, sem que tenham implicado exclusivamente impactes negativos. A fraca reactividade química dos estéreis favoreceu os processos pedogenéticos e possibilitou o desenvolvimento de um prado, susceptível de aproveitamentos diversos. Ao longo dos anos a superfície assoreada foi utilizada para pastoreio e também aproveitada pelas populações locais para actividades de lazer. Actualmente é um depósito de materiais cerâmicos. No entanto a qualidade industrial dos resíduos é afectada pela existência de penalizantes ferruginosos. A sua presença no seio das acumulações de estéreis é uma consequência de uma das intervenções representadas no diagrama da figura 3.26, como causadora de impacte

ambiental negativo. Trata-se de acções de regularização da superfície, que têm ocorrido nas encostas adjacentes à potencial jazida. A contribuição principal de penalizantes relaciona-se com os leques eluviais, cujo sentido de dejectão a partir de escorrências tributárias está exemplificado na figura 3.24. Os incêndios e a consequente ripagem das encostas para reflorestação constituem fontes da contribuição de material xistento e de paragénese venulares, que tendem para a ferruginização em ambiente supergénico, no seio do volume de assoreamento da albufeira.

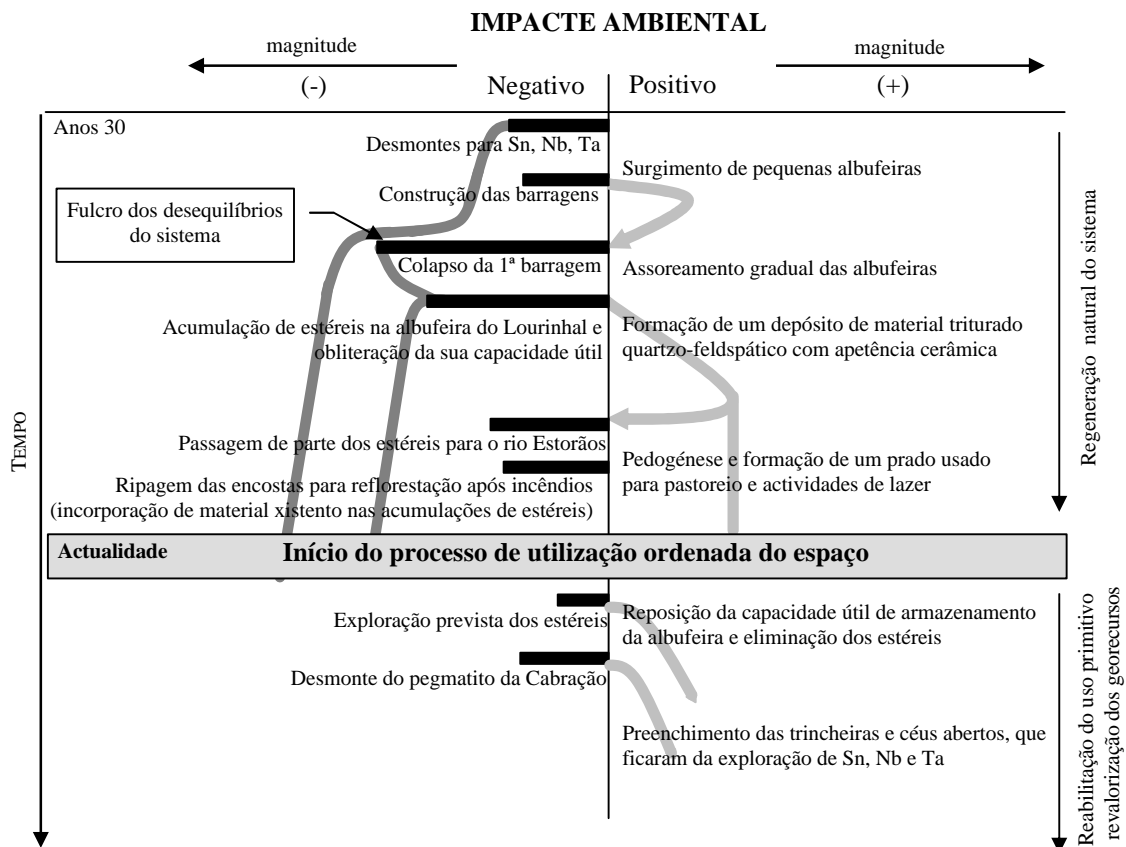
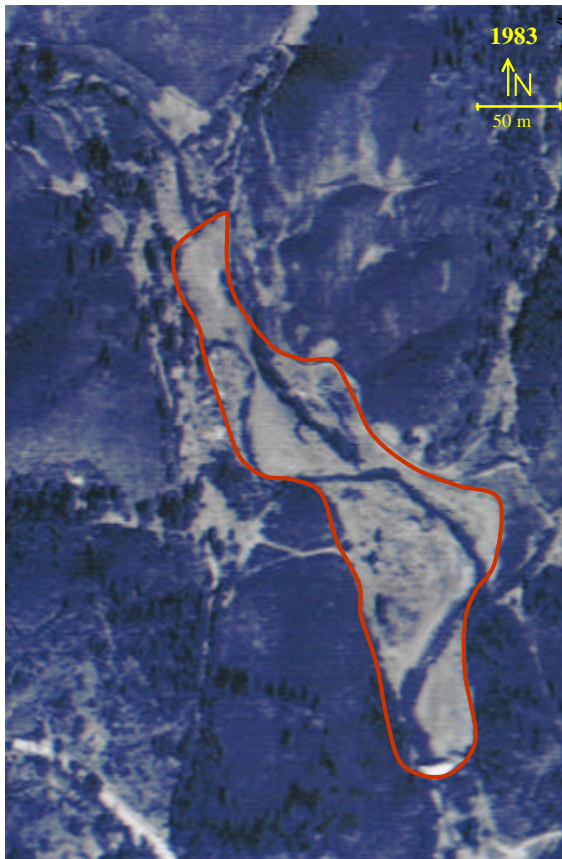


Figura 3.26- Cronologia e magnitude dos ciclos de impacto ambiental (Valente *et al.*, 1998a).

De acordo com a figura 3.26, a segunda etapa (actualidade) corresponde a uma reabilitação do uso primitivo do território. A alternância entre períodos de depreciação e reabilitação depende agora das acções de revalorização dos recursos minerais (extracção dos resíduos da escombreira e exploração do pegmatito da Cabração) e da revalorização dos recursos hídricos (aproveitamento da água potencialmente armazenável na albufeira do Lourinhal após dragagem dos resíduos).

A figura 3.27 corresponde à fotografia aérea da área do Lourinhal no ano de 1983. Esta imagem representa aproximadamente o estado inicial da superfície da albufeira

assoreada. A intervenção extractiva sobre este depósito passará pela remoção gradual dos resíduos. A lavra experimental que decorre actualmente marca o início das alterações correspondentes à segunda etapa da figura 3.26 (actualidade). Na figura 3.28 apresenta-se o levantamento topográfico actual.




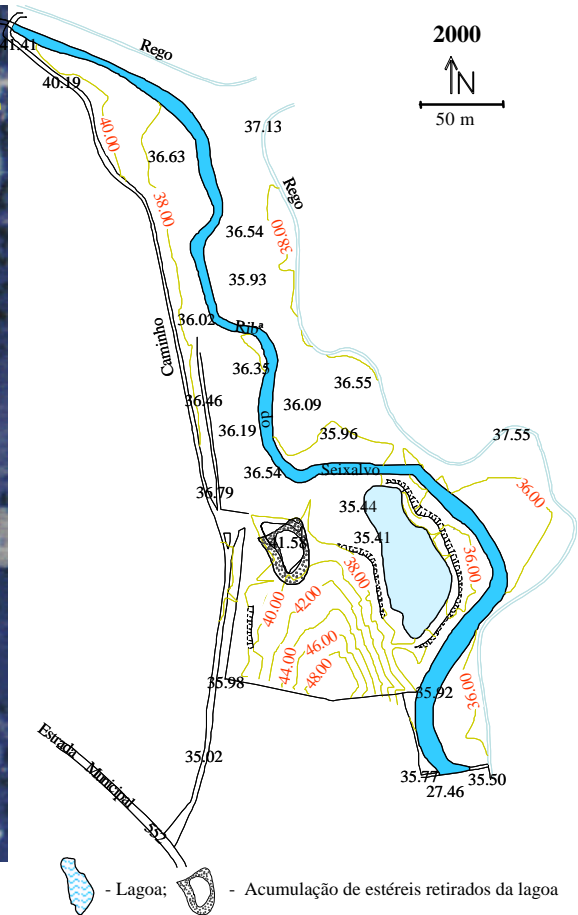
 - Volume principal de estêreis

Figura 3.27- Fotografia aérea da área do Lourinhal no ano de 1983.





 - Lagoa;  - Acumulação de estêreis retirados da lagoa

Figura 3.28- Levantamento topográfico actual da área do Lourinhal.

A extracção de resíduos originou já a formação de uma lagoa com profundidade máxima de 7m. No plano de lavra é proposta uma exploração sazonal, em período de estio (Argigal, 2000). De acordo com este plano a extracção será feita a partir do muro da barragem, avançando para montante, promovendo gradualmente a remoção da carga sólida e consequentemente o aumento da capacidade de armazenamento de água da albufeira. A simulação efectuada sugere que se poderá atingir um volume máximo de água armazenada de 150000m^3 . O carácter quimicamente inerte dos resíduos permite a sua mobilização sem que sejam previsíveis alterações significativas da qualidade da água.

A concretizar-se a lavra mineira perspectiva-se a reposição do equilíbrio geomorfológico que foi alterado pela escombreira da antiga exploração mineira da Cabração. A sua elevação ao estatuto de jazigo pode também potenciar a quantidade de água de boa qualidade, armazenável nos sistemas de retenção ainda existentes.

3.4- Principais propriedades discriminantes – síntese de comparação

As escombreiras seleccionadas apresentam propriedades típicas, que podem servir para definir estados particulares em termos de impacte ambiental. Nas tabelas 3.VI a 3.X apresenta-se em síntese um conjunto de propriedades discriminantes. Às escombreiras já caracterizadas nos pontos anteriores juntam-se agora as do Cerquido e da Adoria.

Na tabela 3.VI reúnem-se as propriedades dos resíduos em correlação com o tipo genético de depósito mineral. Deste modo, mostra-se como a paragénese primária condiciona estas propriedades e principalmente a reactividade química da escombreira. A este respeito Valdarças e Cabração representam as duas situações extremas, as quais derivam da presença ou ausência de sulfuretos:

- Valdarças – reactividade máxima devido à abundância de sulfuretos, em particular pirrotite e pirite, e devido à granularidade fina dos resíduos.
- Cabração – reactividade mínima devido à ausência de sulfuretos e ao carácter inerte dos resíduos quartzo-feldspáticos.

As outras escombreiras são termos intermédios, em que a riqueza em sulfuretos, conjugada com a granularidade dos resíduos determinam a sua posição na série de reactividade.

A tabela 3.VII sintetiza o estado das escombreiras no que respeita às condições de acumulação e à existência de manifestações actuais de instabilização física. Em Valdarças os ravinamentos têm actualmente consequências na dinâmica do regime de transporte sólido no sistema fluvial do rio Coura, em particular no ribeiro do Poço Negro. Para além disso contribuem continuamente para a reactivação química da escombreira, promovendo a geração de águas de drenagem ácida.

Na tabela 3.VIII a discriminação faz-se com base nos principais tipos de modificações – geomorfológica, geoquímica e mineralógica – que se observam nas escombreiras. Em Valdarças identificam-se manifestações fortes relacionadas com os diferentes tipos. Por sua vez na Cabração-Lourinhal as modificações foram essencialmente de natureza geomorfológica. No entanto embora tenham sido severas não são todas negativas, uma vez

que, conforme se apresentou atrás, podem identificar-se algumas componentes de valorização da superfície afectada. No Cerquido observam-se modificações de natureza mineralógica. A relevância desta escombreira deriva precisamente da evolução mineralógica peculiar que sofreu, a qual será apresentada no capítulo 4.

ESCOMBREIRA	TIPO DE DEPÓSITO (MINERALIZAÇÃO)	PROPRIEDADES DOS RESÍDUOS
VALDARCAS	Skarn com sulfuretos (W)	Estéreis finos com sulfuretos (pirrotite, pirite, arsenopirite), carbonatos (calcite), fosfatos (apatite) e minerais calcossilicatados.
CARRIS	Filões de quartzo em granito (W, Mo)	Estéreis com granulometria e composição heterogéneas. Os mais finos são enriquecidos em sulfuretos (pirite, arsenopirite e molibdenite)
ADORIA	Filões de quartzo em granito e rocha metassedimentar (Sn, W)	Estéreis com granulometria variável, predominando fragmentos grosseiros com sulfuretos (arsenopirite, pirite e galena)
CERQUIDO	Veios de quartzo em zona de cisalhamento (W, Zn Au).	Estéreis grosseiros; associações de sulfuretos (arsenopirite, pirite, calcopirite, blenda e galena) com quartzo e fragmentos de metapelitos e metapsamitos
CABRAÇÃO- LOURINHAL	Pegmatítico (Sn, Nb, Ta)	Estéreis finos de composição quartzo-feldspática

Tabela 3.VI- Síntese de caracterização com ênfase nas propriedades dos resíduos.

Na tabela 3.IX consideram-se aspectos relacionados com o ordenamento e a gestão do território. Identificam-se os conflitos, potenciais ou já estabelecidos, gerados pelas escombreyras em confronto com outros usos dos espaços afectados. Os Carris representam uma situação de forte conflito com a existência de estatutos de preservação importantes no território em que se inserem. O estatuto de área protegida para a conservação da Natureza, em particular o de parque nacional, torna as escombreyras focos de impacte especialmente relevantes. Na Cabação existem actualmente intenções de uso do espaço, que eventualmente podem ser motivo de conflito. Os termos fundamentais em contraponto são os recursos de materiais quartzo-feldspáticos, as reservas de água armazenáveis na albufeira do Lourinhal e os interesses conservacionistas das populações relativamente ao uso mineiro.

ESCOMBREIRA	ÁREA OCUPADA (ACUMULAÇÃO PRINCIPAL)	CONDIÇÕES DE ACUMULAÇÃO (SITUAÇÃO ACTUAL)	MANIFESTAÇÕES DE EROSIÃO (SITUAÇÃO ACTUAL)
VALDARCAS	~ 2.6 ha	Patamares com alturas e declives elevados em encosta exposta a NW	Presentes – ravinamento intenso com dispersão de resíduos no sistema fluvial do Coura
CARRIS	~ 7 ha	Pequenas escombreyras dispersas e uma grande acumulação plana na corga da Lamalonga	Presentes – dispersão de resíduos na corga da Lamalonga, mas com tendência para a estabilização
ADORIA	~ 2 ha	Patamares com altura e declive elevados em encosta exposta a NW; drenagem livre	Presentes mas com dispersão de resíduos localizada junto das escombreyras
CERQUIDO	Pequena (da ordem da centena de m ²)	Patamar em encosta exposta a SE; declive elevado; drenagem livre	Ausentes
CABRAÇÃO - LOURINHAL	~ 2 ha	Grande acumulações plana na albufeira do Lourinhal	Ausentes

Tabela 3.VII- Síntese de caracterização com ênfase nas condições de acumulação e no estado de estabilidade das escombreyras.

ESCOMBREIRA	SINAIS DE MODIFICAÇÃO GEOMORFOLÓGICA	SINAIS DE MODIFICAÇÃO MINERALÓGICA (CAPÍTULO 4)	SINAIS DE MODIFICAÇÃO GEOQUÍMICA (CAPÍTULO 5)
VALDARCAS	Presentes - assoreamento do ribeiro do Poço Negro	Presentes - neoformações mineralógicas supergénicas diversificadas e abundantes	Presentes - Formação de águas de drenagem ácida
CARRIS	Presentes - assoreamento da Corga da Lamalonga	Presentes - neoformações mineralógicas supergénicas pouco diversificadas e pouco abundantes	Presentes - Formação de águas de drenagem ácida
ADORIA	Presentes – localizados nas proximidades da escombreyra	Presentes - neoformações mineralógicas supergénicas raras e localizadas	Presentes - Formação de águas de drenagem ácida
CERQUIDO	Ausentes	Presentes - neoformações mineralógicas supergénicas diversificadas e abundantes	Presentes - Formação de águas de drenagem ácida
CABRAÇÃO - LOURINHAL	Presentes - assoreamento da albufeira do Lourinhal	Ausentes	Ausentes

Tabela 3.VIII- Síntese de caracterização com ênfase no tipo de modificações observadas no meio ambiente afectado.

Modelos de caracterização de impacte ambiental para escombreyras reactivas – equilíbrio e evolução de resíduos de actividade extractiva

ESCOMBREIRA	ESTATUTO DE ORDENAMENTO	PRINCIPAIS CONFLITOS COM OS USOS DO TERRITÓRIO
VALDARCAS	Sem estatuto especial	usos da água
CARRIS	Área protegida (parque nacional)	conservação da Natureza
ADORIA	Sem estatuto especial	usos da água
CERQUIDO	Sem estatuto especial	conservação da Natureza
CABRAÇÃO - LOURINHAL	Sem estatuto especial	usos da água, uso mineiro e conservação da Natureza

Tabela 3.IX- Síntese de caracterização com ênfase nos aspectos de ordenamento e gestão do território.

Na tabela 3.X reúne-se a combinação de características que são mais discriminantes de cada escombreira, ou seja aquelas que mais contribuem para o seu estatuto de modelo. Algumas destas características correspondem a propriedades relacionadas com a evolução mineralógica e geoquímica, e constituem os temas dos capítulos seguintes.

ESCOMBREIRA	PROPRIEDADES MAIS DISCRIMINANTES
VALDARCAS	Termo máximo de reactividade Sinais de modificação mineralógica e geoquímica
CARRIS	Situação em ambiente de parque nacional Termo intermédio de reactividade
ADORIA	Termo intermédio de reactividade Sinais de modificação geoquímica
CERQUIDO	Sinais de modificação mineralógica Termo intermédio de reactividade
CABRAÇÃO - LOURINHAL	Termo mínimo de reactividade Sinais de modificação geomorfológica Ciclos de impacte em relação com os georrecursos

Tabela 3.X- Síntese de caracterização – combinação das propriedades mais discriminantes.

4.

EVOLUÇÃO DOS RESÍDUOS DE ACTIVIDADE EXTRACTIVA

*- paragénese e potencial poluente das
neoformações mineralógicas supergénicas*

A evolução paragenética dos resíduos tem grande amplitude nas escombreyras de Valdarca e do Cerquido. Estas duas acumulações de estereis têm em comum a presença de sulfuretos e a existência de microambientes diversificados, favoráveis à neoformação mineralógica. Distinguem-se entre si quanto aos minerais primários predominantes e respectiva alterabilidade.

Em Valdarca contribuem para a diversidade de microambientes de neoformação mineralógica as paragénese herdadas do depósito primário e as condições de acumulação dos resíduos. No Cerquido esta diversidade é também promovida pela granulometria grosseira dos fragmentos de estéril, resultante do carácter rudimentar da exploração.

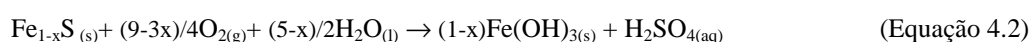
Foram estas condições de partida que controlaram a evolução dos resíduos de actividade extractiva nos dois casos. Criaram-se assim condições de equilíbrio particulares, de tal modo que as duas escombreyras têm carácter chave, no contexto da diversificação das neoformações mineralógicas supergénicas, em escombreyras com sulfuretos, até porque a par de minerais relativamente vulgares existem outros mais raros, que desencadeiam evoluções muito específicas.

Neste capítulo descrevem-se os modos de ocorrência das neoformações mineralógicas supergénicas e propõem-se modelos de evolução paragenética. As consequências ambientais desta evolução discutem-se no que respeita ao carácter poluente que é atribuído às neoformações mais típicas.

4.1- Neoformações mineralógicas supergénicas em escombreyras com sulfuretos

As neoformações são também por vezes designadas como minerais de drenagem ácida, atendendo às condições que facultam a sua génese. Ou seja elas resultam dos processos de alteração, lixiviação, transporte e precipitação, que ocorrem nas escombreyras, na dependência da evolução composicional das águas de drenagem ácida.

O contacto da água com sulfuretos, em desequilíbrio perante as condições de alteração meteórica, desencadeia a formação de soluções lixiviantes ácidas. A partir destas soluções, em resposta a novas condições de equilíbrio termodinâmico, depositam-se os minerais novos. Apesar da extensa bibliografia que existe sobre este assunto, de entre a qual se destacam os artigos de carácter geral de *Bowell et al.* (2000), *Keith et al.* (2000) e *Nordstrom et al.* (1999a), estes fenómenos ainda não estão totalmente compreendidos. Envolvem sequências de reacções de interacção mineral-água-biosfera, tanto mais complexas quanto a diversidade de minerais primários e secundários e de condições termodinâmicas presentes. Nestas sequências intervêm geralmente microorganismos quimioautotróficos e mais do que um agente oxidante (geralmente o oxigénio e o ião férrico). As equações 4.1 e 4.2 representam a oxidação da pirite e da pirrotite. Estas reacções primordiais são normalmente o ponto de partida, quando se pretende representar de forma simplificada o processo global. Nestas equações, os produtos indicam a formação típica de minerais secundários de ferro, neste caso $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$, e de uma solução ácida (produção de ácido sulfúrico).



A análise com fulcro nas reacções de interacção mineral-água será mais desenvolvida no capítulo 5, a propósito da caracterização dos ambientes de drenagem típicos destes sistemas supergénicos. Neste capítulo o estudo concentra-se essencialmente nos produtos das reacções, com destaque para a evolução paragenética das escombreyras.

A evolução de resíduos portadores de sulfuretos pode manifestar-se através de modificações suaves das paragénese, ou através de transformações profundas, as quais culminam em novas estruturas mineralógicas evoluídas. Sob este ponto de vista, as escombreyras mais reactivas são sistemas complexos, sujeitos a uma grande diversidade de tendências de equilíbrio.

Os minerais de neoformação testemunham as principais etapas de evolução e consequentemente reflectem patamares de estabilidade momentâneos.

Os óxidos-hidróxidos de ferro são os minerais de neoformação mais conhecidos e relativamente aos quais se encontram mais referências em estudos sobre a mineralogia de escombrelras com sulfuretos. A grande expressão destes minerais é uma consequência da forte impressão visual que provocam nas escombrelras e nos efluentes, mas também é fruto da complexidade de relações de equilíbrio químico, que os tornam os termos finais da evolução paragenética.

Entretanto a evolução dos resíduos de actividade extractiva é marcada por outros minerais novos que podem constituir termos intermédios. Portanto, podem resultar minerais de vários grupos. Os mais representados são os óxidos-hidróxidos de ferro, argilas, sais hidratados, óxidos metálicos, arsenatos, carbonatos, fosfatos e elementos nativos. Estes minerais são por vezes acompanhados de outros produtos de reacção, que não chegaram a desenvolver estrutura cristalina.

Quanto aos sais hidratados, principalmente os sulfatos, embora tenham carácter metaestável e por isso efémero, a sua composição química e as relações de solubilidade que estabelecem influenciam o impacto ambiental associado à evolução paragenética dos estereis acumulados.

4.1.1- Propriedades gerais dos sulfatos – composição e modos de ocorrência

São numerosos os trabalhos que se debruçam sobre a diversidade e as propriedades dos sulfatos em diferentes sistemas supergénicos. No âmbito das revisões de carácter geral, são de referir Bayliss *et al.* (1985), Fang *et al.* (1970), Glynn (2000), Hawthorne *et al.* (2000), e Ptacek *et al.* (2000), que se dedicam à cristalografia, cristalochímica e estabilidade termodinâmica. Seal *et al.* (2000) apresentam uma abordagem mais específica, sobre os fundamentos da geoquímica isotópica, referindo-se à aplicação de isótopos para interpretar fenómenos típicos de ambiente supergénico que envolvem os sulfatos hidratados.

Considerando o tema da formação a partir da alteração dos sulfuretos, referem-se os trabalhos de Jambor *et al.* (1962), Miura *et al.* (1994), Wiese *et al.* (1987), Williams *et al.* (1995), Young *et al.* (1988), Zodrow (1980), que em alguns casos testemunham a descoberta de novos minerais.

Nas tabelas 4.I a 4.V apresenta-se uma compilação de sulfatos cuja ocorrência é relacionada com a drenagem ácida. Reúnem-se aqueles que são mais frequentemente citados na bibliografia e também outros mais invulgares, pela peculiaridade da sua ocorrência nestes ambientes. Uma compilação como esta tem que ser permanentemente sujeita a actualização,

imposta pela diversidade e pela dinâmica dos sistemas supergénicos em causa, mas também pelo interesse cada vez maior que o seu estudo suscita.

SULFATOS SOLÚVEIS DE Fe(II)			
MINERAL	FÓRMULA EMPÍRICA	GRUPO (ESTRUTURA CRISTALINA)	OCORRÊNCIA EM ESCOMBREIRA
Melanterite	FeSO ₄ 7H ₂ O	Melanterite (monoclínico)	+++
Ferroxahidrite	FeSO ₄ 6H ₂ O	Hexahidrite (monoclínico)	+
Siderotil	FeSO ₄ 5H ₂ O	Calcantite (triclínico)	+
Rozenite	FeSO ₄ 4H ₂ O	Rozenite (monoclínico)	+++
Szomolnokite	FeSO ₄ H ₂ O	Kieserite (monoclínico)	++

Tabela 4.I- Sulfatos solúveis de ferro divalente. Registos de ocorrência em escombreira: + muito raro; ++ raro; +++ mais ou menos comum; ++++ comum.

SULFATOS SOLÚVEIS DE Fe(III)			
MINERAL	FÓRMULA IDEAL	GRUPO (ESTRUTURA CRISTALINA)	OCORRÊNCIA EM ESCOMBREIRA
Quenstedtite	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 10H ₂ O	Quenstedtite (triclínico)	++
Coquimbite	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 9H ₂ O	Coquimbite (trigonal)	+++
Kornelite	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 7H ₂ O	Kornelite (monoclínico)	++
Lausenite	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 6H ₂ O	Lausenite (monoclínico)	+
Ferricopiapite	Fe ₅ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ 20H ₂ O	Copiapite (triclínico)	+
Romboclase	HFe(SO ₄) ₂ 4H ₂ O	Romboclase (ortorrômbico)	++

Tabela 4.II- Sulfatos solúveis de ferro trivalente. Registos de ocorrência em escombreira: + muito raro; ++ raro; +++ mais ou menos comum; ++++ comum.

A sistemática dos sulfatos solúveis tende a ser organizada em função da solubilidade, de acordo com Alpers *et al.* (1994a), e consoante o catião predominante na sua fórmula química ideal. Assim nas tabelas 4.I a 4.III reúnem-se os sulfatos de ferro mais solúveis. Na tabela 4.IV apresenta-se um conjunto de sulfatos com composição química variada, que têm em comum um carácter solúvel muito semelhante. A tabela 4.V reúne os hidroxosulfatos e outros sulfatos relativamente insolúveis. Nestas tabelas inclui-se uma alusão à frequência e/ou abundância dos sulfatos em escombreira, baseada nas referências bibliográficas.

SULFATOS SOLÚVEIS DE Fe(II,III)			
MINERAL	FÓRMULA	GRUPO	OCORRÊNCIA EM
	EMPÍRICA	(ESTRUTURA CRISTALINA)	ESCOMBREIRA
Bilinite	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	Halotrichite (monoclínico)	+
Copiapite	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Copiapite (triclínico)	+++
Romerite	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Romerite (trigonal)	++
Voltaite	$\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Voltaite (cúbico)	++

Tabela 4.III- Sulfatos solúveis com ferro polivalente. Registos de ocorrência em escombreira: + muito raro; ++ raro; +++ mais ou menos comum; ++++ comum.

Os sulfatos que integram na sua composição metais de transição, e principalmente o ferro, ocupam um espaço importante nesta compilação. A larga distribuição e a instabilidade dos precursores primários pirite e pirrotite faz dos sulfatos de ferro os sais secundários mais prováveis nos sistemas aqui descritos. A geoquímica do ferro, determinada pela existência de dois estados de oxidação principais – Fe(II) e Fe(III), contribui também para a diversificação dos sais de ferro.

Relativamente ao grau de hidratação estão representados nas tabelas sais hidratados que na sua fórmula empírica apresentam uma gama de variação entre uma e vinte e duas moléculas de água. Este carácter hidratado determina que o equilíbrio de solubilidade dependa de pequenas variações nas condições locais de temperatura e humidade relativa do ar.

De entre os sais de catiões divalentes (que se representam pela fórmula genérica $M^{2+}SO_4 \cdot nH_2O$) destacam-se pela abundância e pela frequência a melanterite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e a rozenite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Estes sais formam tipicamente eflorescências na superfície das escombreiras.

SULFATOS SOLÚVEIS DE Zn, Cu, Mn			
MINERAL	FÓRMULA EMPÍRICA	GRUPO (ESTRUTURA CRISTALINA)	OCORRÊNCIA EM ESCOMBREIRA
Goslarite	ZnSO ₄ 7H ₂ O	Epsomite (ortorrômbico)	+
Bianchite	ZnSO ₄ 6H ₂ O	Hexahydrite (monoclínico)	+
Gunningite	ZnSO ₄ H ₂ O	Kieserite (monoclínico)	+
Calcantite	CuSO ₄ 5H ₂ O	Calcantite (triclínico)	++
Mallardite	MnSO ₄ 7H ₂ O	Melanterite (monoclínico)	+
SULFATOS SOLÚVEIS DE Al, Na, Mg, Ca			
Alunogénio	Al ₂ (SO ₄) ₃ 17H ₂ O	Alunogénio (triclínico)	++
Meta-alunogénio	Al ₂ (SO ₄) ₃ 12H ₂ O	Meta-alunogénio (ortorrômbico)	+
Khademite	Al(SO ₄)F 5H ₂ O	Khademite (ortorrômbico)	+
Rostite	Al(SO ₄)(OH) 5H ₂ O	Khademite (ortorrômbico)	+
Tamarugite	NaAl(SO ₄) ₂ 6H ₂ O	Tamarugite (monoclínico)	+
Epsomite	MgSO ₄ 7H ₂ O	Epsomite (ortorrômbico)	++
Hexahydrite	MgSO ₄ 6H ₂ O	Hexahydrite (monoclínico)	+
Starkeyite	MgSO ₄ 4H ₂ O	Rozenite (monoclínico)	++
Pickeringite	MgAl ₂ (SO ₄) ₄ 22H ₂ O	Halotrichite (monoclínico)	++
Halotrichite	FeAl ₂ (SO ₄) ₄ 22H ₂ O	Halotrichite (monoclínico)	++
Gesso	CaSO ₄ 2H ₂ O	Gesso (monoclínico)	+++

Tabela 4.IV- Sulfatos solúveis de metais de transição, alumínio e metais alcalinos. Registos de ocorrência em escombreira: + muito raro; ++ raro; +++ mais ou menos comum; ++++ comum.

HIDROXO-SULFATOS E OUTROS SULFATOS POUCO SOLÚVEIS			
MINERAL	FÓRMULA EMPÍRICA	GRUPO (ESTRUTURA CRISTALINA)	OCORRÊNCIA EM ESCOMBREIRA
Jarosite	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Alunite (trigonal)	+++
Natrojarosite	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Alunite (trigonal)	++
Hidroniojarosite	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Alunite (trigonal)	++
Alunite	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Alunite (trigonal)	+
Osarizawaite	$\text{PbCuAl}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Alunite (trigonal)	+
Beaverite	$\text{PbCuFe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Alunite (trigonal)	+
Schwertmannite	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	Schwertmannite (tetragonal)	++
Jurbanite	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})5\text{H}_2\text{O}$	Jurbanite (monoclínico)	+
Basaluminite	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}4\text{H}_2\text{O}$	Basaluminite (hexagonal)	+
Brochantite	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	Brochantite (monoclínico)	+
Antlerite	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$	Antlerite (ortorrômbico)	+
Anglesite	PbSO_4	Barite (ortorrômbico)	++
Barite	BaSO_4	Barite (ortorrômbico)	+

Tabela 4.V- Hidroxo-sulfatos e outros sulfatos pouco solúveis. Registos de ocorrência em escombreira: + muito raro; ++ raro; +++ mais ou menos comum; ++++ comum.

Os sais de outros metais de transição, por exemplo dos grupos da melanterite, rozenite, epsomite ou hexahydrate, são menos vulgares. Isto porque para que ocorram abundantemente é necessário que outros sulfuretos, para além da pirite e da pirrotite, estejam bem representados em escombreira. A presença de metais alcalinos, tais como o cálcio, magnésio e potássio, é também uma fonte de diversificação do espectro salino. Em presença de cálcio, o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é ubíquo.

A partir de soluções lixiviantes muito ricas em ferro e na ausência das condições de diversificação referidas, metais tais como o cobre e o zinco, são mais facilmente incorporados por co-precipitação ou adsorção nos sulfatos de ferro (Lottermoser, 2003).

De um modo geral os sulfatos férricos e os que possuem ferro nos dois estados de oxidação são menos comuns do que os sulfatos ferrosos, estando associados apenas aos ambientes mais oxidantes. As eflorescências são o modo de ocorrência típico destes sais, de que são exemplo as eflorescências de coquimbite ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e copiapite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$), referidas por Buckby *et al.* (2003) e Hudson-Edwards *et al.* (1999), nas escombreliras e nas margens do rio Tinto, na faixa piritosa em Espanha. A romerite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) ocorre também em escombreliras de minas de carvão e de sulfuretos maciços, quase sempre com uma origem tardia, por alteração de outros sulfatos (Cravotta, 1994; Nordstrom *et al.*, 1999b). A voltaite ($\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) distingue-se neste grupo principalmente por incorporar potássio. É um mineral raro e muito solúvel. Nordstrom *et al.* (1999b) referem a sua ocorrência em associação com coquimbite e copiapite, em *Richmond Mine* (Iron Mountain, Califórnia), em condições de pH muito baixo.

Ainda no domínio dos sulfatos de valência múltipla, para além dos já referidos que possuem apenas ferro, referem-se também os minerais do grupo da halotrichite, representados pela fórmula genérica $M^{2+}Y_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, em que o catião divalente é geralmente o ferro ou magnésio (mais raramente manganês ou cobalto) e o trivalente é o ferro ou alumínio. A existência de soluções sólidas é uma característica deste grupo. Os membros da série pickeringite ($\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) - halotrichite ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) são os mais comuns.

A precipitação de alumínio nos ambientes mais ácidos pode dar-se na forma de sulfatos simples hidratados com estrutura triclinica - alunogénio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) - ou mais raramente ortorrômbica - meta-alunogénio. O grau de hidratação destes sulfatos tem merecido controvérsia, na medida em que a respectiva estrutura cristalina parece comportar alguma variação no número de moléculas de água. Por exemplo no caso do meta-alunogénio estão consideradas no arquivo *ICDD (International Center for Diffraction Data)* duas fórmulas com diferentes graus de hidratação ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), às quais correspondem diferenças nos respectivos padrões de difracção. Portanto, tal como referem Jambor *et al.* (2000), estes minerais de alumínio devem continuar a merecer atenção, sobretudo no domínio dos estudos de cristalografia.

A khademite ($\text{Al}(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e a tamarugite ($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) são dois sulfatos de alumínio incluídos nesta compilação, mas de ocorrência rara em escombreliras (Valente, 1996 e Harris *et al.*, 2003).

Na tabela 4.V incluem-se os hidroxosulfatos como a alunite e a jarosite, que se representam pela fórmula geral $XY_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$, em que X é um catião monovalente (K^+ , Na^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , Ag^+ , $0.5Pb^{2+}$) e Y é o ferro ou alumínio.

A jarosite ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) é aquele relativamente ao qual existem mais referências. Têm-lhe sido dedicados muitos estudos, nomeadamente com vista ao conhecimento da sua solubilidade em escombreira. De um modo geral verifica-se que esta solubilidade depende de aspectos como a granulometria dos resíduos e a composição química e o pH do meio. Ocorre frequentemente em misturas com outros minerais, hidroxosulfatos e óxidos-hidróxidos, com os quais estabelece relações de equilíbrio particulares (Bigham *et al.*, 1996).

Os minerais osarizawaite ($PbCuAl_2(SO_4)_2(OH)_6$) e beaverite ($PbCuFe_2(SO_4)_2(OH)_6$) são mais raros. Derivam da mesma fórmula geral, incorporando uma mole de cobre no sítio do catião Y e uma mole de chumbo em X , de modo a satisfazer o balanço de carga. *Bowell et al.* (2000), *Harris et al.* (2003) e *Valente et al.* (1999a,b), apresentam ocorrências de minerais da série osarizawaite-beaverite em escombreiras com diferentes contextos paragenéticos.

A jurbanite ($Al(SO_4)(OH)5H_2O$) e a basaluminite ($Al_4(SO_4)(OH)_{10}4H_2O$) são também considerados minerais de drenagem ácida, aos quais se atribui um papel controlador da solubilidade do alumínio (Alpers *et al.*, 1994a; Nordstrom *et al.*, 1986). No entanto não são prováveis nos ambientes mais ácidos das escombreiras. Associam-se antes aos locais de mistura das águas de drenagem ácida, onde são mais permanentes condições de neutralização.

Na tabela 4.V incluem-se ainda outros minerais desidratados, tais como a barite ($BaSO_4$) e a anglesite ($PbSO_4$). Este último é mais vulgarmente mencionado, principalmente pelo controle que exerce na solubilidade do chumbo, em escombreiras em que a galena é um mineral abundante.

4.1.2- Propriedades gerais dos sulfatos – transformações e relações de equilíbrio termodinâmico

A transformação entre os sulfatos é um aspecto fundamental da evolução paragenética das escombreiras. Tem também importância do ponto de vista da hidroquímica dos ambientes de drenagem, uma vez que a estabilidade destes minerais controla a composição química dos efluentes. No entanto, os modelos geoquímicos usados para simular os processos de alteração de sulfuretos, continuam a desprezar grande parte desta componente mineralógica, principalmente a mais solúvel. O gesso e a melanterite são dos poucos sulfatos

solúveis incluídos nas bases de dados que suportam os respectivos cálculos termodinâmicos. Esta limitação resulta do típico carácter metaestável, o qual dificulta a interpretação das relações de equilíbrio e a obtenção de dados termodinâmicos coerentes.

Os sulfatos têm estruturas cristalinas que favorecem a incorporação de cátions por substituição química. A formação de soluções sólidas torna ainda mais complexas as relações de equilíbrio entre os sulfatos hidratados, como se verifica por exemplo com a melanterite. Este sal pode conter quantidades importantes de outros metais (geralmente cobre, zinco e manganês) por substituição do ferro. Glynn (2000) demonstrou que a presença de manganês em amostras de melanterite diminui a solubilidade, contribuindo para aumentar a gama de estabilidade. Jambor *et al.* (1963) verificaram experimentalmente que amostras de melanterite natural pura evoluem, em condições de desidratação, no sentido da formação de rozenite. No entanto, a presença de cobre em solução sólida pode determinar que a mesma transformação por desidratação, se dê no sentido da formação de siderotil. Esta possibilidade de incorporar outros cátions em solução sólida expressa-se na proposição da seguinte fórmula genérica para a melanterite: $Fe_{1-x-y}Zn_xCu_ySO_4 \cdot 7H_2O$. Alpers *et al.* (1994b) indicam como valores máximos de fracção molar de zinco e cobre em amostras naturais 0.307 e 0.654, respectivamente. Em circunstâncias raras o conteúdo molar de zinco pode ser superior ao de ferro e cobre, permitindo a existência de um outro mineral com estrutura monoclinica: zinco-melanterite.

Jambor *et al.* (2000) apresentam uma revisão pormenorizada acerca da composição dos sulfatos heptahidratados, hexahidratados e pentahidratados em solução sólida, em subsistemas ternários, referindo-se aos aspectos relacionados com a estabilidade termodinâmica.

As transformações entre os sulfatos solúveis envolvem fundamentalmente reacções de desidratação ou hidratação, oxidação e neutralização. Por isso as condições ambientais que determinam o equilíbrio dependem principalmente da humidade, da temperatura do ar e da variação da acidez das soluções lixiviantes a partir das quais se dá a precipitação.

O conhecimento acerca da estabilidade dos sulfatos solúveis ainda é reduzido. Os sais de ferro, principalmente do sistema definido pelo par melanterite-rozenite são os que têm merecido mais atenção. Aguayo (1983) debruçou-se sobre o efeito da temperatura, defendendo que a transição para a fase mais desidratada (rozenite) se dá a 50°C. De acordo com Reardon *et al.* (1987), que estudaram as relações de equilíbrio no sistema $FeSO_4-H_2SO_4-H_2O$, a rozenite é apresentada como uma fase metaestável relativamente à melanterite e à szomolnokite. Estes autores propõem que a transição melanterite-szomolnokite ocorre à temperatura de 65°C. Chou *et al.* (2002) e Hemingway *et al.* (2002) discutem também as

relações de equilíbrio temperatura-humidade relativa (T - HR) no sistema melanterite-rozenite, referindo-se a dados termodinâmicos apresentados por vários autores. O diagrama T - HR da figura 4.1 mostra as discrepâncias entre os dados termodinâmicos obtidos experimentalmente por diferentes autores.

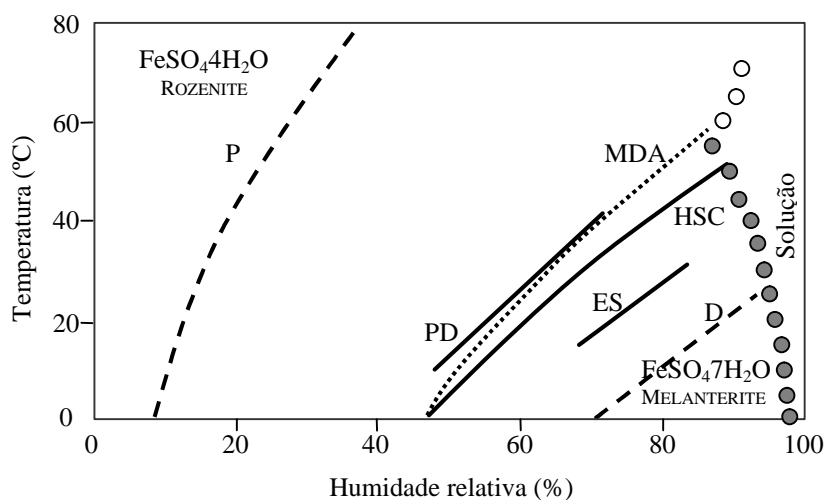


Figura 4.1- Diagrama de equilíbrio T - HR do sistema melanterite-rozenite a 0.1MPa. As diferentes curvas representam os dados obtidos por diferentes autores citados em Chou *et al.* (2002): P - Pribylov (1969); PD - Parkinson *et al.* (1981); MDA - Malinin *et al.* (1979); ES - Ehlers *et al.* (1965); DeKock (1982); HSC - Hemingway *et al.* (2002); os círculos abertos representam o equilíbrio entre a szomolnokite e a solução aquosa e os círculos fechados representam o equilíbrio entre a melanterite e a solução, de acordo com Reardon *et al.* (1987). Adaptado a partir de Hemingway *et al.* (2002) e Chou *et al.* (2002).

Relativamente aos sulfatos férricos e de valência múltipla o conhecimento ainda é menor, uma vez que praticamente não existem dados acerca do equilíbrio de fases a baixas temperaturas.

Na figura 4.2 representa-se uma sequência teórica provável de evolução dos sais solúveis de ferro. Esta representação considera algumas das ocorrências minerais referidas anteriormente, bem como as relações de equilíbrio, ainda que qualitativas, resultantes de estimativas disponíveis, tais como as de Reardon *et al.* (1987), Chou *et al.* (2002) e Jerz (2002).

Definem-se três percursos possíveis - $P1$, $P2$ e $P3$:

- $P1$ indica a evolução paragenética determinada pelas reacções de oxidação. Assim na proximidade de um precursor paragenético com elevado potencial redutor (pirite ou pirrotite), a solução lixiviante é rica em Fe(II), logo as

neofomações primordiais são do tipo $FeSO_4 \cdot nH_2O$. O enriquecimento da solução em Fe(III) e o afastamento relativamente aos precursores primários redutores permitem a formação de sais de valência múltipla ou do tipo $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$. A sequência evolui no sentido da formação de sulfatos básicos. De seguida a evolução até ao termo final de tipo óxido-hidróxido reflecte uma diminuição da acidez e da razão SO_4/Fe . As espécies de Fe(III) e de Fe(II,III) apresentadas na figura são meramente indicativas das relações mais prováveis, baseando-se principalmente em ocorrências referenciadas na bibliografia (Jambor *et al.*, 2000; Jerz, 2002; Nordstrom *et al.*, 1999b; Robinson *et al.*, 2003 e Valente *et al.*, 1997a).

- P2 indica a evolução paragenética motivada pela desidratação relacionada com a temperatura e com a humidade. As transformações desde o estado de máxima (melanterite) até ao de mínima hidratação (szomolnokite), são proporcionadas pela diminuição da humidade e pelo aumento da temperatura. Existem estudos experimentais que demonstram que esta sequência também é favorecida pelo aumento da acidez (Jambor *et al.*, 2000).

- P3 representa a reversibilidade do equilíbrio T-HR entre os sais hidratados. A estabilidade do termo menos hidratado (szomolnokite) dificulta a sua transição para a rozenite (Jambor *et al.*, 2000 e Jerz, 2002).

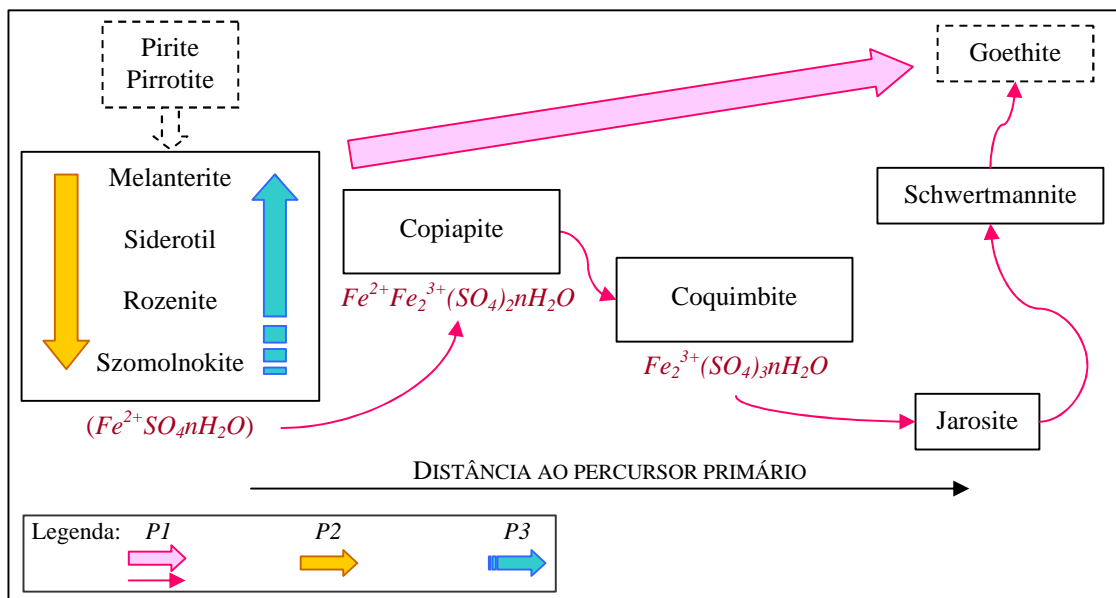


Figura 4.2- Sequência paragenética provável entre sulfatos solúveis e goethite, a partir da alteração de sulfuretos de ferro.

4.2- Evolução paragenética na escombreira de Valdarcas

Em Valdarcas a evolução paragenética dos resíduos é controlada fundamentalmente pelos fenómenos de salinização, ferruginização e crustificação. Tal como se referiu no capítulo 3 deles resultam os sais solúveis, os óxidos-hidróxidos de ferro e as crustificações. As neoformações mineralógicas supergénicas individualizam-se em diversas entidades da escombreira, constituindo os seguintes modos de ocorrência principais:

- eflorescências – formações de sais solúveis depositadas a partir da evaporação das soluções lixiviantes da escombreira;
- produtos ocre – misturas compostas por precipitados ricos em ferro com diferentes graus de cristalinidade e tonalidade ocre, que precipitam a partir das águas de drenagem ácida (Valente *et al.*, 1997a);
- crustificações – massas consolidadas de composição e textura variadas e revestimentos endurecidos, desenvolvidos pela acção aglutinante de algumas neoformações (Valente *et al.*, 1997b).

Na tabela 4.VI discriminam-se as espécies identificadas. A distribuição de algumas neoformações estende-se ao sistema fluvial afectado pela circulação de efluentes, inclusivamente até à confluência no rio Coura. Para além dos modos de ocorrência principais inclui-se informação acerca da abundância e da persistência na escombreira. Esta indicação de persistência refere-se a um intervalo alargado de humidade relativa, cujos limites foram medidos na escombreira e que permitem definir as duas categorias seguintes:

P – Permanente - significa que existem registos de ocorrência em toda a gama de humidade relativa (*HR*);

E – Efémere - significa que não existem registos de ocorrência em toda a gama de humidade relativa (*HR*).

As classes mineralógicas presentes organizam-se da seguinte forma quanto à abundância: sulfatos e óxidos-hidróxidos > silicatos (argilas) > carbonato > elemento nativo.

Quanto à composição química estão representadas espécies de metais de transição, de alumínio e de metais alcalinos. O gesso é particularmente abundante e tem uma distribuição ampla, quer no espaço quer no tempo, persistindo mesmo nas condições mais húmidas. A calcite raramente se individualiza macroscopicamente, ocorrendo principalmente no seio de crustificações. No entanto podem observar-se eflorescências bem desenvolvidas sobre os fragmentos grosseiros de escombro, resultantes de trabalhos de desmonte.

Relativamente aos sulfatos de ferro predominam as eflorescências de rozenite e melanterite. O zinco e o manganês são os outros metais de transição com expressão mineralógica, através da gunningite e da mallardite, respectivamente. Trata-se no entanto de minerais de ocorrência rara e localizada. O espectro de sulfatos de alumínio é relativamente diversificado, incluindo o alunogénio, a rostitite-khademite e a halotrichite.

MINERAL	FÓRMULA EMPÍRICA	ABUNDÂNCIA/ DISTRIBUIÇÃO	PERSISTÊNCIA (20 <%HR< 98)	PRINCIPAIS MODOS DE OCORRÊNCIA
Melanterite	FeSO ₄ 7H ₂ O	++++/L	E	EFL+CRUS
Siderotil	FeSO ₄ 5H ₂ O	++/L	E	EFL
Rozenite	FeSO ₄ 4H ₂ O	++++/A	E	EFL+CRUS
Mallardite	MnSO ₄ 7H ₂ O	++/L	E	EFL
Gunningite	ZnSO ₄ 7H ₂ O	+/L	E	EFL
Gesso	CaSO ₄ 2H ₂ O	+++++/A	P	EFL+CRUS
Starkeyite	MgSO ₄ 4H ₂ O	++/A	E	EFL
Alunogénio	Al ₂ (SO ₄) ₃ 17H ₂ O	+++/L	E	EFL
Meta-alunogénio	Al ₂ (SO ₄) ₃ 12H ₂ O	+/L	E	EFL
Khademite	Al(SO ₄)F5H ₂ O	++/L	E	EFL
Rostite	Al(SO ₄)OH5H ₂ O	++/L	E	EFL
Tamarugite	NaAl(SO ₄) ₂ 6H ₂ O	+/L	E	EFL
Halotrichite	FeAl ₂ (SO ₄) ₄ 22H ₂ O	+/L	E	EFL+CRUS
Jarosite	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	+++++/A	P	PO+CRUS
Schwertmannite	Fe ₈ O ₈ (SO ₄)(OH) ₆	+++++/A	P	PO+CRUS
Goethite	FeOOH	+++++/A	P	PO+CRUS
Ferrihydrite	5Fe ₂ O ₃ 9H ₂ O	+/L	P	CRUS
Lepidocrocite	γ-FeOOH	+/L	P	CRUS
Calcite	CaCO ₃	++/A	P	CRUS+EFL
Enxofre	S	+/L	E	EFL
Caulinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	+++/A	P	CRUS
Esmectites	(Na,Ca _{0,5}) _{0,7} (Mg,Fe,Al) ₆ (Al,Si) ₈ O ₂₀ (OH) ₄	+++/A	P	CRUS
PRECIPITADOS DE NEOFORMAÇÃO SEM ESTRUTURA CRISTALINA DEFINIDA				
Sílica coloidal	SiO ₂	+++/A	P	CRUS
Fosfato de ferro	FePO ₄	++/L	E	CRUS
Sulfato de ferro	FeSO ₄	++/A	E	PO
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	++/L	P	CRUS

Tabela 4.VI- Inventário de neoformações supergénicas da escombreira de Valdarcas - minerais e outros precipitados de neoformação. EFL – Eflorescências; CRUS – Crustificações; PO – Produtos ocres; P – Permanente; E – Efémere; A – Distribuição alargada; L – Distribuição localizada. Índice de abundância: raro (+) a muito abundante (+++++).

Neste inventário nota-se a ausência de sulfatos férricos simples e de valência múltipla. No entanto abundam outros minerais de Fe(III), especificamente os hidroxosulfatos, jarosite e schwertmannite, e o óxido-hidróxido, goethite. Acrescentaram-se os precipitados de neoformação que não exibem estrutura cristalina, mas cuja discriminação química é possível. A sílica coloidal e compostos de tipo sulfato de ferro são os que têm distribuição mais alargada, encontrando-se na escombreira e no ribeiro do Poço Negro.

4.2.1- Salinização - caracterização de associações salinas

A salinização refere-se à formação de sais solúveis, precipitados a partir da evaporação das águas de drenagem ácida. Estes sais constituem associações de composição essencialmente sulfatada. Raramente se observam agregados salinos monominerálicos. Mais frequentemente identificam-se associações, para as quais os vários sulfatos contribuem em diferentes proporções. Algumas destas associações são relativamente simples, integrando um número restrito de minerais. Outras revelam uma mineralogia complexa, com minerais de composição e morfologia variadas.

4.2.1.1- Composição mineralógica e morfologia dos agregados

As figuras 4.3 a 4.18 (imagens, difractogramas e espectros *MEV-ES*) obtiveram-se a partir de uma selecção de amostras representativas dos sais e das suas associações mais típicas. As imagens documentam modos de ocorrência e características morfológicas particulares.

O gesso é um dos sais que mais se individualiza, mas ao mesmo tempo coexiste frequentemente com outras neoformações, incluindo-se na maior parte das associações salinas detectadas em diferentes locais da escombreira. Identificam-se os seguintes modos de ocorrência:

- eflorescências rosáceas brancas e frágeis, depositadas nos taludes sobre os resíduos pouco consolidados;
- eflorescências rosáceas crustificadas pela jarosite, depositadas nos ambientes mais ácidos dos taludes que apresentam um revestimento endurecido; são eflorescências duras em que a rosa de gesso não se separa facilmente do núcleo de jarosite, que confere consistência ao conjunto;

- eflorescências pulverulentas brancas depositadas na superfície da escombreira; nesta situação ocorre geralmente misturado com outros sulfatos, principalmente a rozenite e a melanterite.

Na figura 4.3 apresentam-se dois difractogramas correspondentes às eflorescências mais ricas em gesso. Na figura 4.4 ilustram-se os modos de ocorrência típicos do gesso formado nos taludes da escombreira.

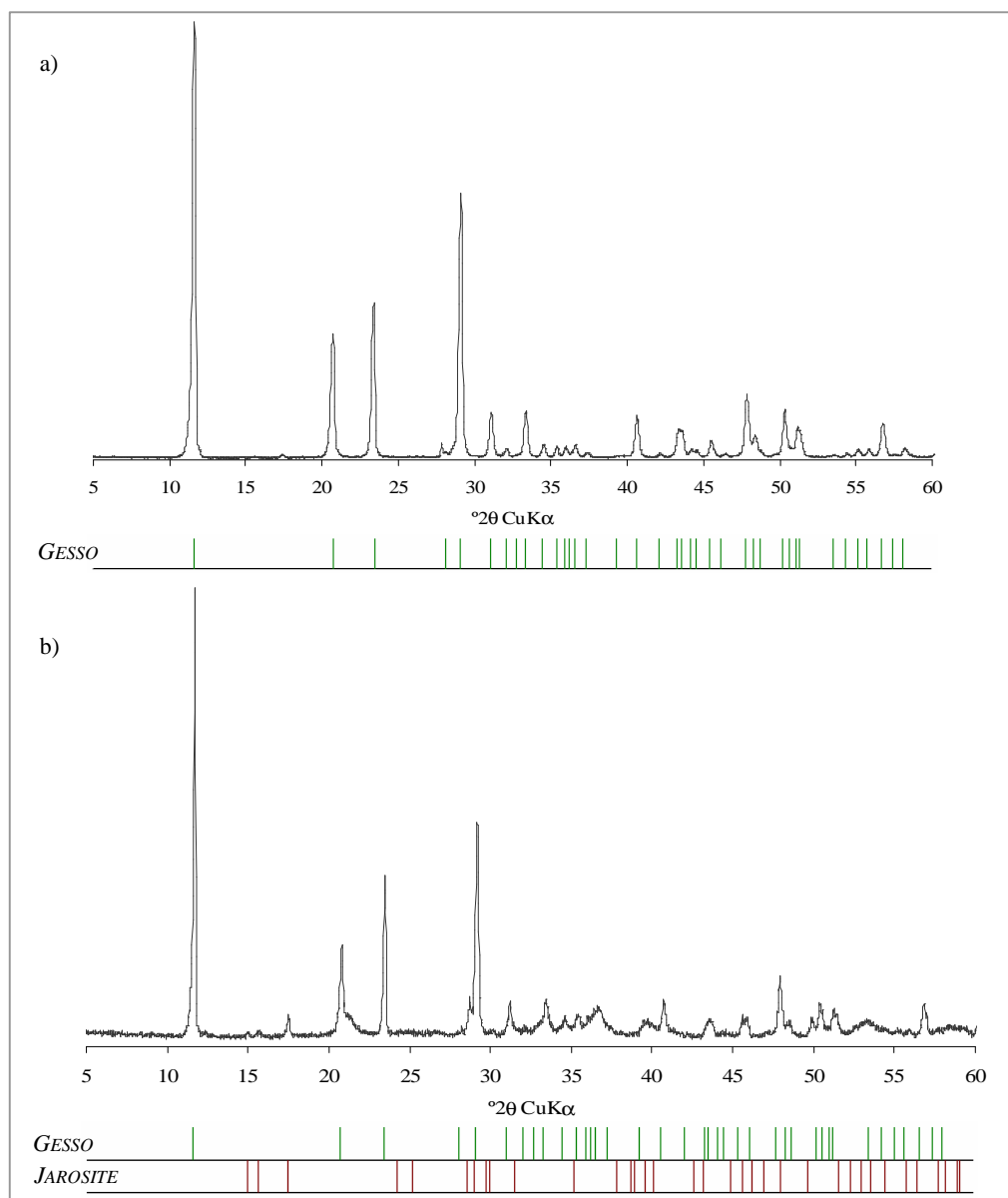


Figura 4.3- Difractogramas das eflorescências mais ricas em gesso. a) Eflorescências rosáceas frágeis; b) eflorescências rosáceas crustificadas pela jarosite. Apresentam-se os picos padrão da difração dos minerais identificados, extraídos do arquivo do ICDD.

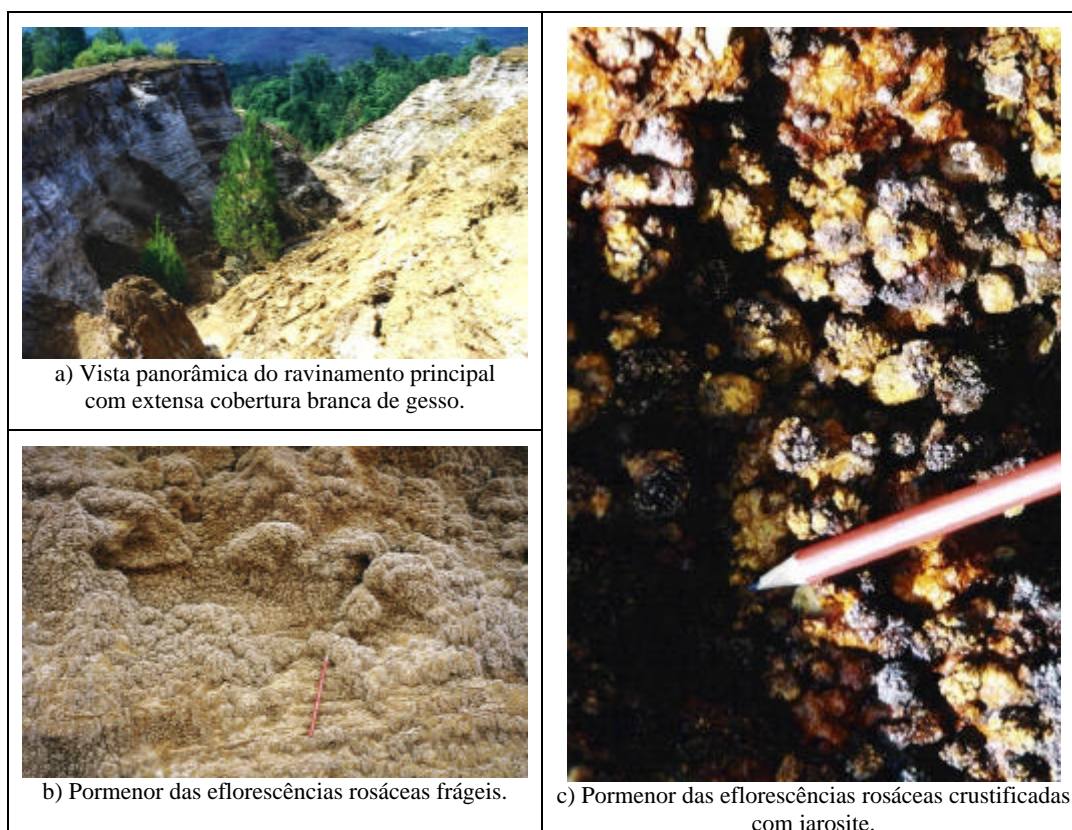


Figura 4.4- Principais modos de ocorrência das eflorescências salinas ricas em gesso observadas nos taludes da escombreira.

As associações salinas mais ricas em rozenite (Figura 4.5) constituem eflorescências pulverulentas finas de cor branca (como se observa na imagem de campo da figura 4.6), com toque sedoso. Por vezes incorporam partículas de escombro, o que lhes confere uma tonalidade ocre. Em circunstâncias de estiagem em que a temperatura é elevada e as condições de dessecação se prolongam, estas eflorescências desenvolvem uma cor mais amarelada e um intenso cheiro sulfúreo. Nestes casos o estudo em *MEV* revelou a associação do enxofre nativo com a rozenite e o gesso. As imagens obtidas em *MEV - electrões secundários (ES)* e a microanálise de raios x e em dispersão de energias (*DE*) mostram que os monocristais euédricos de enxofre nativo se dispersam sobre as eflorescências dos sulfatos (Figura 4.7).

A associação melanterite-rozenite está presente em diferentes misturas, como aquelas a que se referem os difractogramas das figuras 4.8 e 4.9. É uma das mais típicas da escombreira, representando a relação de equilíbrio particular que se estabelece entre estes dois sais. Por vezes desenvolvem agregados com hábitos botrioidal e estalactítico e com tonalidades variadas. Podem também constituir crustificações de aspecto rendilhado.

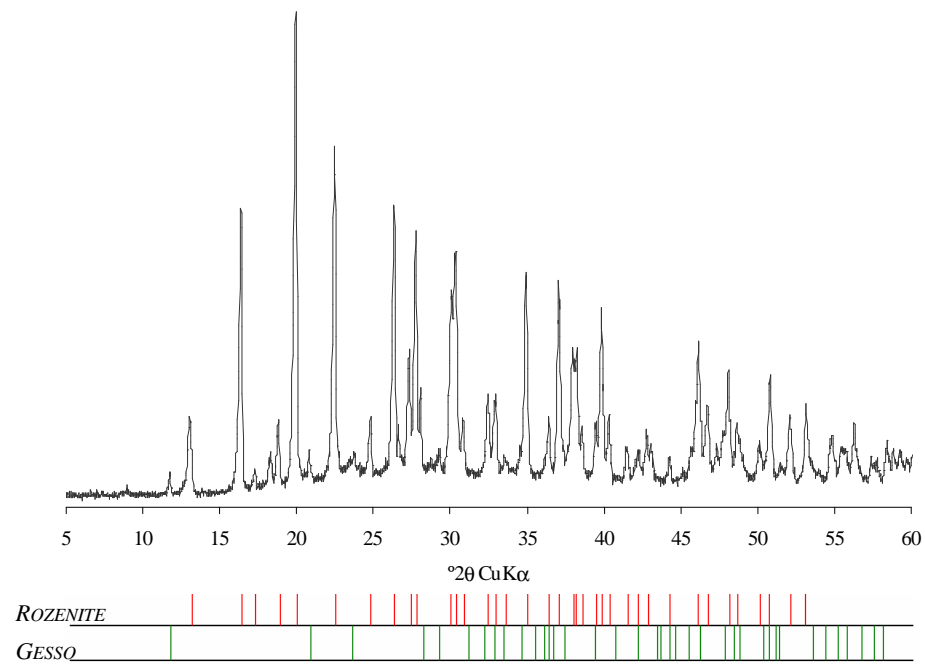


Figura 4.5- Difractograma de eflorescências ricas em rozenite. Apresentam-se os picos padrão da difração dos minerais identificados, extraídos do arquivo do *ICDD*.

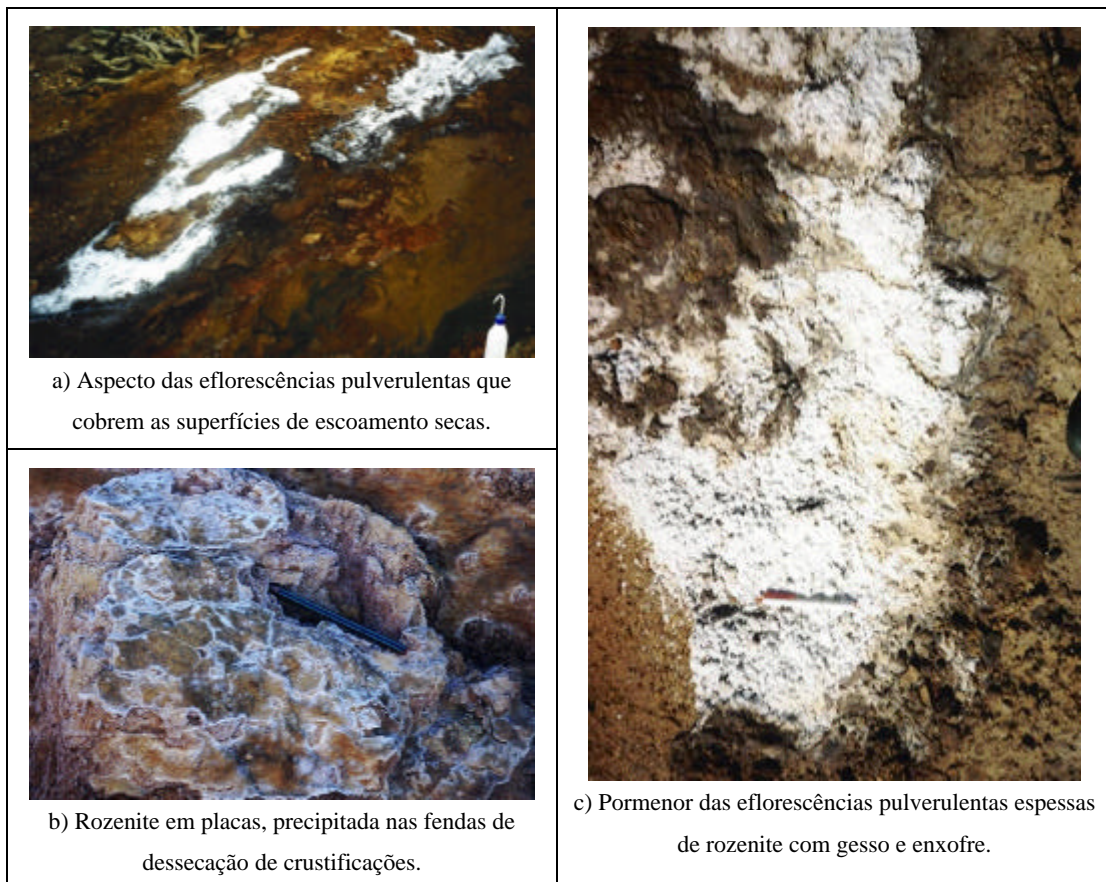


Figura 4.6- Modos de ocorrência das eflorescências salinas ricas em rozenite.

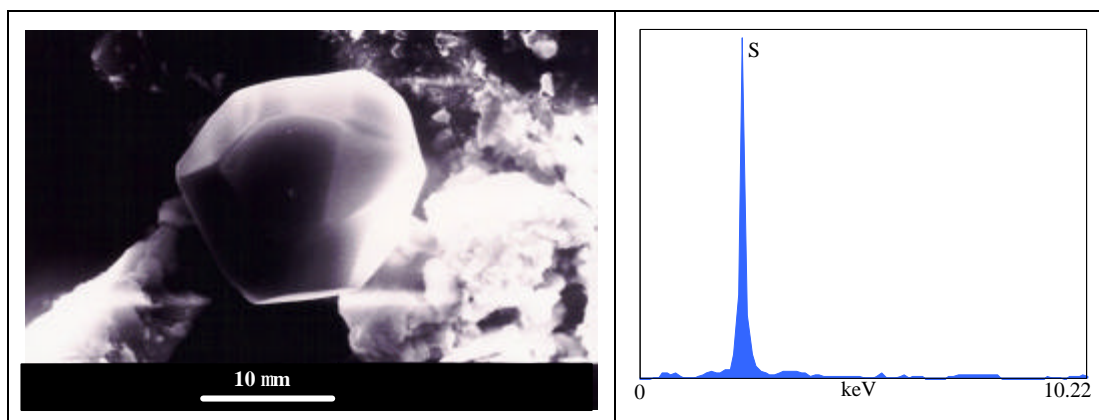


Figura 4.7- Hábito cristalino do enxofre sobre agregados de gesso e rozenite. Imagem *MEV - ES* e respectivo espectro *MEV - DE*.

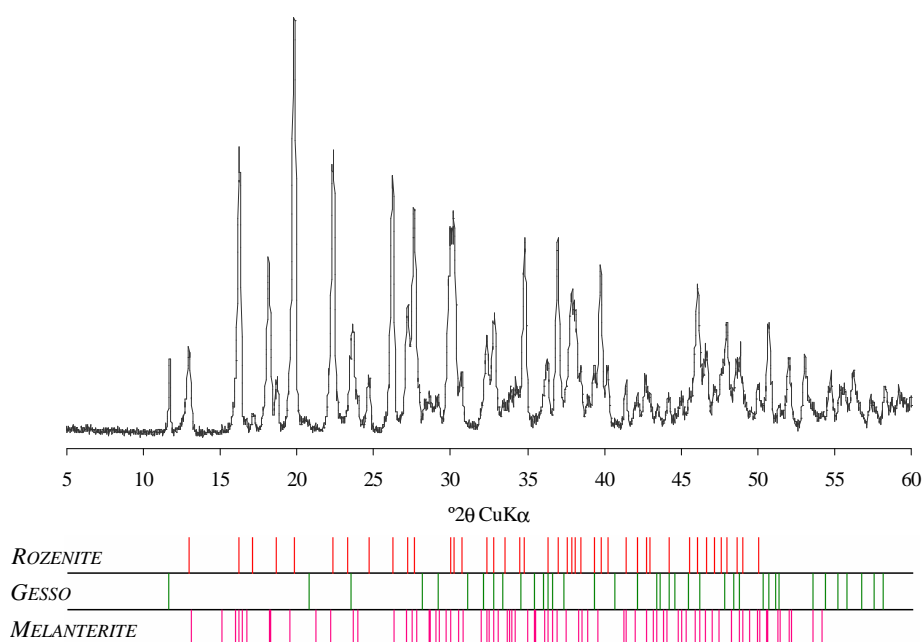


Figura 4.8- Difractograma representativo da composição de eflorescências ricas em rozenite e melanterite. Apresentam-se os picos padrão dos minerais identificados, extraídos do arquivo do *ICDD*.

A variação de cor que se observa na figura 4.10a indica a transição entre os dois estados de hidratação ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Individualmente a melanterite forma eflorescências globulares, com toque húmido e de cor verde ou com diferentes tonalidades de verde e azul (figura 4.10b). A rozenite, que resulta da evolução da melanterite por desidratação, tem cor branca e toque seco e áspero.

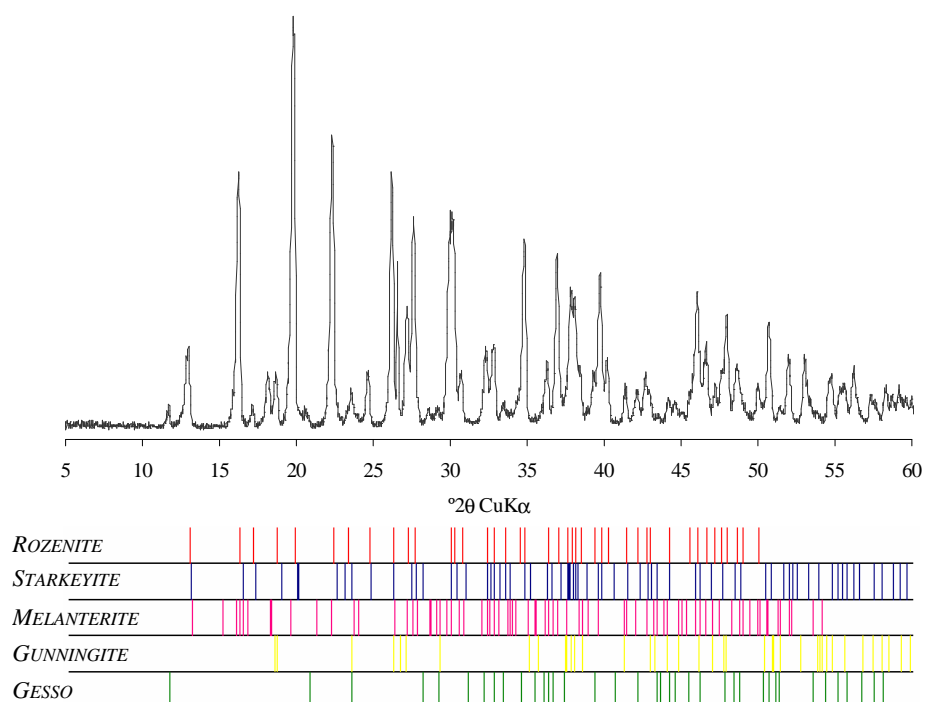


Figura 4.9- Difractograma correspondente a uma associação complexa de sulfatos de ferro (rozenite e melanterite), de zinco (gunningite) e dos metais alcalinos, magnésio (starkeyite) e cálcio (gesso). Apresentam-se os picos padrão da difração dos minerais identificados, extraídos do arquivo do *ICDD*.

Também é vulgar a associação de melanterite com óxidos-hidróxidos de ferro, testemunhando a alteração da primeira por oxidação. Neste caso as eflorescências são acastanhadas, como as que se observam na imagem de pormenor da figura 4.10c.

A imagem de campo da figura 4.10d ilustra um microambiente de precipitação proporcionado pela irregularidade topográfica e pela circulação do efluente ao longo dessa irregularidade. Em redor de um pequeno canal de escoamento observam-se sais com diferentes graus de hidratação e composição. Nos locais mais expostos predomina a rozenite. Nos mais húmidos e abrigados verifica-se a coexistência de melanterite com sulfatos de alumínio, constituindo as associações a que se referem os difractogramas da figura 4.11.

De um modo geral as eflorescências mais ricas em alumínio estão associadas à proliferação cristalina de melanterite. Nestes casos a discriminação macroscópica de propriedades não permite o contraste de fase. No entanto o estudo em *MEV* confirma a associação referida. A morfologia dos cristais de melanterite encontra-se documentada na figura 4.12. Forma agregados compactos de cristais com hábito prismático. Sobre estes crescem os sulfatos de alumínio (provavelmente alunogénio e khademite) (Figura 4.13).

Formam agregados de crescimento radiado com cristais de hábito folhoso. A figura 4.14 mostra a mesma associação, numa amostra mais rica em melanterite.

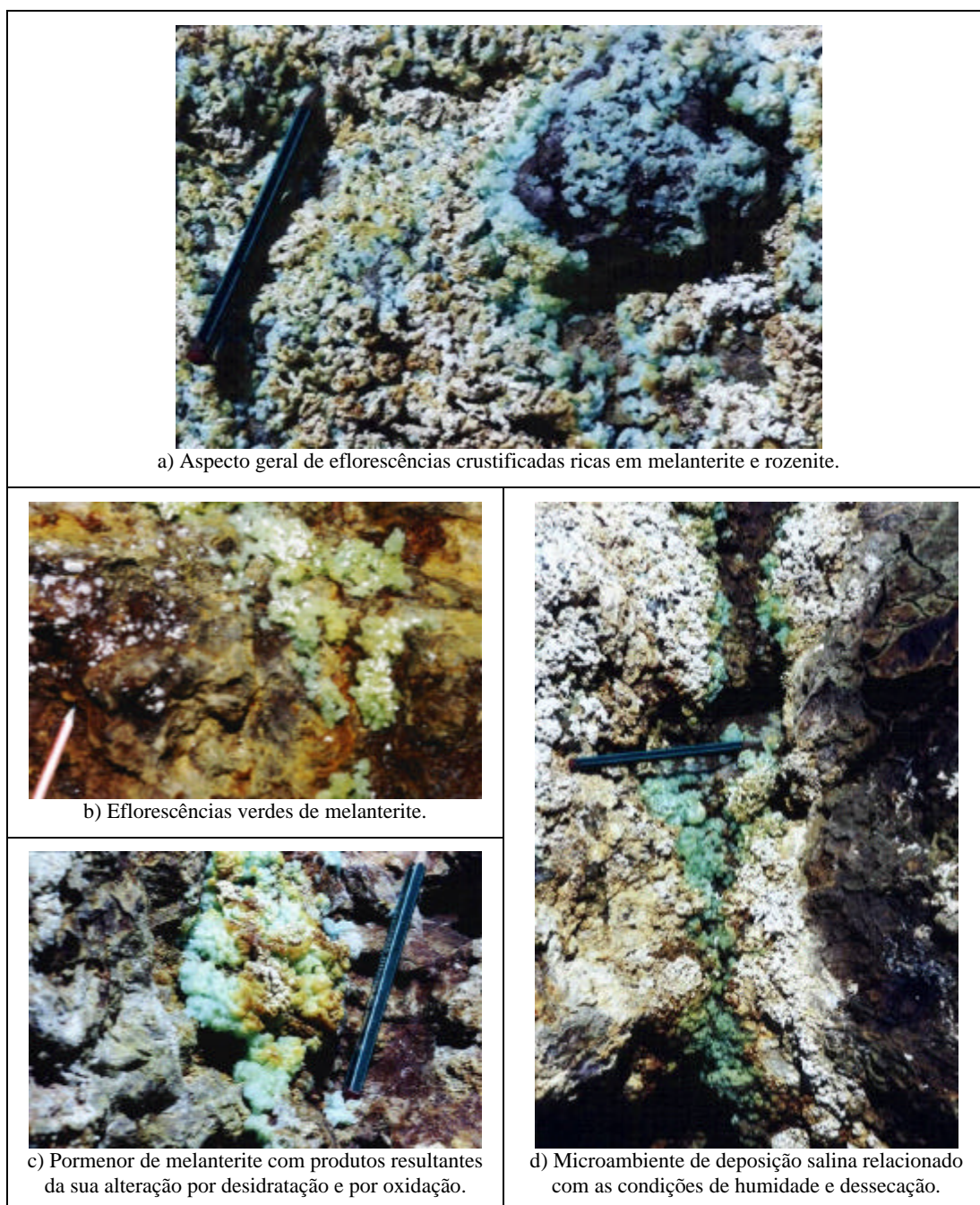


Figura 4.10- Modos de ocorrência de eflorescências salinas de composição complexa em que predomina a associação melanterite-rozenite. A transição de cores corresponde à existência de sais com diferentes estados de hidratação.

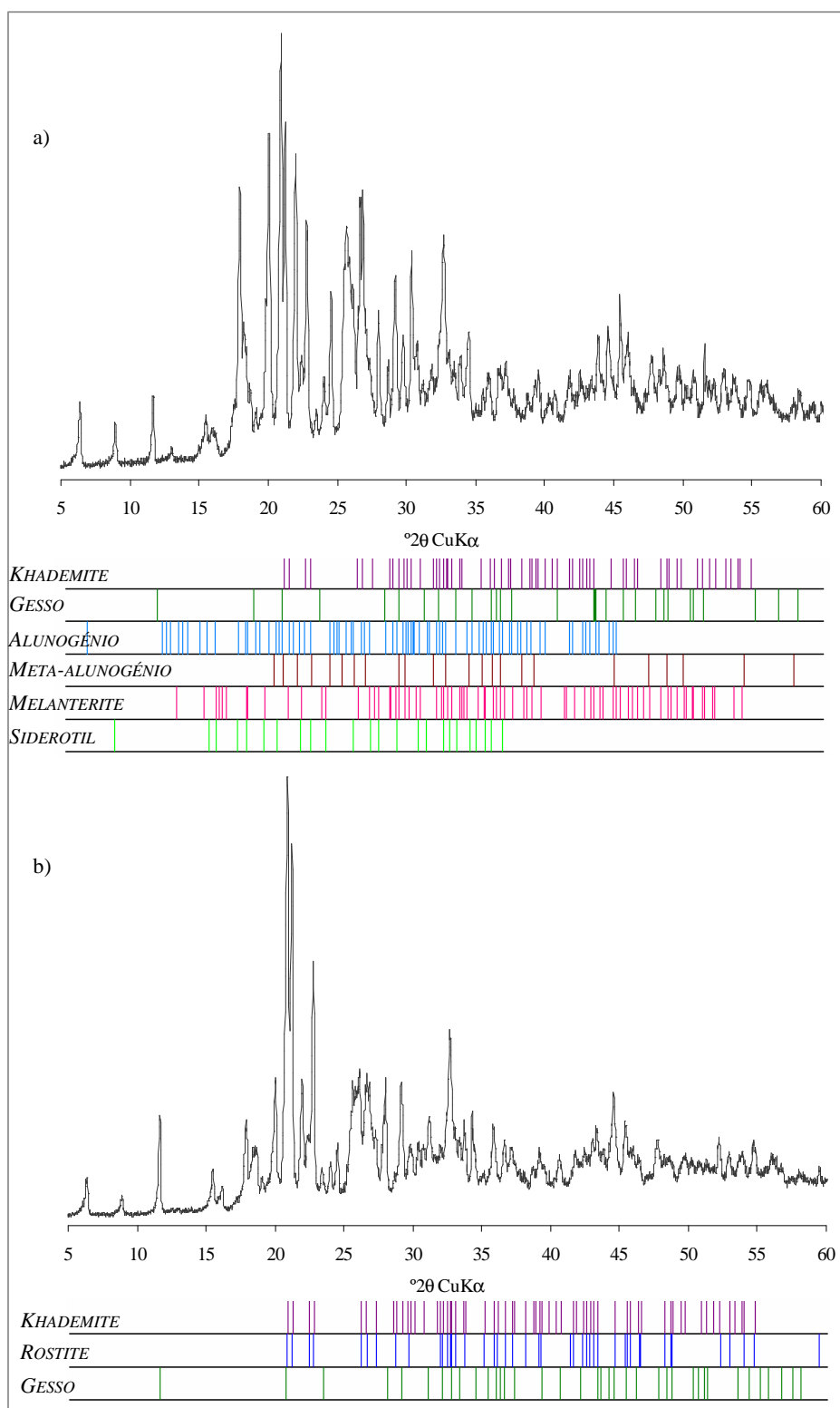


Figura 4.11- Difractogramas correspondentes a eflorescências ricas em alumínio. a) Mistura complexa de sulfatos de ferro e sulfatos de alumínio e gesso; b) mistura de sulfatos de alumínio e gesso. Apresentam-se os picos padrão da difracção dos minerais identificados, extraídos do arquivo do *ICDD*.

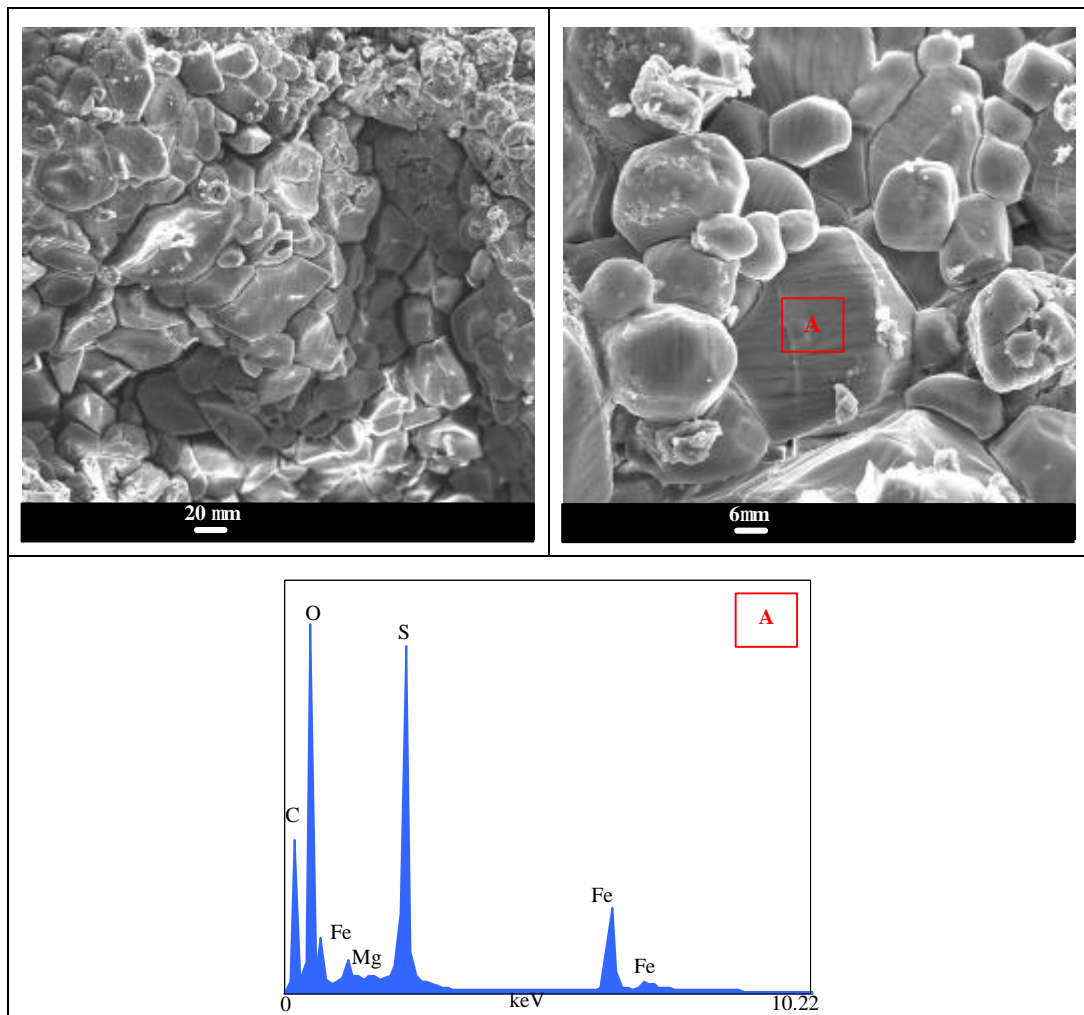


Figura 4.12- Morfologia dos agregados cristalinos de melanterite.

Imagens de *MEV - ES* e espectro *MEV - DE*.

O difractograma da figura 4.15 refere-se a uma amostra representativa do grupo da halotrichite. Tem ocorrência rara na escombreira de Valdarças, mas observa-se nas frentes de desmonte expostas da mina da Cerdeirinha, na dependência dos percursos primários típicos do skarn. Nas paredes da corta forma eflorescências brancas que crustificam em torno de fragmentos dos minerais primários calcossilicatados. Apresenta-se com o hábito acicular que é típico deste grupo de minerais (Figura 4.16), mas contrariamente aos outros sulfatos de alumínio identificados, não surge associado à melanterite. As agulhas de halotrichite coexistem com esférulas de sulfato de ferro que não apresentam estrutura cristalina.

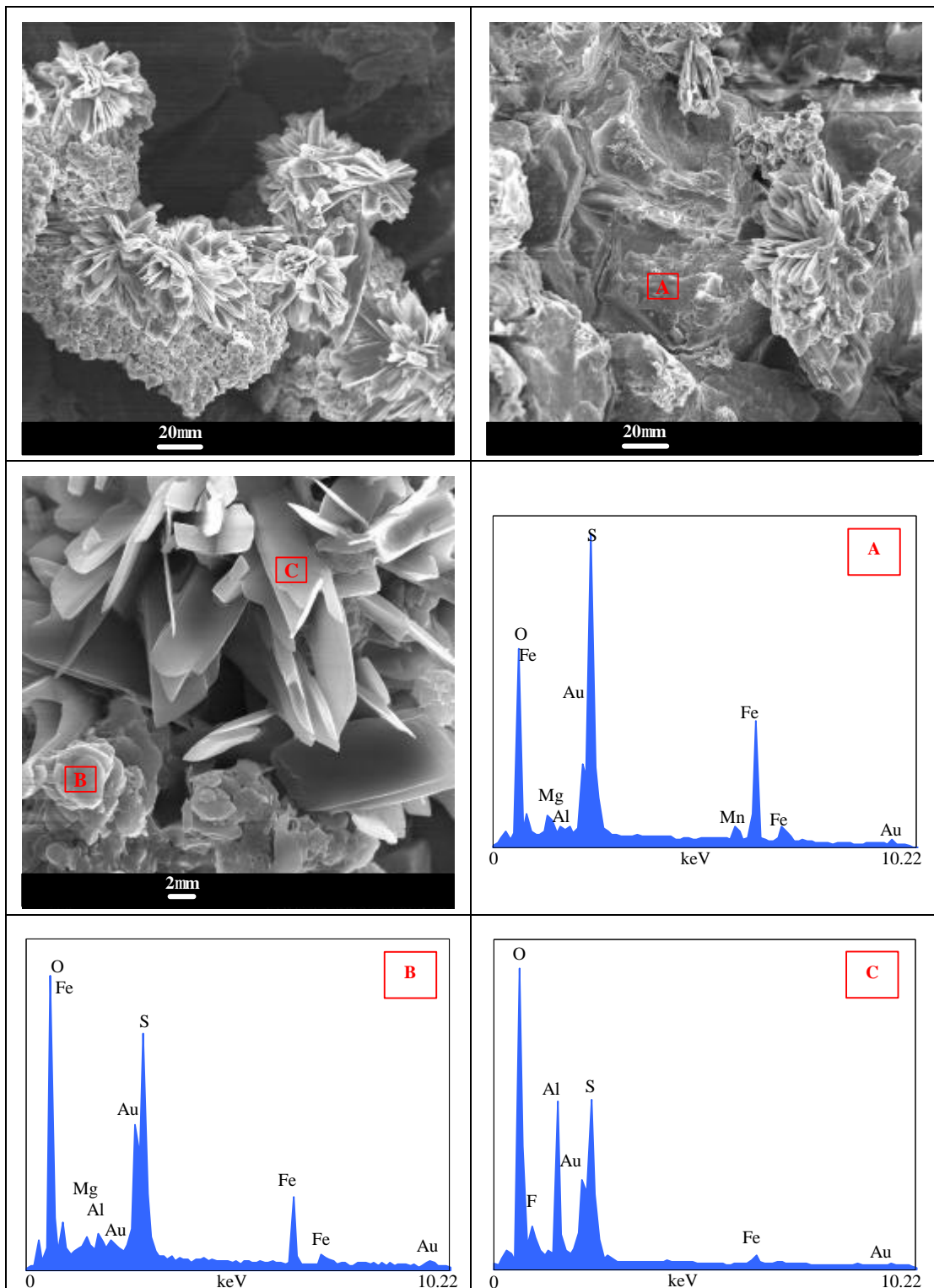


Figura 4.13- Agregados e hábitos cristalinos das eflorescências de melanterite e sulfatos de alumínio (provavelmente alunogénio e khademite). Imagens de *MEV-ES* e espectros *MEV-DE*.

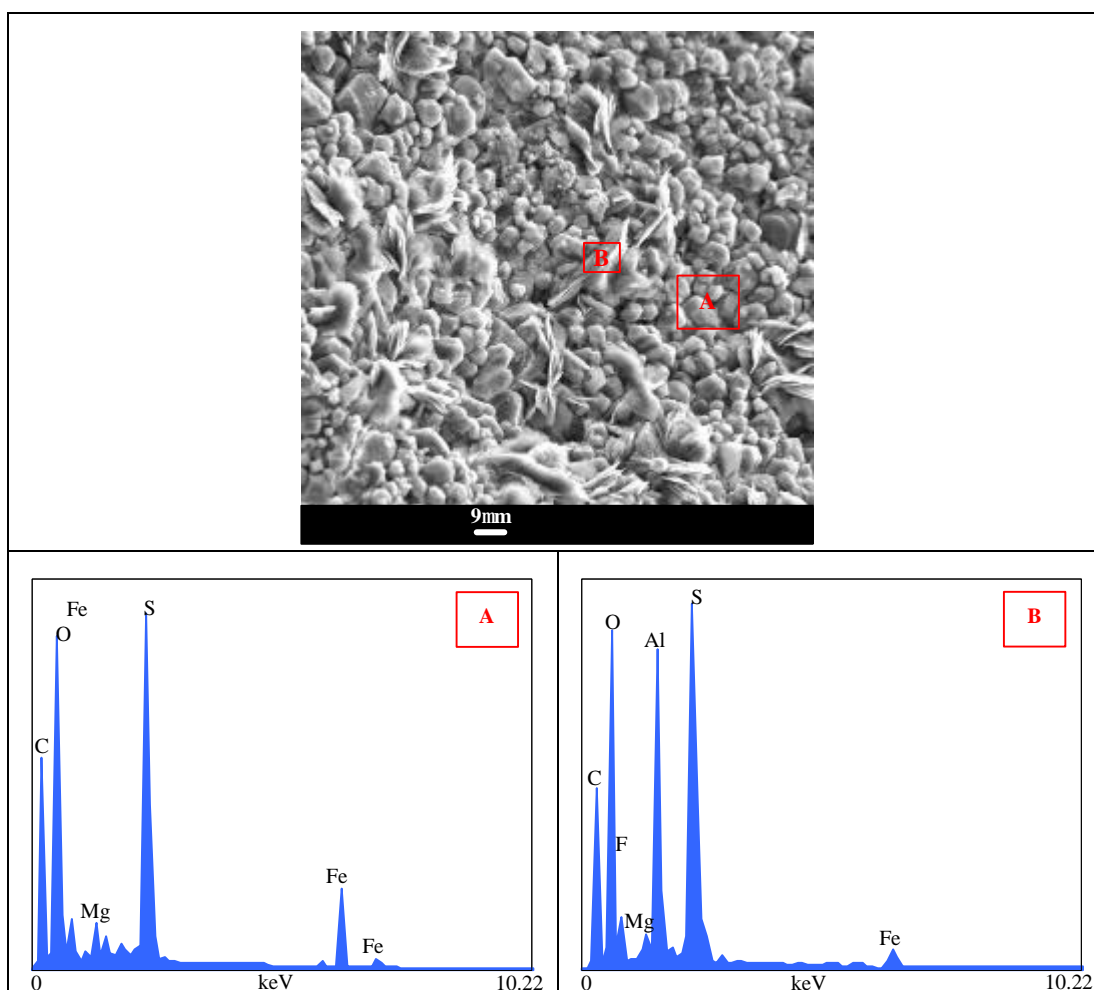


Figura 4.14- Aspecto geral da morfologia do intercrescimento melanterite com sulfatos de alumínio.
Imagem *MEV-ES* e espectros *MEV-DE*.

A associação melanterite-siderotil ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), presente em misturas com sulfatos de composição diversa, como aquela a que corresponde o difractograma da figura 4.17, é muito rara. Estas eflorescências têm uma cor azul mais forte, por comparação com as mais vulgares de melanterite-rozenite (que são mais esverdeadas). As variações de cor podem dever-se à incorporação de diferentes proporções de cobre pela melanterite, que provavelmente é maior no caso da associação melanterite-siderotil. Não se observou a coexistência dos três minerais (melanterite, siderotil e rozenite) em nenhuma das misturas analisadas.

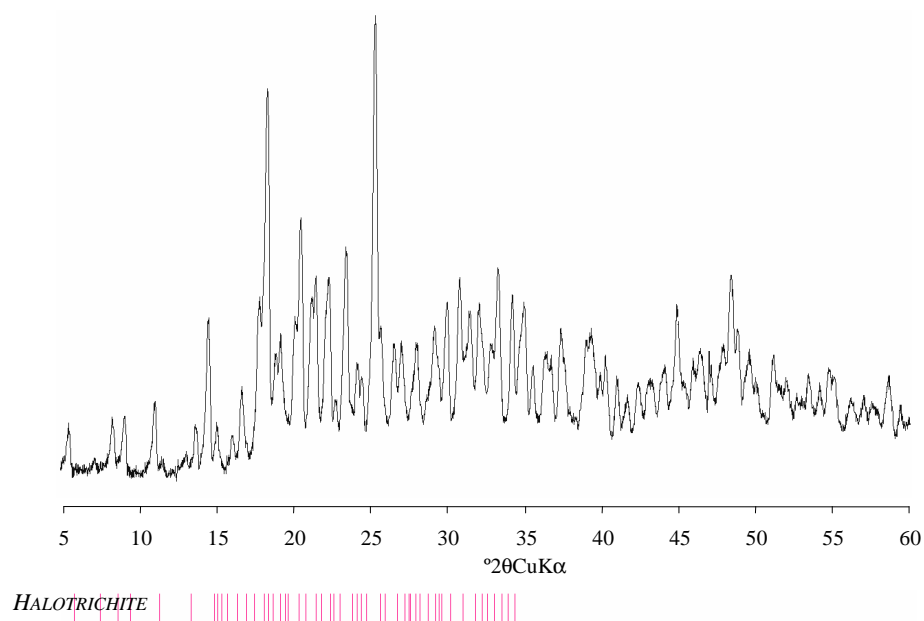


Figura 4.15- Difractograma de uma amostra rica em sulfatos de alumínio – halotrichite. Apresentam-se os picos padrão da difracção, extraídos do arquivo do ICDD.

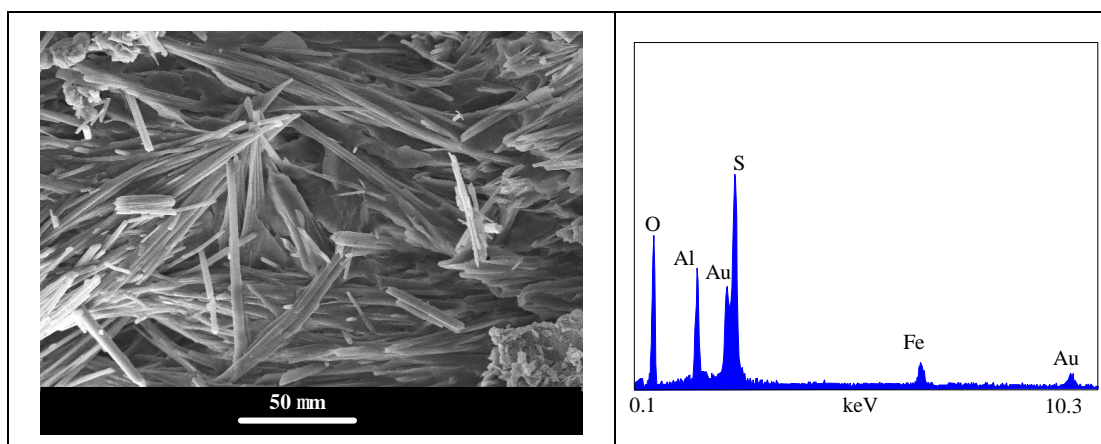


Figura 4.16- Hábito acicular típico dos minerais do grupo da halotrichite. Imagem *MEV - ES* e respectivo espectro *MEV - DE*.

A análise difractométrica sugere também a coexistência de melanterite com mallardite (Figura 4.18). No entanto não se detectou o contraste entre estas duas fases em nenhuma das amostras analisadas.

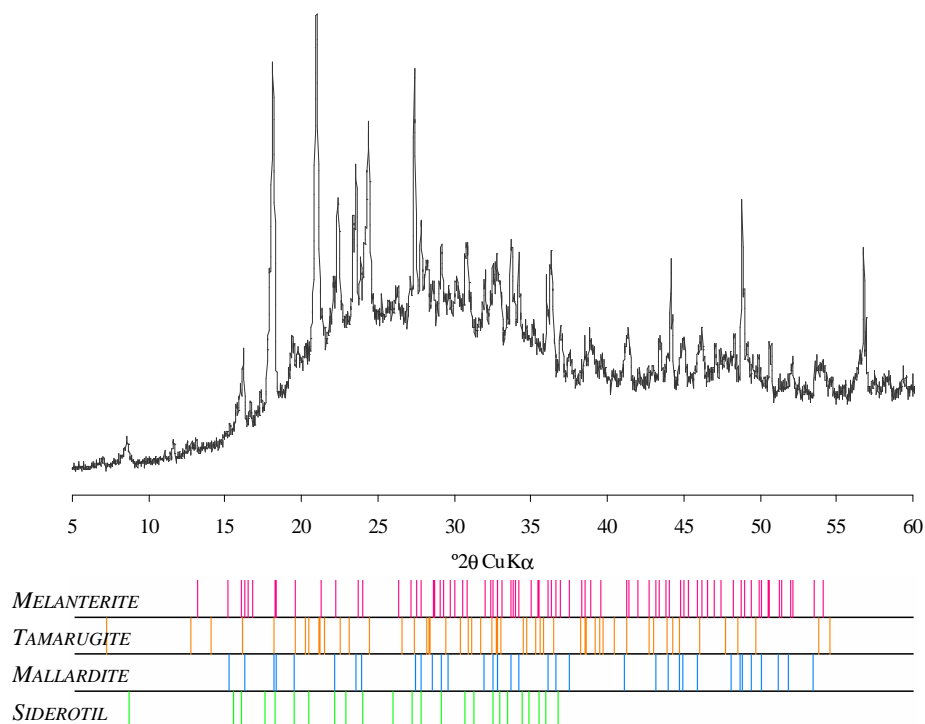


Figura 4.17- Difractograma correspondente a uma associação complexa de sulfatos de ferro (melanterite e siderotil), de manganês (mallardite) e de sódio e alumínio (tamarugite). Apresentam-se os picos padrão da difracção dos minerais identificados, extraídos do arquivo do ICDD.

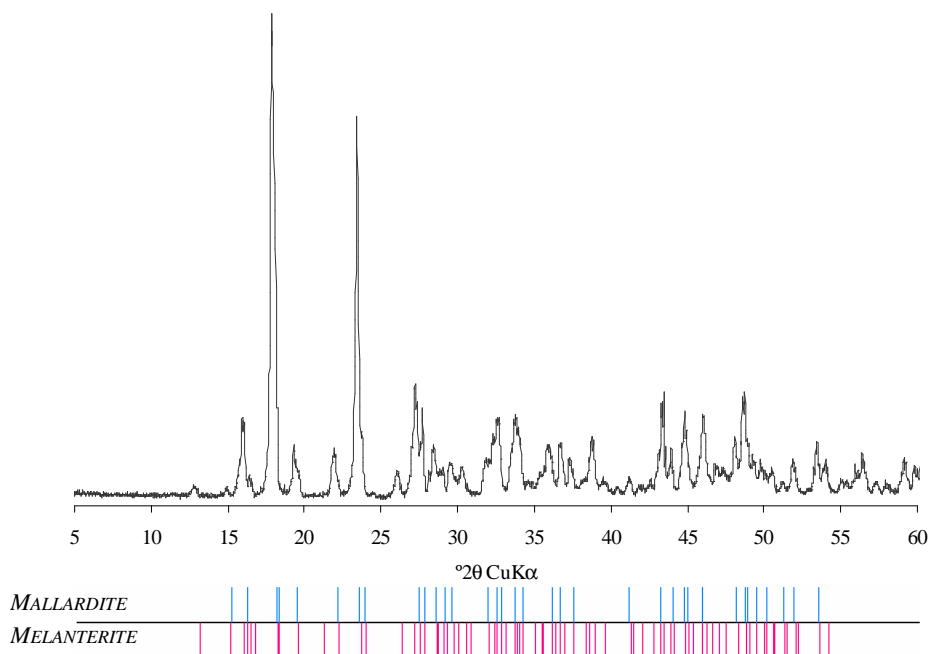


Figura 4.18- Difractograma correspondente à associação melanterite-mallardite. Apresentam-se os picos padrão da difracção dos minerais identificados, extraídos do arquivo do ICDD.

4.2.1.2- Distribuição e relações de equilíbrio

As principais associações salinas dispõem-se na escombeira segundo um padrão estrutural que sugere uma diferenciação, proporcionada pelas modificações do meio a partir do qual se dá a deposição. Os modos de ocorrência e a geometria dos intercrescimentos, aspectos documentados anteriormente, expressam condições de génese salina distintas, mas que podem existir em sucessão.

Apontam-se os seguintes factores controladores da distribuição e das relações de equilíbrio entre os sais solúveis:

- variação climática sazonal – controla as condições de evaporação e a disponibilidade de água; conseqüentemente promove os ciclos de precipitação-dissolução e também as transformações relacionadas com o estado de hidratação e com a neutralização;
- atributos topográficos e geomorfológicos - proporcionam o estabelecimento de microclimas junto da camada de ar mais próxima do solo, os quais constituem microambientes de precipitação salina;
- composição química das soluções lixiviantes, principalmente no que respeita à acidez e à actividade do sulfato e dos metais – variações de composição, principalmente na relação entre o ferro e outros metais, diversificam as relações de equilíbrio, nomeadamente através da incorporação de cationes por substituição química – controlam a fraccionação dos constituintes químicos;
- configuração da rede de drenagem natural – controla os trajectos de percolação, os locais de exurgência de efluente e a distância relativamente aos percursos paragenéticos primários; estes aspectos por sua vez, influenciam a composição das soluções e o seu estado no que respeita às relações de oxidação-redução.

Alguns destes factores influenciam directamente o grau de saturação das soluções a partir das quais se dá a precipitação em condições de evaporação. Outros têm maior influência na sucessão paragenética, na medida em que ditam as condições que promovem a transformação entre os sais solúveis. Estes factores são contemplados na figura 4.19. Nesta figura apresenta-se a distribuição das principais associações salinas sobre a base topográfica da escombeira, em duas condições sazonais extremas – Verão (Figura 4.19a) e Inverno (Figura 4.19b).

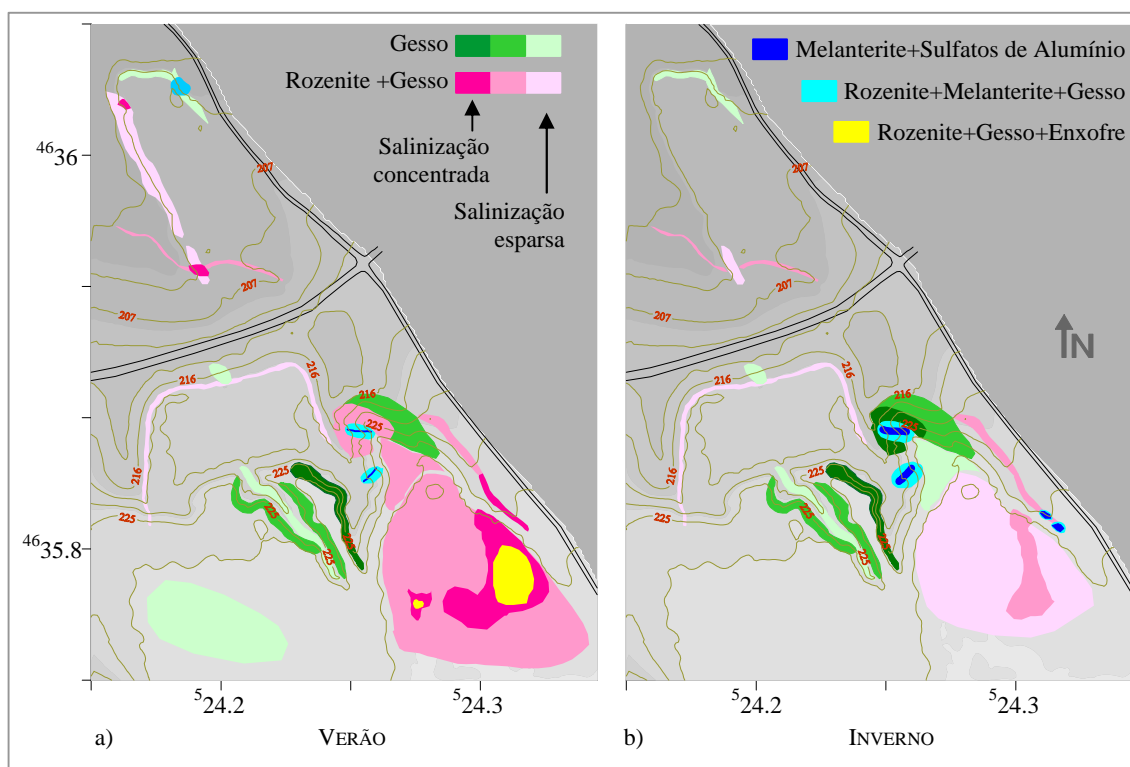


Figura 4.19- Zonografia de salinização na escombreira de Valdearcas; levantamento topográfico correspondente à figura 3.12 (atrás).

A salinização manifesta-se com maior exuberância quando a evaporação é mais intensa. No Verão as eflorescências salinas de gesso e rozenite cobrem grandes extensões e podem atingir espessuras de vários milímetros. Ocasionalmente o enxofre nativo junta-se a esta associação, sugerindo uma deposição lenta em condições termodinâmicas diferenciadas. Os respectivos modos de ocorrência (Figura 4.7) indicam que o enxofre pertence a uma etapa de deposição posterior à dos sulfatos. Nas condições de Verão a melantherite e os sulfatos de alumínio têm uma representação muito restrita, circunscrita a locais protegidos da dessecação e na presença de uma fonte de humidade proporcionada pelo fluxo remanescente de efluente.

No Inverno o gesso é o sal mais abundante permanecendo nos taludes expostos, mesmo nos períodos de pluviosidade mais duradouros. A maior diversidade salina observa-se durante os períodos de evaporação mais longos (uma a duas semanas) que alternam com os de pluviosidade. Nestas condições a melantherite é o primeiro sulfato de ferro a precipitar. Se a evaporação persistir pode observar-se a proliferação das eflorescências de melantherite e de sulfatos de alumínio, e eventualmente a transição melantherite-rozenite. A distribuição destes sais sugere que os sulfatos de alumínio têm gamas de estabilidade *T-HR* idênticas à melantherite. No entanto, de acordo com os modos de ocorrência documentados nas figuras

4.13. e 4.14, a sua deposição é mais tardia, implicando um aumento da actividade do alumínio na solução, proporcionado pelo empobrecimento em ferro.

Em síntese, considerando a influência sazonal e outros factores de controle referidos, a zonografia de salinização revela o seguinte:

- existem microambientes de precipitação proporcionados pela irregularidade topográfica; situam-se principalmente nos taludes e são determinados pela exposição aos elementos climáticos; por exemplo, mesmo nos taludes mais expostos, identificam-se nichos com exposição a sul; estes constituem abrigos que asseguram a persistência de melanterite no Verão (protegendo-a da dessecação) e no Inverno (protegendo-a da dissolução);
- a melanterite localiza-se preferencialmente junto das exurgências de efluente; esta distribuição localizada indica o seu carácter de sulfato precoce, que precipita directamente a partir das soluções mais ricas em Fe(II), ou seja em situação de proximidade aos percursos paragenéticos redutores (sulfuretos); nestes microambientes mais ácidos o empobrecimento em ferro possibilita em seguida a precipitação dos sulfatos de alumínio;
- a transformação da melanterite dá-se por desidratação no sentido da rozenite e por oxidação no sentido da formação de óxidos-hidróxidos de ferro; embora raramente, também se detectou a presença de siderotil; a localização e o modo de ocorrência deste sulfato pentahidratado sugerem a evolução a partir da melanterite, precipitada de soluções enriquecidas em cobre;
- a rozenite e o gesso são estáveis nas condições de máxima desidratação observadas na escombreira;
- o gesso é estável em todas as gamas de temperatura e humidade observadas.

4.2.2- Ferruginização - caracterização dos produtos ocre

A ferruginização consiste na formação de precipitados de ferro com tonalidade ocre a partir das águas de drenagem ácida (produtos ocre de drenagem ácida). Estes por sua vez incluem os hidroxosulfatos e os óxidos-hidróxidos de ferro. Em conjunto estas neoformações formam misturas com composição e cristalinidade variadas, que podem ocorrer dos seguintes modos:

- crustificadas – constituindo misturas de produtos ocre consolidadas;

- floculadas – constituindo misturas de produtos ocreos soltos com aspecto floculado.

Neste grupo de neofomações incluem-se alguns dos designados minerais de drenagem ácida mais conhecidos, como por exemplo a goethite. A caracterização de diversos óxidos-hidróxidos de ferro, no que respeita à estrutura, propriedades e modos de ocorrência, é um assunto tratado em pormenor por Cornell *et al.* (1996), Murad *et al.* (1994) e Schwertmann *et al.* (1987, 1994, 2000).

Na categoria das neofomações de tipo produto ocre inclui-se também um mineral menos conhecido, mas que tem atraído grandes atenções nos últimos anos – a schwertmannite. Foi descrita pela primeira vez com a fórmula ideal - $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{nH}_2\text{O}$ - em Bigham *et al.* (1994), relativamente a uma ocorrência na Finlândia. A sua presença nos ambientes de drenagem ácida pode ser mascarada pela baixa cristalinidade e pela metaestabilidade relativamente a outros produtos ocreos. Assim durante muito tempo foi considerada apenas como um precipitado de ferro amorfo, ou então foi confundida com outros minerais de baixa cristalinidade, como a ferrihydrite. Após os trabalhos de muitos investigadores, entre os quais se citam Brady *et al.* (1986), Bigham *et al.* (1990, 1994), Lazaroff *et al.* (1982), Murad *et al.* (1988, 1994), Schwertmann *et al.* (1987, 1994), foi finalmente reconhecido como mineral, com a ficha *IMA 90-006* (Mandarino, 1994). O seu padrão de difracção foi incluído no arquivo do *ICDD*, com a ficha *PDF 47-1775*. A história da schwertmannite, que reflecte um percurso conturbado até à definição das suas propriedades e ao seu reconhecimento como mineral, é revista em Bigham *et al.* (2000). Hoje a schwertmannite é considerada como um mineral típico de drenagem ácida, com muitos registos de ocorrência em diferentes contextos, desde que na presença de efluentes sulfatados. Mas a sua identificação continua a colocar dificuldades, principalmente quando ocorre em misturas com minerais de cristalinidade moderada ou elevada, como acontece em Valdarças.

4.2.2.1- Composição mineralógica e morfologia dos agregados

Nas figuras 4.20 e 4.21 apresentam-se difractogramas representativos de produtos ocreos, quando ocorrem isoladamente e formando misturas, respectivamente. A jarosite é o que apresenta maior cristalinidade. É também aquele que mais se individualiza, embora frequentemente faça parte de misturas com outros minerais. Usando a cristalinidade como termo de comparação, segue-se-lhe a goethite, que geralmente apresenta cristalinidade

moderada. A schwertmannite e a ferrihydrite são os menos cristalinos. A lepidocrocite é outro produto ocre que apresenta cristalinidade elevada, mas que se observa raramente, e apenas no seio de crustificações onde ocorre juntamente com neoformações de outros tipos.

Nalgumas misturas, a realização de ensaios de dissolução com ácido oxálico (de acordo com o que se apresentou no capítulo 2) revelou-se útil para despistar a presença de schwertmannite através de *DRX*. Na figura 4.22 exemplifica-se o resultado da aplicação deste procedimento a duas amostras de produtos ocreos.

Na amostra *V6-nov* verifica-se que a definição dos picos de difracção melhora com o tempo de dissolução. O difractograma obtido após quatro horas indica um aumento da cristalinidade relativamente à amostra original e ao resíduo obtido após 15 minutos de dissolução. Esta modificação acompanha a dissolução de uma fase pouco cristalina. O difractograma que resulta da subtracção entre a amostra original e a amostra após 4 horas de dissolução evidencia o padrão de difracção da schwertmannite. Determina-se assim que o precipitado desta amostra é uma mistura de goethite com schwertmannite.

Na amostra *V7-T* o mesmo ensaio de dissolução não provoca modificações significativas nos sucessivos difractogramas. Neste caso a aplicação do método indica a ausência de schwertmannite. Conclui-se que a amostra original é composta apenas por goethite com cristalinidade baixa a moderada. Este tipo de precipitado apresenta-se geralmente com granulometria fina e aspecto pulverulento. O estudo efectuado em *MEV* revela normalmente um enriquecimento da mistura goethítica em sulfato e um hábito esferoidal.

Quanto à schwertmannite, a morfologia observada em *MEV (ES)* é uma propriedade diagnóstica fundamental. Na figura 4.23 compilam-se aspectos morfológicos dos agregados de schwertmannite observados em Valdearcas. Estes agregados são constituídos pelos seguintes hábitos mais frequentes, que se apresentam nas imagens de pormenor da figura 4.24:

- esférico em espículo, como se ilustra na figura 4.24a,
- em teia – como se ilustra na figura 4.24b.

Estas morfologias desenvolvem-se a partir de películas ou filmes sobrenadantes na coluna de água, muito ricos em ferro e sulfato, sugerindo modos de crescimento em “espuma” (*foam structures*) (Stanton, 1972). As observações de campo e os estudos em *MEV* revelam frequentemente a associação entre a schwertmannite e microorganismos. Nalguns casos a morfologia dos agregados sugere que o crescimento cristalino se dá a partir de um núcleo de natureza biológica, que pode ser um organismo unicelular, uma colónia de algas ou simplesmente um qualquer organelo de um ser vivo (capítulo 5).

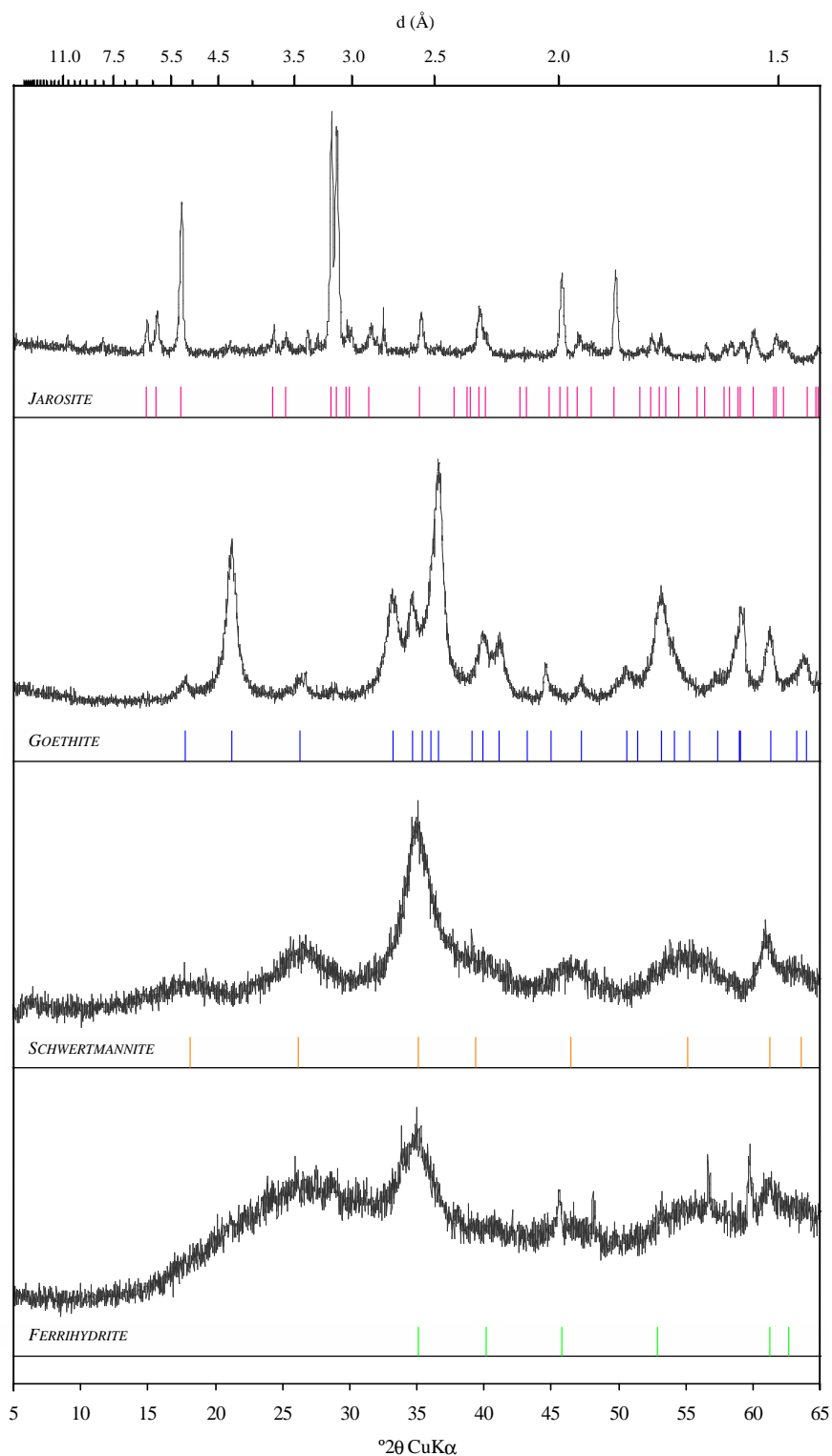


Figura 4.20- Difractogramas representativos de amostras em que os produtos ocre se individualizam. Apresentam-se os picos padrão da difracção dos minerais identificados, extraídos do arquivo do *ICDD*.

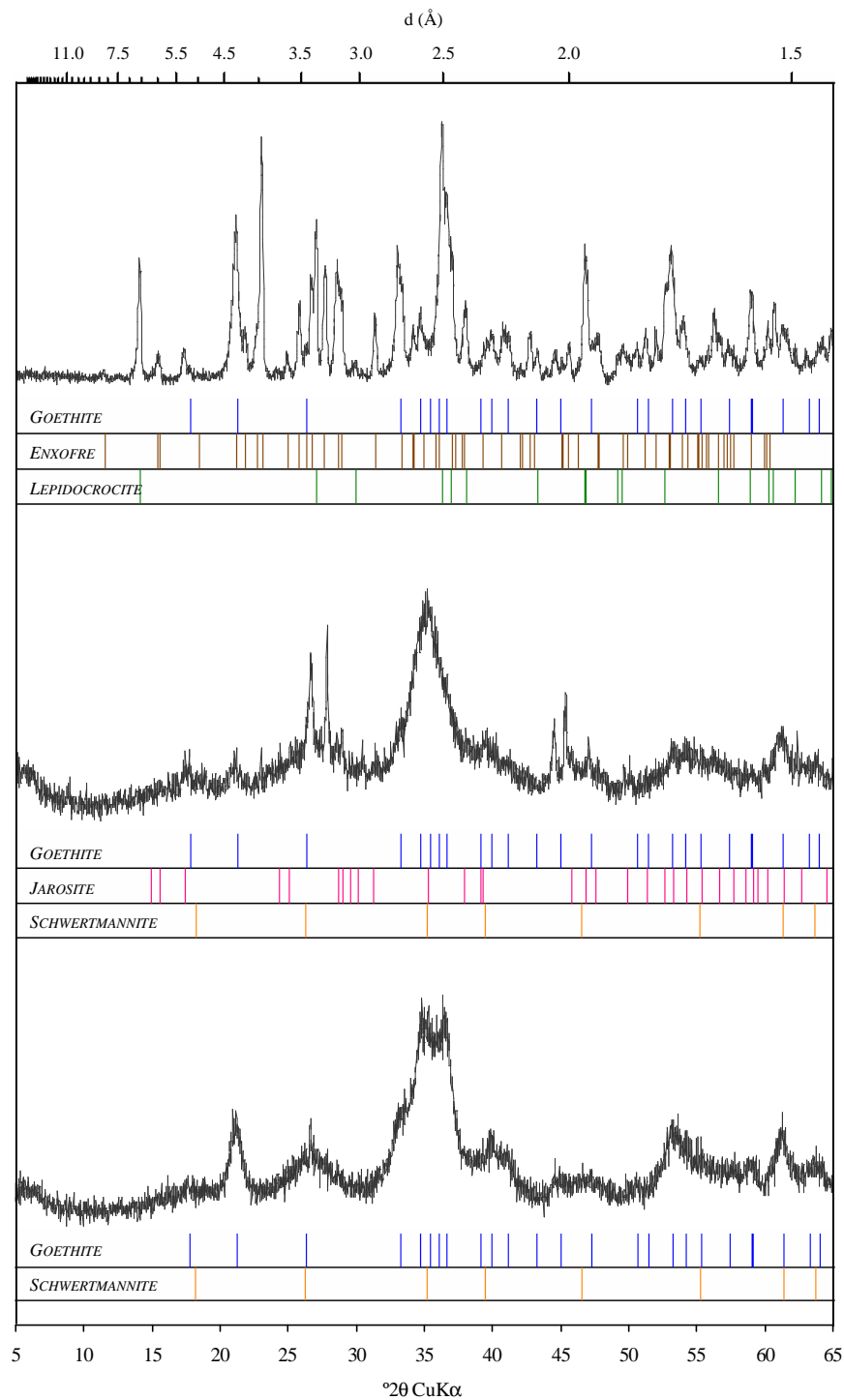


Figura 4.21- Difractogramas de misturas de produtos ocre, exibindo cristalinidade variada. Apresentam-se os picos padrão da difracção dos minerais identificados, extraídos do arquivo do *ICDD*.

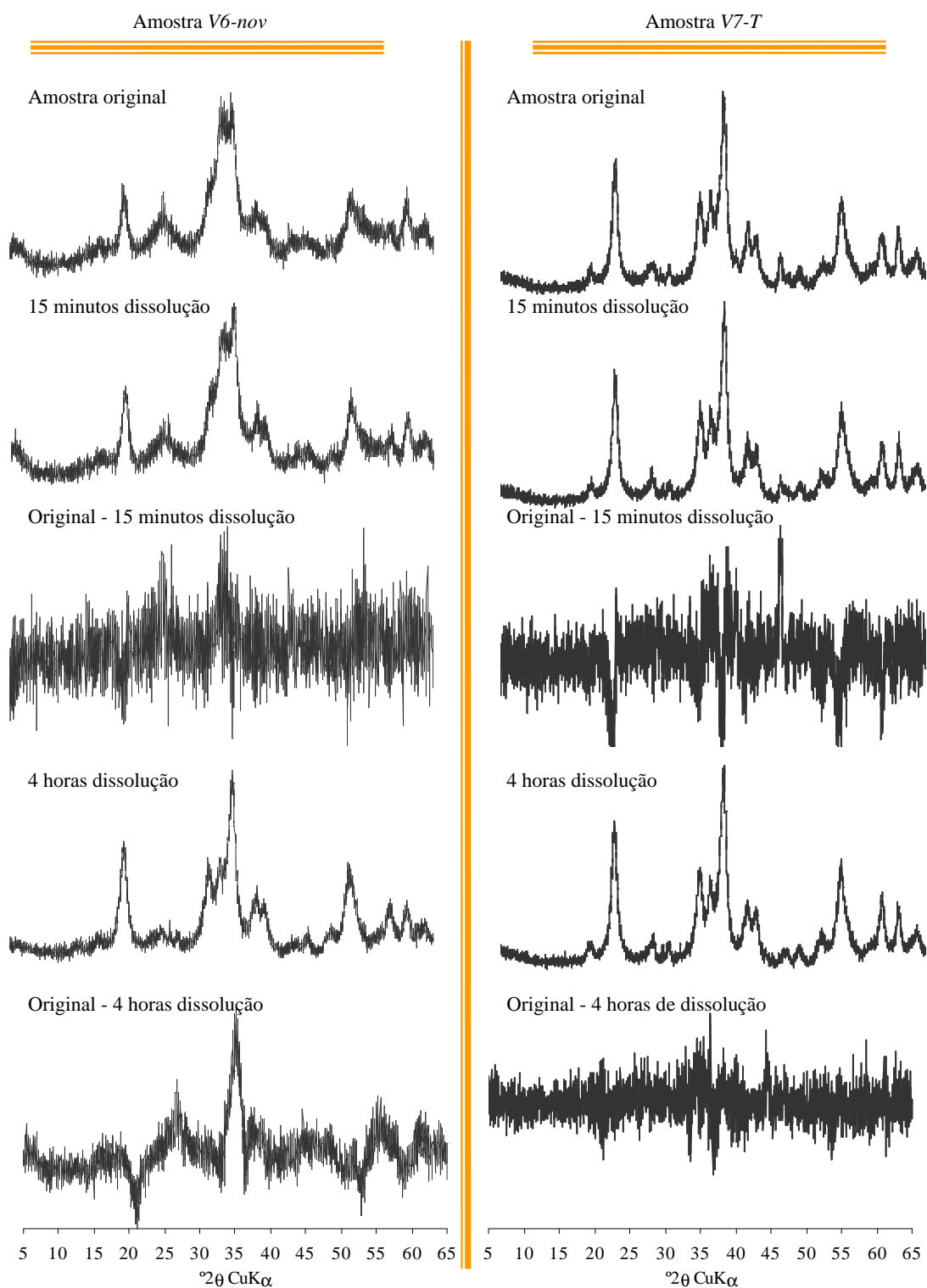


Figura 4.22- Exemplo da aplicação de difracção de raios x diferencial (Schulze, 1981) sobre produtos ocres, com dissolução em ácido oxálico para diagnosticar a presença de schwertmannite. O coeficiente de correcção de intensidade dos picos foi determinado com base na variação do pico mais intenso da goethite.

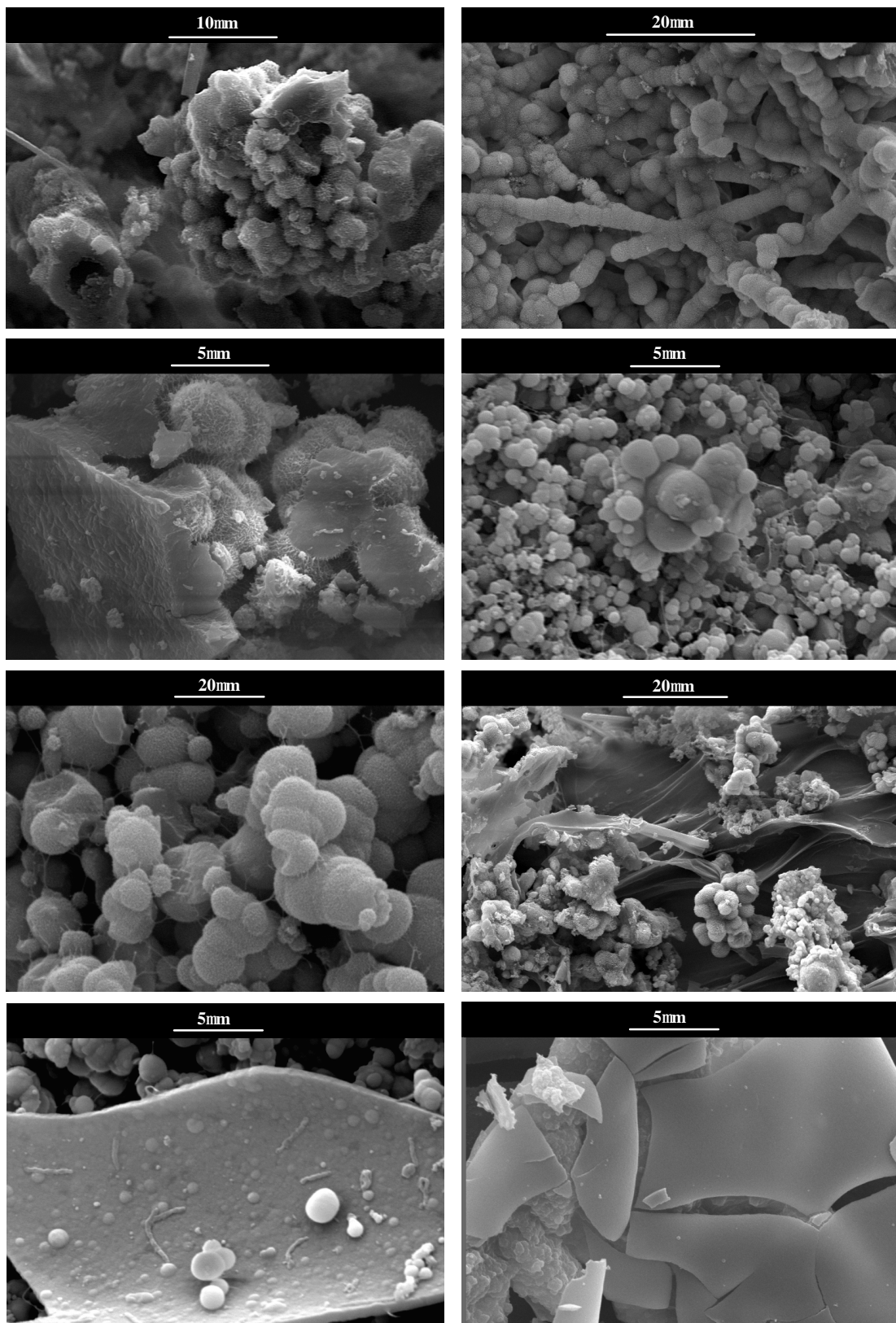


Figura 4.23- Aspectos morfológicos frequentes que mostram o modo de crescimento dos agregados de schwertmannite. Imagens de MEV-ES.

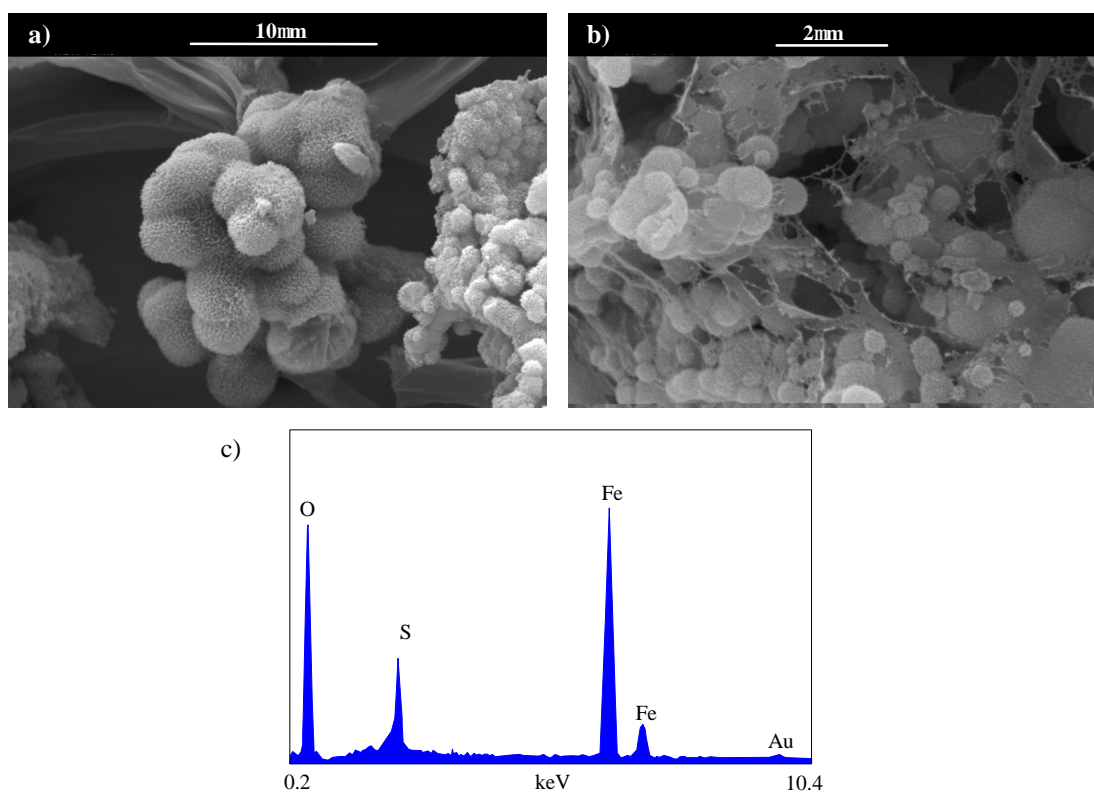


Figura 4.24- Pormenores da morfologia típica da schwertmannite (*MEV-ES*) e espectro de *MEV-DE*. a) Hábito esférico em espículo (tipo ouricho); b) filamentos em teia; c) espectro a mostrar a proporção entre o ferro e o enxofre que caracteriza este mineral.

4.2.2.2- Origem e transformações que controlam a ferruginização

O conjunto de factores ambientais que controlam a formação dos produtos ocres é muito diversificado. O modo de acção e a influência que estes factores exercem na diferenciação mineralógica não são ainda totalmente conhecidos. Bigham *et al.* (1996) referem-se à disponibilidade de água, à cinética das reacções, ao tempo de envelhecimento dos precipitados e às características da solução, nomeadamente no que respeita ao pH, estado de oxidação do ferro e teores em ferro e sulfato. Muitos autores consideram que a participação de certos microorganismos é fundamental para esta diferenciação (Kim *et al.*, 2002; Singh *et al.*, 1999; Webster *et al.*, 2000). A influência de reacções fotoquímicas merece também a atenção de alguns autores (Hrcir *et al.*, 1998; McKnight *et al.*, 2001; Sullivan *et al.*, 1998). No capítulo 5 será descrita a influência de alguns destes factores sobre a distribuição dos produtos ocres nos ambientes de drenagem.

Do ponto de vista mineralógico a composição, a cristalinidade e os modos de ocorrência das misturas dão indicações acerca das relações de estabilidade entre as principais espécies responsáveis pela ferruginização – jarosite, schwertmannite, goethite e ferrihydrite. De um modo geral verificam-se as relações paragenéticas propostas por Bigham *et al.* (1996) e observadas em Valdarças por Valente *et al.* (1997a). Assim sendo, precipitados mais puros e de maior cristalinidade formam-se nas condições mais ácidas, e são constituídos por jarosite. A neutralização em torno de pH 3.0 favorece a precipitação de schwertmannite, que de acordo com Bigham *et al.* (1996) é instável relativamente à goethite no intervalo de pH de 2.0 a 6.0. Segundo este autor para valores de pH superiores é favorecida a precipitação de ferrihydrite, que também é instável relativamente à goethite.

As relações teóricas de equilíbrio entre estes minerais, bem como as observações de campo e de laboratório, relativamente ao comportamento do efluente, sugerem uma maior instabilidade química em torno do valor de pH 3.0. A constatação desta instabilidade (ver capítulo 2) motivou a selecção de amostras de efluente com este pH para investigar o efeito de alguns factores nas transformações de ferruginização.

A figura 4.25 mostra a variação de pH durante oito meses numa amostra de efluente que foi mantida em condições de refrigeração a 4°C. Portanto este ensaio decorreu a uma temperatura considerada desfavorável do ponto de vista cinético e à partida inibidora de reacções biológicas. Mesmo nestas condições verificou-se uma diminuição abrupta do pH nos doze dias que se seguiram à colheita da amostra no campo. Este comportamento explica-se pela oxidação do Fe(II) e hidrólise do Fe(III). O resultado traduziu-se na deposição de um precipitado ocre nas paredes do reactor, visível logo na primeira semana. A DRX do precipitado retirado após 45 dias revela o padrão de difracção da schwertmannite. A presença deste mineral confirmou-se em MEV (ES), que indicou a ocorrência do hábito típico em espículo. Decorridos 240 dias desde o início do ensaio, obteve-se um precipitado cujo difractograma mostra já a presença do pico mais intenso da goethite, correspondente ao espaçamento interplanar 4.18Å. Portanto a permanência do precipitado em contacto com a solução permitiu a sua evolução para um estado de maior cristalinidade. A tendência de diminuição do pH, que se observa até ao final do ensaio, reflecte a produção de acidez associada à transformação da schwertmannite em goethite.

Os efeitos da temperatura e eventualmente de reacções biológicas na cinética das reacções de ferruginização avaliaram-se através de outro ensaio realizado numa incubadora a 30°C (conforme descrito no capítulo 2). Os gráficos da figura 4.26 mostram a evolução do pH, condutividade eléctrica (CE) e ferro(III) ao longo do tempo e em três reactores distintos:

- reactor A – com amostra de efluente colhida no mesmo local e com composição idêntica à da utilizada no ensaio de refrigeração;
- reactor B – com solução ácida sintética de sulfato de ferro a pH 3.0 e 111mg/l ferro - pretendendo representar um sistema sintético sem inóculos;
- reactor C – com a mesma solução sintética, mas à qual se adicionaram dois fragmentos de schwertmannite natural (aproximadamente 0.05g) - pretendendo representar um sistema sintético com inóculo de schwertmannite.

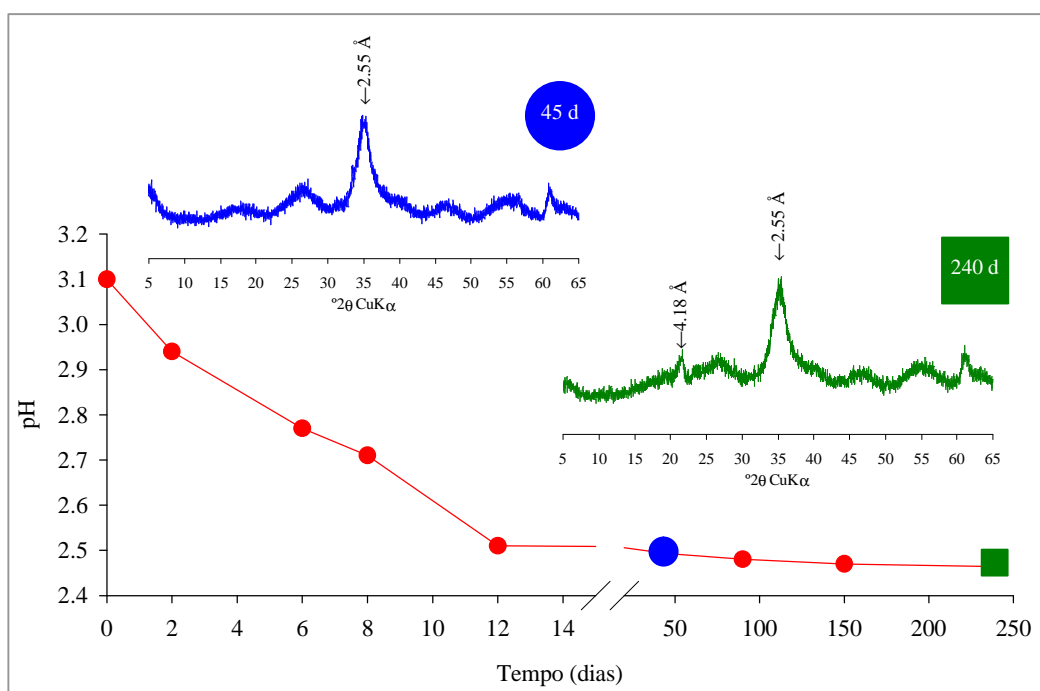


Figura 4.25- Variação de pH de uma amostra de efluente ao longo do tempo em condições de refrigeração a 4°C. Assinalam-se os momentos de retirada de precipitado e a respectiva análise difractométrica.

As observações feitas no decorrer do ensaio e a análise dos gráficos indicam o seguinte:

- a generalidade dos parâmetros tem um comportamento idêntico nos reactores A e C, mas inicialmente desfasado no tempo;
- a taxa de variação é mais elevada no reactor A;
- a concentração de Fe(III) aumenta inicialmente de forma abrupta e é acompanhada da diminuição do pH, traduzindo a oxidação e hidrólise do ferro;
- a posterior diminuição do Fe(III) associa-se à formação de um precipitado ocre;

- ao fim de 100 dias regista-se a presença de schwertmannite (em A e C) e de gesso (em A);
- não se registam modificações químicas significativas no reactor B, mas observa-se o desenvolvimento de fungos filamentosos.

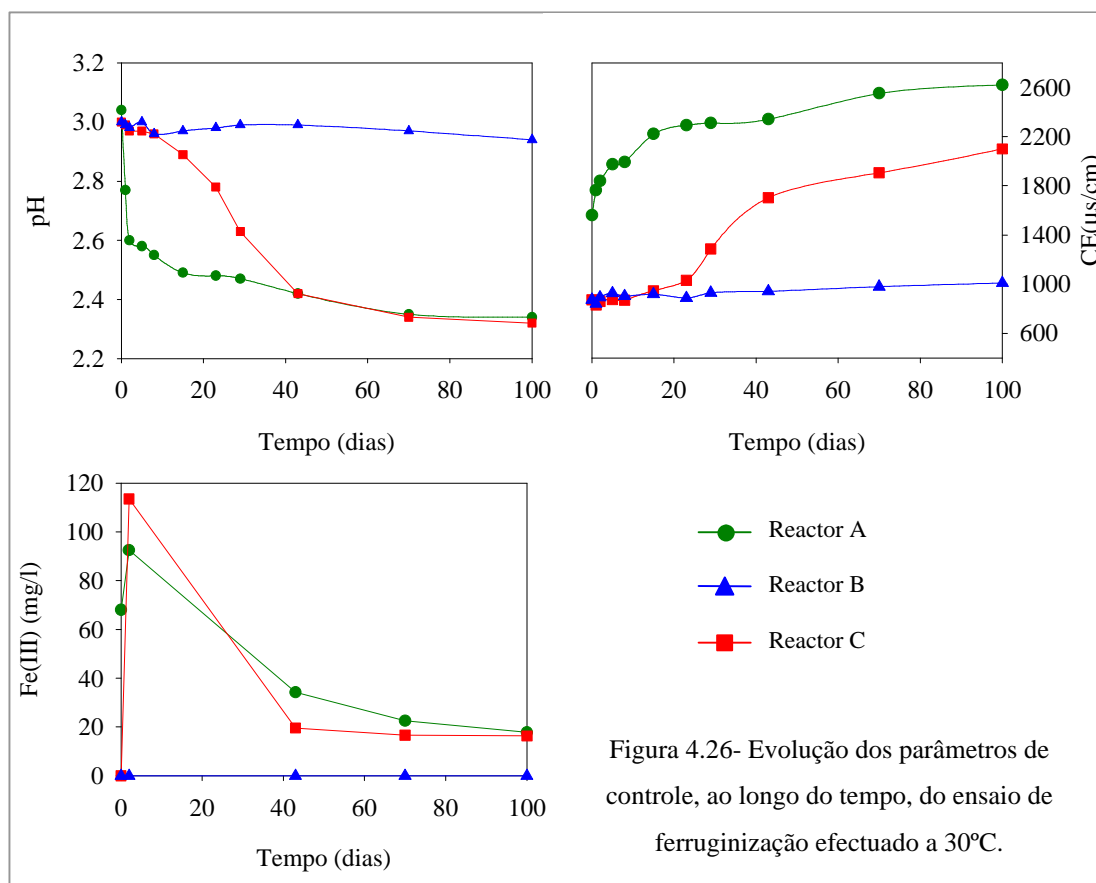


Figura 4.26- Evolução dos parâmetros de controle, ao longo do tempo, do ensaio de ferruginização efectuado a 30°C.

Os dois ensaios realizados (a 4 e 30°C) evidenciam a influência da temperatura na cinética das reacções. Como seria de esperar a sucessão é mais rápida no segundo caso, mas a precipitação de schwertmannite não é inibida a baixas temperaturas. Consequentemente este processo deve ser considerado nas rotinas de tratamento analítico deste tipo de amostras, uma vez que a refrigeração não assegura a preservação das características da solução. Para além disso o segundo ensaio sugere que a schwertmannite adicionada ao sistema sintético pode promover a oxidação e a precipitação do ferro, que não se observaram no reactor B. Este efeito de inóculo pode ser estritamente inorgânico, fornecendo núcleos de precipitação, ou então mais provavelmente pode ter inoculado a solução com microorganismos acidófilos. Esta última possibilidade é indicada pela rápida oxidação do ferro.

4.2.3- Crustificação lítica – origem e tipologia

A crustificação lítica é entendida como sendo o fenómeno gerador de massas de resíduos, espessas e consolidadas, desenvolvidas pela acção aglutinante de algumas neoformações sobre os estéreis e os seus produtos de alteração. Quando se apresenta num estado evoluído, a que corresponde uma forte coesão e estabilidade dos materiais constituintes, estas massas designam-se de couraças (Valente, 1996). O cimento que assegura a crustificação, e também o isolamento dos estéreis, incorpora constituintes essencialmente alóctones, resultantes da deposição a partir das soluções lixiviantes.

O desenvolvimento de microambientes geoquímicos diferenciados, propícios à crustificação, resulta da alternância de ciclos de lixiviação-dessecação combinada com a neutralização, que em Valdarcas é promovida pela dissolução da calcite e de outros constituintes do skarn. Mas a crustificação é um fenómeno diversificado, que pode ocorrer em diferentes contextos paragenéticos, em escombreira ou em frente de desmonte. Na tabela 4.VII apresentam-se diversos tipos que podem ser observados na região em estudo. Uma vez que a natureza do cimento determina grande parte das propriedades da crustificação, as designações utilizadas na tipologia das couraças foram derivadas da mineralogia predominante nesta fracção. Entre os diferentes tipos extremos podem existir termos intermédios ou mistos, em que a aglutinação dos constituintes é promovida por várias neoformações que ocorrem em diferentes proporções.

4.2.3.1- Caracterização composicional e textural

Em Valdarcas a crustificação origina couraças constituídas por três fracções geneticamente distintas:

- fracção de neoformação em escombro – fracção recente com mineralogia pouco variada, que desempenha o papel de cimento da couraça – designa-se por fracção ortoquímica;
- fracção detrítica herdada – constituída por minerais do depósito primário, herdados do processo de trituração, presentes com propriedades idênticas às originais, isto é preservados da meteorização – designa-se por fracção aloquímica;

- fracção detrítica alterada – constituída por minerais reactivos do depósito primário, presentes em estados variados de alteração – designa-se por fracção alo-ortoquímica.

TIPO DE CRUSTIFICAÇÃO	CIMENTO		PROPRIEDADES	LOCAL ONDE PODE SER OBSERVADA
	Mineralogia predominante	Cristalinidade		
Ferralítica	Goethite Lepidocrocite Jarosite	Moderada a alta	Massas espessas, compactas e duras ao martelo (coesão elevada)	Valdarcas (este estudo)
	Schwertmannite Ferrihydrite	Baixa	Estruturas laminares pouco espessas e quebradiças (coesão fraca)	Valdarcas (este estudo)
Argilítica	Argilas: Caulinite Illite-smectite	Alta	Massas espessas estratificadas com coesão variável	Valdarcas (este estudo)
Silícica	Sílica coloidal	Baixa a moderada	Películas finas rugosas que revestem superfícies de escorrência crustificadas	Valdarcas (este estudo)
Fosfolítica	fosfatos: Rockbridgeite Beraunite Strengite Hidroxioloapatite	Elevada	Concreções terrosas, aciculares a nodulares em torno de um núcleo fosfatado primário ou em cavidades de “box-work” - frentes de desmonte (em perfis de corte recente)	Pegmatito do Lourinhal (Leal Gomes, 1999)
Sulfatolítica	Sulfatos: Melanterite- rozenite e Halotrichite	Alta	Concreções botrioidais (na dependência de sulfuretos) e concreções com núcleo silicatado (na dependência do skarn, em frentes de desmonte antigas)	Valdarcas e Cerdeirinha (este estudo)
Scorodítica	Scorodite	Alta	Formações cavernosas em fragmentos de escombros grosseiros ricos em arsenopirite	Cerquido (este estudo)

Tabela 4.VII- Tipos de crustificação e principais propriedades, definidos pela mineralogia do cimento que promove a aglutinação dos constituintes.

A variabilidade composicional é determinada essencialmente pelos minerais detríticos. Entre eles destacam-se os sulfuretos, que predominam nas couraças mais fortemente consolidadas. Estes minerais apresentam-se com diferentes graus de alteração, mas podem ocorrer relativamente preservados. Todos os restantes minerais que integram a paragénese do depósito primário podem surgir enclausurados por películas isolantes de neoformações, geradas no processo de crustificação. No que respeita a esta fracção ortoquímica, os constituintes essenciais podem ser os seguintes, de acordo com a tipologia expressa na tabela 4.VII:

- produtos ocres – jarosite goethite, lepidocrocite e outros óxidos-hidróxidos de baixa cristalinidade;
- argilas – com uma porção significativa da fracção caulínico-esmectítica;
- sais – sulfatos de ferro e gesso, e em menor quantidade calcite;
- enxofre nativo – intercrescido ou depositado sobre a superfície de crustificação;
- sílica – preenchendo fracturas e espaços intergranulares no seio das couraças, ou revestindo a superfície de crustificação.

Na figura 4.27 apresentam-se imagens de campo que retractam algumas propriedades macroscópicas das couraças mais típicas. Na figura 4.28 ilustram-se aspectos texturais e composicionais, observados em microscopia óptica (luz transmitida e reflectida) e em *MEV*.

O estado mais evoluído de crustificação corresponde às couraças ferralíticas cuja fracção ortoquímica é rica em óxidos-hidróxidos de ferro de cristalinidade elevada. Estas couraças estão representadas na figura 4.27a (amostra de mão) e 4.28a,b (superfície polida). Os minerais detríticos representam bem a paragénese do depósito primário, inclusivamente no que respeita à proporção entre os minerais. Uma vez que incorporam grandes quantidades de sulfuretos, estas são as couraças mais densas. A grande capacidade aglutinante do cimento traduz-se no desenvolvimento das massas mais consolidadas, com aspecto coeso e maciço. A sua porosidade é controlada pela diversidade granulométrica dos constituintes, da qual resultam geralmente couraças muito porosas. Apresentam alternância de ocres vermelho a castanho, o que lhes confere um aspecto bandado escuro.

À medida que aumenta a proporção de produtos ocres com cristalinidade baixa diminui o grau de consolidação das couraças. Quando o cimento é essencialmente schwertmannite ou goethite pouco cristalina, a crustificação tem um carácter incipiente, incorporando pequenas quantidades de materiais detríticos (essencialmente grãos de quartzo). Forma estruturas laminares pouco espessas de cor ocre vermelho.



Figura 4.27- Aspectos macroscópicos da crustificação em Valdearcas.

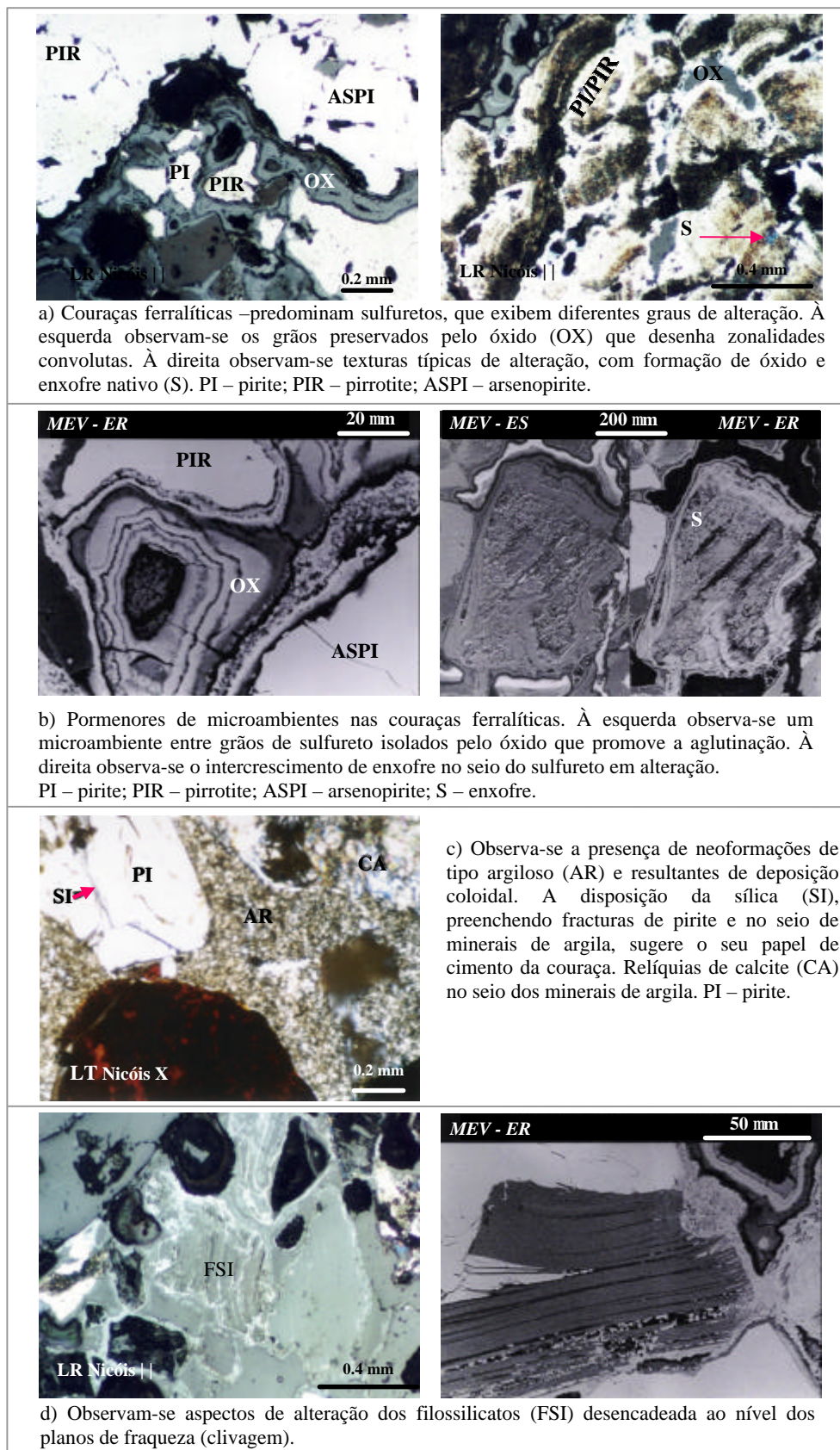


Figura 4.28- Aspectos texturais e composicionais típicos da crustificação.

A crustificação argilítica também origina couraças bem desenvolvidas. Estas têm compacidade e coesão variáveis, e de um modo geral são menos endurecidas do que as ferralíticas mais evoluídas. Constituem massas espessas e foliadas, em que se observa uma estrutura em placas com cores alternadas (exemplos da figura 4.27c). Podem apresentar cores variadas, desde vermelho a amarelo, conferidas pela presença de produtos ocre, até ao cinza, negro e verde, em função da argila dominante ou do efeito conjunto da mistura das argilas e dos óxidos-hidróxidos de ferro. Estas couraças integram essencialmente materiais finos, o que contribui para a sua baixa porosidade.

Uma fracção ortoquímica rica em argilas é por vezes acompanhada da deposição de sílica coloidal. A figura 4.28c ilustra este tipo de deposição, em que a sílica preenche fracturas e promove a agregação dos grãos. A sílica também forma películas de revestimento nalguns taludes e canais de escoamento. Estes apresentam uma tonalidade esverdeada, como a que se observa na figura 4.27d. Embora pouco espessas (da ordem dos milímetros) estas películas são dificilmente separáveis dos materiais que revestem. O seu modo de ocorrência sugere a proveniência do silício a partir da alteração dos silicatos, possível nos ambientes mais ácidos. A figura 4.28d mostra exemplos de couraças em que os constituintes primários do grupo dos filossilicatos evidenciam sinais dessa alteração.

A crustificação menos evoluída observa-se quando a aglutinação é promovida apenas por sulfatos solúveis. Neste caso formam-se as eflorescências crustificadas de melanterite-rozenite ou de halotrichite, apresentadas no ponto 4.2.1.1.

No que respeita à distribuição, a crustificação pode observar-se em toda a escombreira e durante todo o ano (excepto a sulfatolítica que é efémera). No entanto manifesta-se mais expressivamente na escombreira sul. É no patamar superior este (Figura 3.10) que se observa o estado mais evoluído, em correlação com a maior proporção de sulfuretos. Em resultado do grande desenvolvimento da crustificação ferralítica, a superfície apresenta-se especialmente endurecida e isolada dos níveis inferiores (ver figura 3.7).

De um modo geral podem observar-se couraças dispersas por toda a escombreira sul e nos seus limites laterais. Tal dispersão é uma consequência da instabilidade erosiva e também da mobilização antrópica.

As películas de sílica observam-se preferencialmente nos ambientes mais ácidos e com exurgência de efluente. Contribuem para o endurecimento de alguns taludes e superfícies de escoamento, uma vez que têm um carácter permanente. O mesmo não se passa com a crustificação promovida pelos óxidos-hidróxidos de baixa cristalinidade. Esta distribui-se pela rede de drenagem da superfície da escombreira, mas a estabilidade restrita do cimento condiciona a sua permanência à existência de condições de lixiviação. Se estas condições

permanecerem por longos períodos, assegurando a hidratação dos canais de escoamento, as neoformações pouco cristalinas podem evoluir no sentido da formação de goethite, gerando uma crustificação ferralítica consolidada, mais estável. Caso contrário, a dessecação favorece a desagregação, que é incrementada pela instabilidade física e pelo pisoteio antrópico na escombreira.

4.2.3.2- Processos de enriquecimento supergénico associados às couraças – os casos distintos do arsénio e do ouro

A crustificação constitui também uma forma de concentração de elementos químicos em entidades de neoformação em escombreira. Valente (1996) refere que a fixação de elementos na rede cristalina de neoformações estáveis é o mecanismo de retenção mais eficiente, apontando o exemplo do ferro na goethite das couraças ferralíticas. Este papel da crustificação tem um significado ambiental ainda mais relevante se implicar a fixação de poluentes mais perigosos. Por exemplo Courtin-Nomade *et al.* (2003) descrevem a fixação de arsénio em estruturas semelhantes às couraças ferralíticas. Este processo de enriquecimento em arsénio deve-se à existência de uma fracção de scorodite e outros arsenatos neoformados em escombreira. No entanto tal não se verifica em Valdarca. A análise de microambientes entre grãos de sulfureto, como o que se mostra na figura 4.28b, não revela a presença de neoformações com arsénio. A microanálise em *MEV* permite detectar apenas a adsorção deste poluente, em pequenas quantidades, nos óxidos-hidróxidos de ferro.

A análise química de amostras do depósito primário e de crustificações da escombreira confirma estas observações. Os resultados da tabela 4.VIII mostram que os teores de arsénio não diferem significativamente, pelo que a sua presença nas crustificações se poderá atribuir às fracções aloquímica e alo-ortoquímica. Por outro lado esta análise química sugere a concentração de ouro na escombreira. A investigação de diferentes tipos de crustificação não permitiu discriminar qualquer partícula aurífera, pelo que também não se identificou a fase ou as fases portadoras. Esta tendência de fixação foi detectada em couraças ferralíticas evoluídas, em que a goethite e a lepidocrocite são os principais minerais aglutinantes. Acessoriamente ocorrem sulfatos de ferro, gesso e enxofre nativo.

Embora não tenha sido possível esclarecer o mecanismo responsável pela fixação de ouro, admite-se que ele esteja associado à superfície dos sulfuretos em alteração ou adsorvido nos óxidos-hidróxidos de ferro e nas argilas. Em ambos os casos, de acordo com

Heasman *et al.* (2003), poderá tratar-se de ouro “invisível” resultante da redução de complexos aquosos de Au(III) ou Au(I).

A formação de ouro “invisível” é frequentemente associada à superfície da pirite (ver por exemplo Hyland *et al.*, 1989; Mao, 1991; Yang *et al.*, 1998). No entanto podem encontrar-se referências que o associam a outros sulfuretos (Fleet *et al.*, 1997; Jean *et al.*, 1985). De acordo com Jean *et al.* (1985) o ouro, solúvel na forma de Au(III), é rapidamente adsorvido e reduzido a Au⁰ na superfície da pirite, pirrotite, calcopirite e blenda. Em Valdarcas esta hipótese é sustentada pela presença de enxofre nativo no seio das crustificações enriquecidas em ouro. Isto porque Hyland *et al.* (1989) verificaram que a redução do Au(III) é acompanhada da alteração da pirite com formação de enxofre elementar.

ORIGEM DA AMOSTRA	DESCRIÇÃO PARAGENÉTICA	[As] (ppm)	[Au] (ppm)
Depósito primário (Cerdeirinha)	1 - Horizonte rico em sulfuretos, com associação do tipo: arsenopirite-pirrotite+apatite+idocrase-anfíbola	2640	0.10
	2 - Skarn granatífero alterado (caulinizado) com venulações de sulfuretos	1260	0.03
Depósito primário (galeria de Valdarcas)	Associação do tipo quartzo+apatite+(granada-anfíbola) com sulfuretos (enriquecida em pirrotite e calcopirite)	947	0.04
Escombreira de Valdarcas	Couraças ferralíticas evoluídas (duas amostras)	1690	0.68
		2430	0.12

Tabela 4.VIII- Teores de arsénio e ouro detectados em amostras do depósito primário da Cerdeirinha e de Valdarcas e em duas couraças ferralíticas da escombreira de Valdarcas.

Os resultados correspondem a amostragens pontuais e referem-se à fracção menor que 180µm.

Mycroft *et al.* (1995) propõem que este mecanismo é controlado pelas etapas associadas às reacções da tabela 4.IX. A oxidação do sulfureto (*etapa 3*) fornece os electrões necessários à redução do Au(III), conduzindo em sequência à deposição de agregados de Au metálico.

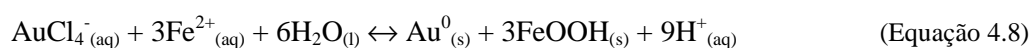
A hipótese da associação do ouro aos óxidos-hidróxidos de ferro baseia-se na semelhança entre o ambiente geoquímico das couraças ferralíticas, e aquele que preside à formação de ouro “invisível” em ambientes de enriquecimento supergénico lateríticos

(Greffie *et al.*, 1996; Mann, 1983). Nestes casos a adsorção promove a incorporação sucessiva de ouro “invisível” à medida que precipitam novas camadas de óxido-hidróxido de ferro (Heasman *et al.*, 2003).

Etapa	Equação química	
<i>Etapa 1:</i>	$\text{AuCl}_4^- \text{(aq)} \leftrightarrow \text{AuCl}_3^- \text{(ads)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$	(Equação 4.3)
<i>Etapa 2:</i>	$\text{AuCl}_3 \text{(ads)} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{AuCl} \text{(ads)} + 2\text{Cl}^- \text{(aq)}$	(Equação 4.4)
<i>Etapa 3:</i>	$2 (\text{FeS}_2 + 2x\text{H}^+ \leftrightarrow x\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}_{1-x}\text{H}_{2x} + x\text{e}^-)$	(Equação 4.5)
Combinando as etapas 2 e 3 (x=1):	$\text{AuCl}_3 \text{(ads)} + 4\text{FeS}_2 \text{(s)} + 4\text{H}^+ \text{(aq)} \leftrightarrow \text{AuCl} \text{(ads)} + 2\text{Fe}^{3+} \text{(aq)} + 2\text{FeH}_2\text{S}_4 \text{(s)} + 2\text{Cl}^- \text{(aq)}$	(Equação 4.6)
<i>Etapa 4:</i>	$\text{AuCl} \text{(ads)} + 2\text{FeH}_2\text{S}_4 \text{(s)} \leftrightarrow \text{Au}^0 \text{(s)} + \text{Cl}^- \text{(aq)} + 4\text{H}^+ \text{(aq)} + \text{FeS}_2 \text{(alterado)}$	(Equação 4.7)

Tabela 4.IX- Etapas e respectivas equações químicas que descrevem o mecanismo de concentração de ouro na superfície de sulfuretos de acordo com Mycroft *et al.* (1995).

A redução dos complexos de Au(III) é promovida pelo Fe(II) (Mann, 1983). A equação 4.8 descreve sinteticamente o mecanismo provável, fazendo intervir um ligando de tipo cloreto.



Heasmann *et al.* (2003) acrescentam que este mecanismo pode ser mais complexo devido à participação de fases intermédias, típicas destes ambientes, como os hidroxosulfatos do tipo $\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$. Estes autores demonstraram ainda experimentalmente, que a oxidação do Fe(II), presente nestas fases, provoca a redução do ouro originando partículas de ouro “invisível”.

A lepidocrocite, presente nas couraças de Valdearcas enriquecidas em ouro, forma-se preferencialmente quando a oxidação do Fe(II) se dá lentamente (Murad, 2002). Esta pode ser uma condição favorável à redução e consequente concentração do ouro por adsorção.

4.3- Neofomações mineralógicas da escombreira do Cerquido

No Cerquido a evolução paragenética é controlada pela salinização. Ao contrário do que se verifica em Valdarças, esta salinização traduz-se na formação de sais pouco solúveis, principalmente arsenatos. Mas o espectro de neofomações inclui outras classes mineralógicas, com destaque para os sulfatos e óxidos-hidróxidos.

Uma vez que os resíduos são constituídos por fragmentos grosseiros, é possível estabelecer a relação entre os modos de ocorrência das neofomações e o tipo de substrato primário que lhes serviu de base de nucleação. Na figura 4.29 apresentam-se estes tipos de relações para as diferentes espécies que constituem o inventário de neofomações desta escombreira.

O cortejo de minerais distingue-se daquele que é típico de Valdarças, não só pela predominância de sais pouco solúveis, mas também pela ausência de minerais de baixa cristalinidade. Para além disso indicia uma maior diversidade composicional dos fluídos envolvidos. Esta reflecte-se na presença de minerais portadores de arsénio e diversos metais (principalmente chumbo, zinco, cobre e ferro), enquanto que em Valdarças predominam as neofomações de ferro.

Apesar do carácter invulgar da ocorrência em escombreira de alguns minerais, como por exemplo a carminite, não persistiram dúvidas quanto à sua natureza supergénica. Tal como em Valdarças, os modos de ocorrência, a composição e a morfologia dos intercrescimentos em ambiente livre são esclarecedores a este respeito. A atribuição da origem supergénica foi fundamentada pelos seguintes critérios:

- estatística dos modos de ocorrência, isto é a generalidade dos minerais não foi detectada em frente de desmonte;
- analogia com outros casos conhecidos, por exemplo Valdarças;
- relações de equilíbrio químico expressas nos intercrescimentos cristalinos.

4.3.1- Composição e morfologia dos intercrescimentos mais típicos

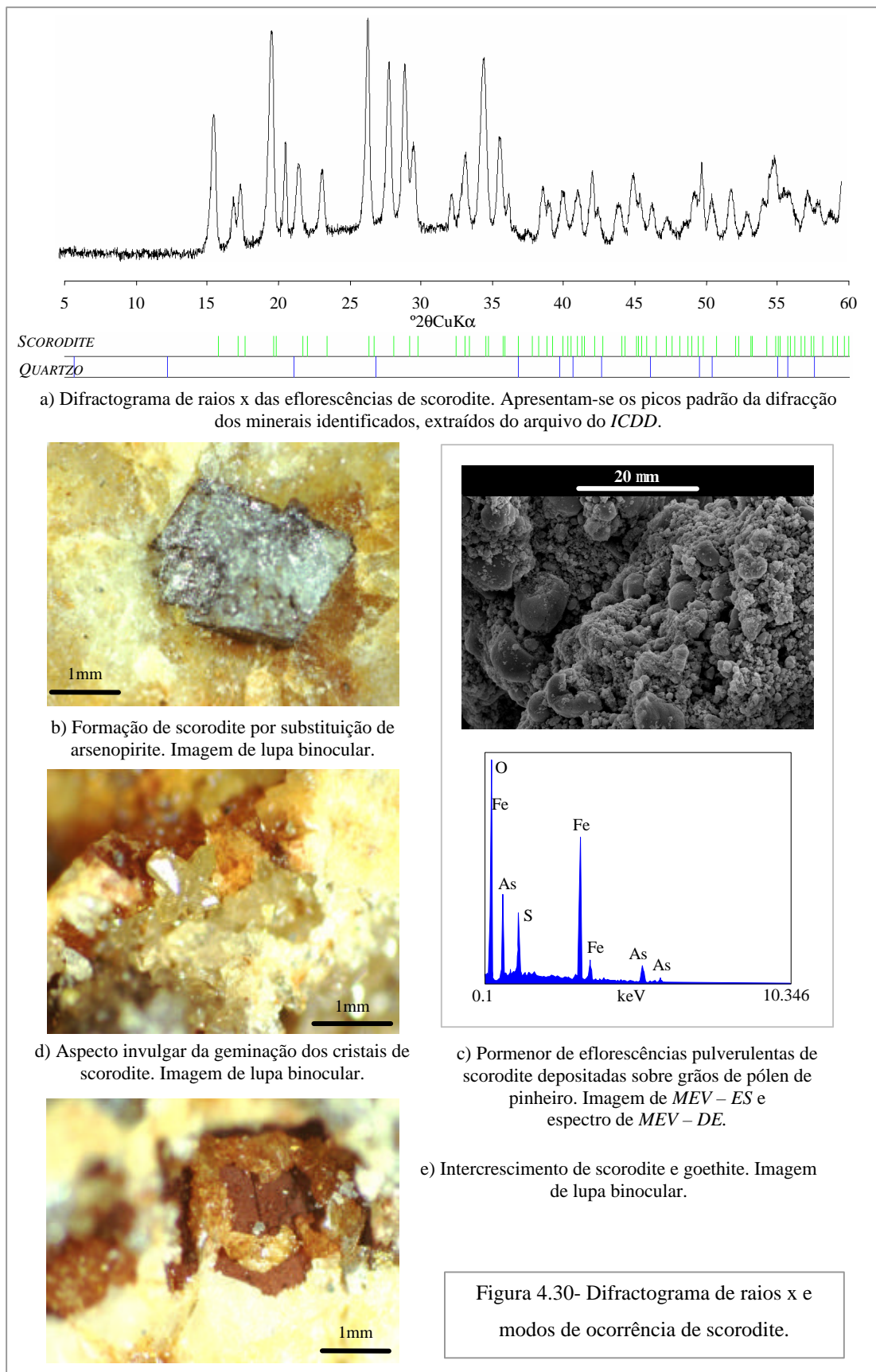
Nas figuras 4.30 a 4.36 mostram-se difractogramas e modos de ocorrência de minerais e paragéneses típicas. A scorodite é ubíqua e apresenta-se com diversos modos de ocorrência. Reveste os cristais de arsenopirite com alteração incipiente, ou forma eflorescências espessas que envolvem completamente os fragmentos de escombros mais volumosos. Por vezes observam-se aspectos morfológicos invulgares como a geminação dos

cristais e o intercrescimento com a goethite (Figura 4.30). É também o mineral responsável pelo tipo de crustificação mais representativo desta escombreira – crustificação scorodítica (Figura 4.31).

<i>MODO DE OCORRÊNCIA</i>	<i>MINERAL</i>	<i>TIPO DE SUBSTRATO PRIMÁRIO</i>	
Eflorescências pulverulentas	Gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Revestimento indiferenciado	
	Scorodite $\text{Fe}(\text{AsO}_4)2\text{H}_2\text{O}$		
	Sulfato de ferro (não identificado)		
	Anglesite PbSO_4		
	Bechererite $(\text{ZnCu})_6\text{Zn}_2(\text{OH})_{13}[(\text{Si,S})(\text{O,OH})_4]_2$		
Cristais isolados	Mimetite $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	Cavidades miarolíticas prévias em fragmentos quartzosos	
	Phosgenite $\text{PbCO}_3\text{PbCl}_2$		
	Pyromorphite $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$		
Agregados monominerálicos	Enxofre S		
Agregados venulares	Carminite $\text{PbFe}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$	Venulações quartzosas	
	Beaverite $\text{Pb}(\text{Fe,Cu,Al})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Fracturas e cavidades em metapelitos	
	Beudantite $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$		
	Hidalgoite $\text{PbAl}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$		
	Osarizawaite $\text{PbCu}(\text{Al, Fe})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5$		
	Boleite $\text{Pb}_{26}\text{Cu}_{24}\text{Ag}_{10}\text{Cl}_{62}(\text{OH})_{48} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
	Associações predominantemente salinas, com crescimento cristalino típico de ambiente livre	Melanotequite $\text{PbFe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$	Cavidades miarolíticas em fragmentos quartzosos com sulfuretos
		Gabrielsonite $\text{PbFeAsO}_4(\text{OH})$	
		Segnitite $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$	
		Óxidos-hidróxidos de tungsténio	Fragmentos com mineralização tungstífera
Psilomelano $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}_5\text{O}_{10}$			
Crustificações	Arsenobismite $\text{Bi}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$	Fracturas de arsenopirite preenchidas por galena	
	Rooseveltite BiAsO_4		
	Gunningite $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cavidades de corrosão em blenda	
	Goethite FeOOH	Crustificação prévia indiferenciada	
	Scorodite $\text{Fe}(\text{AsO}_4)2\text{H}_2\text{O}$		

Figura 4.29- Inventário e principais modos de ocorrência e substratos das neoformações mineralógicas supergénicas. A scorodite é recorrente e ubíqua (mineral de neoformação mais abundante).

A carminite forma agregados monominerálicos puros em venulações quartzosas (Figura 4.32) ou então forma paragénese salinas variadas sobre os fragmentos de metapelitos. Os difractogramas da figura 4.33 referem-se às paragénese salinas de arsenatos e sulfatos polimetálicos mais representativas. Na figura 4.34 ilustra-se uma das paragénese mais típicas, em que a carminite se associa à osarizawaite, hidalgoite, beudantite e scorodite.



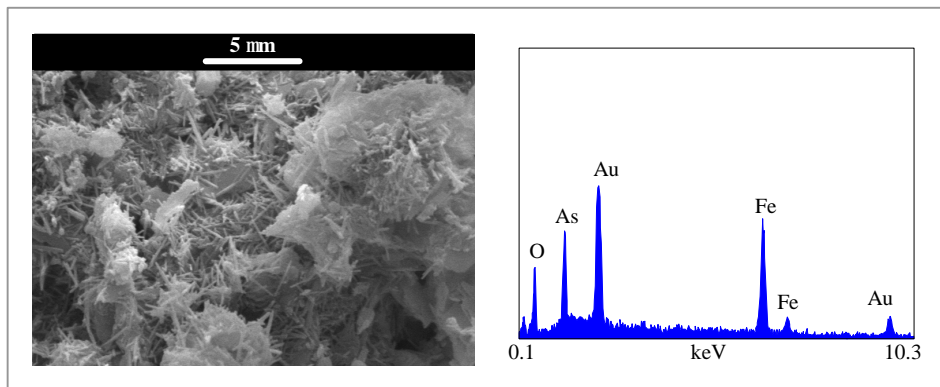


Figura 4.31- Crustificação scorodítica. Imagem de *MEV – ES* e espectro *MEV – DE*.

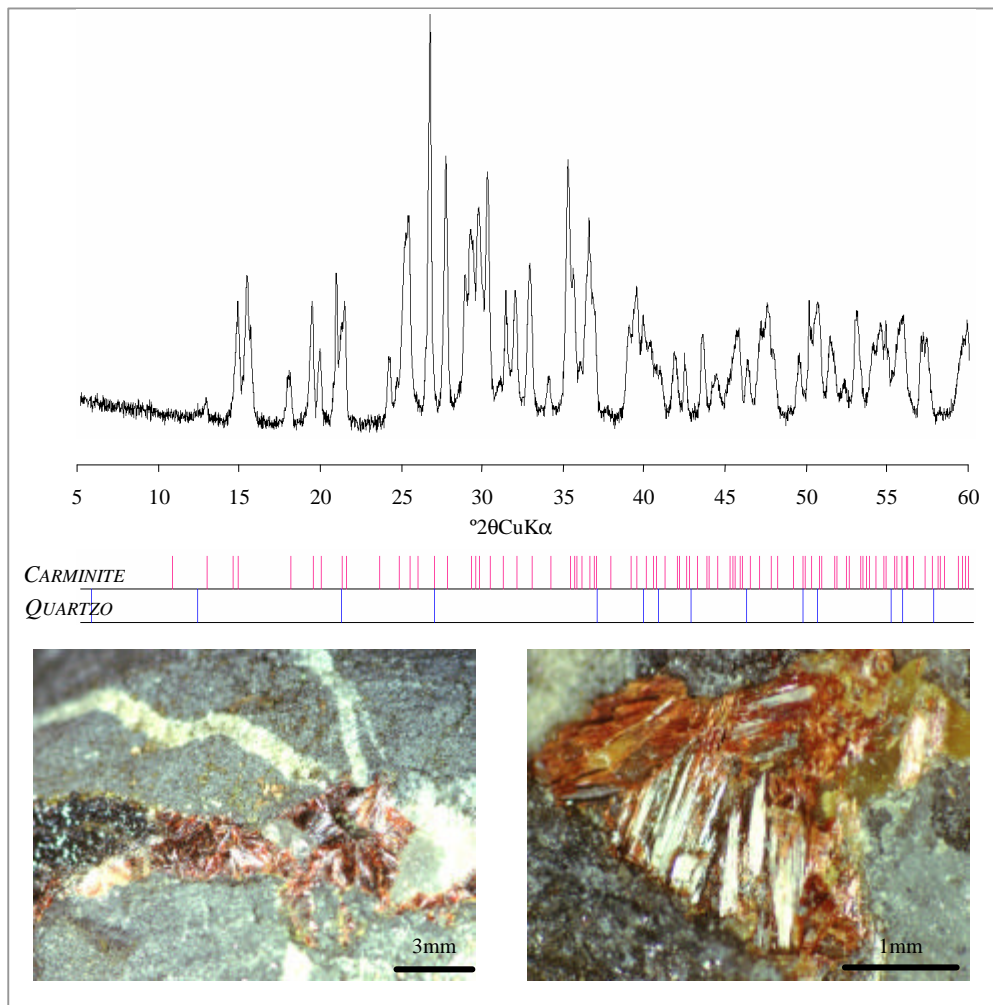


Figura 4.32- Agregados monominerálicos de carminite. Difractograma de raios x e imagens obtidas em lupa binocular de carminite em venulações quartzosas. Apresentam-se os picos padrão da difração dos minerais identificados, extraídos do arquivo do *ICDD*.

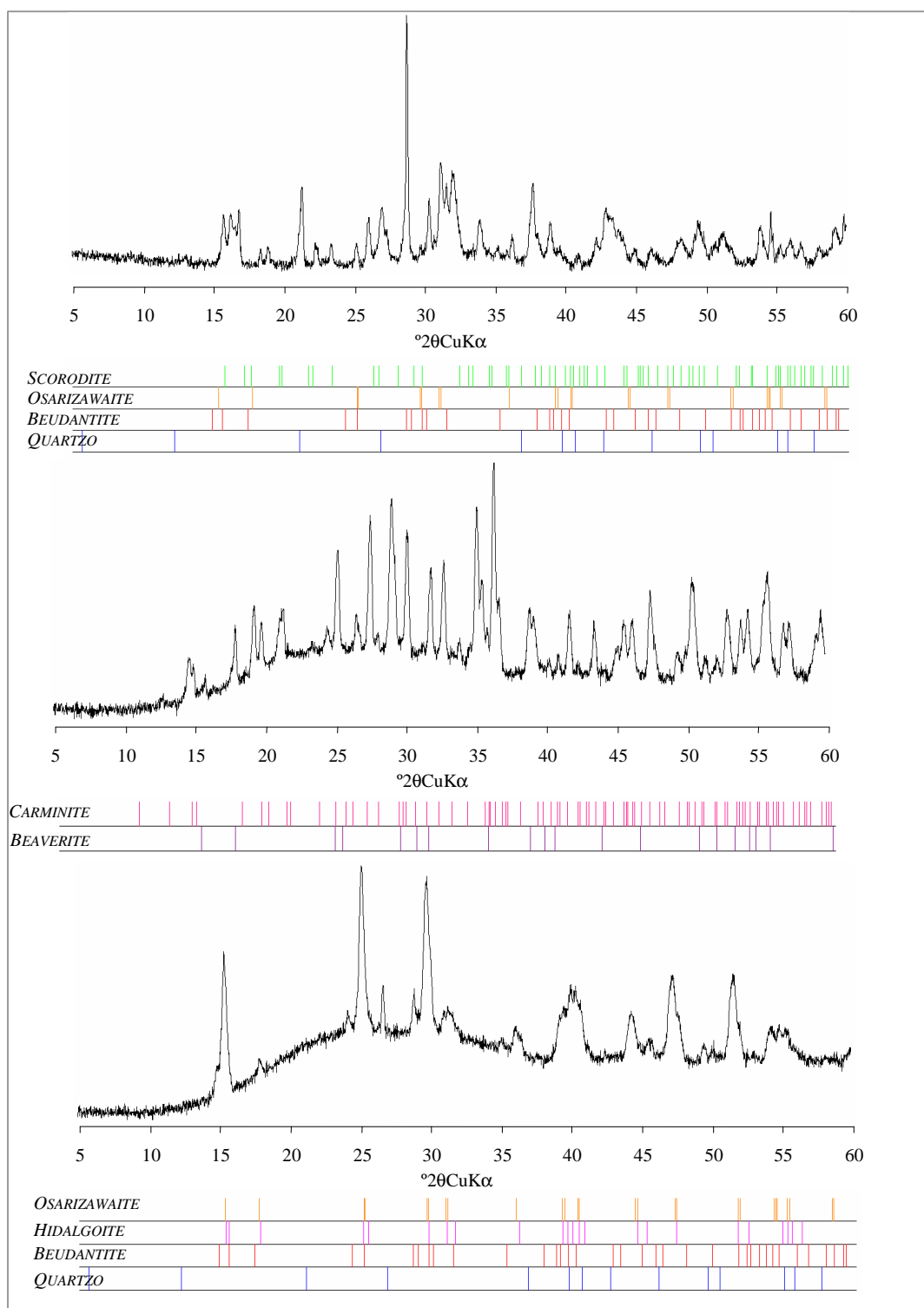


Figura 4.33- Difractogramas das principais associações de sulfatos e arsenatos obtidas para amostras de fragmentos de metapelitos. Apresentam-se os picos padrão da difracção dos minerais identificados, extraídos do arquivo do ICDD.

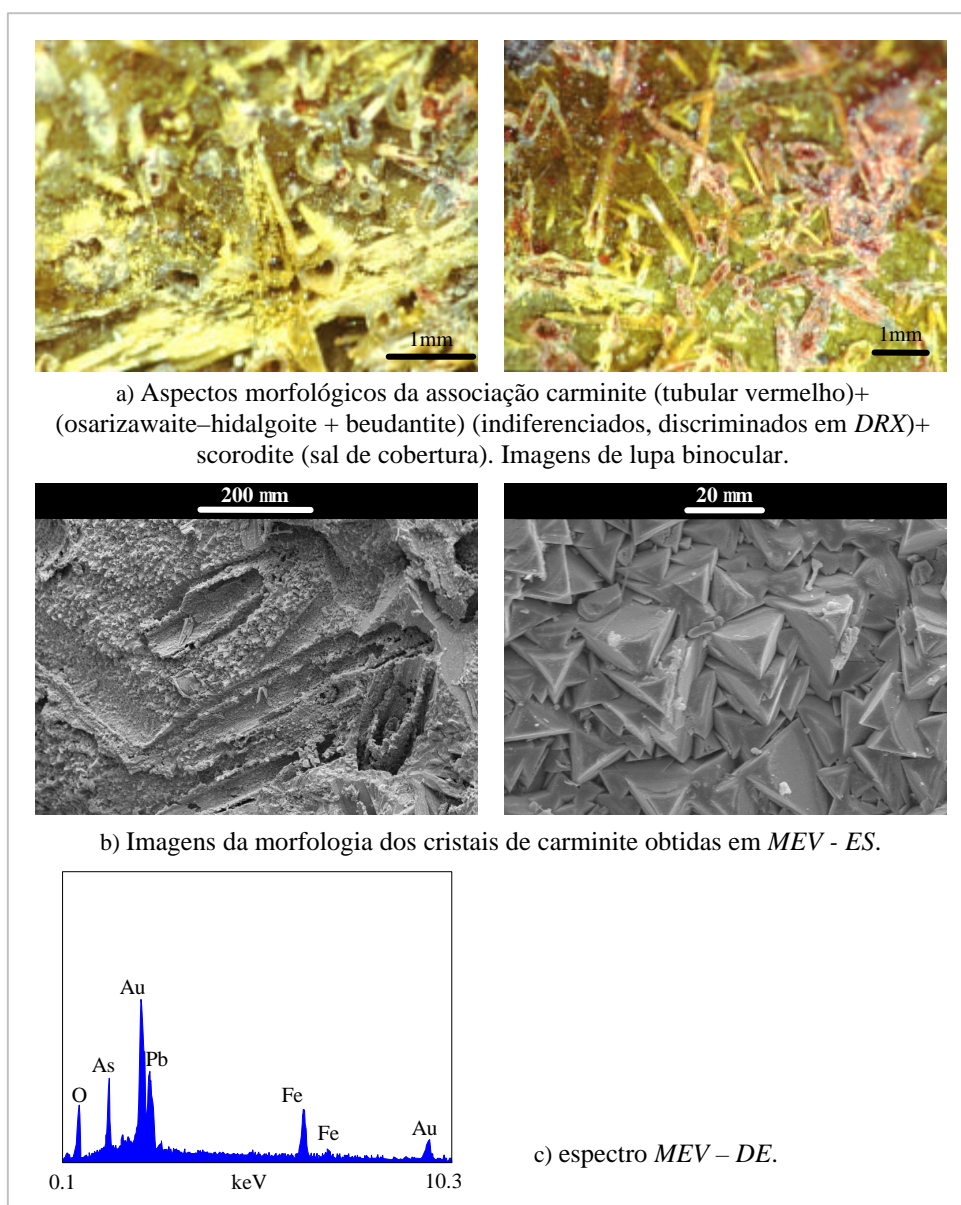


Figura 4.34- Aspectos morfológicos da associação salina de arsenatos e sulfatos que se observa em fracturas e cavidades em metapelitos.

A anglesite é um dos sulfatos mais comuns da escombreira. Observa-se isoladamente, revestindo os cristais de galena em fragmentos poliminerálicos ou associada a outros minerais como a bechererite (difractograma da figura 4.35).

A mimetite tem uma ocorrência rara e localizada em cavidades miarolíticas, onde se observa também o enxofre nativo. Na figura 4.36 mostram-se os modos de ocorrência da mimetite – cristais e agregados radiados.

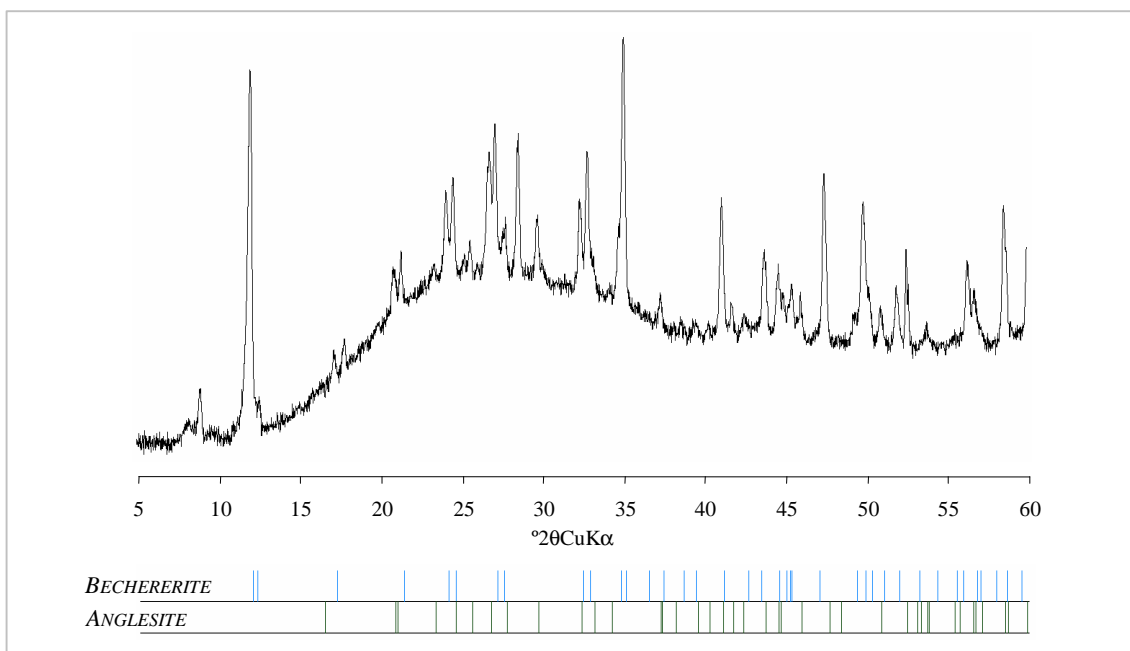


Figura 4.35- Difractograma de raios x correspondente à associação bechererite e anglesite que se observa formando eflorescências sobre fragmentos ricos em sulfuretos. Apresentam-se os picos padrão da difracção dos minerais identificados, extraídos do arquivo do *ICDD*.



Figura 4.36- Modos de ocorrência de mimetite e enxofre nativo em cavidades miarolíticas em fragmentos quartzosos. Imagens de lupa binocular.

4.3.2- Modelo de neoformação

Embora minerais como a scorodite e a goethite ocorram indiferenciadamente em diversos ambientes, a figura 4.29 evidencia nucleações selectivas em função do tipo de fragmento estéril que serve de base. Isto é, a alteração em escombreira mostra um carácter

selectivo em função da exposição e alterabilidade das paragénese primárias, originando uma diferenciação dos precipitados de neoformação. Esta depende não só do potencial químico e estabilidade dos minerais primários afectados, como também decorre do encerramento e oclusão de microambientes de precipitação – fracturas abertas nos fragmentos de escombro e eventual acesso a cavidades miarolíticas primárias. Indicam-se os seguintes aspectos como prováveis factores de controle da composição dos fluídos envolvidos:

- potencial químico disponibilizado a partir da paragénese primária,
- propriedades físicas do escombro, nomeadamente a sua variabilidade dimensional,
- contexto microclimático e drenagem em condições de escorrência livre.

As eflorescências salinas formam-se na proximidade dos percursos paragenéticos primários de tipo sulfureto maciço. Observam-se aspectos texturais de substituição, corrosão e cobertura. Por exemplo a anglesite e a scorodite apresentam-se como sais pulverulentos depositados sobre a galena e sobre a arsenopirite, respectivamente. A evolução paragenética dos fragmentos de escombro, com maior diversidade mineralógica, caracteriza-se pela formação de sulfatos e arsenatos polimetálicos com intercrescimento típico de ambiente livre.

Na figura 4.37 propõe-se um modelo de evolução paragenética, que utiliza o marcador arsenato, por ser o menos móvel. De acordo com esta figura, à nucleação selectiva correspondem dois tipos de evolução, que se podem suceder. Uma delas é de tipo divergente e relaciona-se com a formulação de microambientes de precipitação diversificados e consequentemente paragénese variadas. Sucede-lhe uma evolução convergente, que culmina com a crustificação scorodítica. Em termos de marcador arsenato, surgem como extremos de estabilidade os sais iniciais (muitas vezes pulverulentos) e as couraças scorodíticas (em equilíbrio com as condições actuais da escombreira).

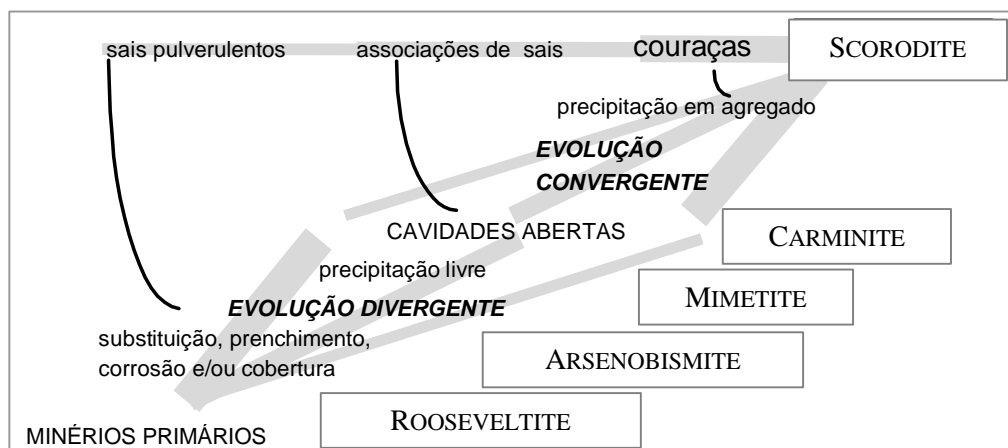


Figura 4.37- Evolução paragenética representada pelo marcador de tipo arsenato.

A disponibilidade do elemento cloro, expressa pela sua presença na estrutura cristalina de algumas fases identificadas (por exemplo mimetite e boleite), pode estar relacionada com a proximidade do mar e a sua influência sobre as chuvas orográficas. Outra hipótese é a contaminação com fluídos hidrotermais enclausurados a alta temperatura em inclusões fluídas e cavidades miarolíticas, e disponibilizados aquando da fragmentação dos minérios.

4.4- Carácter poluente das neoformações mineralógicas

O carácter poluente das neoformações mineralógicas deriva da sua estabilidade em escombreira. Consequentemente é de esperar que os modelos de neoformação descritos para Valdarcas e para o Cerquido tenham consequências ambientais diferentes. Com base na evolução paragenética observada em cada caso podem deduzir-se estas consequências.

Em Valdarcas a alteração dos minerais primários gera fases metaestáveis, cuja dissolução pode provocar a mobilização, para o meio aquático, dos poluentes retidos nas suas redes cristalinas. A granulometria fina dos sais solúveis, apresentados anteriormente, favorece as reacções de interacção superficial, pelo que em condições de instabilidade estes minerais poderão também libertar os poluentes que lhes estão associados por adsorção ou co-precipitação. O resultado de ensaios experimentais de dissolução, efectuados com as neoformações potencialmente mais poluentes, confirma estas previsões de cariz mineralógico. Na figura 4.38 demonstra-se o potencial de geração de acidez de dois tipos de sais solúveis – associação melanterite-rozenite e halotrichite.

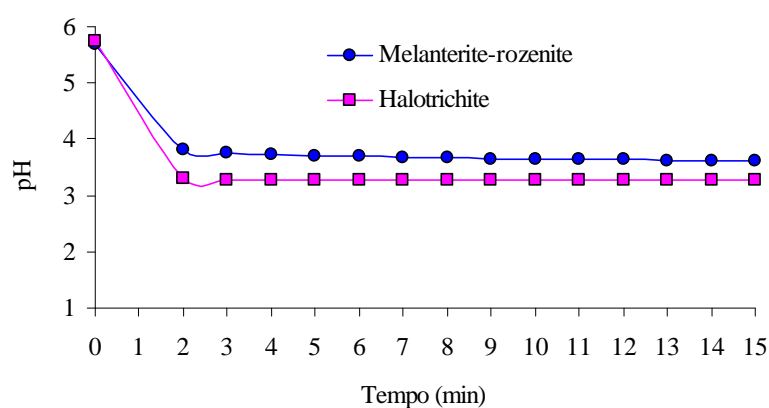


Figura 4.38- Variação do pH ao longo do tempo de dissolução das amostras de melanterite-rozenite e halotrichite em água ultra-pura. Os resultados referem-se a um ensaio efectuado com uma concentração de sal de aproximadamente 20g/l.

A variação do pH ao longo do tempo põe em evidência o carácter mais ácido da halotrichite, que se atribui à maior força ácida do catião trivalente - Al(III). Apesar disto, a associação melanterite-rozenite tem importância acrescida devido à sua maior abundância na escombreira. Por este motivo dedicou-se maior atenção ao efeito da sua dissolução na libertação de poluentes.

Tal como refere Frau (2000) a dissolução dos sais de ferro pode gerar acidez imediata devido à hidrólise do catião divalente - Fe(II). A produção de acidez pode depois continuar devido à precipitação do catião trivalente - Fe(III). A figura 4.39 sugere o efeito destes dois processos. Verifica-se uma diminuição brusca do pH nos primeiros dois minutos, que se atribui simplesmente à dissolução da melanterite. A acidez latente, cuja produção se observa até ao fim do ensaio, relaciona-se com a precipitação de óxido-hidróxido de ferro, que se constata pela turvação da solução e pela formação de um resíduo final ocre.

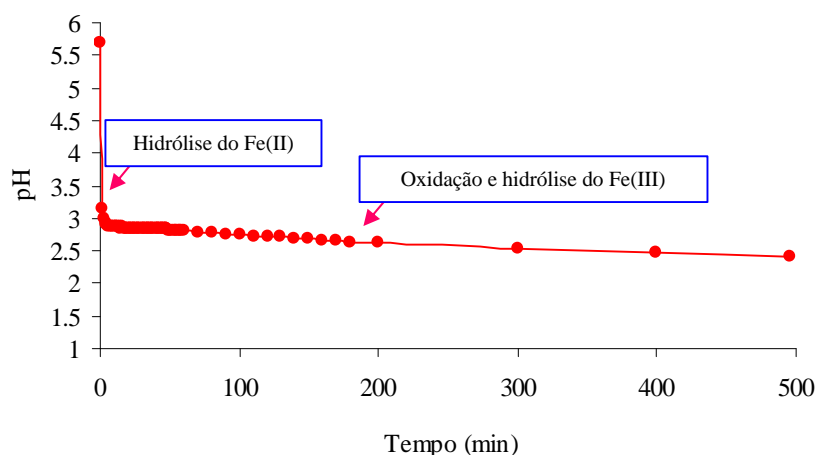


Figura 4.39- Variação do pH ao longo do tempo devido ao efeito de hidrólise do ferro. Ensaio realizado com uma amostra de melanterite- rozenite (20g/l).

A relação entre a concentração de sal e o potencial poluente expressa-se nas figuras 4.40a e 4.40b. Para além da acidez, o carácter poluente desta associação salina demonstra-se pela dissolução de constituintes como o sulfato, arsénio e metais (Figura 4.40c).

Estas análises põem em evidência a influência da paragénese salina na composição das águas de drenagem. Em Valdearcas predominam os sais mais solúveis, os quais se podem dissolver durante episódios curtos de pluviosidade e provocar picos de contaminação química no sistema fluvial. Para além disso, a libertação de acidez e de ferro promove a reactivação das reacções de oxidação dos sulfuretos em escombreira. Por outro lado, no Cerquido predominam sais menos solúveis, capazes de garantir uma retenção duradoura dos poluentes. Neste caso o desenvolvimento de neofomações constitui um meio de controlar a

formação de soluções lixiviantes e a mobilização de poluentes tóxicos como o arsénio e diversos metais.

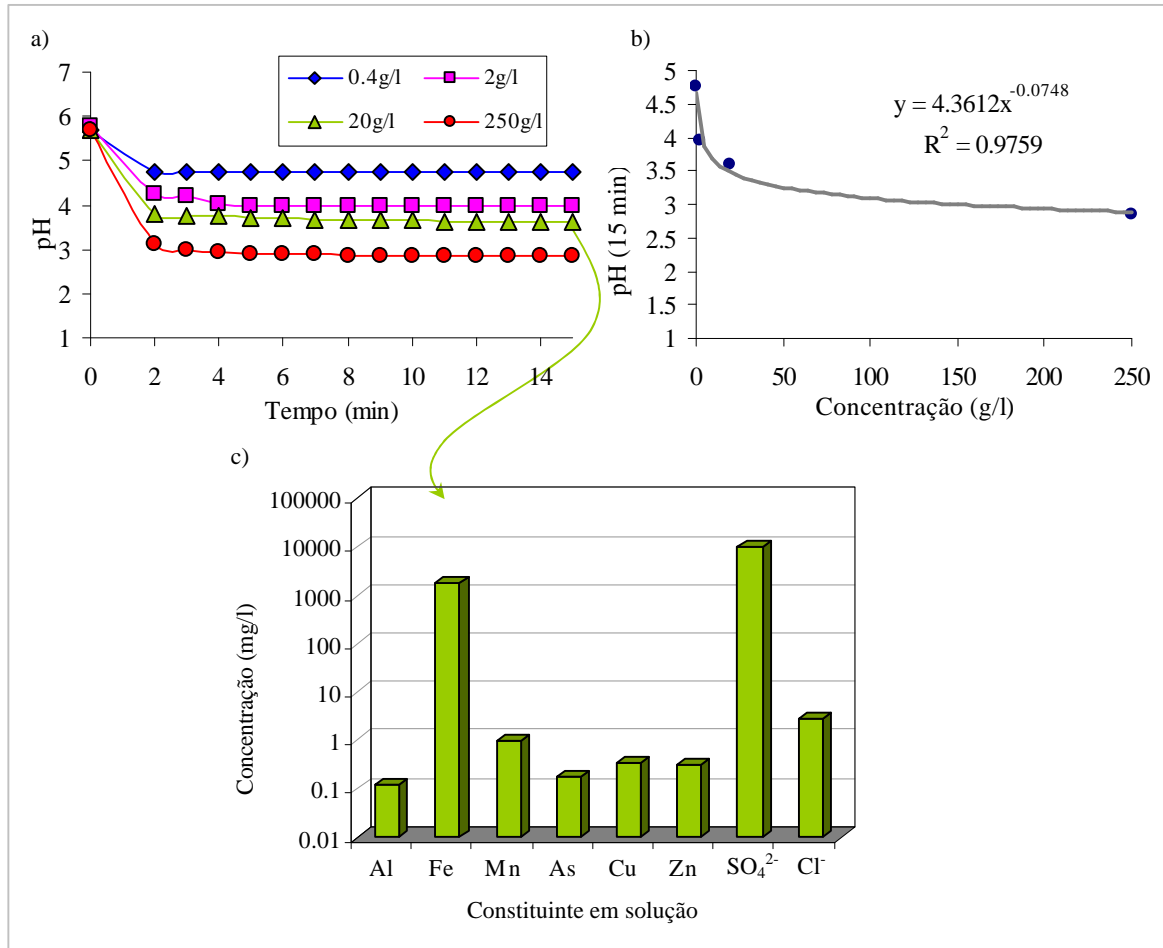


Figura 4.40- Carácter poluente da associação melanterite-rozenite. a) Variação do pH ao longo do tempo para diferentes concentrações de sal. b) Relação entre a concentração de sal e o pH após 15 minutos. c) Concentração de poluentes presente em solução após 15 minutos (dissolução de sal na concentração de 20g/l).

A crustificação, ferralítica em Valdarças e scorodítica no Cerquido, tem um carácter relativamente permanente. Representam uma etapa de evolução terminal, que constitui a forma mais eficiente de fixar o potencial poluente nas escombrelas.

5.

AMBIENTES DE DRENAGEM E PERCOLAÇÃO

- geoquímica de superfície e interacção biogénica

Nos locais-chave onde a qualidade ambiental foi mais afectada, os desequilíbrios relacionam-se com a circulação de efluentes que potencialmente degradam a qualidade dos sistemas fluviais receptores da drenagem. A contaminação é desencadeada pelas águas de drenagem ácida provenientes das acumulações de estéreis com sulfuretos.

Em relação com a drenagem ácida desenrolam-se fenómenos típicos, como por exemplo o desenvolvimento de neofomações, referido no capítulo 4. No presente capítulo aprofunda-se o tema da drenagem ácida, no que respeita às propriedades dos ambientes que ela determina, ou influencia.

As características dos efluentes situam-se no âmbito da interacção mineral-água-biosfera, contribuindo para sustentar e explicar os resultados da análise paragenética das escombeiras.

Valdarcas reúne condições que o tornam um local singular, de referência para a abordagem dos seguintes temas:

- propriedades físico-químicas, ecológicas e mineralógicas dos ambientes que se geram na dependência dos efluentes ácidos;
- interacção mineral-água-biosfera em águas de drenagem ácida;
- distribuição de produtos ocre que se formam em consequência da diversidade de especiação química do ferro.

A investigação desenvolvida neste local permitiu a identificação de indicadores funcionais para a qualificação dos ambientes de drenagem mineira. A validação destes indicadores fez-se através da sua aplicação aos efluentes gerados noutros locais-chave.

5.1- Origem e propriedades dos efluentes

A origem dos efluentes ácidos atribui-se à evolução dos materiais geológicos, motivada pela interacção mineral-água-biosfera em ambientes sulfuretados. No caso dos ambientes perturbados pela actividade extractiva, esta evolução supergénica ocorre tanto em frentes de desmonte a céu aberto como em galerias subterrâneas, ou em escombreliras. Tem geralmente as maiores consequências nas escombreliras abandonadas, onde se concentraram de forma descontrolada grandes quantidades de resíduos triturados, portadores de sulfuretos, e onde se verifica o seguinte:

- condições de acumulação que favorecem o contacto do ar e da água com os resíduos, mercê da alta porosidade intrínseca das acumulações de estéreis;
- condições climáticas que favorecem a cinética das reacções de dissolução química e biológica, tais como a disponibilidade de água e a alternância de ciclos de evaporação-humidificação;
- condições hidrológicas que facilitam a percolação de água e a circulação de efluentes;
- altos valores da superfície específica dos granulados e triturados devido à cominuição fina de minérios e “tout-venant”.

5.1.1- Abordagens ao tema da drenagem ácida

As águas de drenagem ácida têm sido objecto de estudo em extensa e diversificada bibliografia, relacionada com a exploração actual ou abandono de jazigos metálicos com paragénese sulfuretadas. A génese dessas águas, as suas propriedades e as consequências da sua adição ao meio aquático primitivo, são tratadas no âmbito do tema que genericamente se designa por drenagem ácida ou águas de drenagem ácida. Esta designação deriva da expressão anglo-saxónica *Acid Mine Drainage (AMD)*. Vulgarmente usa-se a sigla abreviada *AMD* para descrever as águas contaminadas resultantes da oxidação química e biológica dos sulfuretos expostos à meteorização. De acordo com Jambor *et al.* (1997) o termo ácido é um atributo geoquímico do efluente, não se referindo ao carácter petrológico do material mobilizado na exploração mineira. Valente (1996) utiliza o conceito de efluentes ácidos, no contexto das *AMD*, no sentido lato de soluções aquosas com características residuais, que testemunham o contacto da água com materiais ou processos que determinam a sua

contaminação. No presente trabalho os conceitos de efluente ácido, drenagem ácida e águas de drenagem ácida são aplicados na mesma acepção.

O tema da drenagem ácida cobre uma grande diversidade de pontos de vista. Uma perspectiva fundamental é a que incide sobre os factores que condicionam a génese da drenagem através do estudo da interacção mineral-água. A este respeito a alterabilidade e as reacções de oxidação dos sulfuretos têm merecido particular destaque. Muitos autores têm mostrado a complexidade dos mecanismos de oxidação, bem como a diversidade de factores que influenciam o equilíbrio e a cinética das reacções químicas envolvidas (Belzile *et al.*, 1997; Evangelou *et al.*, 1995; Keith *et al.*, 2000; Kirby *et al.*, 1999; Kwong *et al.*, 1994; Lawson, 1982; Luther, 1987; McKibben *et al.*, 1986; Meline *et al.*, 1996; Nesbitt *et al.*, 1994, 1995; Pratt *et al.*, 1994; Rimstidt *et al.*, 1992; 2003; Sasaki *et al.*, 1995; Sato, 1992; Schrenk *et al.*, 1998; Singer *et al.*, 1970).

Os conhecimentos que emanam destas contribuições têm sido aplicados com objectivos pragmáticos. É o caso da modelação dos ambientes perturbados - depósitos minerais ou escombreliras - quanto ao potencial de drenagem ácida. Os trabalhos realizados neste sentido têm o carácter de simulações, criando instrumentos de previsão úteis à avaliação de risco e ao controle da drenagem ácida. Refere-se neste contexto o desenvolvimento de protocolos experimentais de natureza estática ou cinética. Citam-se, por serem os mais usados e alguns mesmo sujeitos a normalização internacional, os testes estáticos, de tipo balanço ácido-base e os cinéticos, de lixiviação em colunas e em células de humidificação (Coastech, 1989; Robertson *et al.*, 1992; Sobek, 1978). Estes testes são utilizados de forma rotineira pela indústria mineira para prever o comportamento dos jazigos e das escombreliras no que respeita à drenagem ácida. A aplicação destes testes, os seus custos e as principais vantagens e desvantagens são assuntos revistos em Broughton *et al.* (1992), EPA (1994) e MEND (2000). Morin *et al.* (1998) referem-se em especial à contribuição dos ensaios cinéticos em procedimentos de avaliação de risco. Apresentam também as principais fontes de erros e os problemas de interpretação que podem suscitar os resultados laboratoriais.

Os resultados destes ensaios devem ser interpretados cuidadosamente, na perspectiva de extrair informação acerca das características aproximadas da drenagem. No entanto, não devem ser sobrevalorizados, uma vez que geram apenas estimativas à escala laboratorial, e mesmo combinando diferentes métodos, não é possível representar todos os factores que intervêm na oxidação dos sulfuretos. A extrapolação dos ensaios laboratoriais para as condições de campo e a subsequente modelação matemática são áreas de investigação profícua. Alguns destes modelos simulam a resposta de uma ou mais variáveis em função do

tempo (Chapman *et al.*, 1993; Destouni *et al.*, 1998; Frind *et al.*, 1994; Lin *et al.*, 1997; Scharer *et al.*, 1994).

A aplicação de modelos de equilíbrio químico suportados por bases de dados termodinâmicos, tais como o *WATEQ4F* (Ball *et al.*, 2003), *MINTEQA2* (Allison *et al.*, 1991) e *PHREEQC* (Parkhurst, 1995), é recorrente em estudos dedicados à hidroquímica dos ambientes de drenagem ácida (Alpers *et al.*, 1994b; Eary, 1998, 1999; Gleisner *et al.*, 2002; Langmuir *et al.*, 1999; Pillard *et al.*, 1996; Smith *et al.*, 1992; Swedlund *et al.*, 2001). Podem ser utilizados no âmbito da interacção mineral-água para prever o controle exercido pela mineralogia na mobilidade dos elementos. No entanto este tipo de aproximação tem muitas incertezas, relacionadas por exemplo com a complexidade do controle cinético das reacções. Williams *et al.* (2000) referem-se à discrepância entre os resultados empíricos e os teóricos, que atribuem à dificuldade de lidar com condições de sobressaturação nos cálculos de solubilidade. Para além disso, deve referir-se que a maior parte dos minerais de neoformação supergénica destes ambientes não constam das bases de dados termodinâmicas, pelo que não são considerados nesses cálculos.

A modelação matemática da drenagem ácida conduz frequentemente a visões demasiado compartimentadas e determinísticas, de um universo real complexo, cuja variabilidade se expressa em todas as escalas de observação. A evolução paragenética das escombadeiras, a complexidade natural da matriz aquosa e das interacções mineral-água-atmosfera-biosfera, e a ausência de condições de equilíbrio, são aspectos muitas vezes desprezados ou sujeitos a aproximações demasiado simplistas. Por estes motivos justifica-se que, após mais de 30 anos de investigação e de tentativas de modelação, não exista ainda um modelo de drenagem ácida universalmente aceite. Apesar destas limitações o interesse da modelação é indiscutível, sobretudo num contexto de aplicação industrial, como instrumento de previsão. Por exemplo, se as previsões com base em cálculos de equilíbrio químico forem encaradas à luz do conhecimento mineralógico, elas podem revelar-se muito úteis na avaliação de risco e na previsão do impacte ambiental da drenagem ácida.

Uma outra perspectiva do tema encara a drenagem ácida como um foco de tipo multi-polição (Gray, 1996b). Esta perspectiva apresenta e discute a contribuição dos diferentes poluentes que lhe estão associados para a degradação do meio aquático. É portanto um ponto de vista orientado para a estrutura dos desequilíbrios no meio receptor.

Da extensa bibliografia que se pode consultar, em relação directa ou indirecta com a drenagem ácida, sintetizam-se as seguintes observações:

- A sua génese e evolução são fenómenos complexos, controlados por numerosos factores de natureza físico-química e ecológica.

- Os sistemas naturais afectados apresentam grande heterogeneidade, relacionada com a existência de microambientes de reacção química.
- A escala a que ocorrem as transformações e a referida heterogeneidade dificultam a obtenção de amostras representativas do sistema natural.
- Pequenas variações nas condições ambientais podem propagar-se em cadeia, provocando alterações significativas em termos hidroquímicos, mineralógicos e ecológicos.
- Os aspectos referidos anteriormente constituem limitações à criação de modelos globais precisos. Os diversos modelos existentes simulam apenas um fenómeno, ou um número restrito de fenómenos. Não existem modelos universais e globais, que permitam lidar com a heterogeneidade espacial e com a complexidade de interacções que se verifica em condições reais.
- A classificação dos ambientes de drenagem ácida faz-se geralmente com parâmetros físico-químicos. Por vezes estes parâmetros são usados para gerar índices numéricos de contaminação. No entanto a variabilidade natural dificulta a caracterização quando ela se efectua com um número restrito de parâmetros e com amostragens esporádicas ou pouco frequentes.
- Não existe um sistema de classificação de qualidade, consensual, próprio para águas superficiais afectadas por drenagem ácida.

A drenagem ácida é um foco de poluição peculiar. A compreensão da sua génese, a descrição das suas propriedades e a avaliação do seu impacte suscitam a investigação de indicadores próprios. Por exemplo o controle que é exercido pela mineralogia, na mobilidade e na biodisponibilidade de poluentes, justifica a pesquisa de indicadores mineralógicos de qualidade da água e de magnitude de impacte, a utilizar juntamente com os convencionais de tipo físico-químico.

5.1.2- Caracterização físico-química

Valente (1996) refere-se aos baixos valores de pH e às elevadas concentrações de sulfato, ferro e cálcio do efluente de Valdarcas. Valente *et al.* (1997a,b, 1998b, 2004) identificam-no como sendo o principal foco de contaminação da água no sistema fluvial do Rio Coura. De um modo geral estes trabalhos demonstram o controle que a paragénese do depósito primário exerce sobre o efluente. Esta relação de dependência permitiu delinear o

esquema de monitorização que se apresentou no capítulo 2, nomeadamente no que respeita às espécies químicas a estudar.

Os trabalhos citados permitiram também identificar as dificuldades, relacionadas com a variabilidade no tempo e no espaço, que se colocam à caracterização físico-química deste efluente. Considerando que os parâmetros analíticos podem ser encarados como sinais contínuos que representam a resposta do sistema a determinados estímulos, a passagem do domínio contínuo para o discreto, isto é o procedimento de amostragem, pode comprometer o traçado de tendências de variação e/ou evolução expressivas e inequívocas. O pormenor das escalas de observação e da amostragem tem neste contexto uma importância particular. A figura 5.1 mostra a evolução de um parâmetro hipotético A_x , analisado em Valdarcas ao longo do tempo. As diferentes curvas da figura traduzem a influência da periodicidade de amostragem na definição de tendências reais (por exemplo de tipo sazonal), da qual depende qualquer tentativa de modelação.

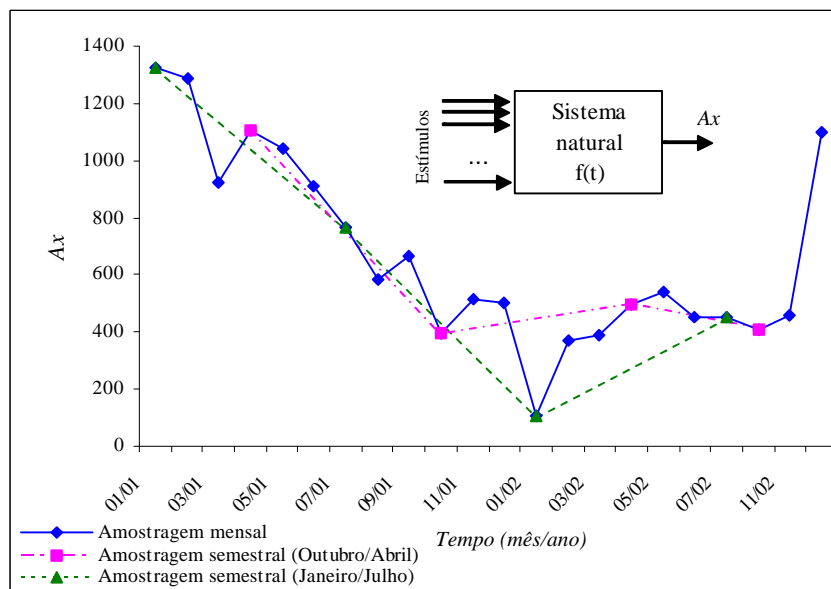


Figura 5.1- Exemplo da influência da periodicidade de amostragem na definição de tendências sazonais.

No tratamento dos resultados analíticos destes efluentes é frequente a tentação de desprezar valores que numa análise de condensação estatística seriam considerados anómalos. No entanto nos ambientes “extremos”, como são os de drenagem ácida, a “anormalidade” tem uma aceção própria. Os valores considerados “anómalos” numa água natural devem neste caso fazer parte integrante da base de conhecimento. Tais valores encerram conteúdos e representam situações importantes, na medida em que são caracteristicamente, a expressão dos fenómenos que se pretendem interpretar. Têm maior

significado ambiental, porque representam picos de contaminação, ou pelo contrário, porque correspondem a situações de diluição ou a qualquer outro processo de atenuação do impacte. Da mesma forma que as escalas de amostragem determinam a riqueza da base de conhecimento, também o tipo de análise a que se submetem os dados analíticos condiciona o grau de informação que se pode extrair.

A caracterização aqui exposta tem como ponto de partida o universo de dados resultante do sistema de monitorização apresentado no capítulo 2. Este universo inclui dois anos de monitorização, assente nas estações da figura 2.4. Da sua estrutura original extraem-se as propriedades gerais do efluente, que se apresentam através de histogramas e diagramas ternários. Para os parâmetros cuja distribuição se desvia da normal (teste de *Lilliefors*) apresenta-se a respectiva distribuição *log-normal*. Nos histogramas indica-se também a concentração média que caracteriza as águas não contaminadas da região (incluindo escorrência superficial, águas fluviais e de exurgência), que aqui se designam como fundo regional.

5.1.2.1- Parâmetros de campo e acidez total

A distribuição dos valores de pH e da acidez apresenta-se na figura 5.2. O pH situa-se numa gama estreita de valores - 2.0 a 3.8. A maioria das medições aproxima-se de 3.0, mas verificam-se frequências razoáveis para valores mais baixos. O carácter ácido é ainda mais distinto quando se consideram os valores elevados de acidez total. Este último parâmetro fornece informação suplementar ao pH, uma vez que reflecte a contribuição dos metais (principalmente do ferro, alumínio e manganês) para a geração de acidez (Tabela 5.I).

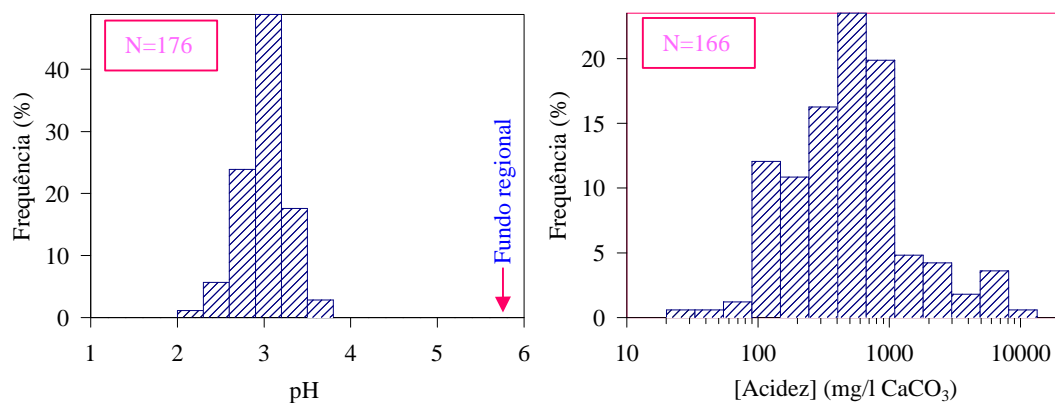


Figura 5.2- Distribuição dos valores de pH e acidez. N – número de amostras.

A figura 5.3a mostra que mesmo as amostras com pH mais elevado possuem acidez elevada e que numa gama estreita de pH se verifica grande dispersão de valores de acidez. De acordo com Hedin *et al.* (1994), a equação 5.4 traduz a acidez gerada em escombreliras de minas de carvão. Na figura 5.3b demonstra-se a sua aplicabilidade ao efluente de Valdearcas. O elevado coeficiente de correlação entre a acidez calculada e a acidez analisada evidencia a contribuição dos metais (teores expostos adiante) para as propriedades do efluente.

Acidez mineral ⇌ Precipitação de óxidos e hidróxidos		
Hidróxidos de ferro	$Fe^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+_{(aq)}$	(Equação 5.1)
Hidróxidos de alumínio	$Al^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \leftrightarrow Al(OH)_{3(s)} + 3H^+_{(aq)}$	(Equação 5.2)
Óxidos de manganês	$Mn^{2+}_{(aq)} + 0.5O_{2(g)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow MnO_{2(s)} + 2H^+_{(aq)}$	(Equação 5.3)
$Acidez = 50 \times \left\{ \frac{3 \times [Fe^{3+}] + 2 \times [Fe^{2+}]}{55.85} + \frac{3 \times [Al^{3+}]}{26.98} + \frac{2 \times [Mn^{2+}]}{54.94} + 10^{(3-pH)} \right\}$		(Equação 5.4)

Tabela 5.I- Principais reacções de hidrólise, geradoras de acidez mineral no efluente.

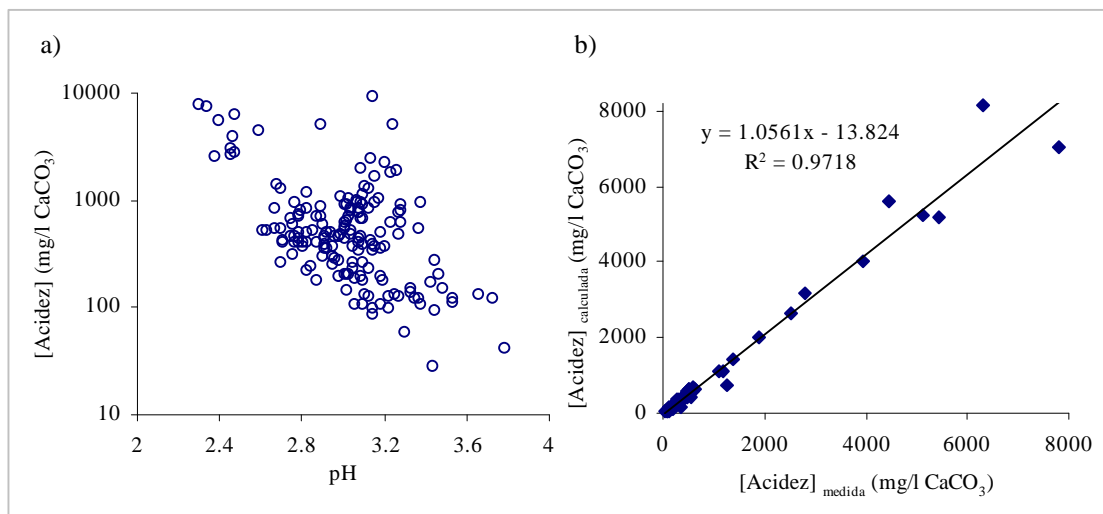


Figura 5.3- Relações de acidez no efluente. a) Relação entre o pH e a acidez; b) correlação observada entre a acidez medida e a calculada pela equação 5.4.

Da figura 5.4 consta uma organização geral dos parâmetros de campo: condutividade eléctrica (*CE*), oxigénio dissolvido (*O₂*) e potencial de oxidação-redução (*Eh*). A *CE* distribui-se numa ampla gama de valores, com pico de frequência entre 950-2000µS/cm.

Existem casos excepcionais, em que se registam medições de *CE* cerca de 400 vezes superiores ao fundo regional.

Relativamente ao oxigénio dissolvido há um conjunto de amostras com valores inferiores a 4mg/l. No entanto, maioritariamente o efluente pode considerar-se oxigenado - a solubilidade do oxigénio situa-se no intervalo típico das águas superficiais. O potencial redox, por sua vez é superior ao que caracteriza o meio superficial natural.

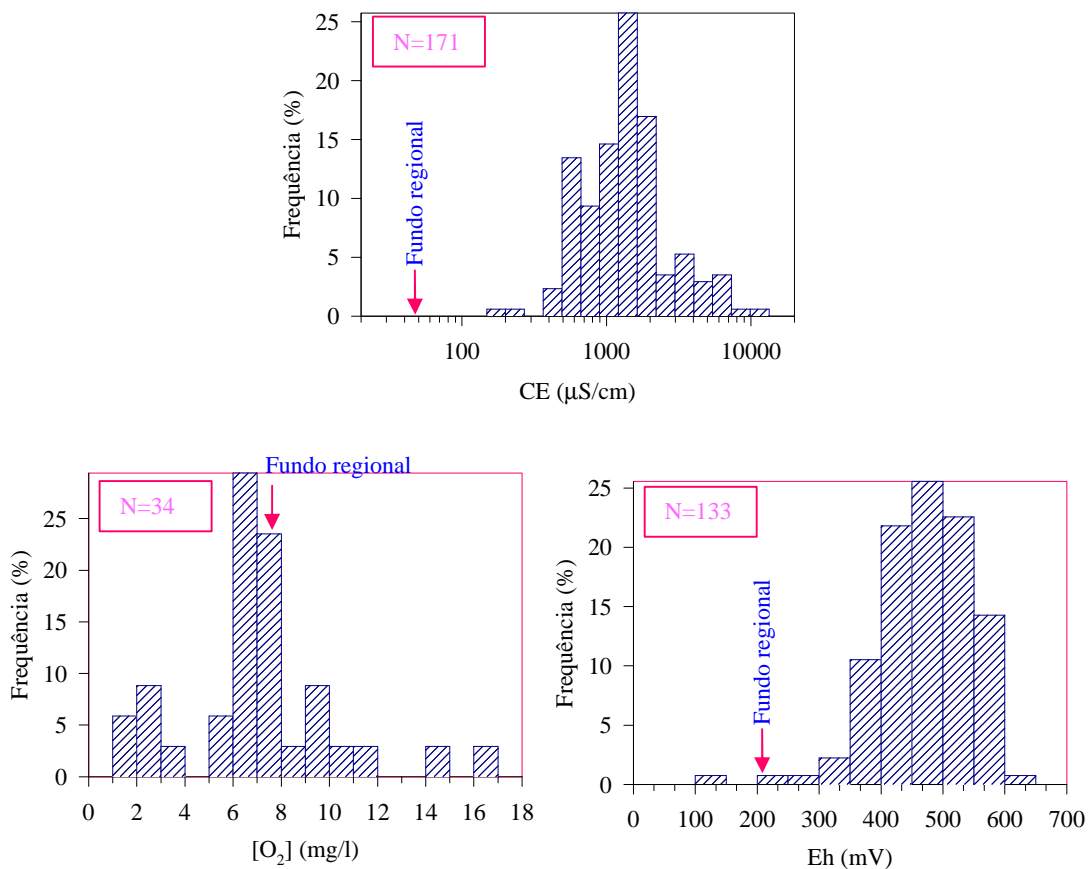


Figura 5.4- Distribuição dos valores de condutividade eléctrica (*CE*), oxigénio dissolvido (O_2) e potencial de oxidação-redução (*Eh*). N – número de amostras.

Os cinco parâmetros referidos mostram que o efluente é uma solução ácida onde abundam espécies químicas com carácter oxidante. A *CE* e a acidez distinguem com nitidez o efluente relativamente à água natural - demarcam-no da baixa mineralização e da ligeira alcalinidade do fundo regional.

5.1.2.2- Composição química específica

A figura 5.5 diz respeito aos principais aniões do efluente. A gama de valores e as respectivas frequências mostram-se nos histogramas. O diagrama ternário ilustra a relação que se verifica entre o sulfato, o cloreto e o fluoreto.

Outros aniões pesquisados, tais como o nitrato e o fosfato, apresentam-se geralmente em concentrações inferiores aos limites de quantificação do método analítico (0.01mg/l).

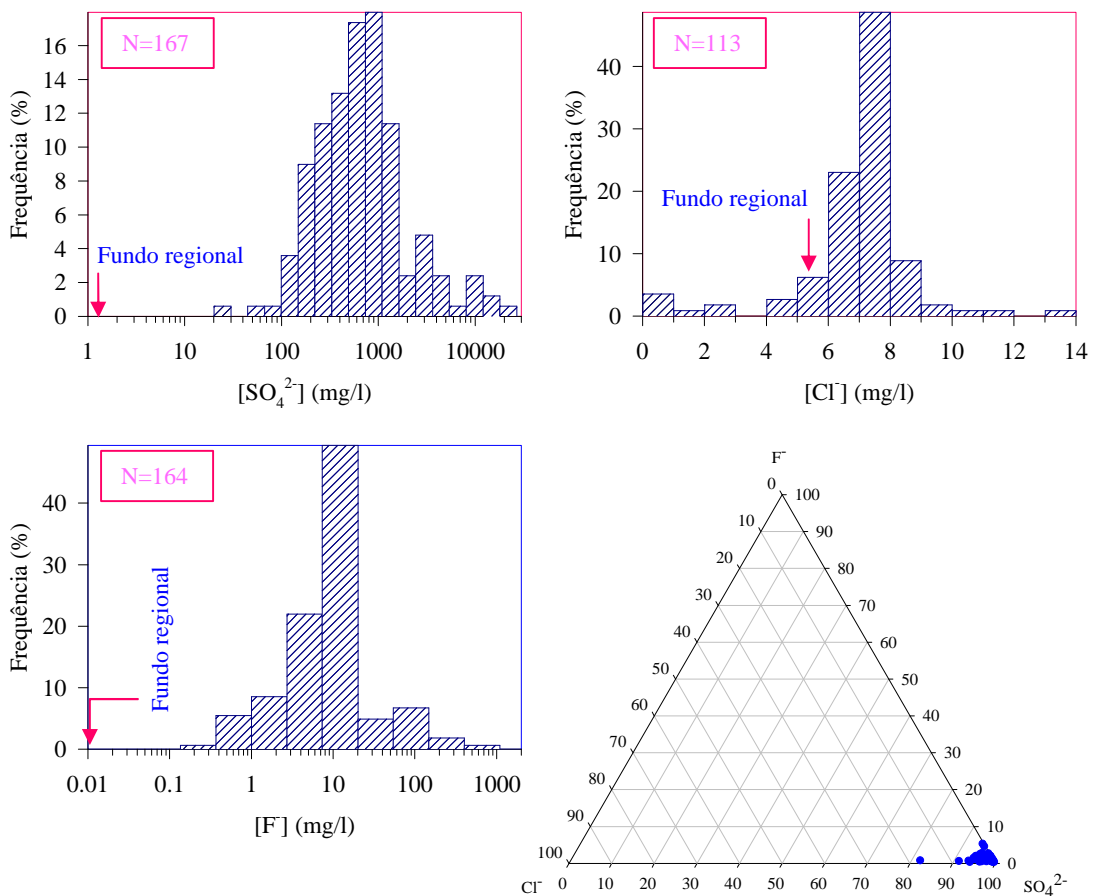


Figura 5.5- Distribuição dos valores de sulfato, cloreto e fluoreto e diagrama ternário que ilustra a sua relação de abundância.

O sulfato é o anião predominante, pelo que o efluente se situa no domínio das águas ácidas sulfatadas. O fluoreto merece destaque particular pelas concentrações, acima de 10mg/l, que exhibe num conjunto de ocorrências para as quais representa a segunda contribuição aniónica.

O fluoreto e o sulfato têm expressão insignificante no fundo regional. Nestas águas o cloreto é o principal anião. A abundância de fluoreto e de sulfato no efluente é o resultado de fenómenos concentradores, com origem na alteração dos minerais em escombreira.

Os atributos ácido e sulfatado acompanham uma composição metálica rica em ferro (Figura 5.6). A análise de especiação redox revela a predominância de espécies de ferro(III) dissolvidas, nas condições de concentração mais elevadas.

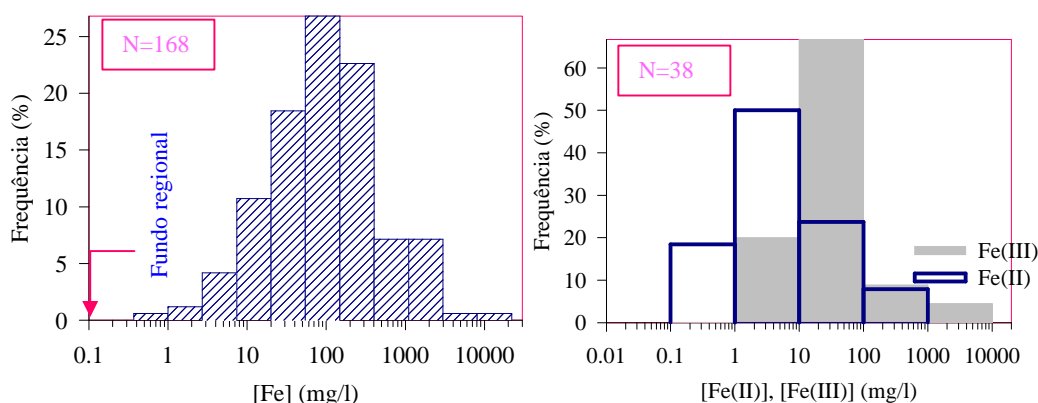


Figura 5.6- Distribuição dos valores de ferro total e das espécies redox em solução - Fe(II) e Fe(III).

A figura 5.7 refere-se aos metais pesados manganês, cobre e zinco e ao arsénio em solução. Os histogramas mostram as respectivas distribuições. Os diagramas ternários representam a relação de abundância que se observa entre estes poluentes.

Na maioria das amostras a concentração dos elementos do conjunto {Cu, Zn, As} é inferior a 1mg/l. Destaca-se, no entanto, um conjunto de amostras com concentrações excepcionalmente elevadas dos três elementos (acima de 5mg/l). No caso do arsénio são mais frequentes as ocorrências abaixo do limite de quantificação do método analítico (0.0063mg/l).

Contribuem também para a mineralização do efluente, o alumínio, o silício (que se apresenta na forma de sílica - SiO₂) e os metais alcalinos. Na figura 5.8 apresentam-se os histogramas e mostram-se as respectivas relações de conteúdos. Verifica-se a predominância do alumínio e do cálcio relativamente ao conjunto {Na, K, SiO₂, Mg}. O potássio é o alcalino menos abundante, com muitas ocorrências abaixo do limite de quantificação do método analítico (1mg/l).

Em termos gerais o efluente de Valdearcas descreve-se como sendo ácido, sulfatado e com concentrações elevadas de ferro (em especial Fe(III)), cálcio e alumínio. A degradação

da qualidade da água associada a estas propriedades é incrementada, nalgumas ocorrências, pela presença do arsénio, cobre, zinco e fluoreto.

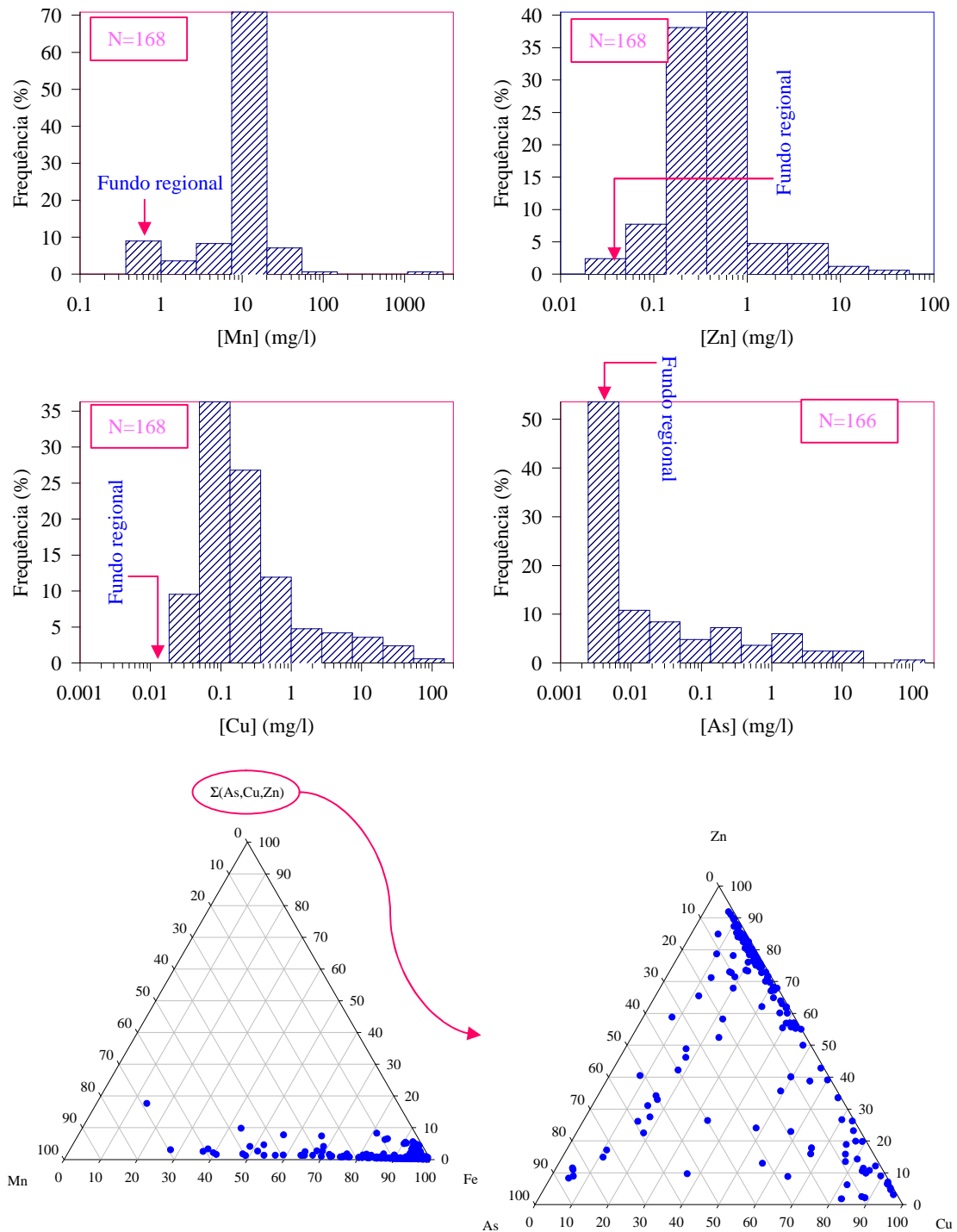


Figura 5.7- Distribuição dos valores de manganês, zinco, cobre, e arsénio e diagrama ternário que ilustra a sua abundância relativa.

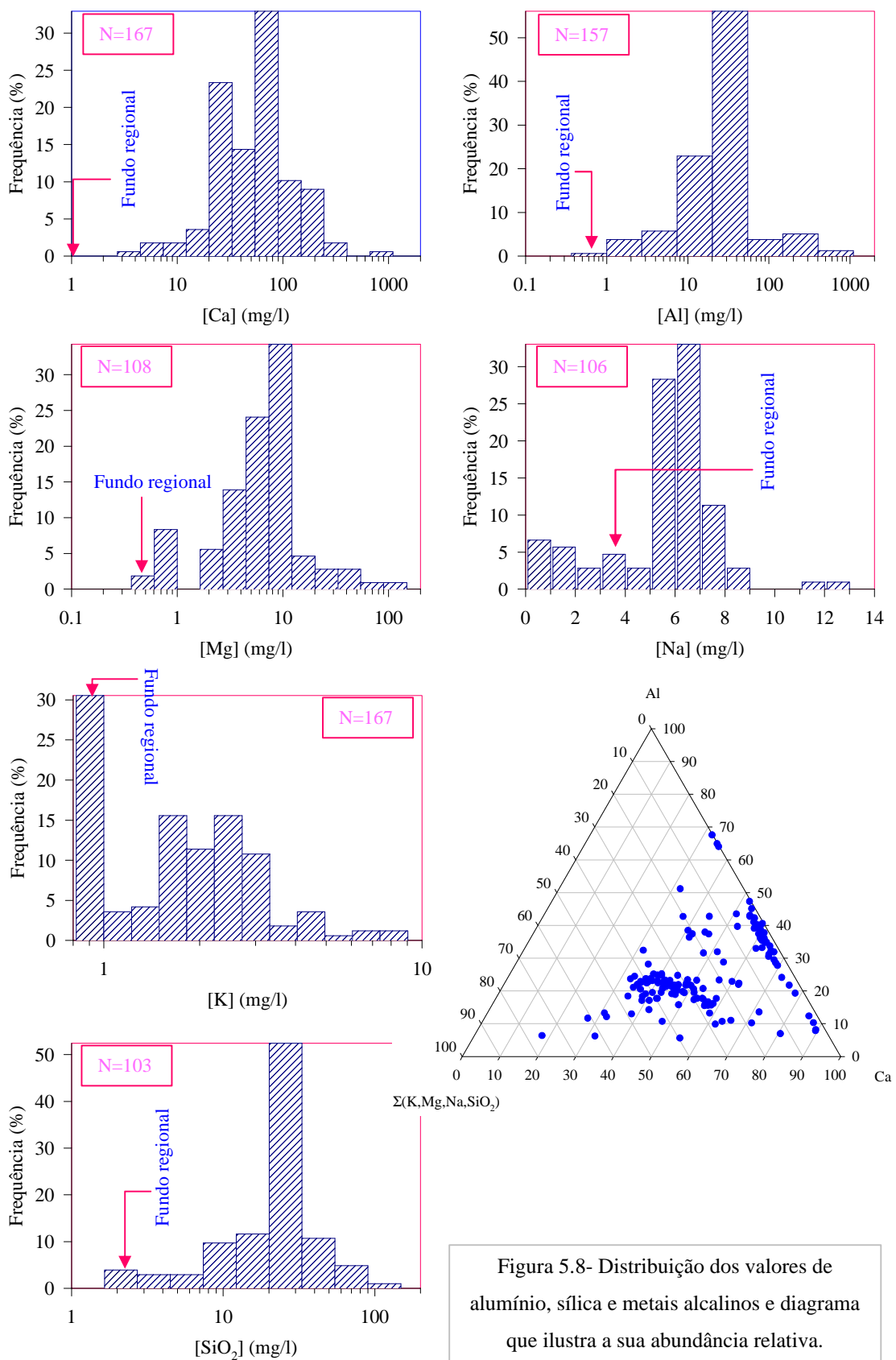


Figura 5.8- Distribuição dos valores de alumínio, sílica e metais alcalinos e diagrama que ilustra a sua abundância relativa.

5.1.3- Interacção mineral-água

A análise de interacção mineral-água utiliza um conjunto de parâmetros físico-químicos considerados relevantes pelos teores em que ocorrem, pela toxicidade que se lhes atribui ou então pelo papel que podem desempenhar na evolução geoquímica do sistema em estudo. A matriz de correlação que se apresenta na tabela 5.II mostra as relações de proporcionalidade entre esses parâmetros. Com base nas propriedades gerais do efluente e com base nas relações detectadas estabeleceu-se o seguinte esquema de interpretação:

- interpretação da origem das espécies químicas em solução – mecanismos de libertação a partir dos minerais primários e das neoformações menos estáveis;
- interpretação da mobilidade das espécies químicas – mecanismos de transporte em meio aquoso;
- interpretação dos processos de fixação das espécies químicas – mecanismos que controlam a solubilidade, em particular os relacionados com a evolução dos resíduos e com as neoformações mineralógicas supergénicas.

	pH	CE	SO ₄	Acidez	Fe	Mn	Cu	Zn	As	Ca	K	Al	Na	SiO ₂	Mg	F
pH	1															
CE	-0.69	1														
SO ₄	-0.57	0.96	1													
Acidez	-0.64	0.98	0.96	1												
Fe	-0.48	0.86	0.85	0.90	1											
Mn	-0.37	0.71	0.70	0.66	0.50	1										
Cu	-0.34	0.27	0.24	0.31	0.24	-0.28	1									
Zn	-0.56	0.86	0.85	0.85	0.60	0.78	0.26	1								
As	-0.05	0.44	0.52	0.52	0.51	-0.01	0.49	0.42	1							
Ca	-0.49	0.90	0.91	0.88	0.70	0.83	0.14	0.89	0.37	1						
K	-0.29	0.47	0.43	0.41	0.45	0.59	-0.39	0.24	-0.24	0.49	1					
Al	-0.58	0.87	0.85	0.86	0.64	0.87	0.12	0.96	0.30	0.90	0.40	1				
Na	0.07	0.23	0.25	0.16	0.16	0.65	-0.67	0.21	-0.24	0.30	0.60	0.36	1			
SiO ₂	-0.35	0.68	0.68	0.63	0.49	0.92	-0.29	0.72	0.05	0.73	0.54	0.82	0.79	1		
Mg	-0.55	0.91	0.89	0.88	0.71	0.91	0.02	0.92	0.28	0.91	0.48	0.97	0.47	0.87	1	
F	-0.58	0.93	0.91	0.93	0.74	0.80	0.24	0.95	0.46	0.91	0.37	0.95	0.27	0.75	0.95	1

Tabela 5.II- Matriz dos coeficientes de correlação de *Pearson*, obtida para um universo de 89 amostras (amostras para as quais se conhecem todos os parâmetros considerados). Assinalam-se a azul as correlações mais fortes ($r \geq 0.90$). Excluem-se desta análise o *Eh* e o *O₂*, por serem os parâmetros para os quais existe menor número de determinações.

Esta análise recorre a cálculos de equilíbrio químico, efectuados com os modelos de especiação *WATEQ4F* e *MINTEQA2*. O índice de saturação (*IS*) do efluente relativamente a um dado mineral é utilizado como uma estimativa do controle que a solubilidade desse mineral pode exercer sobre a composição do efluente, de acordo com a equação genérica 5.5.

$$IS = \log \frac{IAP}{Ks} \quad \left\{ \begin{array}{l} ?IS > 0 - \text{condições de sobressaturação} \\ ?IS < 0 - \text{condições de subsaturação} \\ ?IS = 0 - \text{condições de equilíbrio} \end{array} \right. \quad \text{(Equação 5.5)}$$

em que:

? IAP – produto de actividade iónica

? Ks – constante de equilíbrio de solubilidade

Tendo em consideração as limitações destes cálculos teóricos, os resultados obtidos são confrontados com o estudo da mineralogia apresentado no capítulo 4.

5.1.3.1- Ferro

O modo como os elementos se portam no meio aquático pode prever-se genericamente a partir da sua localização na tabela periódica dos elementos (Figura 5.9). Por exemplo, a mobilidade dos metais depende de reacções de hidratação e de hidrólise, cuja probabilidade de ocorrência se pode avaliar com base na estrutura electrónica e na razão entre a carga e o raio iónico (Z^2/r). Deste modo pode explicar-se a tendência do ferro para sofrer hidrólise e consequentemente o constrangimento à biodisponibilidade, resultante da sua insolubilidade sob a forma de hidróxidos.

O ferro é um metal pesado ao qual não se atribui toxicidade relevante. No entanto, concentrações elevadas promovem a degradação da qualidade da água, afectando em primeiro lugar as propriedades físicas (cor e turvação). A alternância entre dois estados de oxidação predominantes - Fe(II) e Fe(III) - controla a sua mobilidade em solução aquosa.

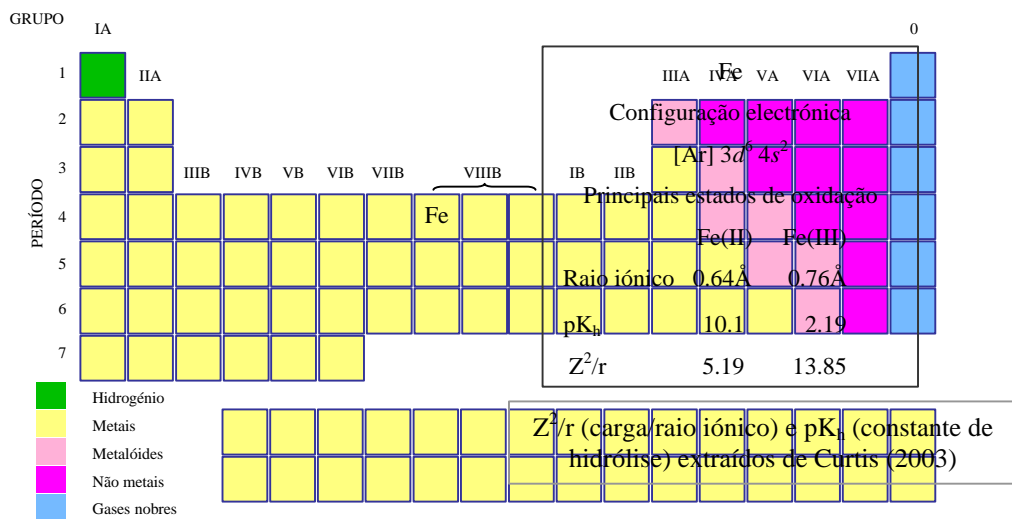


Figura 5.9- Propriedades gerais do ferro determinadas pela sua localização na tabela periódica dos elementos.

Numa água natural o teor de ferro é controlado pela oxidação do Fe(II) a Fe(III) e pela solubilidade dos óxidos-hidróxidos, cujos campos de estabilidade termodinâmica dependem do pH e do potencial de oxidação-redução (*Eh*). Estas relações representam-se geralmente em diagramas de *Eh-pH* (Appelo *et al.*, 1994; Garrels *et al.*, 1990; Kolling, 2000; Krauskopf *et al.*, 1995; Pourbaix, 1974; Stumm, 1992), que são simplificações deduzidas para situações de equilíbrio químico. Podem ser construídos para diferentes temperaturas ou composições, conforme se exemplifica na figura 5.10 para o sistema Fe-O₂-H₂O a 25°C. Estes diagramas indicam a estabilidade dos minerais e as espécies em solução, pelo que são importantes para prever os efeitos no ambiente. Por exemplo concentrações mais elevadas de ferro fazem prever a sua mobilidade até valores de pH mais altos.

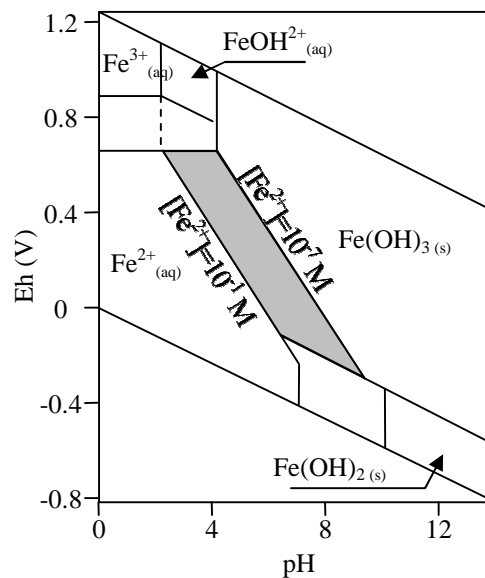
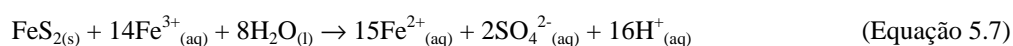
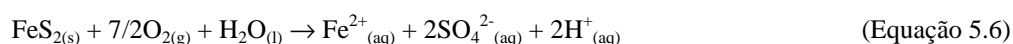


Figura 5.10- Diagrama *Eh-pH* do sistema Fe-O₂-H₂O a 25°C (Kolling, 2000).

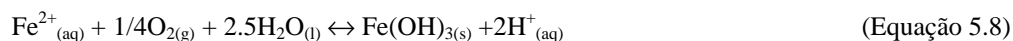
O ferro existe no meio aquático em resultado da dissolução de minerais portadores de ferro, como os silicatos e principalmente os sulfuretos. Em Valdarças a paragénese do depósito primário e a conseqüente evolução dos resíduos determinam que o ferro tenha uma presença dominante. Em primeiro lugar a abundância e a reactividade da pirrotite e da pirite, e depois o carácter metaestável das neoformações mais solúveis, de tipo sulfato, justificam esta dominância. Por estes motivos o enriquecimento do efluente em ferro é acompanhado do enriquecimento em sulfato e do aumento da acidez (protões H⁺_(aq)). A relação entre estas espécies químicas é evidenciada pelos elevados coeficientes de correlação (≥0.85) observados no conjunto {Fe, SO₄, Acidez} (Tabela 5.II). Esta relação é controlada fundamentalmente pelos seguintes tipos de reacções:

a) Dissolução oxidativa de sulfuretos

- exemplos:

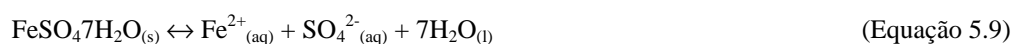


b) Oxidação e hidrólise do ferro



c) Dissolução de sulfatos

- exemplo:



A matriz de correlação (Tabela 5.II) pode também auxiliar a compreender a mobilidade e os modos de transporte em solução. Um elevado coeficiente de correlação entre dois parâmetros analíticos pode interpretar-se como indicador de combinação química do tipo complexação (ligando-ligante).

O ferro é móvel na forma de iões livres, $\text{Fe(II)}_{(aq)}$ e $\text{Fe(III)}_{(aq)}$, e combinado com iões inorgânicos com os quais forma complexos solúveis. Nos modelos teóricos são geralmente considerados os hidroxocomplexos (exemplo da figura 5.10). No entanto, em Valdarças deve ponderar-se a presença de outros complexos, uma vez que abundam ligandos inorgânicos fortes, que influenciam a especiação do ferro. A correlação que se verifica entre o ferro e o fluoreto pode sugerir uma combinação química deste tipo. Na tabela 5.III discrimina-se um conjunto de complexos que podem promover a mobilidade do ferro. As espécies químicas foram deduzidas para as condições de pH do efluente, considerando a relação de especiação Fe(II)/Fe(III) determinada analiticamente. Esta estimativa, efectuada com o modelo *WATEQ4F*, é apenas indicativa das espécies mais prováveis. Convém lembrar que resulta de uma aproximação a condições de equilíbrio, e para além disso pode estar distorcida pela utilização da composição média do efluente.

Para além dos complexos inorgânicos, também é possível a combinação do ferro com iões orgânicos disponibilizados a partir da degradação de compostos utilizados no tratamento dos minérios por flutuação. No entanto este não deve ser um processo de transporte fundamental, na medida em que a flutuação também não o foi no fluxograma da lavaria de Valdarças. Podem ainda ser ligandos, outros materiais orgânicos de origem vegetal. A suspeita da sua presença deriva do facto das amostras de efluente submetidas a varrimento na gama ultravioleta apresentarem indícios de absorvância, no intervalo de comprimentos de onda em que estes absorvem (220 a 275nm). Embora estes compostos possam ter alguma importância sazonal, não devem existir em quantidades que facilitem a competição com os iões inorgânicos, abundantes e persistentes. Para além disso a acidez inibe a decomposição

da matéria vegetal, limitando a contribuição dos compostos orgânicos de baixo peso molecular. A preservação da estrutura da matéria vegetal é uma observação de campo. Os materiais lenhosos, tais como folhas e caules, com origem nas margens da linha de água que transporta o efluente, podem persistir estruturalmente intactos durante anos.

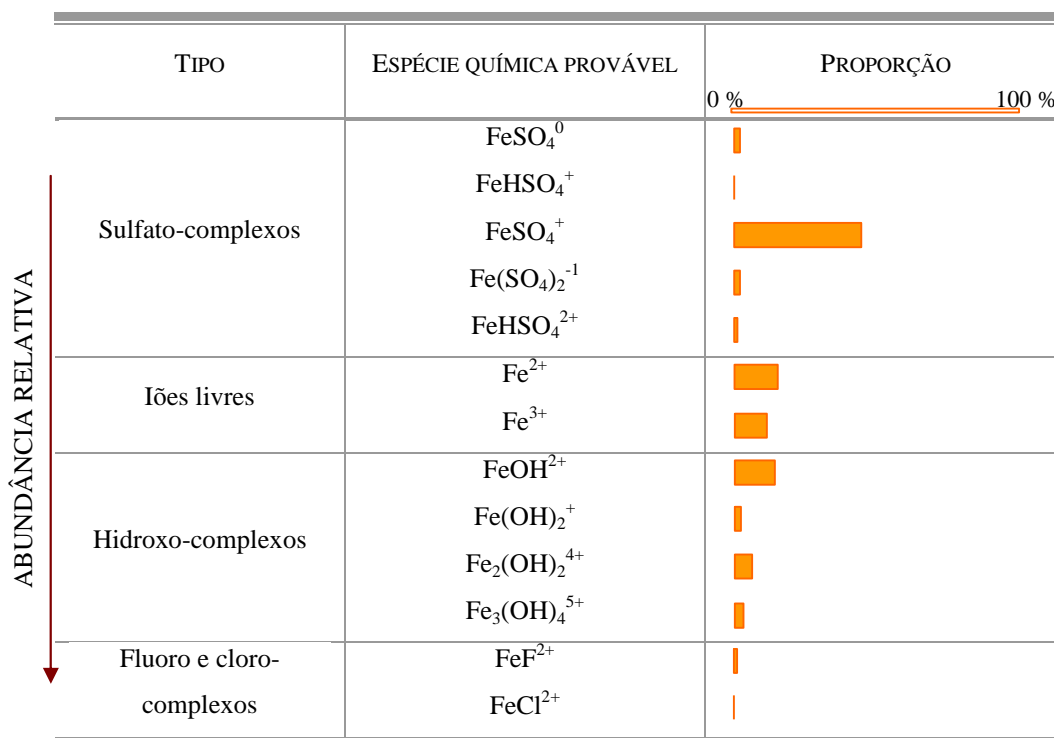


Tabela 5.III- Espécies aquosas de ferro prováveis no efluente. A estimativa da proporção foi obtida com o modelo de especiação *WATEQ4F*, para a composição média das amostras sujeitas a determinação analítica de Fe(II)/Fe(III).

A relação analítica Fe(II)/Fe(III) revelou a predominância de ferro trivalente (Figura 5.6), contrariando o que seria de prever com base exclusivamente nas relações de equilíbrio químico *Eh-pH*. Esta predominância significa que o campo de estabilidade teórico do ferro trivalente deve ser alargado, tal como se demonstra na figura 5.11. Na figura 5.11a representam-se as funções que melhor descrevem a distribuição do ferro nas condições *Eh-pH* medidas no campo. No diagrama da figura 5.11b estão projectadas estas medições. Mostra-se que a intersecção das curvas da figura 5.11a ocorre a valores *Eh-pH* que, segundo o diagrama teórico (figura 5.11b), pressupõem apenas a existência de ferro divalente.

De acordo com os valores das constantes de equilíbrio das reacções de complexação (Appelo *et al.*, 1994; Langmuir, 1997) o Fe(II) forma complexos pouco estáveis, e por isso existe preferencialmente na forma de ião livre. Por outro lado os complexos de Fe(III) são mais estáveis, pelo que se espera que este seja transportado maioritariamente de forma

complexada. A complexação preferencial de uma das espécies do par redox provoca a expansão da gama de estabilidade termodinâmica daquela que tem maior tendência de complexação, neste caso o Fe(III).

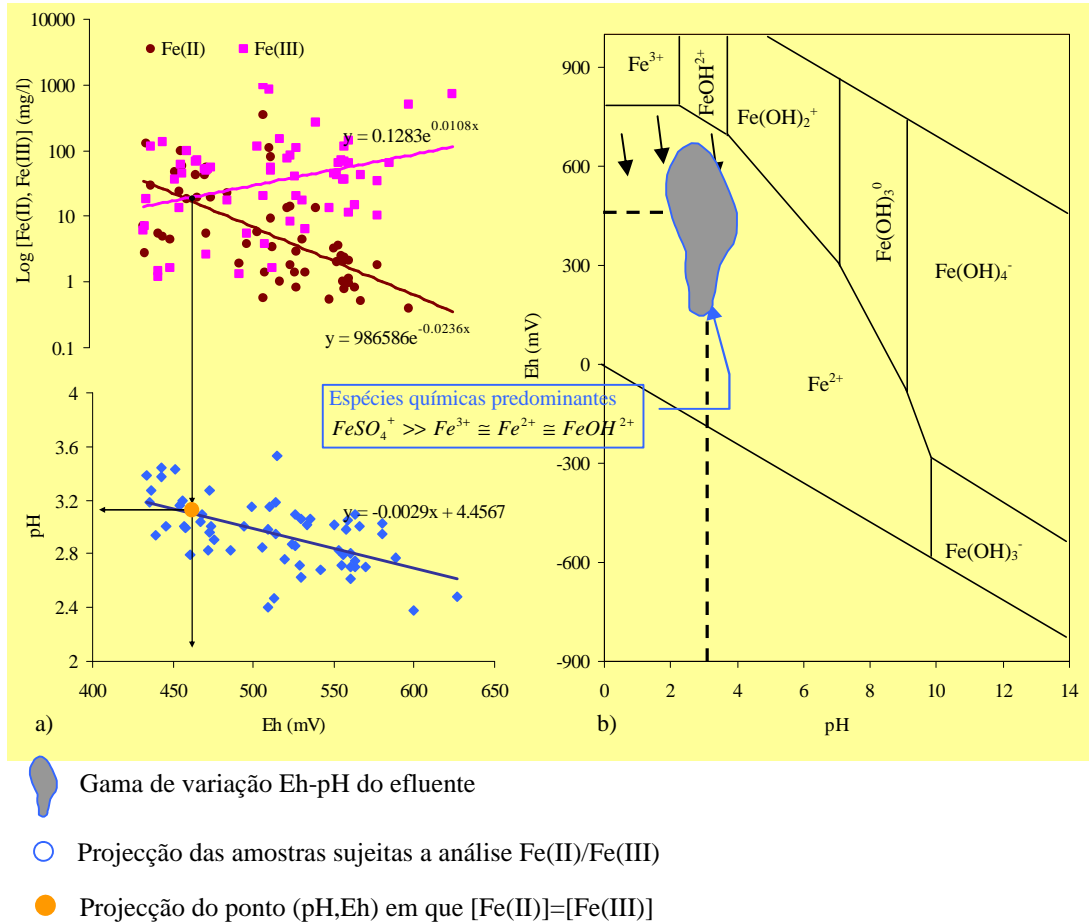


Figura 5.11- Relações Eh-pH-Fe(II)-Fe(III). a) Representação das funções que descrevem as relações Eh-Fe(II), Eh-Fe(III) e Eh-pH; b) Diagrama de equilíbrio $Eh-pH$ teórico (Langmuir, 1997).

O enriquecimento deste efluente em Fe(III) pode associar-se aos seguintes factores:

- favorecimento cinético da oxidação do Fe(II) por processos de interferência biológica (fotossíntese e outros);
- fixação do Fe(II) nos sulfatos de ferro;
- abundância de ligandos fortes, principalmente o sulfato, que aumentam a solubilidade do Fe(III) por complexação.

A cinética das reacções pode modificar significativamente as condições de equilíbrio. Embora os efeitos cinéticos sejam difíceis de quantificar referem-se em seguida alguns factores que interferem na velocidade das reacções, principalmente das que envolvem as espécies químicas sensíveis a variações de potencial redox:

- superfície específica decorrente da granulometria de resíduos;
- presença de núcleos de reacção na coluna de água, que podem ser inorgânicos (colóides) ou orgânicos (células e colónias de células);
- flutuações diárias e sazonais de temperatura e de intensidade luminosa;
- flutuações do teor de oxigénio, relacionadas com a temperatura e com a actividade fotossintética.

A análise de interacção mineral-água foca-se agora nos processos que controlam a remoção do ferro a partir da solução, através da sua fixação nas neoformações mineralógicas. A evolução paragenética que se apresentou no capítulo 4 sugere que a solubilidade do ferro seja controlada essencialmente por óxidos-hidróxidos e por sulfatos. Portanto fixa-se em minerais que demonstram a associação ferro-sulfato-acidez, que já foi referida a propósito dos mecanismos de libertação e transporte em meio aquoso.

Com base no índice de saturação (*IS*) avaliou-se o estado de equilíbrio do efluente relativamente a algumas neoformações identificadas (Tabela 4.VI). O resultado apresenta-se na figura 5.12, que representa o *IS* em função de duas variáveis composicionais relevantes – Fe(II) e Fe(III). Dessa figura extraem-se as seguintes sugestões de equilíbrio:

- sobressaturação relativamente à goethite em toda a gama de concentrações de Fe(III);
- sobressaturação relativamente à jarosite, que se intensifica nas amostras mais ricas em Fe(III);
- a tendência de equilíbrio relativamente à estequiometria da ferrihydrite é indicada pela linha horizontal próxima de zero que representa a relação *IS versus* Fe(III);
- o estado do equilíbrio relativamente à melanterite é fortemente controlado pela concentração de Fe(II), que faz variar o *IS* de -6 a -2. A simulação não prevê a precipitação de melanterite.

Estes resultados estão em parte, mas não na totalidade de acordo com o conhecimento acerca da mineralogia da escombreira. Verifica-se que o Fe(III) é insolúvel na forma de hidróxidos, óxidos-hidróxidos e hidroxosulfatos, originando os produtos ocreos. O estudo da mineralogia confirma que estes incorporam goethite e jarosite e mais raramente ferrihydrite. Por sua vez, as eflorescências salinas de sulfatos solúveis, como a melanterite, são os principais reservatórios secundários de Fe(II). Portanto, contrariando a indicação de subsaturação da figura 5.13, a melanterite é uma das neoformações típicas. A sua presença é registada em microambientes de composição e também de temperatura e evaporação (Figura 4.19). Estas previsões não consideram a evolução paragenética dos sulfatos nem a ocorrência

de outros reservatórios, como a schwertmannite, que nem sequer fazem parte das bases termodinâmicas correntes.

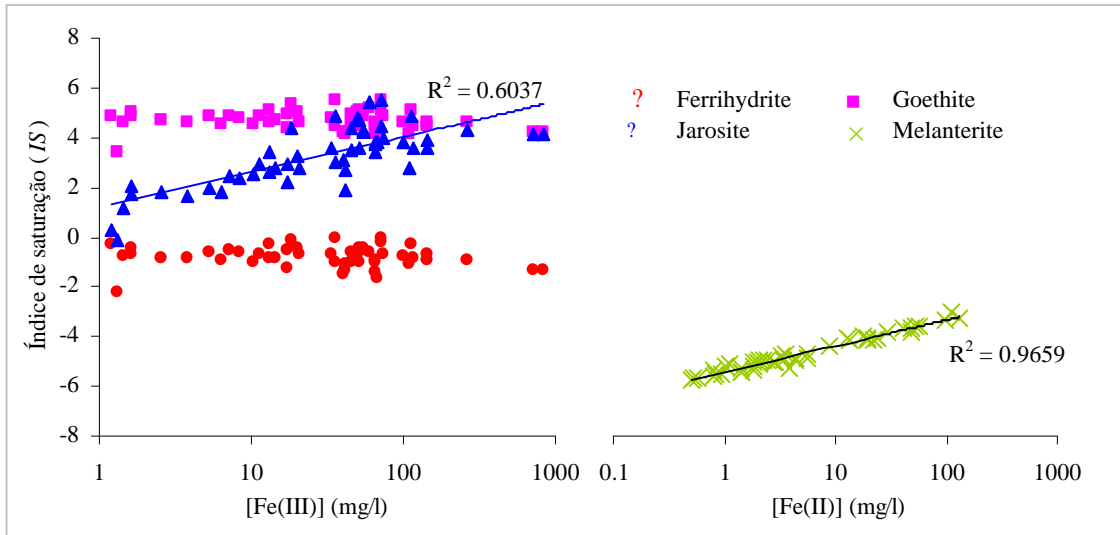


Figura 5.12- Avaliação do estado de equilíbrio do efluente relativamente aos óxidos-hidróxidos e sulfatos de ferro. Estimativa do índice de saturação (*IS*) obtida pelo *WATEQ4F*, para as amostras sujeitas a determinação analítica de Fe(II)/Fe(III).

Bigham *et al.* (1996) e Bigham *et al.* (2000) discutem a discrepância entre os resultados observados e os resultados estimados a partir da estequiometria de fases sólidas que controlam a solubilidade do Fe(III) em águas de drenagem ácida. De acordo com estes autores, se a ferrihydrate fosse a principal fase, o equilíbrio seria expresso pela recta de equação $\log a_{\text{Fe(III)}} = 5.0 - 3\text{pH}$, a qual está patente na figura 5.13. Ora estes mesmos autores verificaram empiricamente um declive de -2.4, o que é inconsistente com o que seria de prever para uma solução em equilíbrio com a ferrihydrate, jarosite ou goethite. Declives semelhantes foram encontrados por Kawano *et al.* (2001), Kimball *et al.* (1994) e Yu *et al.* (1999) em amostras de águas de drenagem ácida de diferentes proveniências.

Na figura 5.13 projectaram-se as amostras de Valdearcas, tendo-se verificado que a recta que melhor se lhes ajusta tem um declive similar (-2.3). Portanto o resultado encontrado confirma a hipótese de que se trata de uma relação universal, tal como defendem Bigham *et al.* (2000). A diferença entre o declive calculado e o correspondente aos dados empíricos indica a contribuição do sulfato, que em parte substitui o anião OH⁻ nos precipitados impuros de tipo hidroxio-sulfato, como a schwertmannite. Na gama de pH do efluente o declive obtido reflecte a precipitação não de uma fase pura, mas de uma mistura de fases de Fe(III) com composição e cristalinidade variáveis. Esta observação está de acordo com o estudo

mineralógico, e reforça a importância do sulfato na especiação do ferro, tal como defendem Brady *et al.* (1986).

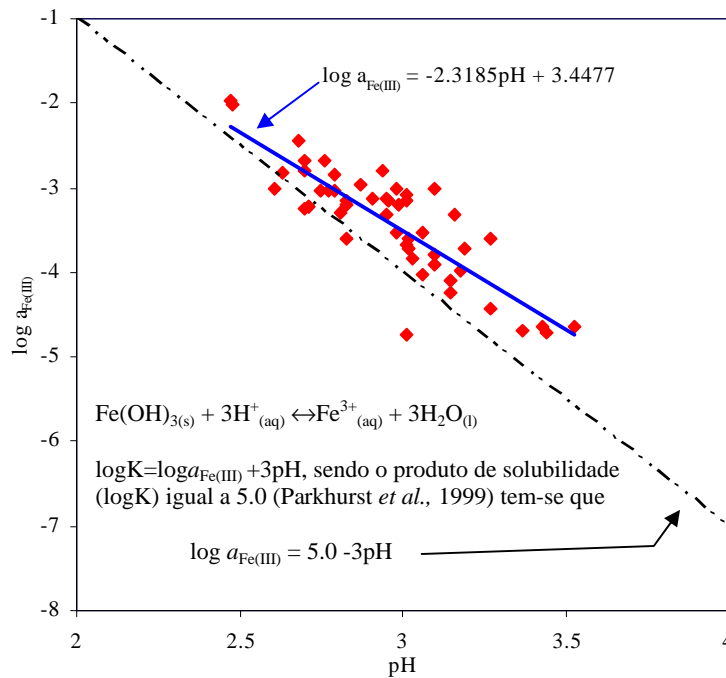


Figura 5.13- Representação de $\log a_{\text{Fe(III)}}$ versus pH. O cálculo de actividades [$a_{\text{Fe(III)}}$] fez-se com o modelo *WATEQ4F* para as amostras sujeitas análise de Fe(II)/Fe(III). A linha tracejada traduz o equilíbrio de solubilidade da ferrihydrite ($\log K=5.0$) tal como representam Bigham *et al.* (2000). A linha a cheio (azul) representa a recta que melhor descreve os resultados de Valdarças.

Para além das neoformações mineralógicas contribuem para a fixação de ferro o estado coloidal e a biosfera. Os colóides de hidróxido de ferro e as células dos organismos aquáticos assimilam o ferro e simultaneamente removem da solução outros poluentes, por interacção superficial.

A forma como os colóides evoluem na coluna de água determina a eficiência do processo de fixação. Podem actuar como núcleos de coagulação-floculação, cujo crescimento resulta na precipitação de óxidos-hidróxidos de ferro, ou então podem permanecer na coluna de água, conferindo ao efluente turvação e promovendo o transporte de poluentes a longas distâncias (Kimball *et al.*, 1995).

5.1.3.2- Alumínio

Driscoll *et al.* (1996) e Gensemer *et al.* (1999) apresentam importantes revisões sobre o comportamento do alumínio em meio aquático. As propriedades deste elemento tornam-no interessante do ponto de vista biogeoquímico. Apesar de ser um dos mais abundantes na crosta terrestre, não lhe são conhecidas funções biológicas relevantes. Pelo contrário, mesmo quando presente em baixas concentrações, é tóxico para a maioria dos seres vivos.

O alumínio é mais solúvel em meio ácido e sulfatado. Portanto em Valdecaras a biodisponibilidade é incrementada pela drenagem ácida, pelo que pode inibir a produtividade vegetal e ser um constrangimento ao desenvolvimento de comunidades aquáticas diversificadas. Consequentemente é um dos metais mais relevantes em termos de impacto ambiental.

Na figura 5.14 apresentam-se as propriedades gerais do alumínio que derivam da sua localização na tabela periódica dos elementos. Do ponto de vista geoquímico tem um comportamento semelhante ao ferro, por exemplo no que respeita ao carácter anfotérico e à tendência para sofrer hidratação e hidrólise. No entanto, tem relativamente a ele, uma diferença importante, que resulta da sua insensibilidade ao potencial de oxidação-redução. Tal como os restantes elementos do Grupo III apenas admite o estado de oxidação Al(III). A sua especiação química é fortemente controlada pelo pH do meio e pelas reacções de interacção com as moléculas de água. Na figura 5.15 representam-se as reacções de hidratação e hidrólise, precursoras dos hidróxidos, que tipicamente controlam a solubilidade em águas naturais.

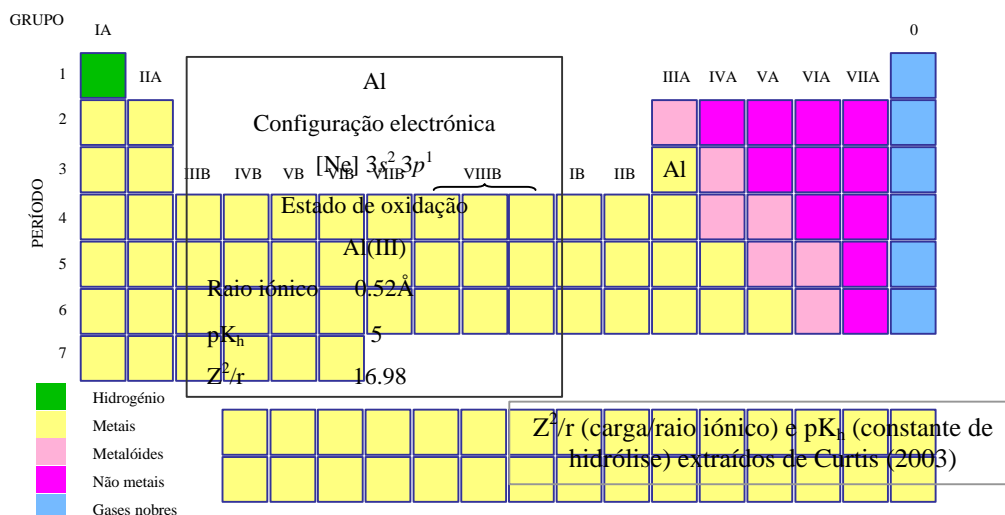


Figura 5.14- Propriedades gerais do alumínio determinadas pela sua localização na tabela periódica dos elementos.

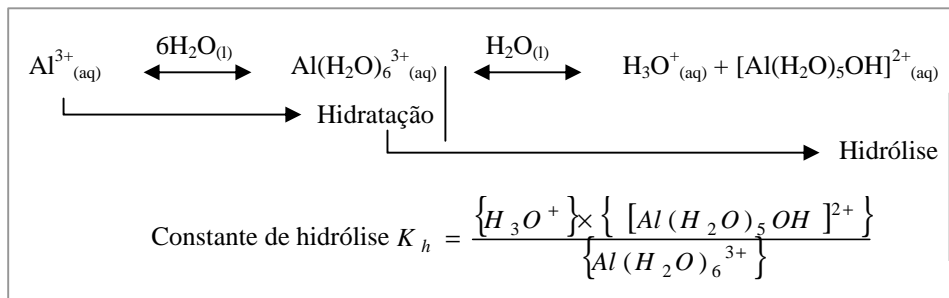
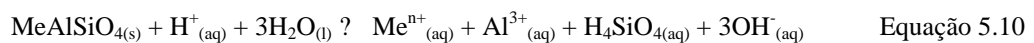


Figura 5.15- Interação do alumínio com as moléculas de água - reacções de hidratação e hidrólise.

Os iões $\text{Al(III)}_{(aq)}$ sofrem hidratação, originando aqua-complexos com estrutura octaédrica. À medida que aumenta a energia de hidratação pode ocorrer hidrólise, expressa pela constante de equilíbrio ($K_h=10^{-5}$). Das reacções de hidrólise resulta o composto Al(OH)_3 , o qual dá origem a uma variedade de fases sólidas, de natureza coloidal a cristalina.

O enriquecimento do efluente em alumínio deve-se à alteração dos aluminossilicatos presentes na escombreira. Os coeficientes de correlação do alumínio com a sílica e com o conjunto de elementos {Ca, Mg, Fe, Mn} são elevados, indicando esta origem (Tabela 5.II). Do ponto de vista mineralógico esta contribuição foi demonstrada pela análise paragenética da alteração dos silicatos (capítulo 4). As equações genéricas 5.10 e 5.11 representam parcialmente a mobilidade do alumínio, à qual se associa também os seguintes efeitos:

- consumo de protões (H^+) – as reacções são favorecidas pela acidez do meio, contribuindo, embora lentamente, para neutralizar a acidez (Valente, 1996);
- libertação de outros metais que permanecem em solução, pelo menos em parte, e por isso têm concentrações acima do fundo regional;
- formação de minerais de argila.



com Me = Ca, Na, K, Mg, Mn, Fe

Uma vez em solução o alumínio é transportado como ião livre e combinado com iões inorgânicos na forma de complexos solúveis, conforme mostra a estimativa de especiação deduzida para a composição média do efluente (Tabela 5.IV).

O sulfato e o fluoreto formam com o alumínio complexos estáveis (Langmuir, 1997), justificando os elevados coeficientes de correlação observados entre estas espécies químicas (Tabela 5.II e Figura 5.16). Estas correlações confirmam que, nestas condições de acidez, a

mobilidade do alumínio é controlada pela estabilidade dos sulfato-complexos e dos fluoro-complexos.

TIPO	ESPÉCIE QUÍMICA PROVÁVEL	PROPORÇÃO	
		0 %	100 %
Iões livres	Al^{3+}	[Barra de 50%]	
Sulfato-complexos	$AlSO_4^+$	[Barra de 15%]	
	$Al(SO_4)_2^{-1}$	[Barra de 5%]	
	$AlHSO_4^{2+}$	[Barra de 1%]	
Fluoro-complexos	AlF^{2+}	[Barra de 5%]	
	AlF_2^+	[Barra de 1%]	
Hidroxo-complexos	$AlOH^{2+}$	[Barra de 1%]	

Tabela 5.IV- Espécies aquosas de alumínio prováveis no efluente. A estimativa da proporção foi obtida com o modelo de especiação *WATEQ4F*, para a composição média das amostras sujeitas a determinação analítica de Fe(II)/Fe(III).

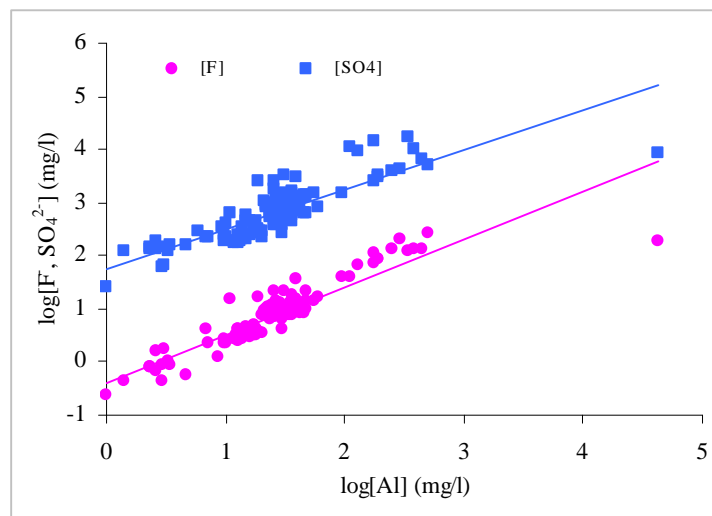


Figura 5.16- Representação gráfica das correlações entre o alumínio, sulfato e fluoreto.

Gensemer *et al.* (1999), Moore *et al.* (1978), Peiffer *et al.* (1997) e Pourbaix (1974) referem-se ao controle exercido pelas reacções de complexação na mobilidade do alumínio. Moore *et al.* (1978) verificaram que mesmo concentrações baixas de fluoreto ($F_{(aq)} < 2\text{mg/l}$), inferiores às observadas no efluente, podem aumentar cerca de cinco vezes a solubilidade do alumínio a pH aproximadamente 5.0.

Nas águas naturais com pH superior a 5.0 o alumínio é imobilizado nos hidróxidos e nos minerais de argila. Esta forma de remoção, a partir das soluções de drenagem, verifica-se em Valdarcas através da argilização de alguns sectores da escombreira. Nordstrom *et al.*

(1986) deduziram empiricamente um padrão de comportamento geoquímico em torno do valor de pH 4.6, com a configuração seguinte:

- pH<4.6 – o alumínio tem uma natureza conservativa, isto é variações de concentração atribuem-se à diluição e não a reacções de precipitação.
- pH>4.6 – a neutralização leva à formação de gibbsite microcristalina ou de compostos colóidais do tipo $Al(OH)_3$, que assim controlam as concentrações em solução.

As propriedades do efluente obrigam a que se ponderem outros padrões, de tal modo que o sulfato e a acidez sejam considerados. Conforme se apresentou no capítulo 4, existem referências à presença dos hidroxosulfatos jurbanite, alunite e basaluminite nas águas de drenagem ácida (Alpers *et al.*, 1992; Bigham *et al.*, 2000 e Lottermoser, 2003). Por este motivo avaliou-se o estado de equilíbrio do efluente relativamente a estes minerais, bem como relativamente à gibbsite e caulinite, com base no *IS* (representado em função do pH na figura 5.17).

O cálculo de solubilidade indica condições próximas do equilíbrio relativamente à jurbanite e de subsaturação relativamente aos outros minerais. Estas observações são parcialmente corroboradas pelo estudo mineralógico, uma vez que nem os hidroxosulfatos nem a gibbsite fazem parte do inventário de neofomações mineralógicas supergénicas.

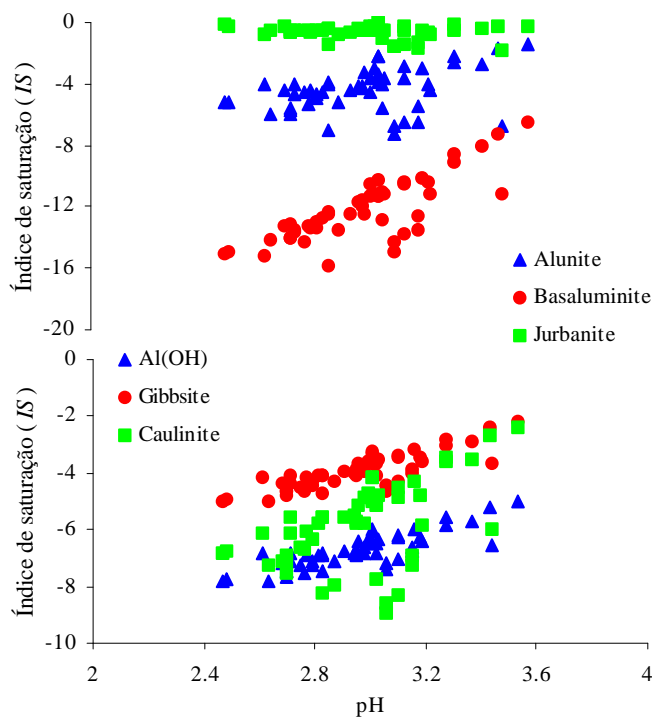
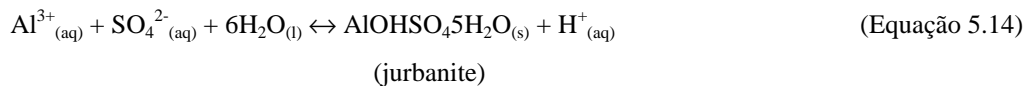
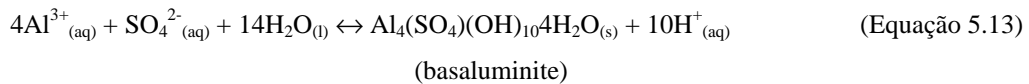
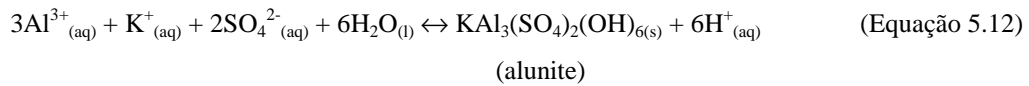


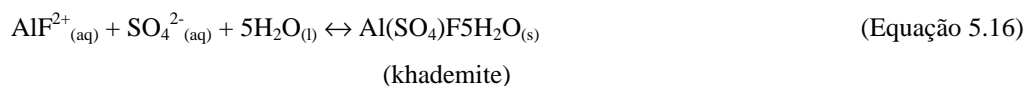
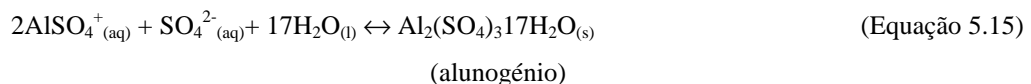
Figura 5.17- *IS* em função do pH para os minerais alunite, basaluminite e jurbanite. Estimativa do *IS* obtida pelo *WATEQ4F*, para as amostras sujeitas a determinação analítica de Fe(II)/Fe(III).

Tal ausência pode explicar-se pelos teores elevados de acidez e de ferro. Nestas condições o potencial químico evolui preferencialmente no sentido dos minerais de ferro (por exemplo a jarosite). Admite-se que a diversidade de ambientes de precipitação, da mesma forma que permite a formação de argilas, também proporcione condições termodinâmicas favoráveis à precipitação de hidróxido-sulfatos de alumínio (Equações 5.12 a 5.14).

Tal como se referiu no capítulo 4 e de acordo com a constante de equilíbrio da reacção de hidrólise, estes minerais podem formar-se em condições particulares de neutralização, tal que o pH seja igual ou superior a 5.0. Baixos tempos de residência podem dar origem a compostos colóidais, justificando-se o facto de não terem sido detectadas por *DRX* as correspondentes fases cristalinas.



O inventário de neoformações inclui sulfatos solúveis (Tabela 4.VI), tais como o alunogénio e a khademite, que não fazem parte da base de dados termodinâmica usada, mas estão de acordo com a relação detectada entre o alumínio, o sulfato e o fluoreto. Hall *et al.* (2003) localizam o alunogénio em ambientes ricos em sulfato, com elevados gradientes térmicos, como as fumarolas. Em Valdarças, a zonografia de salinização da figura 4.19 localiza os sulfatos de alumínio em microambientes peculiares em termos de composição e clima. Ocorrem em locais de exurgência de efluente muito ácido e em períodos de evaporação intensa que se seguem a períodos de lixiviação. Estas condições proporcionam o enriquecimento da solução em alumínio e a precipitação destes sais a partir da evolução de sulfato-complexos e fluoro-complexos (Equações 5.15 e 5.16).



Outras espécies químicas com a mesma origem

De entre as espécies químicas com a mesma origem do alumínio, isto é nos silicatos, destacam-se a sílica e o potássio, relativamente às quais se fazem algumas considerações:

1)- Pourbaix (1974) refere-se à complexidade de relações de equilíbrio que se estabelecem em ambientes ricos em silício, dada a variedade de compostos hidratados que podem existir em solução. Citam-se como exemplo os ácidos ortomonossilícico (H_4SiO_4), ortodissilícico ($H_6Si_2O_7$) e metamonossilícico (H_2SiO_3). O cálculo de especiação efectuado para a composição média do efluente sugere que o silício seja mobilizado essencialmente na forma de $H_4SiO_{4(aq)}$. No entanto a presença de fluoreto aumenta a complexidade das relações devido à possibilidade de complexação, pelo que a correlação que se verifica entre a sílica e o fluoreto (Tabela 5.II) pode indicar a existência de fluoro-complexos. No que respeita aos processos de fixação, para além dos minerais de argila, a sílica é imobilizada através de precipitados colóidais (Equação 5.17), tal como se verificou através do estudo da crustificação.



2)- O potássio existe em solução praticamente todo na forma de ião $K^+_{(aq)}$. A sua mobilidade é restringida por processos de natureza geoquímica e biológica. Referem-se geralmente a este propósito a fixação na superfície de minerais de argila (através de reacções de troca iónica) e a fixação vegetal, respectivamente. Em Valdarcas existe ainda outro processo eficiente de controlar a solubilidade do potássio. As propriedades do efluente determinam a sobressaturação relativamente à jarosite, conforme se mostrou na figura 5.12. Consequentemente a formação de jarosite $-KFe_3(SO_4)_2(OH)_6-$ (Equação 5.18) é um importante mecanismo de fixação de potássio.



5.1.3.3- Cálcio

Num meio aquático não perturbado o cálcio é normalmente um catião abundante. Ao contrário do alumínio, as suas funções biológicas são importantes e amplamente conhecidas, como por exemplo na constituição do esqueleto de muitos organismos aquáticos.

Em Valdarças o cálcio é ainda mais relevante, uma vez que é um dos elementos mais disponíveis e está associado a importantes reacções químicas de neutralização, como a dissolução da calcite.

Na figura 5.18 apresenta-se a sua localização na tabela periódica. Como elemento do Grupo II tem dois electrões de valência que podem participar em ligações metálicas, pelo que existe na forma de ião divalente – Ca(II). O tamanho e a carga deste ião determinam o tipo de reacções em que participa. Os metais alcalino-terrosos não formam facilmente complexos solúveis, mas envolvem-se em reacções de interacção superficial. A sua ligação aos sítios reactivos na superfície dos minerais é fraca, e como tal sensível a pequenas variações da solução. Consequentemente a interacção superficial pode influenciar significativamente as concentrações de cálcio no meio aquático, quer removendo-o da solução, quer libertando-o da superfície dos minerais a que ele se liga.

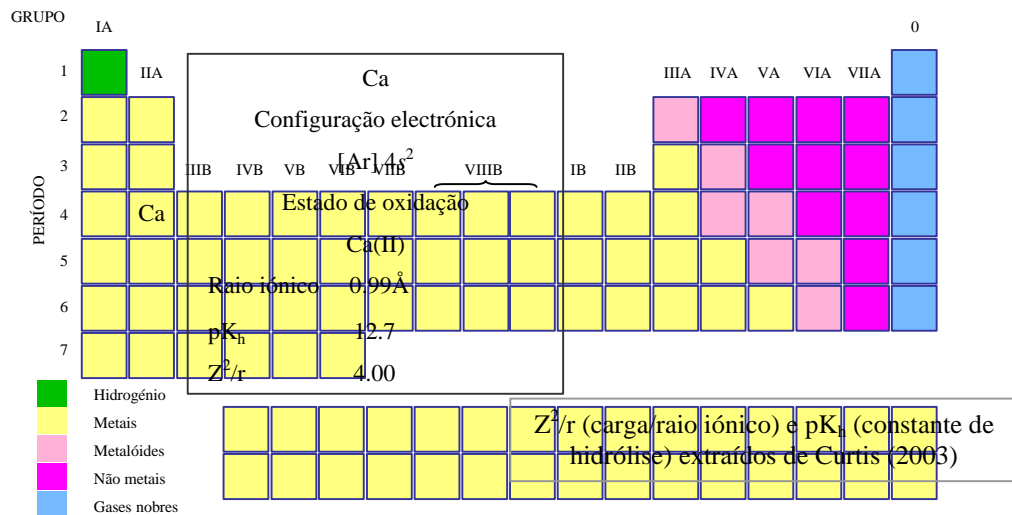
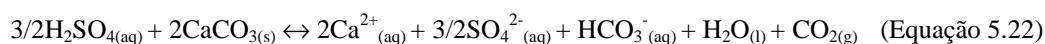


Figura 5.18- Propriedades gerais do cálcio determinadas pela sua localização na tabela periódica dos elementos.

A riqueza do efluente em cálcio deve-se à paragénese do skarn. São fontes primárias os minerais calcossilicatados, a calcite e os fosfatos, em particular a fluorapatite. A sua libertação a partir dos silicatos já foi referida atrás (Equações 5.10 e 5.11). As equações 5.19 e 5.20 traduzem a dissolução da calcite. Mostram o consumo de prótons e a formação de ião bicarbonato (em meio ligeiramente ácido) ou ácido carbónico (em meio fortemente ácido) (Stumm, 1992).



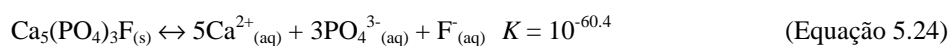
A dissolução da calcite é o principal mecanismo de neutralização da acidez do efluente. Segundo Wisotzky (1998), a reacção da calcite com o ácido sulfúrico (Equações 5.21 e 5.22) é capaz de gerar microambientes com pH entre 6.0 e 8.0.



Stumm (1992) e Sherloch *et al.* (1995) referem-se à influência do dióxido de carbono neste processo. Em condições de “sistema aberto”, isto é quando a solução está em contacto com uma fase gasosa, o dióxido de carbono promove um aumento da solubilidade da calcite (Equação 5.23) e conseqüentemente aumenta o seu efeito neutralizador.



A equação 5.24 traduz a origem do cálcio a partir da fluorapatite. Em condições normais este é um fosfato estável, conforme se deduz do valor da constante de equilíbrio de solubilidade (Krauskopf *et al.*, 1995). No entanto, a acidez do efluente favorece a dissolução, com libertação de espécies aniónicas de flúor e fósforo. O coeficiente de correlação observado entre o cálcio e o fluoreto (Tabela 5.II) reforça o papel da fluorapatite como fonte primária destas espécies químicas.



O fluoreto e o fosfato libertados neste processo portam-se de modo distinto no efluente ácido.

a) O fluoreto combina-se com o alumínio e com o zinco por complexação. Nas condições mais ácidas pode supor-se ainda a complexação com o ião $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$. Em consequência desta tendência, o fluoreto apresenta-se como uma espécie móvel e capaz de influenciar a mobilidade de outros elementos. Portanto, tem grande relevância não só pela sua toxicidade, mas também porque aumenta a biodisponibilidade dos metais com os quais complexa.

b) O fosfato tem geralmente concentrações abaixo do limite de quantificação do método analítico usado (0.01mg/l). Portanto, apresenta-se em concentrações inferiores às de fluoreto, contrariamente ao que sugere a relação estequiométrica da equação 5.24. Para isso, contribuem os seguintes processos controladores da mobilidade do fosfato:

- precipitação na forma de fosfato de ferro não cristalino, como se apresenta na figura 5.19;
- adsorção em óxidos-hidróxidos de ferro;
- fixação biológica, dada a sua importância como nutriente, contribuindo para a proliferação de algas e de briófitas.

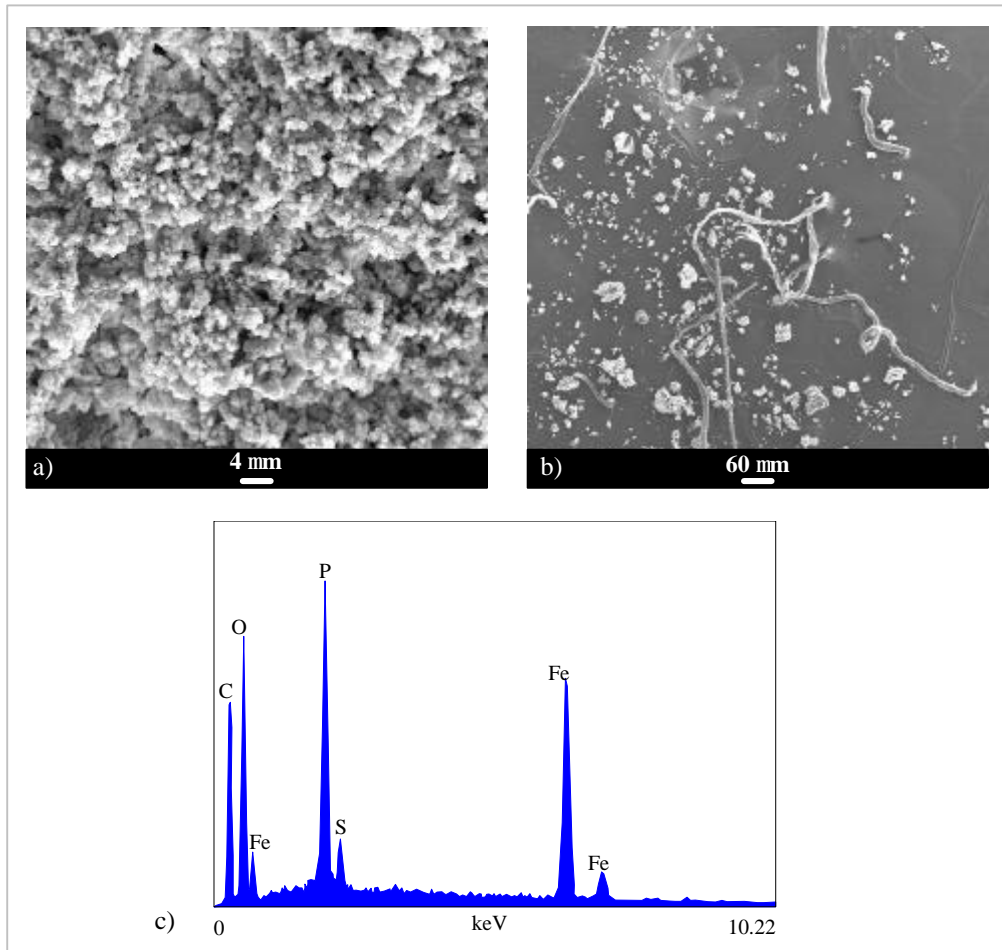


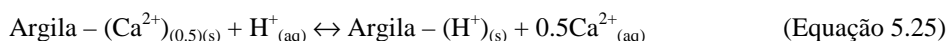
Figura 5.19- Imobilização do fósforo em precipitados amorfos de fosfato de ferro (imagens de *MEV-ES*). a)- Aspecto granuloso da massa fosfatada; b) filamentos orgânicos de algas que crescem no seio do precipitado; c) composição química do precipitado (espectro de *MEV-DE*).

Uma vez em solução o cálcio é transportado essencialmente na forma de íão livre. No entanto devido à abundância de sulfato admite-se algum transporte na forma de sulfato-complexos.

No que respeita à fixação do cálcio referem-se os seguintes processos:

- interação superficial com minerais de argila, de acordo com a equação genérica 5.25;
- precipitação de calcite;

- precipitação de gesso.



Na figura 5.20 representa-se o *IS* do gesso relativamente à acidez e ao sulfato. Esta simulação indica que apenas algumas amostras (as mais ácidas e sulfatadas), estão próximas da saturação. Em equilíbrio, dada a solubilidade do gesso, a precipitação deve ocorrer para concentrações de sulfato próximas de 4000mg/l. No entanto o estudo da mineralogia da escombreira revelou que o gesso é ubíquo e portanto é um dos principais limitadores do teor de cálcio. A precipitação é controlada pela evaporação da solução. Pequenas variações nas condições ambientais, por exemplo relacionadas com a evaporação de filmes líquidos finos, podem determinar a sobressaturação e consequentemente a precipitação do gesso.

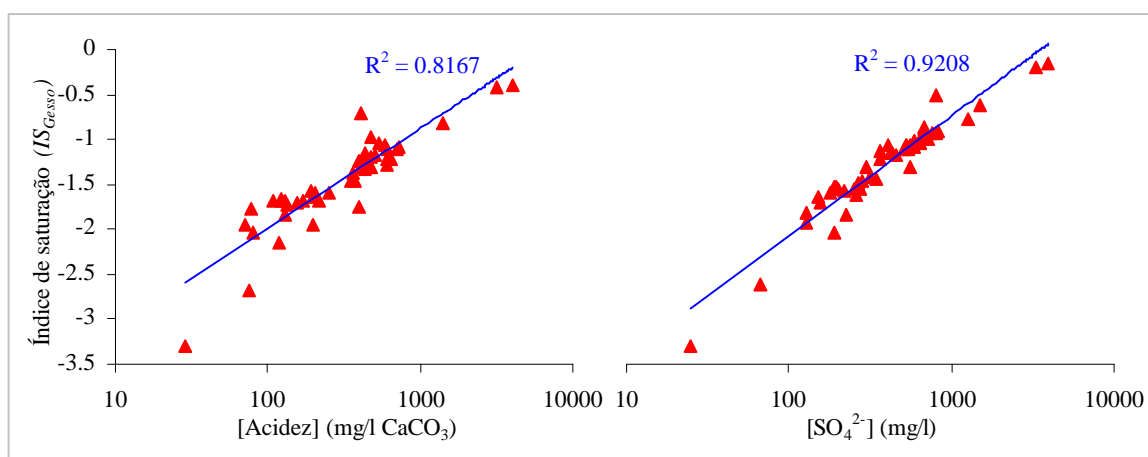


Figura 5.20- Representação do *IS* do gesso em função da acidez e do sulfato. Estimativa do *IS* obtida pelo *WATEQ4F*, para as amostras sujeitas a determinação analítica de Fe(II)/Fe(III).

5.1.3.4- Arsénio, Cobre e Zinco

Os metais de transição cobre e zinco e o metalóide arsénio (Figura 5.21) são geralmente estudados pela sua toxicidade, mesmo quando em baixas concentrações, e pelos fenómenos de bioacumulação nas cadeias alimentares que lhes estão associados. Como tal a sua mobilidade é um aspecto fundamental em termos de impacte ambiental. O cobre e o zinco são solúveis como cátions e a sua mobilidade é incrementada em ambiente ácido e oxidante. Por sua vez o arsénio existe em solução na forma de compostos aniónicos, mas as tendências de mobilidade são mais difíceis de prever devido à existência de diferentes estados de oxidação. Ligeiras modificações nas condições ambientais podem desencadear a

mobilidade em meio ácido ou alcalino. A solubilidade destes três elementos químicos é controlada por reacções de diferentes tipos: complexação, interacção superficial, oxidação-redução e precipitação-dissolução, as quais, por sua vez, dependem de factores de natureza abiótica e biótica.

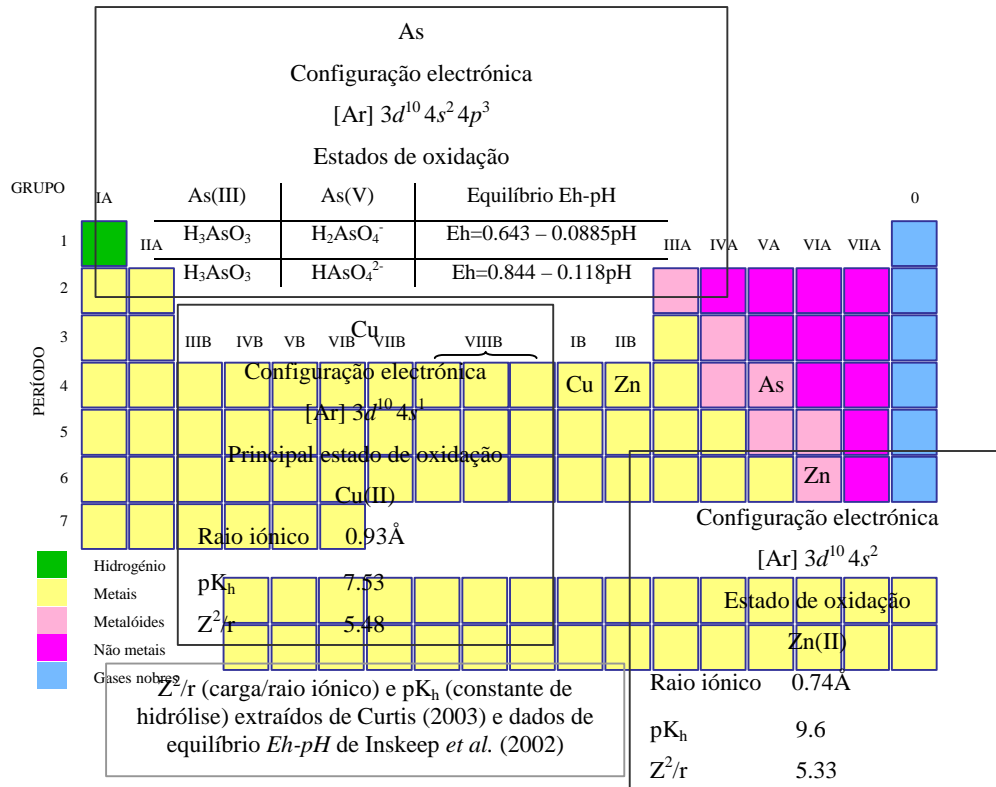
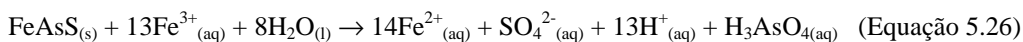


Figura 5.21- Propriedades gerais do cobre, zinco e arsénio derivadas da sua localização na tabela periódica dos elementos.

A presença de ligandos inorgânicos favorece a complexação, aumentando a solubilidade, enquanto os minerais de argila e os colóides influenciam o comportamento destes elementos, através de reacções de adsorção-desadsorção. No que respeita às transformações de tipo oxidação-redução, a especiação química do arsénio difere significativamente da do cobre e do zinco. É controlada pelas relações entre os dois estados de oxidação principais - As(III) e As(V), aos quais se atribuem diferenças de toxicidade. Francesconi *et al.* (2002) e Le (2002) referem-se aos efeitos da especiação redox no ambiente e na saúde humana, demonstrando que a forma reduzida é mais solúvel e mais tóxica. A presença de bactérias, algas ou plantas influencia ainda a cinética das transformações redox (Hering *et al.*, 2002; Inskeep *et al.*, 2002; McNeill *et al.*, 2002). Consequentemente,

modificações nos ecossistemas podem distorcer as tendências de mobilidade que são previsíveis apenas com base nos factores abióticos.

A presença de arsénio em Valdarcas atribui-se à alteração da arsenopirite, como se exemplifica na equação 5.26, que descreve a oxidação pelo ião férrico (Dove *et al.*, 1985).



A origem dos metais de transição no efluente relaciona-se com a presença dos sulfuretos portadores, tais como a calcopirite e a blenda, que no entanto não são particularmente abundantes na paragénese do depósito primário. Os elevados coeficientes de correlação detectados no conjunto {Zn, SiO₂, Ca, Mg, Al, Mn} sugerem uma contribuição comum, que se associa à alteração dos sulfuretos e também das micas, granadas, anfíbulas e piroxenas, volastonite, idocrase e plagioclase.

Na tabela 5.V discriminam-se as espécies químicas mais prováveis em solução. O cobre e o zinco existem predominantemente na forma de catiões livres. No entanto a elevada concentração de sulfato favorece a formação de complexos, especialmente de zinco. Esta preferência deriva da maior estabilidade dos sulfato-complexos de zinco relativamente aos de cobre, que se confirma pelos respectivos coeficientes de correlação, os quais indicam uma associação preferencial entre o zinco e o sulfato (Tabela 5.II). Embora a simulação efectuada para a composição média do efluente não o preveja, admite-se que a formação de fluoro-complexos de zinco contribua também para a mobilidade deste metal.

ELEMENTO QUÍMICO	ESPÉCIES QUÍMICAS PROVÁVEIS
Cobre	$\text{Cu}^{2+} \gg \text{CuSO}_4^0 \gg \text{CuCl}^+$
Zinco	$\text{Zn}^{2+} \gg \text{ZnSO}_4^0 \gg \text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$
Arsénio	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \gg \text{H}_3\text{AsO}_4^0$

Tabela 5.V- Espécies aquosas de cobre, zinco e arsénio mais prováveis no efluente. A estimativa de proporções foi obtida com o modelo de especiação *WATEQ4F*, para a composição média das amostras sujeitas a determinação analítica de Fe(II)/Fe(III).

Quanto ao arsénio a sua especiação interpreta-se com base em relações *Eh-pH*. Na figura 5.22 apresenta-se o diagrama de equilíbrio *Eh-pH* para as espécies de arsénio, de acordo com Vink (1996).

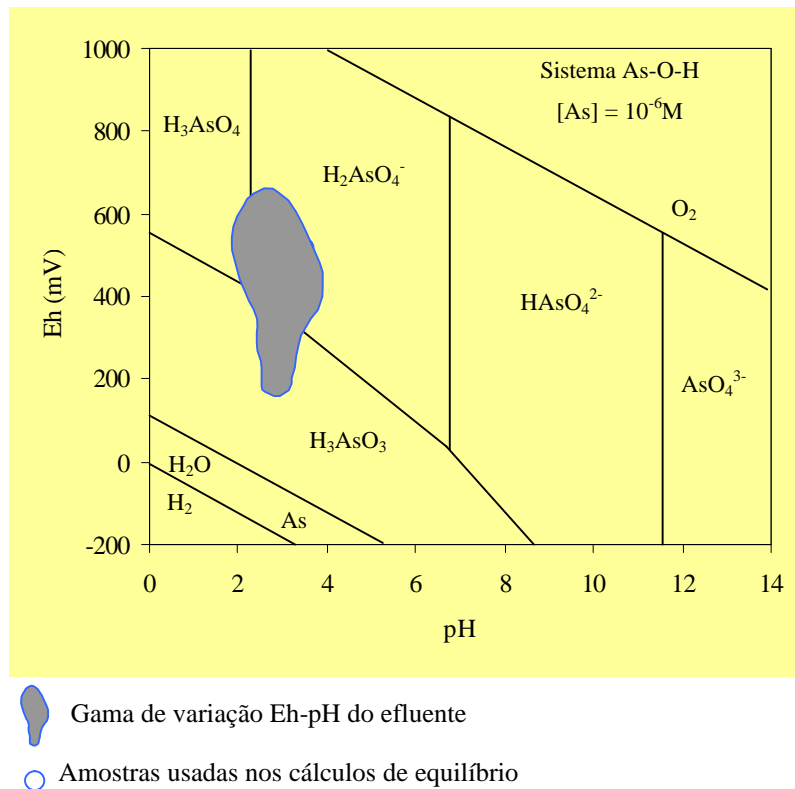


Figura 5.22- Projecção das amostras de efluente no diagrama *Eh-pH* do sistema As-O-H (25°C, 1atm) proposto por Vink (1996).

A projecção das amostras de Valdearcas que foram sujeitas aos cálculos de especiação indica compatibilidade termodinâmica apenas com o estado de valência As(V). No entanto é provável que existam também espécies de As(III), uma vez que as amostras mais redutoras se situam no campo de estabilidade do H₃AsO₃. Mesmo para as amostras com maior *Eh* admite-se algum afastamento relativamente a este modelo, tal como tem sido verificado por outros autores, que evidenciam a importância do As(III) em ambiente oxidante (por exemplo Borba *et al.*, 2003). A ausência de equilíbrio, relacionada com a baixa cinética das reacções redox, e a retenção selectiva do As(V) (que tem maior afinidade para os óxidos-hidróxidos de ferro), podem provocar um enriquecimento do efluente em As(III), ainda que as condições termodinâmicas pareçam desfavoráveis. Portanto esta presunção de especiação carece de prova analítica, à semelhança do que se efectuou para o par Fe(II)/Fe(III).

Quanto aos processos naturais de fixação destes três elementos, consideram-se os seguintes tipos de reacção:

- interacção superficial do soluto com partículas sólidas – a retenção dá-se na interface com superfícies inorgânicas (minerais ou colóidais) e orgânicas;

incluem-se nesta categoria as reacções de adsorção, troca iónica e co-precipitação;

- precipitação – o soluto é retido na rede cristalina de sais secundários formados a partir da solução sobressaturada, pelo que este processo é controlado pela solubilidade das neoformações mineralógicas portadoras.

A presença de sólidos em suspensão com superfície específica, reactividade química e capacidade de troca iónica elevadas, facilita o primeiro tipo de reacções. A fixação dos elementos faz-se principalmente por adsorção em óxidos-hidróxidos de ferro, argilas e sulfatos, mas também por bioadsorção, em algas aquáticas.

As propriedades dos substratos adsorventes, em particular a carga que desenvolvem na superfície, dependem do pH. A capacidade adsorvente de um material num dado meio pode avaliar-se através do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}). Este parâmetro define o valor de pH para o qual a carga da superfície adsorvente se torna nula. Na Tabela 5.VI apresenta-se o pH_{pcz} de um conjunto de materiais que podem regular a fixação destes poluentes. As argilas e os materiais biológicos têm geralmente carga negativa, excepto em soluções muito ácidas ($pH < 2$). A tendência para neutralizar esta carga determina a sua capacidade para adsorver catiões. Por sua vez a afinidade dos óxidos-hidróxidos de ferro depende do pH do meio, uma vez que podem desenvolver carga positiva ou negativa na gama de pH das soluções naturais (Krauskopf *et al.*, 1995).

MATERIAL	pH_{pcz}
SiO ₂ (amorfo)	3.5
Caulinite	≤ 2.0-4.6
Montmorilonite	≤ 2.0 – 3.0
Moscovite	6.6
Goethite - αFeOOH	5.9 – 6.7
Fe(OH) ₃ (amorfo)	8.5
Algas/bactérias	2.0

Tabela 5.VI- pH_{pcz} de materiais potencialmente adsorventes. Valores reunidos de Appelo *et al.* (1994), Langmuir (1997) e Stumm (1992).

Existem diversos modelos matemáticos que simulam a adsorção dos metais de transição e dos metalóides, principalmente em óxidos-hidróxidos. A este propósito destacam-se os trabalhos de carácter geral de Dzombak *et al.* (1990), Langmuir (1997), Smith *et al.*

(1998) e Stumm (1992). Os modelos de complexação superficial são os mais utilizados, uma vez que têm em conta propriedades importantes da solução, tais como o pH e a especiação química. Embora difiram entre si, matematicamente e conceptualmente, todos estes modelos pressupõem que a adsorção de um soluto envolve a formação de complexos num ou em mais sítios reactivos da superfície do adsorvente.

As equações da tabela 5.VII traduzem a formação de complexos de tipo monodentado ou bidentado, em resultado da coordenação de um catião metálico (Cu(II)_{aq}) ou de um oxianião (H₂AsO₄⁻_(aq)) com a superfície do óxido-hidróxido de ferro.

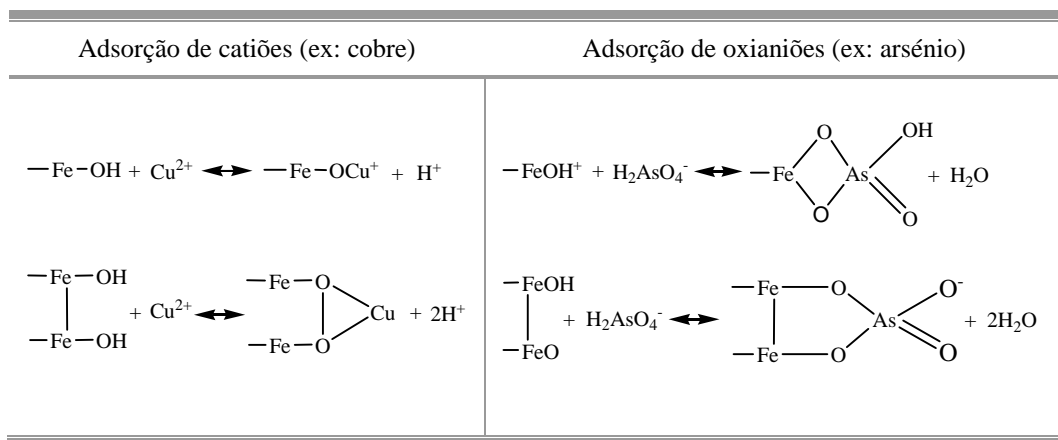


Tabela 5.VII- Equações que descrevem a formação de complexos entre catiões metálicos (exemplo do cobre) ou oxianções (exemplo do arsénio) na superfície de óxidos-hidróxidos de ferro (Bigham *et al.*, 2000).

Dzombak *et al.* (1990) compararam a parametrização e o desempenho de diferentes modelos de adsorção, avaliando a diferença entre resultados teóricos e experimentais. Estes autores e ainda Smith *et al.* (1992) e Stollenwerk (1994), verificaram que o modelo de camada difusa, incorporado no modelo de especiação *MINTEQA2*, descreve de forma aceitável a interação superficial, com óxidos-hidróxidos de ferro, em águas de drenagem ácida.

O resultado da sua aplicação ao efluente apresenta-se na figura 5.23. As curvas da figura 5.23a representam as tendências de adsorção em função do pH. A figura 5.23b simula o efeito do sulfato na adsorção do arsénio.

Na gama de pH do efluente é provável que a adsorção influencie as concentrações de arsénio e eventualmente de cobre, mas não as de zinco. A adsorção deste último deverá ocorrer apenas para valores de pH mais elevados. Admite-se que seja possível em microambientes gerados em condições de neutralização ou em locais mais afastados da

escombreira, como a confluência no rio Coura. Em escombreira a percolação do efluente global, com características mais ácidas, deve determinar a subsequente desadsorção.

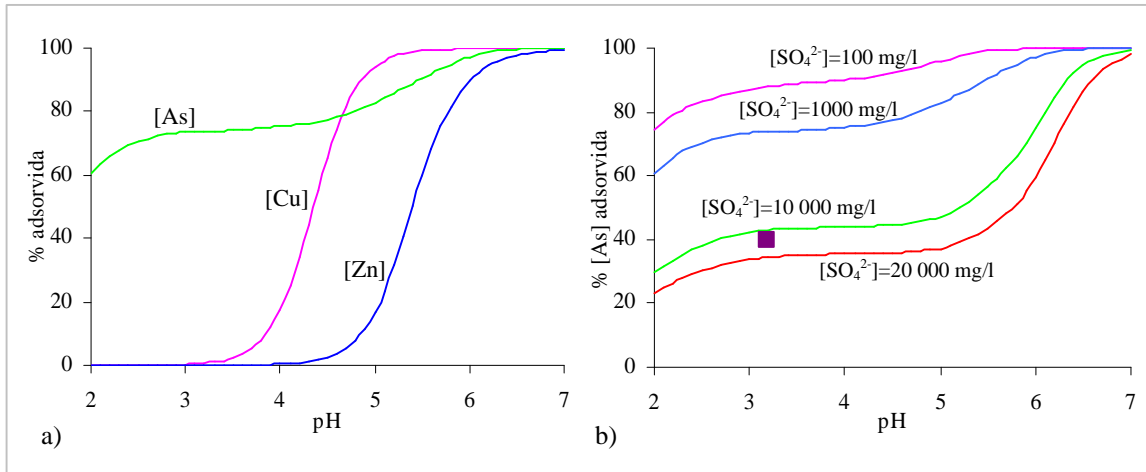


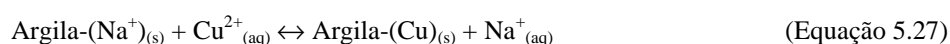
Figura 5.23- Tendências de adsorção de cobre, zinco e arsénio no efluente, em óxidos-hidróxidos de ferro. Simulação efectuada com o *MINTEQA2* para a composição média do efluente, assumindo um substrato semelhante à goethite (concentração de 0.5 g/l). a) Limites de pH de adsorção. b) Efeito do sulfato na adsorção de As(V). O ponto projectado (quadrado) representa uma determinação experimental.

A adsorção do As(V) em óxidos-hidróxidos de ferro é referida na bibliografia como um dos principais processos naturais de fixação para valores de pH menores que 7.5 (por exemplo Smedley *et al.*, 2002). Nestas condições há um maior número de sítios de carga positiva na superfície do adsorvente, o que justifica esta afinidade. No entanto a presença de outras espécies aniónicas, capazes de competir pela ocupação destes sítios, afecta o rendimento do processo. As curvas da figura 5.23b mostram que concentrações crescentes de sulfato provocam uma diminuição da adsorção na gama ácida. Nesta figura projectou-se o resultado experimental de uma amostra de efluente (com [SO₄²⁻]=2545 mg/l), para a qual se determinou a distribuição do arsénio entre a fracção dissolvida e suspensa. Este resultado indica uma percentagem de adsorção de cerca de 40%, pelo que embora se trate de uma amostra pontual, confirma experimentalmente a importância da adsorção. A comparação deste resultado com a previsão do modelo dá indicação de uma sobrevalorização teórica da importância da adsorção. A discrepância entre o valor experimental e o teórico pode ainda dever-se a outras espécies competidoras, nomeadamente o fosfato, que não é considerado nesta previsão. Este anião, embora em menor concentração do que o sulfato, tem grande afinidade para os óxidos-hidróxidos de ferro, na medida em que forma complexos de

superfície muito estáveis (Hering *et al.*, 2002). A sílica é outra espécie química, cuja abundância pode ter efeitos adversos na adsorção do arsénio. Swedlund *et al.* (1999) verificaram que a sílica, em concentrações acima de 50mg/l, inibe a adsorção deste elemento, comprometendo os sistemas de tratamento de água baseados na adsorção em óxidos-hidróxidos de ferro.

Stromberg *et al.* (1999) referem-se em particular à contribuição das reacções de troca iónica para a remoção de metais em ambientes de drenagem ácida. O conceito de troca iónica pode ser entendido em sentido lato como a substituição de um ião numa fase sólida em contacto com uma solução, por outro ião presente nessa solução. Em sentido mais restrito refere-se à substituição de um ião adsorvido, por outro em solução, envolvendo a formação de complexos de superfície estáveis, ou implicando apenas fenómenos de atracção electrostática (Stumm, 1992).

Catiões como o sódio e o potássio, presentes nos sítios de troca de micas e argilas, podem ser substituídos por outros metais dissolvidos no efluente, tais como o cobre. O coeficiente de correlação negativo observado entre o cobre e o sódio pode estar relacionado com este mecanismo, que se traduz pela equação 5.27.



Este processo pode controlar eficazmente as concentrações de cobre, uma vez que os complexos de superfície formados pelos metais de transição são mais estáveis do que os formados pelos metais alcalinos (Krauskopf *et al.*, 1995).

O outro processo de fixação natural referido – precipitação de sais de cobre, zinco e arsénio – não é relevante neste efluente, uma vez que o estudo mineralógico do capítulo 4 revelou apenas a ocorrência, rara, do sulfato de zinco gunningite ($\text{ZnSO}_4\text{H}_2\text{O}$). Especificamente quanto ao arsénio, os cálculos de solubilidade indicam condições de subsaturação relativamente à scorodite ($\text{FeAsO}_4\text{2H}_2\text{O}$) (Figura 5.24).

Tal como se referiu no capítulo 4 a insignificância destas reacções de precipitação atribui-se à abundância de ferro, que determina a evolução da solução no sentido da precipitação de sais de ferro. Deste modo os elementos em causa são mais facilmente retidos por co-precipitação ou adsorção, tal como se verificou através da dissolução do par melanterite-rozenite (Figura 4.40).

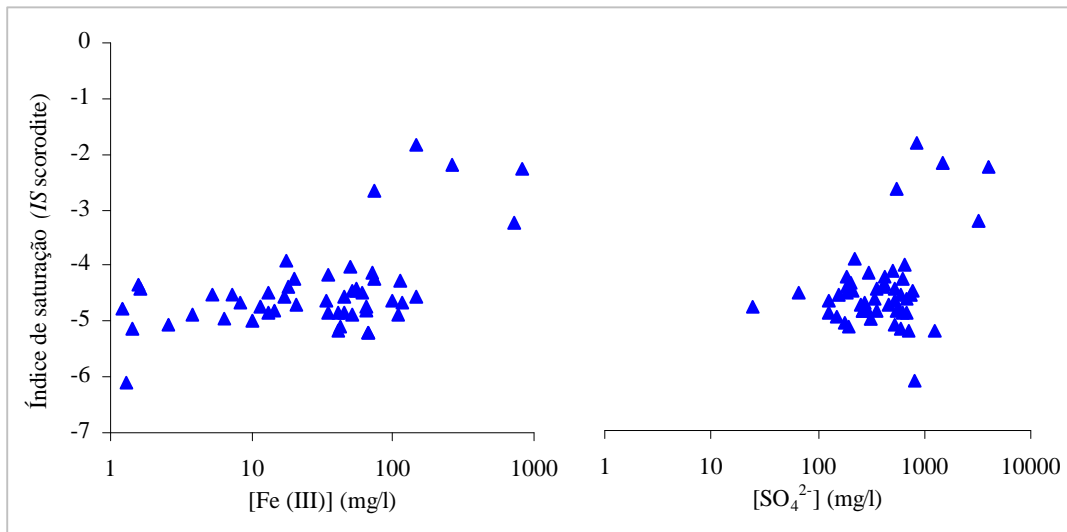


Figura 5.24- *IS* da scorodite em função do Fe(III) e do sulfato. Estimativa do *IS* obtida pelo *WATEQ4F*, para as amostras sujeitas a determinação analítica de Fe(II)/Fe(III).

Limitações à mobilidade do arsénio

A contaminação por arsénio tem um significado menor do que seria de prever (Figura 5.7), tendo em consideração que a arsenopirite é um sulfureto reactivo e um dos mais abundantes da escombreira. Concentrações muito elevadas de arsénio têm apenas ocorrência localizada, junto das exsurgências da base da escombreira. Estas observações realçam a importância dos fenómenos controladores da mobilidade do arsénio. Estes podem ser do tipo apresentado atrás (em especial a interacção superficial) ou então podem dever-se a condições particulares que determinam a estabilidade da arsenopirite neste sistema.

Dados termodinâmicos recentes, apresentados por Pokrovski *et al.* (2002), sugerem que a arsenopirite poderá ser mais estável do que se previa com base na informação existente até à data (Vink, 1996). De acordo com estes dados, o novo campo de estabilidade *Eh-pH* (que se apresenta na figura 5.25) resultou de um alargamento para condições ácidas e ligeiramente redutoras. Com base nestes dados, Craw *et al.* (2003) defendem que a arsenopirite pode permanecer estável em escombreira em condições de saturação hídrica e ligeiramente redutoras. Fundamentam esta tese em ensaios experimentais de dissolução e na observação de sedimentos, que permaneceram inalterados após longos períodos próximos da superfície.

A scorodite, que nestas condições costuma limitar a mobilidade do arsénio, como se verificou no Cerquido, não se detecta em Valdearcas. Para além disso, de acordo com o estudo da alterabilidade da paragénesis do depósito de Valdearcas (Capítulo 3), a arsenopirite contrariamente aos outros sulfuretos, apresenta evidências de estabilidade, tais como a ausência de texturas de dissolução.

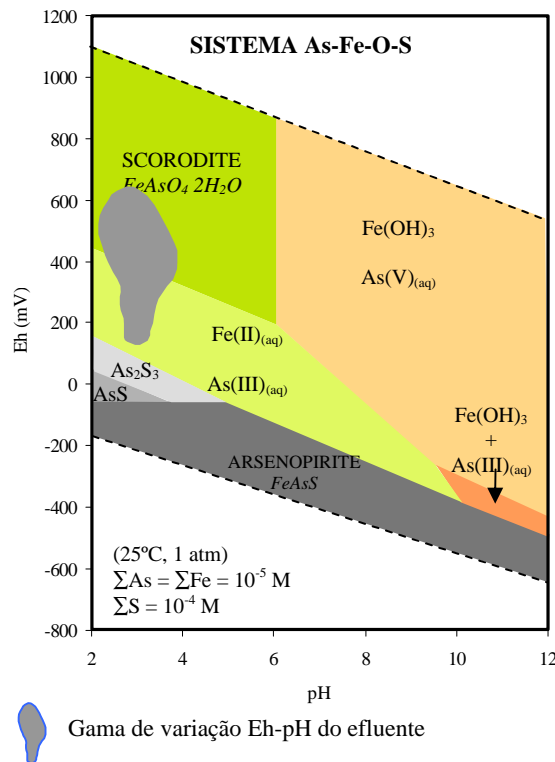


Figura 5.25- Diagrama *Eh-pH* do sistema As-Fe-O-S mostrando o campo de estabilidade da arsenopirite resultante dos dados termodinâmicos de Pokrovsky *et al.* (2002).

Na figura 5.26 representa-se um conjunto de processos com os quais se relaciona a estabilidade da arsenopirite e os constrangimentos à mobilidade do arsénio. Nesta análise consideram-se os seguintes pressupostos:

- a pirrotite e a pirite apresentam sinais de alteração mais intensa do que a arsenopirite;
- a arsenopirite ocorre no seio de associações mineralógicas com outros sulfuretos e apatite, nas quais é frequente observar sinais de alteração desses minerais e de preservação da arsenopirite;
- nos produtos de alteração dos sulfuretos e da apatite incluem-se o Fe(II)_(aq) e o anião PO₄³⁻_(aq);

- o fósforo e o arsénio são elementos do mesmo grupo da tabela periódica, dos quais se espera um comportamento geoquímico semelhante; as concentrações de ambos no efluente são inferiores às esperadas, e não se encontram minerais secundários fixadores;
- em praticamente todos os mecanismos de reacção, inclusivamente os biológicos, sabe-se que o fósforo actua como espécie competidora relativamente ao arsénio.

De acordo com o modelo da figura 5.26 supõe-se que os agentes oxidantes, em especial o oxigénio, sejam consumidos preferencialmente na oxidação dos sulfuretos mais reactivos. Estas reacções induzem um empobrecimento de oxigénio, localizado na superfície da arsenopirite, criando microambientes ligeiramente redutores. O Fe(II) sofre oxidação, incrementando a alteração, ou então pode originar precipitados de tipo óxido-hidróxido ou de tipo fosfato de ferro. O fosfato é disponibilizado a partir da dissolução da apatite em meio ácido, tal como se mostrou atrás. Jones *et al.* (2003) também detectaram fosfato de ferro resultante da oxidação da arsenopirite, na presença de *Thiobacillus*, em meio rico em fosfato (usado como nutriente). Segundo estes autores a formação de camadas fosfatadas é rápida na presença de microorganismos. No entanto a sua pequena espessura e a irregularidade da superfície do sulfureto dificultam a detecção.

Nesbitt *et al.* (1995) referem que na fase inicial de alteração da arsenopirite se observa um enriquecimento da superfície do mineral em enxofre, acompanhando a lixiviação preferencial do ferro e do arsénio. No entanto, neste caso admite-se que mesmo na presença de arsénio dissolvido, a disponibilidade de fosfato e a sua maior afinidade relativamente ao Fe(III) favoreçam a precipitação do fosfato de ferro em detrimento da scorodite.

Em síntese, a mobilidade do arsénio no efluente é limitada pelos seguintes processos:

- adsorção em óxidos-hidróxidos, argilas e sulfatos;
- adsorção ou assimilação por organismos aquáticos em especial algas, que poderá ser favorecida em condições de limitação de nutriente fosfatado;
- controle cinético da alteração da arsenopirite devido à dificuldade de difusão de espécies oxidantes (camadas isoladoras de óxido-hidróxido e fosfato de ferro).

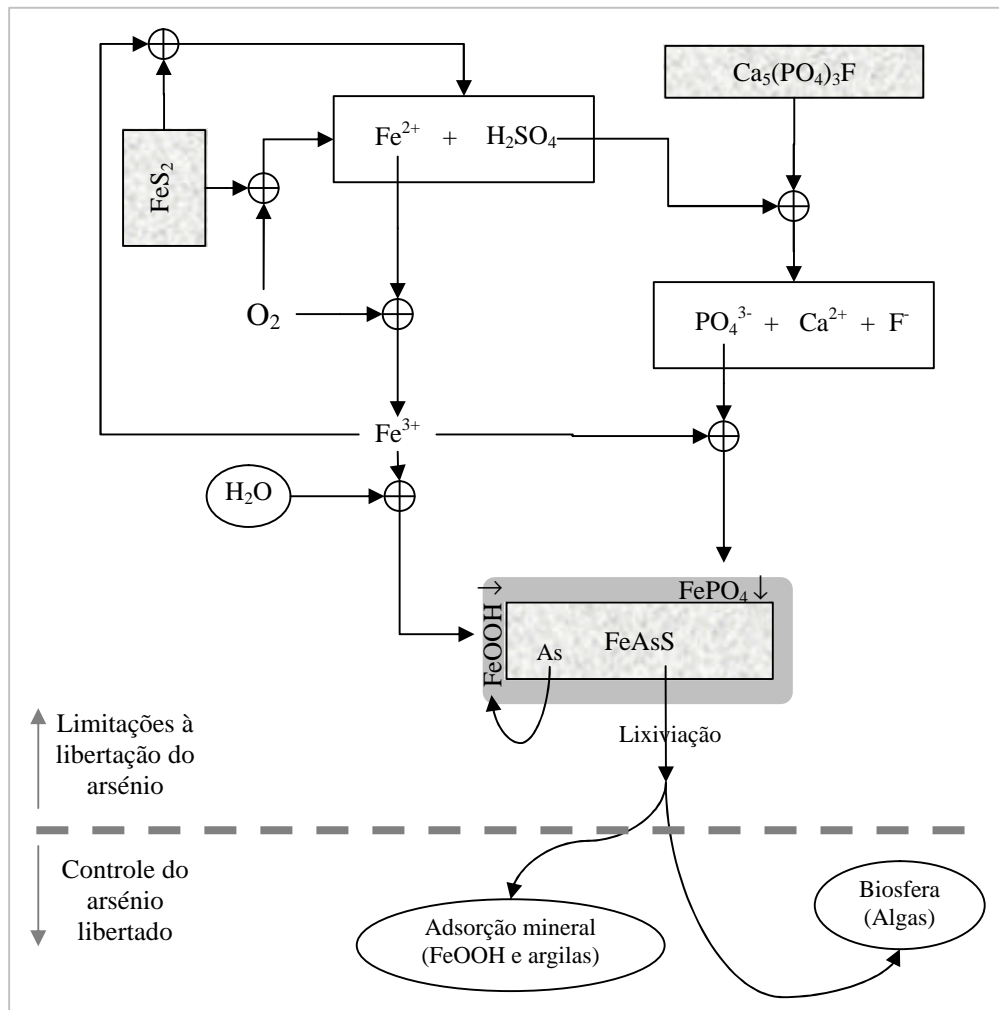


Figura 5.26- Representação esquemática dos processos que contribuem para a limitação da mobilidade do arsénio – preservação da arsenopirite e adsorção superficial.

5.1.3.5- Modelo de interacção mineral-água

A análise de interacção mineral-água sintetiza-se através de um arranjo normalizado dos dados físico-químicos em torno dos principais vectores descritores. Estes vectores foram postos em evidência pela aplicação de análise factorial aos parâmetros da matriz de correlação (Tabela 5.II). De acordo com esta manipulação estatística, o comportamento hidroquímico do efluente pode ser explicado, em grande parte, por dois factores principais. Na figura 5.27 apresenta-se o posicionamento dos parâmetros analisados relativamente a estes dois factores, de tal forma que as coordenadas do gráfico representam o peso que cada parâmetro exerce.

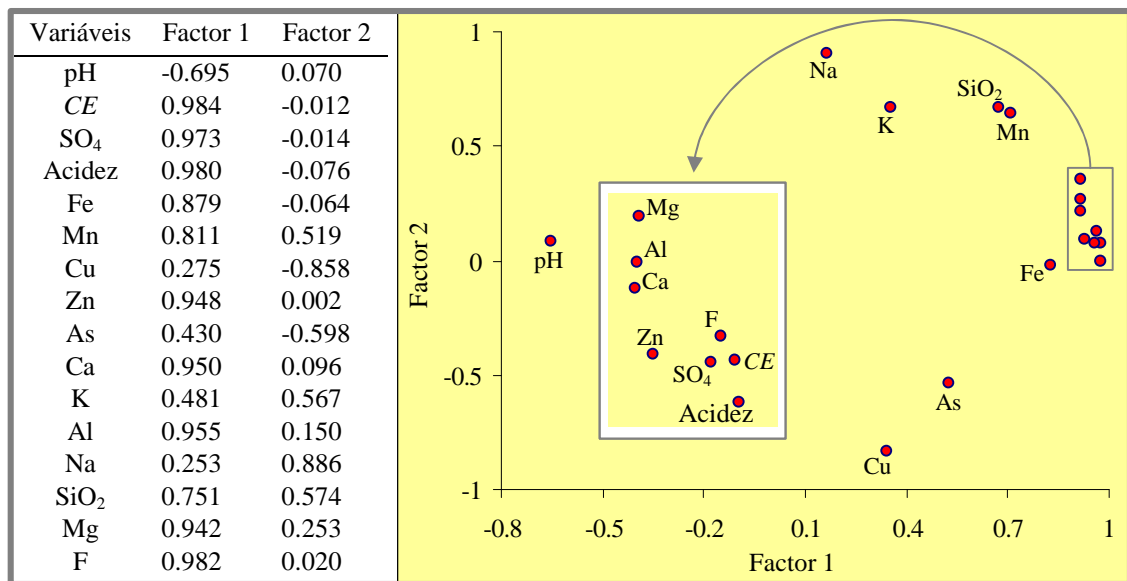
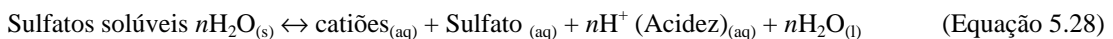


Figura 5.27- Representação da correlação dos parâmetros físico-químicos com os factores determinados pela análise factorial (efectuada com rotação *varimax* normalizada). O número de factores extraídos (componentes principais) seleccionou-se com base no critério de Kaiser (StatSoft, 2001a), e são responsáveis por 70% da informação inicial do universo de dados.

O pH e a acidez situam-se, como seria de esperar, em extremos opostos do mesmo eixo. Estas duas variáveis, a *CE* e o conjunto {Fe, Ca, Al, Mg, Zn, SO₄⁻², F}, relacionam-se especialmente com o factor 1. Portanto a distribuição espacial relativamente a este eixo põe em destaque a influência da acidez nas tendências de associação das espécies químicas. As reacções de dissolução (como a da equação genérica 5.28, que traduz a dissolução de sulfatos solúveis) contribuem para estas relações.



O factor 2 relaciona-se especialmente com os elementos sódio e cobre, que estão situados em posições quase simétricas no eixo. A participação de argilas e micas em reacções de troca iónica (Equação 5.27), pode explicar esta associação que ocorre em gamas estreitas de pH. Portanto os limiares de variação são pequenos, justificando-se a independência das variáveis pH e acidez relativamente a este factor.

A sílica e o manganês relacionam-se de modo idêntico com os dois factores. Este comportamento é determinado pela dissolução dos silicatos em meio ácido (factor 1) e pelas reacções de interacção superficial (factor 2), protagonizadas pelo substrato de natureza silicatada.

Estas relações sugerem então a seguinte atribuição dos factores:

- factor 1 – ciclos de precipitação-dissolução - influência da solubilidade dos minerais;
- factor 2 – ciclos de adsorção-desadsorção - influência da interacção-superficial.

Com base nesta análise apresenta-se na figura 5.28 o modelo de interacção mineral-água que descreve o comportamento do efluente.

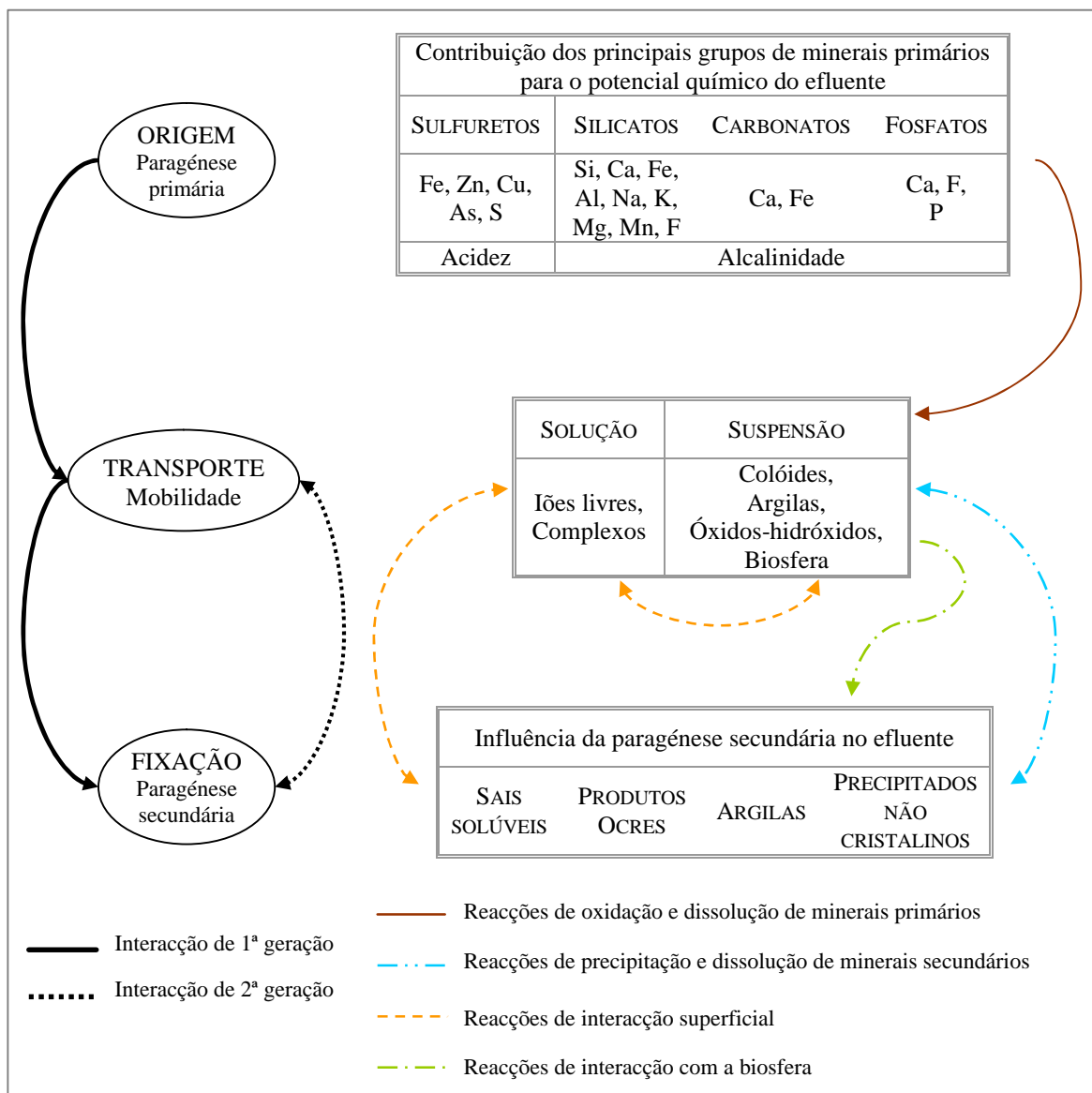


Figura 5.28- Principais vias de interacção mineral-água e reacções controladoras da composição do efluente.

Estão representadas duas vias de evolução relativamente aos fenómenos de interacção:

- interacção de primeira geração – gera um efluente cuja composição resulta do potencial químico libertado dos minerais herdados do jazigo; é controlada pela estabilidade dos minerais, pelo que permanece enquanto estes estiverem em condições de reagirem;
- interacção de segunda geração – gera um efluente cuja composição resulta do potencial químico encerrado nas neoformações mineralógicas supergénicas, principalmente os sais solúveis; actualmente é uma importante via de libertação de poluentes, devido à instabilidade dos sulfatos perante as variações climáticas; é uma via de interacção cíclica, pelo que nas condições actuais da escombeira assegura a persistência da contaminação.

Em cada momento a composição química do efluente é o resultado da combinação de soluções lixiviantes provenientes de diversos microambientes de reacção, nos quais se estabelecem os ciclos de precipitação-dissolução e de interacção superficial, dependentes da estabilidade dos minerais portadores das espécies químicas.

5.2- Ecologia da drenagem ácida

Do ponto de vista ecológico o efluente é um ambiente extremo, na medida em que provoca condições de *stress* biológico à maioria dos seres vivos. Isto significa que lhes impõe mecanismos de protecção, sem os quais a sobrevivência não é possível. Verificam-se os seguintes factores de *stress*:

- a) *stress* limitativo – factores que afectam o fornecimento de recursos
 - limitação de nutrientes uma vez que são baixas as concentrações de fósforo, azoto e carbono dissolvidas;
 - limitações de luminosidade devido à modificação do espectro de luz provocada pela cor e turvação da água;
- b) *stress* disruptivo – factores que provocam efeitos adversos no funcionamento metabólico
 - toxicidade promovida pela acidez e por alguns poluentes, como os metais e o arsénio.

A acidez impõe alterações profundas nos ecossistemas aquáticos. É um dos factores de *stress* mais restritivos e portanto mais definidor das características ecológicas do efluente. Nele só sobrevivem os organismos acidófilos ou os que são tolerantes à acidez.

É importante conhecer o ecossistema, do ponto de vista da estrutura e da função, na medida em que os seres vivos participam nos processos superficiais, nomeadamente no transporte de poluentes e na sua transferência entre esferas geológicas. Consequentemente a sua intervenção tem efeitos, quer na geração quer na mitigação dos fenómenos de contaminação (Benner *et al.*, 2000).

A bibliografia respeitante aos procariontes em drenagem ácida é extensa. A função de microorganismos quimioautotróficos, como o *Thiobacillus ferrooxidans* e o *Leptospirillum ferrooxidans*, na oxidação dos sulfuretos, ocupa desde há muito grande parte do espaço bibliográfico no domínio da geomicrobiologia (Ehrlich, 1996; Johnson, 1998; Nordstrom *et al.*, 1997). Robbins (2000) apresenta uma lista de espécies dos grupos Bacteria e Archaeabacteria identificadas em águas de drenagem ácida, fornecendo uma chave de identificação morfológica para microscopia óptica. Relativamente aos eucariontes, as algas têm também merecido alguma atenção (Brake *et al.*, 2001a,b; DeNicola, 2000; Lawrence *et al.*, 1998; Lessmann *et al.*, 2000; Mann *et al.*, 1987). Quanto aos fungos e às leveduras, têm grande resistência à acidez e por vezes são isolados de efluentes mineiros (Gimmler, 2001; Gross *et al.*, 2000). No entanto a sua maioria não se inclui na classificação de acidófilo, uma vez que sobrevive numa gama alargada de pH e muitas vezes tem o óptimo de crescimento próximo da neutralidade.

Do ponto de vista da monitorização da drenagem ácida os organismos acidófilos têm uma importância excepcional. Como têm limites óptimos de crescimento em condições ácidas, são bons marcadores da contaminação gerada por estes efluentes.

5.2.1- Estrutura e função do ecossistema

A complexidade química do efluente tem como consequência um ecossistema relativamente simples, que se pode descrever em duas valências características.

- Quanto à estrutura – ecossistema de ambiente extremo ácido, com baixa biodiversidade, dominado pelos organismos acidófilos, em especial algas fotossintéticas. Verifica-se a ausência de fauna ictiológica e raridade da fauna bêntica (macroinvertebrados).

- Quanto à função – ecossistema dominado pelas relações que os seres vivos fotoautotróficos criam com o meio ambiente. As características físico-químicas do efluente condicionam a produtividade biológica e as relações tróficas que se estabelecem ao nível da comunidade e das populações. As algas fotossintéticas são os principais organismos fixadores de carbono. Nestas, tem vantagem competitiva um número restrito de géneros, os quais interferem na mobilidade das espécies químicas.

Esta função das algas, aliada ao seu potencial no domínio da biomonitorização, determinaram a realização de um estudo de caracterização mais detalhado. Faz-se no entanto uma breve referência a outros grupos com interesse ecológico no efluente.

1) No domínio da botânica referem-se as plantas macrófitas e as briófitas. Existem pequenos nichos de Juncos com *sphagnum*, como o que se mostra na figura 5.29a. Identificou-se a espécie *Juncus conglemeratus* (de nome vulgar junco-dos-esteiros) nos locais onde a drenagem é fraca, favorecendo a persistência de água e a acumulação de sedimentos. Nestas condições desenvolvem-se ambientes de tipo alagadiço em que o solo está coberto por briófitas do género *Sphagnum*. Do ponto de vista da composição florística estes nichos naturais têm semelhanças com os sistemas artificiais de tipo alagadiço, vulgarmente utilizados para o tratamento de efluentes. Existe uma bibliografia extensa acerca da aplicação deste processo de tratamento em efluentes mineiros (DeBusk *et al.*, 2001; Mays *et al.*, 2001; Mitsch *et al.*, 1998; Skousen *et al.*, 1998). O significado actual destes nichos na depuração do efluente não foi avaliado convenientemente. No entanto a sua função é limitada pelas áreas reduzidas que ocupam e pela vulnerabilidade às flutuações do regime de escoamento. Apesar disto podem ocorrer reacções importantes na reciclagem de nutrientes e na retenção de metais. Por exemplo as briófitas que abundam nestes nichos e nas margens do efluente participam na fixação de ferro, observando-se filamentos de musgos com diferentes graus de ferruginização. Na figura 5.29b mostra-se um destes filamentos pluricelulares ramificado, evidenciando uma orla de deposição de ferro em torno das paredes celulares.

2) De entre os protistas heterotróficos observam-se organismos, que não foram identificados, pertencentes aos grupos dos ciliados, flagelados e amebóides. São raros e ocorrem geralmente em ambiente bântico, nas raízes de musgos ou no seio das comunidades de algas, de que se alimentam.

3) A presença de bactérias foi observada em microscopia óptica, mesmo sem a aplicação de técnicas de cultura ou de qualquer processo de concentração, em amostras de produtos ocres de tipo floculado. Estes precipitados são colonizados por bactérias esféricas e

em forma de bastão que apresentam mobilidade elevada. Na figura 5.30 mostra-se uma imagem destes precipitados, obtida em *MEV*. Observam-se formações esféricas de composição mista (orgânica e inorgânica) unidas por filamentos ricos em carbono no seio da massa de hidróxido-sulfato. Este conjunto sugere que bactérias em forma cócica, com crescimento em rosário, podem participar na formação dos produtos ocreos.



a) Nichos naturais de tipo alagadiço com *Juncus* e *sphagnum*. Apresenta-se um pormenor do *sphagnum*, com os dois tipos de células características - filamentos fotossintéticos e células acumuladoras de água (imagem de M.O, ampliação de 300x).

b) Briófitas que crescem nas margens do efluente. Mostra-se em pormenor um protonema de musgo ramificado. Observa-se a deposição de uma orla de ferruginização em torno das paredes celulares (imagem de M.O, ampliação de 350x).

Figura 5.29- Aspectos gerais da ecologia do efluente – nichos de macrófitas e briófitas.

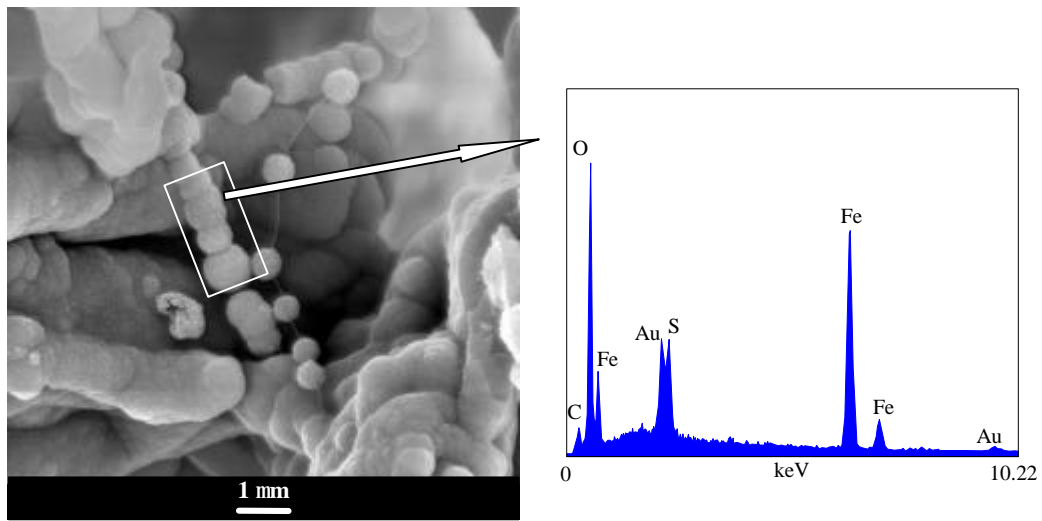


Figura 5.30- Morfologia de intercrescimento de bactérias e hidróxido-sulfatos de ferro. Imagem de MEV-ES e respectivo espectro MEV-DE.

5.2.2- Tipologia das algas

Na tabela 5.VIII apresenta-se a taxonomia das algas identificadas no efluente. Esta classificação é acompanhada de uma estimativa da abundância e de informação relativa ao comportamento sazonal. Trata-se de um ecossistema simples, estruturado em cinco classes e seis géneros. Verifica-se a maior abundância de dois géneros, nos quais se incluem os colonizadores mais bem sucedidos - *Klebsormidium* sp. e *Euglena mutabilis*. A observação de diatomáceas (Bacillariophyceae) restringiu-se a células isoladas, pelo que não se lhes atribuiu significado ecológico.

FILO	CLASSE	GÉNERO/ESPÉCIE	ABUNDÂNCIA RELATIVA	PERSISTÊNCIA SAZONAL	
				Verão	Inverno
Chlorophyta	Chlorophyceae	<i>Characium</i> sp.	++	Ĩ	Î
		<i>Mougeotia</i> sp.	++	Î	Î
	Ulvophyceae	<i>Klebsormidium</i> sp.	+++	Î	Î
Xanthophyta	Xanthophyceae	<i>Characiopsis</i> sp.	++	Ĩ	Î
Heterokontophyta	Bacillariophyceae	<i>Eunotia</i> sp.	+		--
Euglenophyta	Euglenophyceae	<i>Euglena mutabilis</i>	+++	Î	Î

Tabela 5.VIII- Classificação taxonómica das algas identificadas no efluente. +++ muito abundante ++ abundante + espécimes isolados. Î - foi detectada Ĩ - não foi detectada.

O *Klebsormidium* e a *Euglena* são relativamente persistentes durante o ano embora a sua biomassa tenha uma variabilidade sazonal. São os únicos géneros presentes cujas comunidades têm expressão macroscópica. A proliferação é mais intensa entre a Primavera e o Verão. A produtividade do ecossistema é mínima nas situações extremas, correspondentes aos períodos de maior pluviosidade (escoamento em regime torrencial) ou de estiagem.

Na figura 5.31 apresenta-se um conjunto de fotografias que põem em evidência as características típicas, capazes de auxiliarem a identificação. Nas legendas dessa figura tecem-se algumas considerações sobre o significado de aspectos morfológicos e fisiológicos, que sugerem adaptações às condições do meio.

5.2.2.1- Modos de ocorrência de *Euglena mutabilis* e *Klebsormidium* sp.

Uma retrospectiva acerca da biogeografia destas algas situa-as em diversos locais do globo associadas a ambientes extremos, de origem natural ou antropogénica. A *Euglena* é vulgarmente atribuída a condições de pH inferior a 3.6 em águas sulfúreas, pântanos com *sphagnum* e ambientes de tundra (Round, 1975). Podem encontrar-se várias referências à presença deste género em ambientes de drenagem mineira (por exemplo Lessmann *et al.*, 1999 e Nixdorf *et al.*, 2001). Para além da resistência à acidez é conhecida a sua vantagem competitiva em ambientes ricos em metais e pobres em nutrientes. Esta resistência é variável consoante a espécie, conforme demonstram os estudos comparativos de eco-toxicidade dedicados às duas espécies mais comuns em efluentes ácidos - *E. mutabilis* e *E. gracilis*. Olaveson *et al.* (2000) verificaram experimentalmente que a *E. mutabilis* suporta teores de ferro mais elevados do que a *E. gracilis*, que por sua vez é a mais bem sucedida em presença de cobre.

O género *Klebsormidium* é frequente em águas poluídas com pH inferior a 4.5. Encontram-se algumas referências que o situam especificamente em águas de drenagem ácida. Nestes casos são mais citadas as espécies *K. subtile* (Nixdorf *et al.*, 2001), *K. rivulare* (Verb *et al.*, 2001; Whitton, 1984) e *K. flaccidum* (Sabater *et al.*, 2003). Embora mais raras existem também referências à colonização de *habitats* terrestres pelo *Klebsormidium*, em ambiente de escombreira (Lukesová, 2001).

Valente *et al.* (2001c) detectaram *Euglena mutabilis* e *Klebsormidium* sp. em efluentes mineiros gerados em sistemas parageneticamente diferenciados. Em Valdearcas estas algas estabelecem-se em diferentes tipos de *habitat*, mas de um modo geral demonstram uma preferência pela interface sedimento-água, conforme se descreve a seguir.




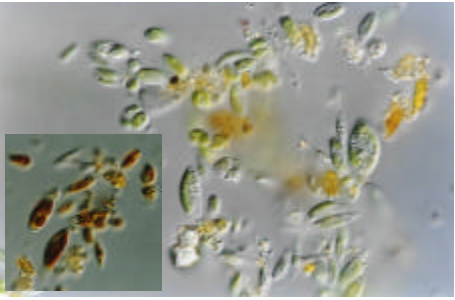
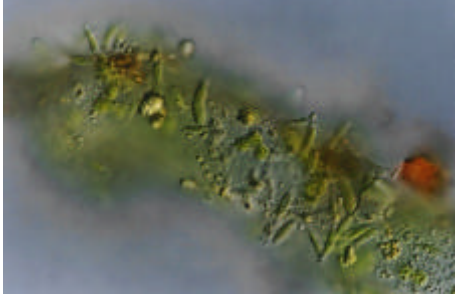
	<p><u>Euglena mutabilis</u></p> <p>Alga unicelular com forma alongada sem parede celular rígida. Possui estigma e numerosos cloroplastos cilíndricos. Não apresenta flagelo funcional mas tem uma membrana celular flexível que lhe permite contorcer-se e deslocar-se com movimentos amebóides. A mobilidade e o estigma conferem-lhe capacidade de adaptação a situações de <i>stress</i>, tais como a escassez de nutrientes ou iluminação inadequada. Usam por vezes esta capacidade para se enterrar nos sedimentos. Ampliação de 240×.</p>
	<p><u>Klebsormidium sp.</u></p> <p>Alga de crescimento filamentosos. Os filamentos são finos, não ramificados e geralmente direitos, embora as células se possam apresentar bulbosas. Possui um cloroplasto discóide em cada célula. A morfologia em “joelho” é considerada propriedade diagnóstica deste género. Ampliação de 440×.</p>
	<p><u>Mougeotia sp.</u></p> <p>Alga de crescimento filamentosos formando segmentos rectos sem ramificações. As células são cilíndricas, dispostas topo a topo com secção transversal circular. No centro de cada célula situa-se um cloroplasto laminar com pirenóide. Ampliação de 180×.</p>
	<p><u>Characium sp.</u></p> <p>Alga unicelular em forma de gota. Possui um pedúnculo com o qual se pode fixar a um substrato. O cloroplasto laminar tem pirenóide; no canto inferior esquerdo apresenta-se o resultado do teste ao amido (positivo – coloração típica com solução de Lugol). Ampliação de 440×.</p>
	<p><u>Characiopsis sp.</u></p> <p>Alga unicelular ovóide a cilíndrica com o corpo ligeiramente encurvado. Cloroplasto sem pirenóide. Distingue-se de outros géneros morfologicamente semelhantes pelo teste do amido (não desenvolve coloração com solução de Lugol). Ampliação de 440×.</p>

Figura 5.31- Atlas fotográfico com as algas identificadas no efluente; imagens obtidas em microscopia óptica.

Euglena mutabilis

Forma principalmente comunidades bênticas, mas também se observa no fitoplâncton do ribeiro do Poço Negro, pelo que se distinguem os seguintes tipos de comunidades:

- flutuantes na coluna de água – nos locais de maior profundidade (1-2m) ou com maior velocidade de corrente observam-se espécimes isolados ou colónias pouco numerosas; o registo de células isoladas, mortas ou evidenciando sinais de *stress*, associa-se geralmente a processos de lixiviação de biomassa (*washout* biológico), provocados pelo regime torrencial;
- submersas e colonizando os produtos ocreos – em locais pouco profundos e com velocidade de escoamento baixa constituem-se colónias numerosas que se mantêm agregadas por acção de substâncias mucilaginosas; tal como refere Brake *et al.* (2001a), também se observam diferentes graus de cobertura dos substratos (Figura 5.32a); nos períodos de maior produtividade biológica podem ocupar a totalidade da largura de canal; as espessuras dos respectivos biofilmes atingem nestas condições vários milímetros, o que se traduz na observação de comunidades exuberantes de cor verde esmeralda;
- expostas à atmosfera em locais de exurgência na escombreira (Figura 5.32b)– formam as comunidades de distribuição mais localizada, impregnadas em precipitados de natureza fosfatada; observam-se aqui os espécimes maiores, o que provavelmente reflecte a ausência de restrições ao crescimento, dada a abundância de nutriente fosfatado.

Klebsormidium sp.

Estabelece comunidades bênticas em locais pouco profundos, com água corrente. Estão fixas a um substrato ferruginoso, que pode ser o próprio escombros, formando massas oscilantes na corrente que exibem diferentes tonalidades de verde e verde-ocre (Figura 5.33a).

Também se verifica a presença de *Klebsormidium* sobre a escombreira em locais onde há escorrência superficial (Figura 5.33b). Estas comunidades constituem-se em biofilmes, que podem atingir alguns milímetros de espessura, e que são percursos de crostas biológicas mais espessas e diversificadas. Formam um denso entrelaçado de filamentos longos, no qual ficam aprisionadas partículas arenosas e argilosas. No seio destes biofilmes

ocorrem também, embora em menor quantidade, grandes células de *E. mutabilis*. Na figura 5.33b mostra-se uma sequência evolutiva que se inicia com a colonização da escombreira em períodos em que há escorrência superficial. Os biofilmes servem de substrato a grupos mais exigentes, tais como os musgos, até que originam crostas biológicas mais evoluídas.

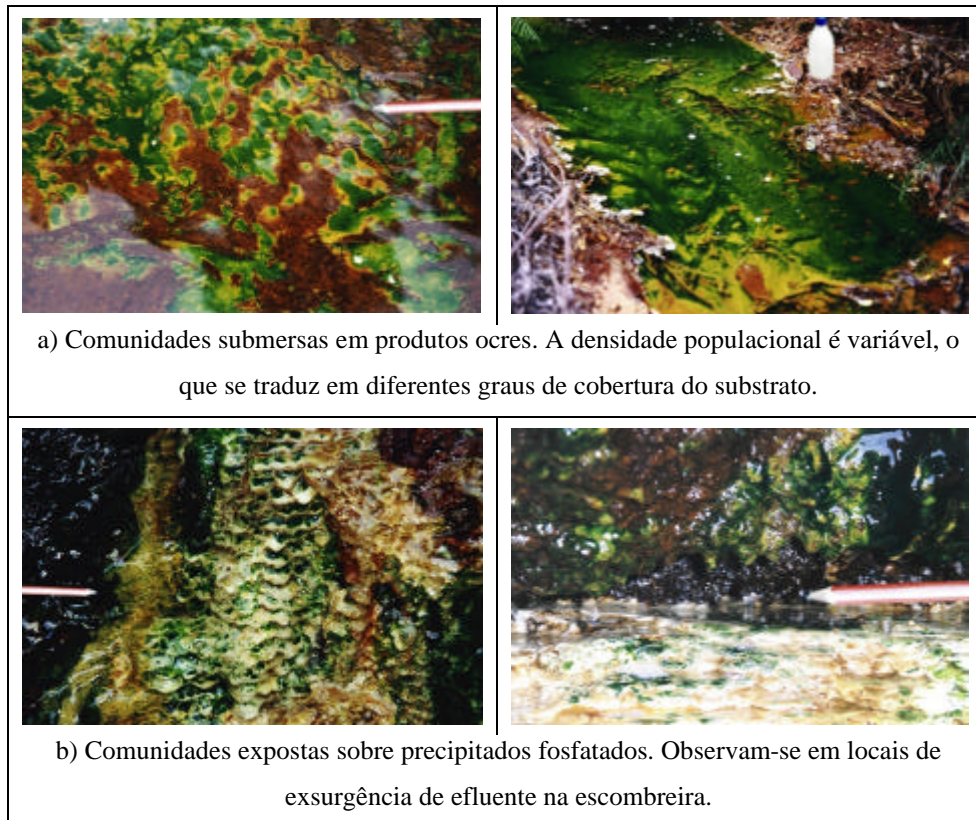


Figura 5.32- Principais modos de ocorrência das comunidades bênticas de *Euglena mutabilis*.

A importância ecológica dos biofilmes e das crostas biológicas, principalmente como elementos pioneiros em solos perturbados, é amplamente reconhecida (Belnap *et al.*, 2001; Budel, 2001; Lange, 2001; Warren, 2001). Apesar disto são poucas as referências acerca da colonização de escombreyas reactivas. Lukesová (2001) apresenta a composição das comunidades de algas em escombreyas de minas de carvão. Esta autora detectou a formação de crostas, nas quais as espécies dominantes são o *K. crenulatum* e o *K. flaccidum*, e discute a sua função ecológica na revegetação das escombreyas.

O ciclo que se estabelece na dependência destas comunidades temporárias pode influenciar as características do escombro. Como produtores primários promovem um aumento de matéria orgânica, o que, aliado à retenção de partículas argilosas, prepara as condições para a colonização de líquenes e musgos. Desta forma representam a primeira etapa de estabilização biológica e induzem os processos de pedogénese.

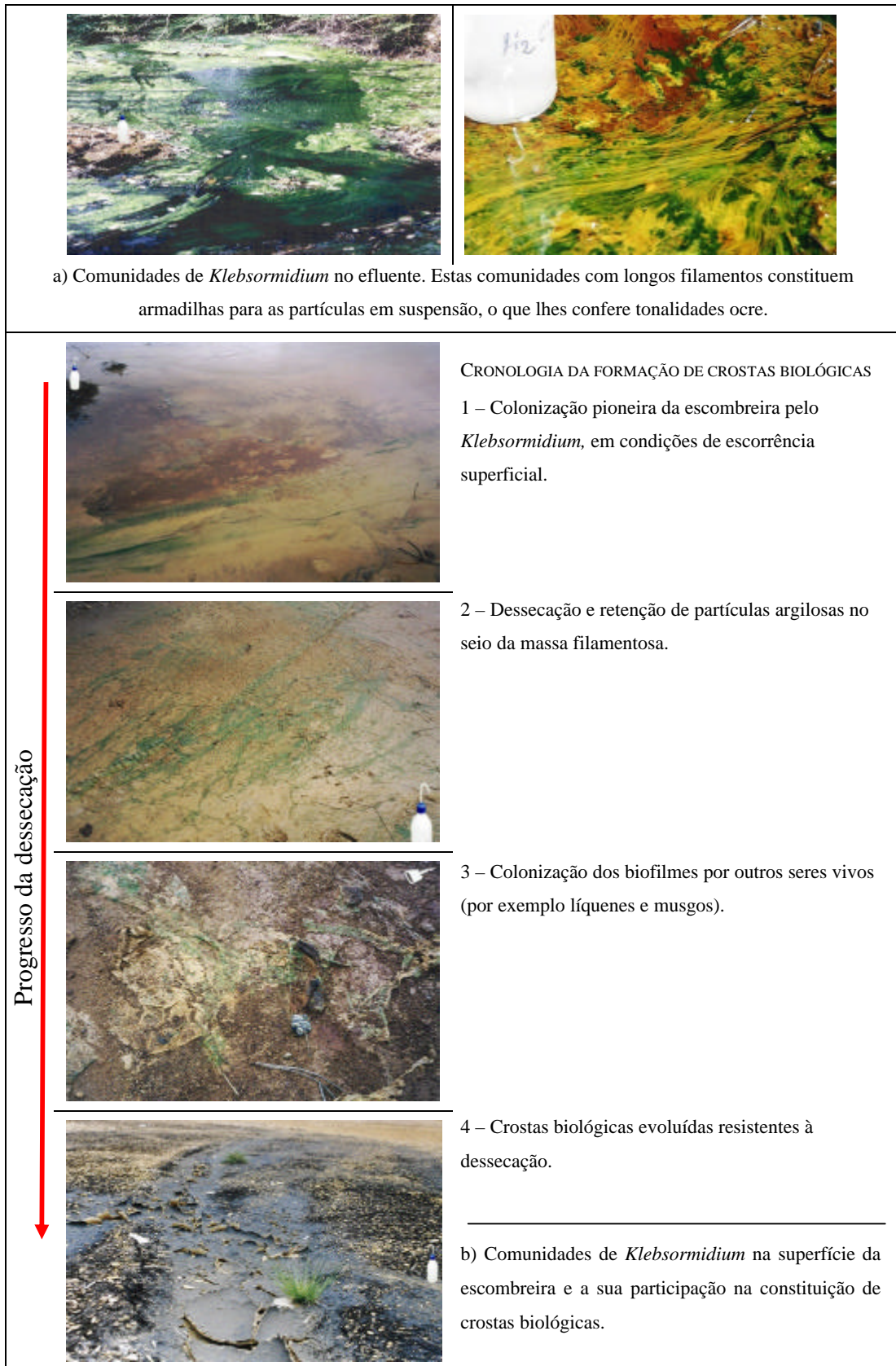


Figura 5.33- Principais modos de ocorrência das comunidades bênticas de *Klebsormidium* sp.

5.2.3- Distribuição das algas e interação biogeoquímica

E. mutabilis e *Klebsormidium* sp. estão ausentes nas águas que caracterizam o fundo regional superficial mas abundam no efluente. A flutuação sazonal relaciona-se com as condições de luminosidade e de temperatura e com o regime de escoamento. Do ponto de vista espacial desenvolvem-se especialmente sobre o troço superior do ribeiro do Poço Negro e nalguns locais de exurgência de efluente. Raramente se observam comunidades densas de *E. mutabilis* a mais de 500m da escombreira. A distribuição do *Klebsormidium* alarga-se para jusante, mas a sua abundância também diminui com o afastamento relativamente à escombreira.

5.2.3.1- Factores de controle da distribuição espacial das algas

Identificam-se de seguida os principais factores controladores da distribuição espacial destas algas.

Hidrologia e topografia

Estes factores influenciam as condições de escoamento, a temperatura, exposição à luz solar e a estabilidade física dos substratos. A colonização é mais intensa nos locais do ribeiro onde o relevo natural foi mais modificado pela acumulação de escombro. O relevo natural acidentado dificulta a fixação de *Klebsormidium* e facilita a lixiviação das células de *Euglena*, devido à maior velocidade da corrente.

A porção central da largura de canal é geralmente preferida, relativamente à proximidade das margens, porque é menor o efeito da sombra provocada pela vegetação que ladeia a linha de água.

Mineralogia

A propósito dos modos de ocorrência de *Euglena mutabilis* referiu-se que as comunidades mais populosas se associam a dois tipos de substrato:

- precipitados não cristalinos de natureza fosfatada (fosfato de ferro);
- produtos ocres – as misturas mais ricas em goethite são geralmente preteridas às misturas de jarosite com schwertmannite; a figura 5.32a ilustra esta

preferência, que se reflecte na cobertura dos precipitados de cor amarela mais clara.

Composição química do efluente

Na tabela 5.IX apresenta-se a gama de variação de um conjunto de parâmetros físico-químicos nos locais onde a colonização é mais bem sucedida.

GÉNERO	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)	TEMP. ($^{\circ}\text{C}$)	SULFATO (mg/l)	MÁX Σ (Cu, Zn, As) (mg/l)
<i>Euglena</i>	2.5 – 3.4	1700 – 7000	275 – 475	13 - 18	1000 - 5200	4.0
<i>Klebsormidium</i>	3.0 – 3.5	500 – 2000	200 – 500	11.5 - 22	180 – 1200	4.0

Tabela 5.IX- Características físico-químicas do efluente nos locais onde se estabelecem as comunidades mais populosas.

A condutividade e o sulfato são parâmetros discriminantes da preferência dos dois géneros. Na figura 5.34 representam-se os seus domínios de preferência, em termos de pH e sulfato. A *Euglena* prefere os locais onde o teor de sulfato é mais elevado e onde se verificam em geral, as condições mais penalizantes da qualidade da água. A raridade de *Euglena* a partir do meio do troço do efluente reflecte a melhoria da qualidade da água, em resultado da diluição e da remoção dos poluentes da solução. Por outro lado, a resistência aos metais e ao arsénio é idêntica para as duas algas.

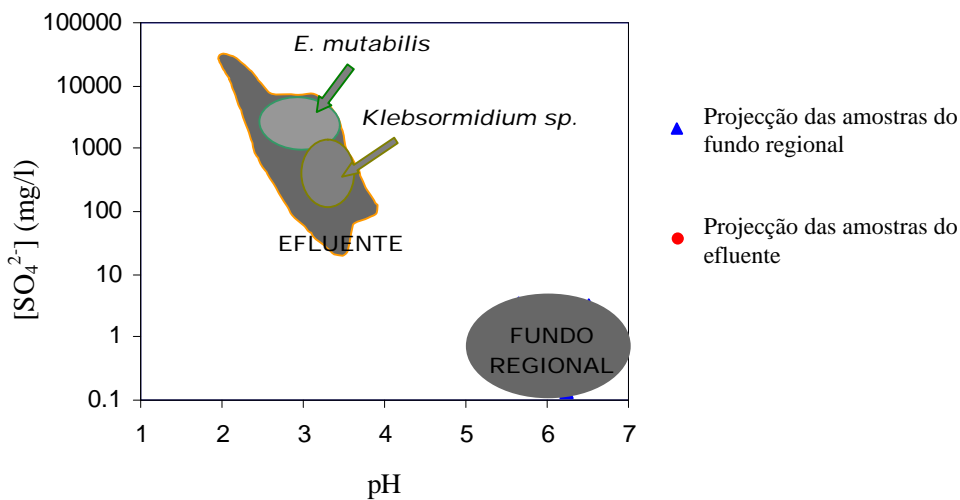


Figura 5.34- Projecção das áreas de preferência SO_4 -pH, pondo em evidência o efeito discriminante do sulfato na distribuição da *E. mutabilis* e do *Klebsormidium sp.*

As propriedades do efluente, no que respeita a teores máximos, são de um modo geral compatíveis com os limites de crescimento referenciados na bibliografia (Gimmler, 2001; Olaveson *et al.*, 2000). Relativamente ao efeito do sulfato na *E. mutabilis* encontram-se referências contraditórias. Por exemplo Brake *et al.* (2001b) associam um declínio na população quando a concentração é superior a 3000 mg/l. No entanto, Lessmann *et al.* (1999) e Sabater *et al.* (2003) referem-se a concentrações de 4000 e 9000 mg/l respectivamente. Em Valdarças observam-se espécimes sem sinais de *stress* mesmo quando os teores ultrapassam os 5000mg/l. Esta discrepância de valores referidos pode reflectir um efeito tóxico relacionado com a especiação de outros iões, como por exemplo o $\text{Al(III)}_{(\text{aq})}$ e o $\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$, e não com a concentração absoluta do sulfato. A formação de complexos sulfatados pode aumentar a biodisponibilidade e a toxicidade destes elementos.

Em Valdarças a especiação redox do ferro pode controlar a distribuição das algas, uma vez que elas são raras nas condições mais oxidantes. Na figura 5.35 retoma-se o diagrama *Eh-pH* do sistema $\text{Fe-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, sobre o qual se projectam os campos de preferência das algas. Os limites superiores coincidem com a linha proposta no ponto 5.1.3 (Figura 5.11), para representar a coexistência de Fe(II) e Fe(III), em resultado do alargamento do campo de estabilidade do Fe(III). A existência de Fe(II) parece ser uma condição necessária para o estabelecimento destas algas. Esta relação biogeoquímica está de acordo com as observações de Brake *et al.* (2001b), relativamente à preferência da *E. mutabilis* por ambientes com ferro ferroso, situando-a em particular no campo de estabilidade da espécie química $\text{FeSO}_4^0_{(\text{aq})}$.

Para além deste aspecto, o ambiente mais oxidante coincide com os teores mais elevados de alumínio e fluoreto. Embora não se conheçam estudos específicos acerca da resistência destas algas a estes elementos, a sua toxicidade é reconhecida em muitos seres vivos. Portanto admite-se que a ausência de algas em determinado local não esteja relacionada com um elemento em particular, mas sim com um efeito tóxico combinado, eventualmente incrementado pela especiação dos iões na solução.

De um modo geral a instabilidade química, mineralógica ou hidrológica pode dificultar a adaptação das algas, o que se traduz em instabilidade biológica. Sabe-se que a composição química do efluente menos contaminado limita a colonização por *E. mutabilis*, para a qual está demonstrada a preferência por situações mais penalizantes. No entanto o mesmo não se pode dizer, com certeza, relativamente à ausência de *Klebsormidium* nos ambientes mais contaminados, onde abunda *Euglena*. Sabater *et al.* (2003) e Whitton (1984) situam espécies de *Klebsormidium* em ambientes mais ácidos e sulfatados do que em Valdarças. Aqui a desvantagem competitiva pode resultar mais da conjugação de factores

desfavoráveis à fixação de macroalgas, relacionados com a hidrologia e com a estabilidade do substrato, e não depender de uma propriedade hidroquímica específica.

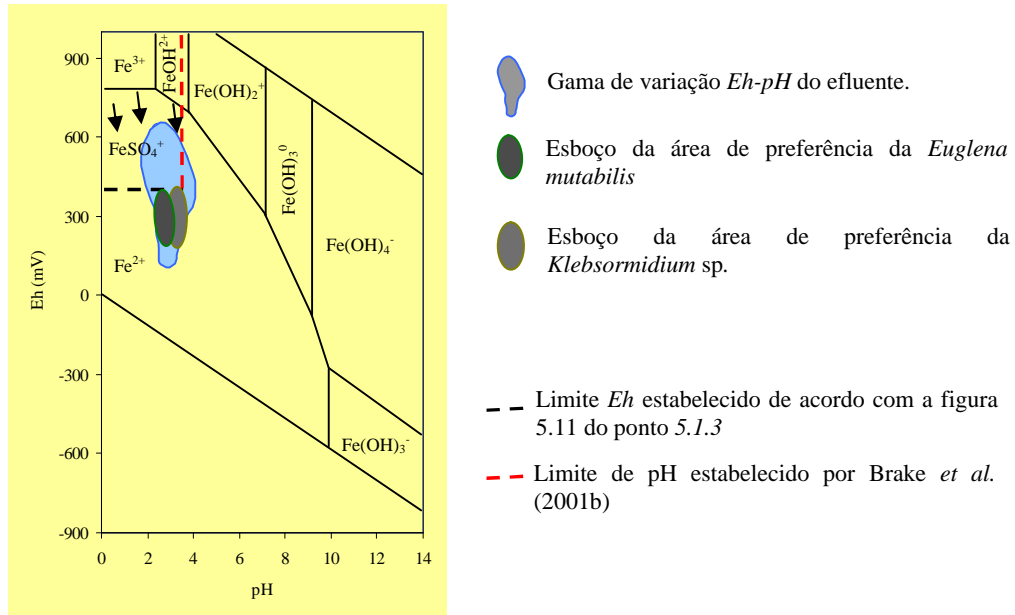


Figura 5.35- Projecção das áreas de distribuição preferencial das algas (a verde) sobre o diagrama *Eh-pH* do sistema Fe-O₂-H₂O. A tracejado representa-se o limite provável do campo de estabilidade dos complexos sulfatados de Fe(III).

5.2.3.2- Controle biogeoquímico da mobilidade dos poluentes

Os seres vivos interferem nos ciclos geoquímicos dos elementos de diversas maneiras, nomeadamente através da formação de minerais. Os processos de biomineralização estão amplamente distribuídos em praticamente todos os filos do mundo biológico (Akay *et al.*, 1999; Frankel, 1991; Lowenstam, 1981). Em ambientes ricos em ferro as bactérias são, uma vez mais, os organismos mais bem estudados (Mann *et al.*, 1991; Myers *et al.*, 1991). A formação de óxidos-hidróxidos de ferro associa-se muitas vezes a bactérias oxidantes do ferro dos géneros *Leptothrix* e *Gallionella* (Banfield *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2002). A participação de algas em processos de biomineralização refere-se frequentemente a propósito da formação de carbonatos e silicatos (por exemplo Jong *et al.*, 1997). No entanto Mann *et al.* (1987) descrevem a precipitação intracelular de lepidocrocite em *Euglena* sp..

A biomineralização é a forma mais expressiva de intervenção biológica, mas não é a única. As algas interferem nas transformações redox de elementos, como o ferro e o arsénio,

ou podem influenciar a evolução do efluente de modo ainda mais subtil, induzindo modificações a longo prazo nas condições do meio.

Descrevem-se adiante os processos identificados no efluente, mediante os quais as algas interferem nos ciclos geoquímicos de deposição/lixiviação de metais, em especial de ferro.

Processos de interferência directa

As algas interferem na mobilidade dos poluentes por processos físicos ou então, de forma mais complexa, sequestrando-os por processos fisiológicos ou bioquímicos. O primeiro caso observa-se nas comunidades de *Klebsormidium*, nas quais as partículas em suspensão, ricas em ferro e noutros elementos, se acumulam no denso emaranhado de filamentos (Figura 5.33). Este processo é relevante na remoção de partículas colóidais.

No segundo caso a interferência na mobilidade dos poluentes é uma resposta à necessidade de homeostasia interna. Isto é, em presença de elevados teores, as algas desencadeiam mecanismos que controlam a disponibilidade ou que diminuem a toxicidade metálica. De uma forma ou de outra, estes mecanismos traduzem-se na transferência dos poluentes da hidrosfera para a biosfera. Por exemplo Elbaz-Poulichet *et al.* (2000) relacionam as flutuações sazonais dos teores de arsénio dissolvido, com os parâmetros de actividade fotossintética, associados às algas.

Em Valdarcas é possível associar as comunidades de *Euglena mutabilis* e de *Klebsormidium* sp. a processos que envolvem a remoção de poluentes da solução aquosa. Na tabela 5.X apresentam-se os resultados de uma análise química efectuada à massa filamentosa de *Klebsormidium* e ao efluente no seu local de crescimento. Resultou de uma amostragem pontual numa das estações de monitorização (V4) e portanto não permite avaliar o comportamento sazonal, nem permite fazer extrapolações para a globalidade do sistema. Apesar disto mostra que os teores dos elementos analisados são consideravelmente mais elevados no material biológico do que no efluente. Por exemplo estas algas contêm 45ppm (peso seco) de arsénio, crescendo num meio aquoso onde este elemento está frequentemente abaixo do limite de detecção analítico, não tendo ultrapassado em nenhuma amostragem o teor de 0.63 ppm. Estes resultados sugerem a existência de processos de concentração biológica, observados mesmo numa altura em que a produtividade é menor (final do Verão).

A forma como estes elementos são transferidos da solução para o material biológico faz parte das estratégias de tolerância das algas. No caso do arsénio esta transferência pode também dever-se a um fenómeno de mimetismo, a que alguns autores se referem em meios

pobres em fósforo (Fourqurean *et al.*, 2001; McNeill *et al.*, 2002). Isto é, pode verificar-se uma retenção de arsenato (AsO_4^{3-}) em substituição do nutriente fosfato (PO_4^{3-}).

		ELEMENTO QUÍMICO (ppm)			
		Ferro	Arsénio	Cobre	Zinco
Efluente	Set. 01	160	< <i>l.d</i>	0.070	0.40
	Média	176	0.06	0.18	0.42
	Máximo	338	0.63	0.93	0.72
<i>Klebsormidium</i>	Set. 01	57300	45	12	45

Tabela 5.X- Resultados de uma análise química efectuada à massa filamentosa de *Klebsormidium* sp. e ao efluente no seu meio de crescimento. Amostragem efectuada em Setembro 2001. Apresentam-se também os teores médio e máximo detectados na estação V4 ao longo dos dois anos de monitorização.

Gaur *et al.* (2001) apresentam uma revisão geral acerca dos mecanismos de tolerância conhecidos em ambientes ricos em metais. Incluem-se em duas categorias principais:

- diminuição da biodisponibilidade através de sequestro dos metais por processos de interacção superficial na parede celular ou em materiais extracelulares, segregados pela alga; a fixação dos metais resulta da acumulação no exterior da célula;
- desintoxicação intracelular – inclui a formação de complexos estáveis com proteínas especiais e a transformação dos metais em formas menos tóxicas ou menos solúveis; a fixação dos metais resulta da incorporação no interior da célula.

O mecanismo mais comum consiste em limitar o acesso dos poluentes ao interior da célula, promovendo a sua adsorção na parede celular (Gin *et al.*, 2002; Mann *et al.*, 1984; Xue *et al.*, 1988). Em Valdarca o resultado destas estratégias de tolerância reflecte-se na intensa ferruginização do exterior das células, enquanto que o interior pode permanecer límpido e sem sinais de depósito. A figura 5.36 mostra a acumulação de precipitados de ferro nas paredes celulares de *Klebsormidium* e nas substâncias mucilaginosas que constituem os biofilmes de *Euglena*. A importância dos materiais extracelulares mucilaginosos é referida por alguns autores (Gaur *et al.*, 2001; Parker *et al.*, 1996). São geralmente de natureza polissacárida e têm elevada capacidade para adsorver iões metálicos. Uma abundante secreção destes materiais é interpretada como uma resposta defensiva em ambientes extremos ou em situações de *stress*.

A *Euglena* e os produtos ocreos mais ricos em schwertmannite formam uma associação típica no efluente. Esta observação juntamente com as imagens anteriores sugerem a participação da *Euglena* na formação destes precipitados de drenagem. A figura 5.37 ilustra este tipo de interacção mineral-alga. Embora não se observem as células de *Euglena*, a sua associação com as esferas de schwertmannite é indicada pela abundância de grânulos de paramilo, típicos das Euglenophyta.

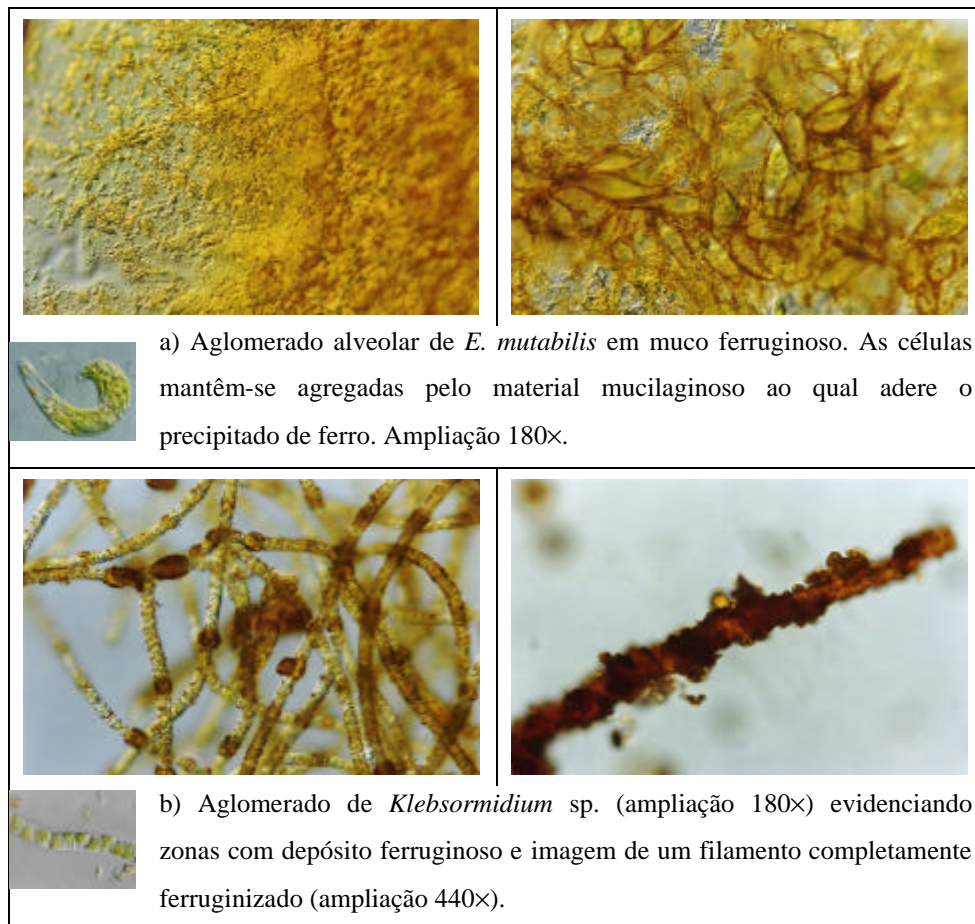


Figura 5.36- Exemplos da participação das algas nos processos de deposição de ferro.

Processos de interferência indirecta

A actividade fotossintética das algas desencadeia modificações no efluente. Na dependência dos ciclos de libertação e consumo de oxigénio e de dióxido de carbono criam-se microambientes biogeoquímicos, com manifestações mensuráveis. Por exemplo as maiores variações em oxigénio dissolvido no efluente associam-se às comunidades mais densas de algas. Dependendo do estágio de produtividade do sistema podem medir-se

concentrações superiores a 15 mg/l ou inferiores a 3 mg/l (Figura 5.38). Esta figura ilustra também um efeito que se observa nas comunidades de *E. mutabilis*, relacionado com a actividade fotossintética: na sequência da oxigenação criam-se condições *Eh-pH* propícias à precipitação de óxidos-hidróxidos de ferro.

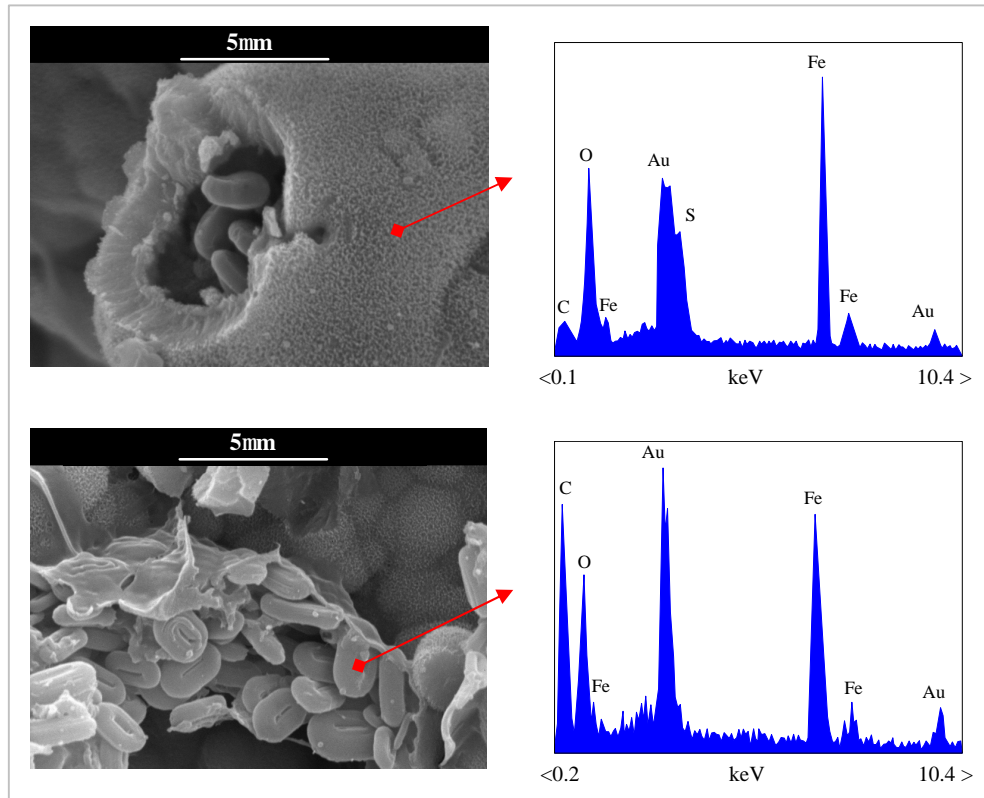


Figura 5.37- Exemplo de interação mineral-alga. Imagens de *MEV-ES* e respectivos espectros *DE*.

No interior das esferas de schwertmannite observam-se grânulos de paramilo – substância polissacárida de reserva das Euglenophyta. Na imagem de baixo observam-se vestígios de uma película orgânica desidratada, que provavelmente corresponde ao exopolímero que agrega as células de *Euglena*.

As flutuações de produtividade têm grande significado ecológico porque promovem a biodiversidade. Têm também consequências na composição do efluente, na medida em que afectam os ciclos de deposição/libertação dos elementos. Esta interferência resume-se da seguinte forma:

- A fotossíntese afecta a especiação redox dos poluentes; por exemplo na sequência da oxigenação e da libertação de ião bicarbonato geram-se microambientes de precipitação de ferro.

- A decomposição da biomassa, ou simplesmente a actividade metabólica, promovem um enriquecimento em nutrientes e fornecem o carbono orgânico, que são necessários para a colonização por organismos heterotróficos; na sequência destes processos criam-se microambientes propícios à redução do sulfato.

Os ciclos de produtividade de biomassa modificam o meio, nutrindo-o e consequentemente induzindo o estabelecimento de uma cadeia trófica mais complexa. O estado actual do efluente, visto como um ecossistema, situa-se numa primeira etapa de sucessão ecológica. A partir daqui espera-se um efeito em cascata no sentido do aumento da biodiversidade. O resultado desta evolução em termos geoquímicos é a diminuição da acidez, a transferência de poluentes no sentido hidrosfera-biosfera-mineral, e consequentemente um lento progresso para a reabilitação natural.

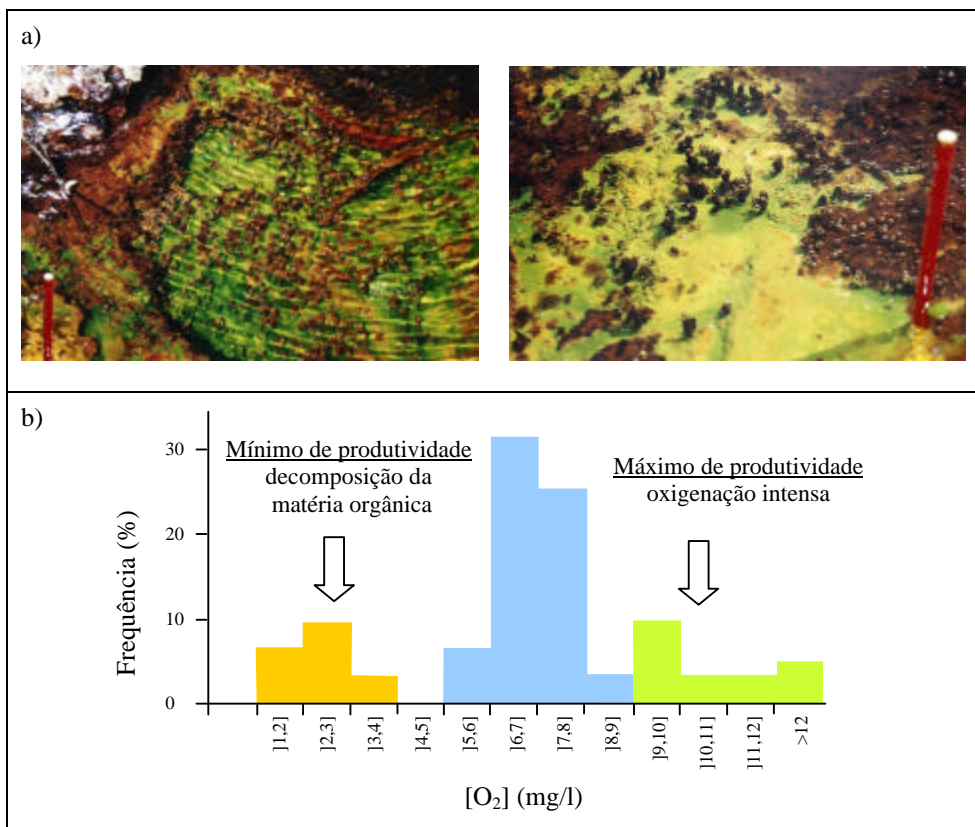


Figura 5.38- Modificação nas condições do meio relacionadas com fenómenos de transferência na interface hidrosfera-biosfera-mineral. a) Oxigenação do efluente provocada pela actividade das algas e consequente precipitação de óxidos-hidróxidos de ferro. b) Distribuição do teor de oxigénio dissolvido no efluente, com a correspondência aos ciclos de produtividade.

5.3- Definição de ambientes de drenagem

As observações de campo e a caracterização do efluente sugerem a existência de ambientes de drenagem distintos entre a escombreira e o rio Coura. Esta discriminação de ambientes exprime a existência de padrões de comportamento no espaço, que são indicados por aspectos de natureza diversa, tais como:

- distribuição e relação entre os parâmetros físico-químicos;
- distribuição e modos de ocorrência das algas;
- distribuição e modos de ocorrência dos produtos ocre de drenagem ácida.

O grau de discriminação entre ambientes avaliou-se com base em métodos do domínio do reconhecimento de padrões (Marques, 1999). Estes baseiam-se na utilização de algoritmos matemáticos (em sentido lato denominados classificadores), que dividem o universo de dados num número finito de subconjuntos (classes), com base na similaridade entre os elementos. Do ponto de vista da formulação matemática assume-se o seguinte:

- o universo de dados que contém a informação acerca das propriedades hidroquímicas do efluente (apresentadas no ponto 5.1.2) é designado por S ($S \subset \mathcal{R}^n$),

- a cada amostra em S corresponde um vector constituído por n componentes reais, tal que

$X = [x_1, x_2, \dots, x_n]$, isto é cada amostra tem um vector característico gerado pelos parâmetros físico-químicos e definido por:

$X = [\text{pH}, CE, \text{Acidez}, \dots]$,

- o classificador atribui a cada amostra um subconjunto $\omega \in \Omega$ em que

$\Omega = \{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_c\}$

sendo c o número de subconjuntos admissíveis, isto é o número de ambientes de drenagem que é possível discriminar.

Aplicaram-se dois classificadores de utilização corrente – classificador hierárquico e k -médias, recorrendo ao programa *STATISTICA* (Statsoft, 2001b). A similitude entre amostras do mesmo subconjunto expressou-se através do cálculo da distância *Euclidiana* às amostras representativas dos respectivos subconjuntos.

O classificador hierárquico gera uma família de partições do universo de dados indexada por uma escala T (medida de distância entre subconjuntos). O processo de agregação em subconjuntos é controlado pelo cálculo da distância de cada ponto a agregar a todos os pontos dentro do subconjunto. Tem uma representação em forma de árvore, que se designa por dendograma. A partição final, isto é o número de subconjuntos que se admitem,

depende da escala. Quando T tende para infinito obtêm-se um único conjunto. Por outro lado, se T for suficientemente pequeno cada amostra constitui um subconjunto.

No classificador *k-médias* o processo de agregação das amostras é iterativo, sendo necessário um conhecimento prévio do número de subconjuntos (k). A constituição de cada subconjunto é ajustada em cada iteração por troca de amostras entre subconjuntos, minimizando em cada um o somatório do quadrado das distâncias ao seu centro. O centro de cada subconjunto é definido pelo vector constituído pelas médias dos parâmetros das amostras que lhe pertencem. É este vector que caracteriza cada subconjunto.

A aplicação destas ferramentas ao universo de dados físico-químicos divide-o em subconjuntos ou classes, que expressam a similitude entre estações de monitorização. Isto é, do conjunto total extraem-se subconjuntos de amostras que têm propriedades comuns, ou seja, pertencem ao mesmo ambiente de drenagem. Os resultados obtidos foram confrontados com informação de natureza ecológica e mineralógica, refinando assim o processo de discriminação desses conjuntos.

Os ambientes de drenagem são depois caracterizados atendendo aos processos de interacção mineral-água-biosfera. Averigua-se também em cada ambiente, a existência de padrões de natureza sazonal.

5.3.1- Padrões de comportamento espacial

A figura 5.39 descreve a formulação utilizada e a estrutura dos dados de entrada dos dois classificadores. O dendograma resultante da aplicação do classificador hierárquico apresenta-se na figura 5.40. Verifica-se que a informação hidroquímica, obtida através do esquema de monitorização baseado nas dez estações da figura 2.4, se agrupa em conjuntos de estações. Para uma escala de interpretação de pouco pormenor (cerca de 30% da escala máxima) reconhecem-se os seguintes agrupamentos:

- {V1, V2, V6};
- {ValdR};
- {V3, V4, V5, V9};
- {V7, 05A}.

Esta partição do universo foi validada através da aplicação do classificador *k-médias*. Para isso testaram-se diferentes valores de k (3, 4 e 5), verificando-se que para $k=4$ se obtém uma partição idêntica à do classificador hierárquico, que por sua vez é coerente com a base de conhecimento empírica sobre o efluente.

Universo de dados

$$S = [X_1 \ X_2 \ \dots \ X_{88} \ X_{89}]^T \quad \text{com} \quad X_m = [x_1^m \ x_2^m \ \dots \ x_n^m]$$

$$X_m = [pH \ CE \ SO_4^{2-} \ Acidez \ Fe \ Mn \ Cu \ Zn \ As \ Ca \ K \ Al \ Na \ SiO_2 \ Mg \ F^-]$$

Normalização

Os parâmetros físico-químicos foram sujeitos a uma transformação logarítmica (exceptuando o pH) e posteriormente à normalização definida pela equação seguinte:

$$x_n^m \text{ Normalizado} = \frac{x_n^m - \overline{x_n}}{s_{x_n}}$$

Estrutura de dados

A cada X_m atribui-se o seguinte rótulo *EstMM/AA*

Est – Estação de monitorização; *MM* – Mês de amostragem; *AA* – Ano de amostragem

A matriz seguinte exemplifica a estrutura de dados utilizada no programa *STATISTICA*.

	pH	...	Zn	...	F
V101/01					
...					
V912/01					
...					
V912/02					

Figura 5.39- Estrutura dos dados de entrada do classificador.

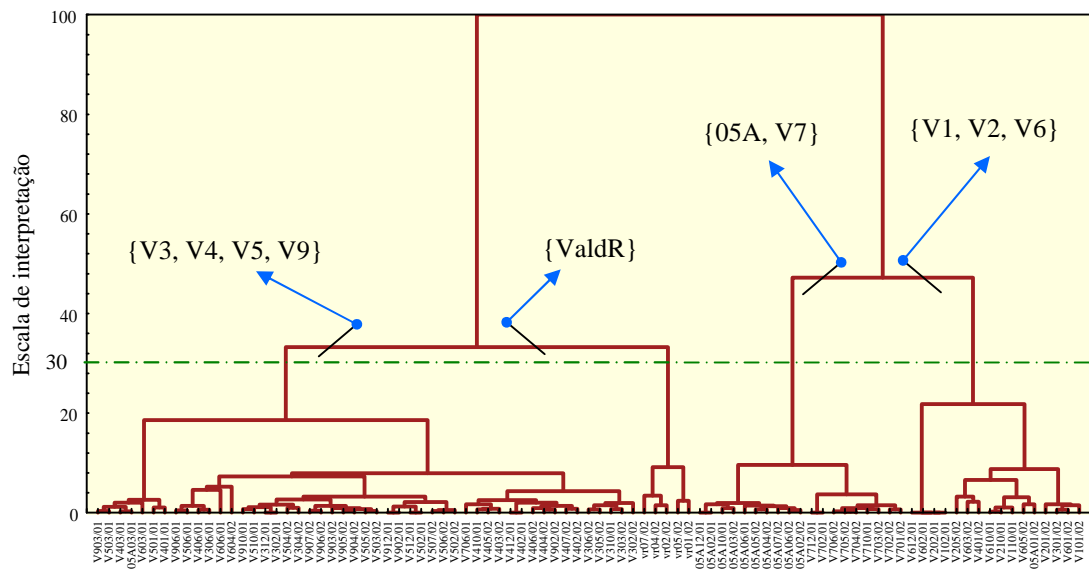


Figura 5.40- Dendrograma resultante da aplicação do classificador hierárquico aos dados de natureza físico-química resultantes dos dois anos de monitorização do efluente.

De acordo com a figura 2.4 os conjuntos discriminados desta forma definem dois ambientes na escombeira – {ValdR} e {V1,V2,V6} e dois ambientes no ribeiro do Poço Negro – {05A,V7} e {V3,V4,V5,V9}. À escala de interpretação a que se definem estes agrupamentos as estações, 05A e V7 (situadas em localizações extremas na linha de água) definem só um ambiente. No entanto uma interpretação do dendograma efectuada a uma escala de maior pormenor sugere uma partição em dois conjuntos. Esta divisão evidencia-se na figura 5.41, que representa a dispersão do oxigénio dissolvido, e é também sugerida pela especiação redox do ferro e por outros parâmetros não quantificados, nomeadamente de natureza ecológica e mineralógica (que são apresentados mais à frente).

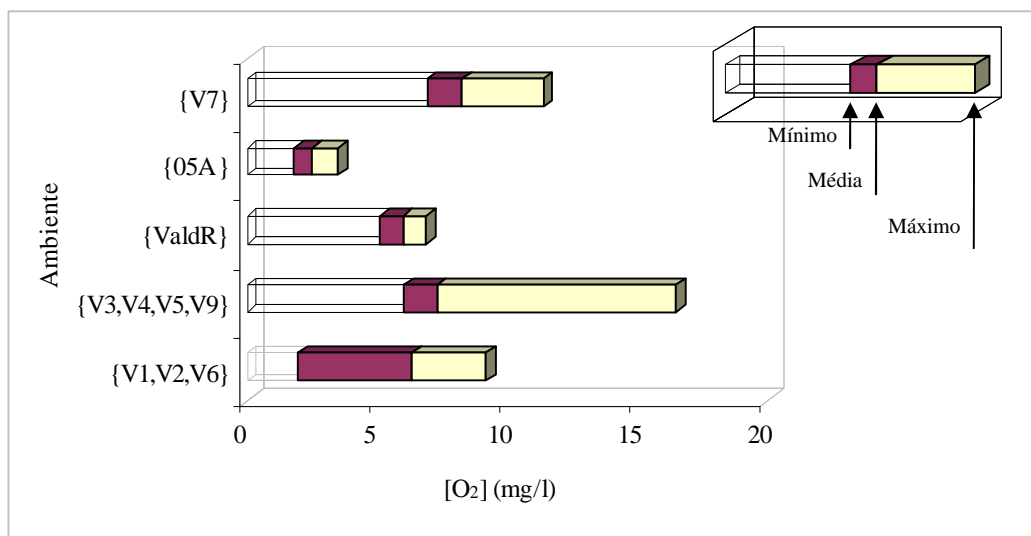


Figura 5.41- Dispersão dos teores de oxigénio dissolvido nos agrupamentos de estações.

Por estes motivos apesar da similitude detectada na composição química considera-se que 05A e V7 têm qualidades próprias, pelo que se apresentam cinco ambientes de drenagem. Estes ambientes podem ser descritos pelo vector definido pela média de cada parâmetro normalizado. Na figura 5.42 mostra-se a organização espacial dos ambientes e os respectivos vectores média. Verifica-se que estes vectores permitem a distinção entre os ambientes, embora os diferentes parâmetros revelem vocações discriminantes distintas de acordo com o ambiente.

5.3.2- Propriedades dos ambientes de drenagem

A organização das estações em ambientes é determinada pelos fenómenos de interacção mineral-água-biosfera que os caracterizam. Embora do ponto de vista espacial

prevaleçam fenómenos de libertação e transporte, nalguns ambientes dominam os fenómenos de diluição e fixação de poluentes. A caracterização dos ambientes, através das propriedades observáveis no domínio do espaço e do tempo, permite acompanhar o resultado destes fenómenos em termos impacte ambiental.

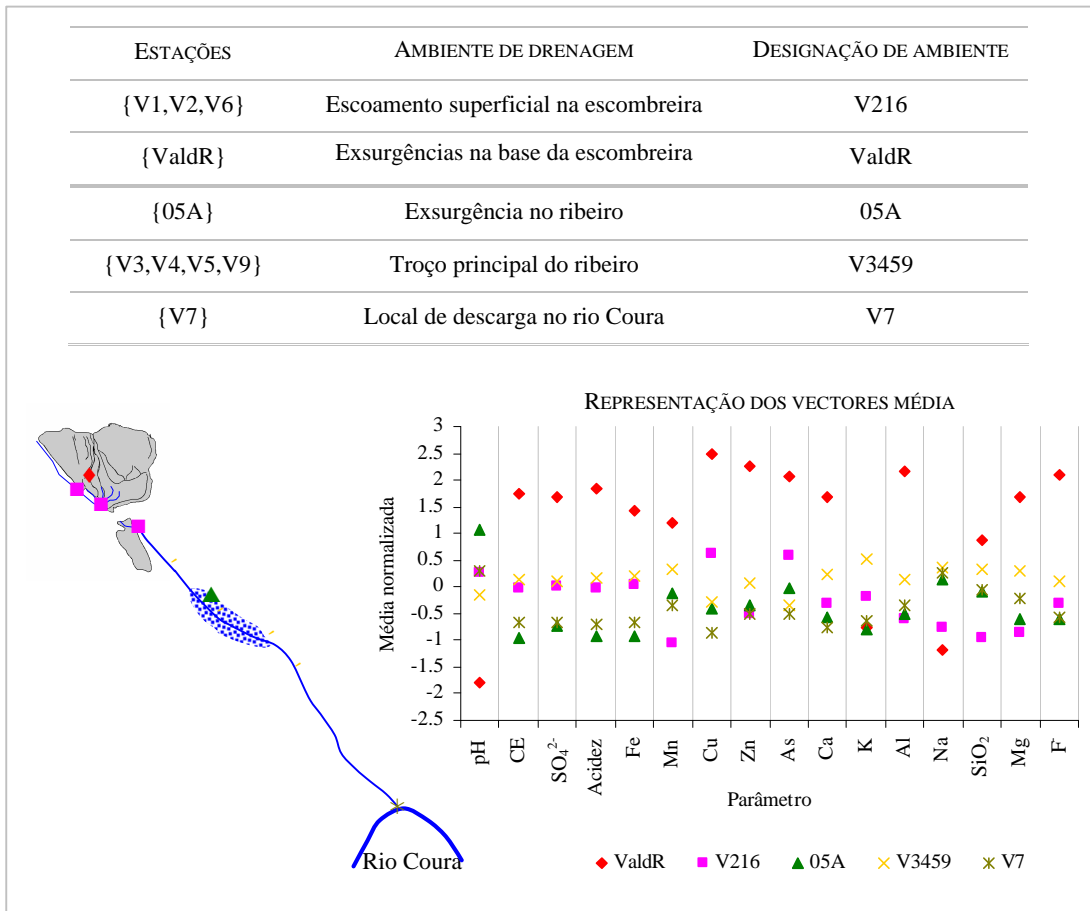


Figura 5.42- Ambientes de drenagem definidos pelas estações de monitorização e representação dos respectivos vectores média.

5.3.2.1- Propriedades observáveis no domínio espacial

Nos gráficos da figura 5.43 apresentam-se as gamas de variação dos parâmetros físico-químicos em cada ambiente, reflectindo as variabilidades espaciais. O ambiente correspondente a ValdR representa o resultado da percolação lenta no interior da escombreira. O fluxo de efluente não é permanente, dependendo do fornecimento exterior de água, a partir da pluviosidade. A taxa de infiltração e consequentemente o tempo de persistência da água em contacto com os estéreis são variáveis influentes, consoante o grau

de saturação da escombreira. A percolação lenta permite a dissolução de sílica e de outras espécies químicas libertadas dos minerais de meteorização mais demorada. Por este motivo, este ambiente mais oxidante distingue-se facilmente de outros, uma vez que se verificam aqui os teores mais elevados de quase todos os poluentes, com excepção do sódio e do potássio. A excepção deve-se à importância que tem a formação de jarosite, pondo em evidência a eficácia dos processos de fixação “*in situ*”, que se detectam também para outros elementos. Entre ValdR e V3459 há uma diminuição acentuada nos teores médios dos metais e do arsénio. Esta diminuição resulta dos processos de fixação de poluentes nas neoformações da escombreira.

É também em ValdR que é menor a razão entre o ferro e os restantes metais (em especial o alumínio), permitindo a precipitação de outros sais para além dos sulfatos de ferro. Por este motivo é a este ambiente que se atribui a paragénese secundária mais diversificada. Coexistem aqui óxidos-hidróxidos e hidroxosulfatos, gesso, sulfatos de ferro e de alumínio.

Estas características traduzem-se nas seguintes manifestações de campo, que em outras situações podem ser entendidas como indicadoras expeditas de ambientes deste tipo:

- efluente de cor ocre intensa com predominância de valores de pH abaixo de 2.5;
- superfícies de escoamento endurecidas por crustificações ferralíticas e silícicas;
- eflorescências salinas com diversas tonalidades;
- ausência de algas;
- odor sulfúreo intenso.

V216 representa as condições de escoamento superficial sobre a escombreira. De um modo geral verifica-se grande dispersão nos teores analisados, uma vez que este ambiente sofre as flutuações impostas pelo regime torrencial, pela lixiviação intensa e pelos tempos de permanência da água na escombreira. Caracteriza-se por ser um ambiente de “choque” no qual podem ser amostradas, as seguintes condições (com efeitos diversos):

- instabilidade física da escombreira com reactivação química dos estéreis em momentos de pluviosidade intensa;
- mistura com a água de percolação do interior da escombreira;
- diluição provocada por períodos longos de pluviosidade.

As seguintes observações de campo constituem indicadores expeditos deste tipo de ambiente:

- efluente com elevada turvação;
- crustificação ferralítica das superfícies de escoamento;

- eflorescências salinas na bordadura das superfícies de escoamento;
- comunidades de algas acidófilas (o género *Euglena* é mais abundante do que o *Klebsormidium*).

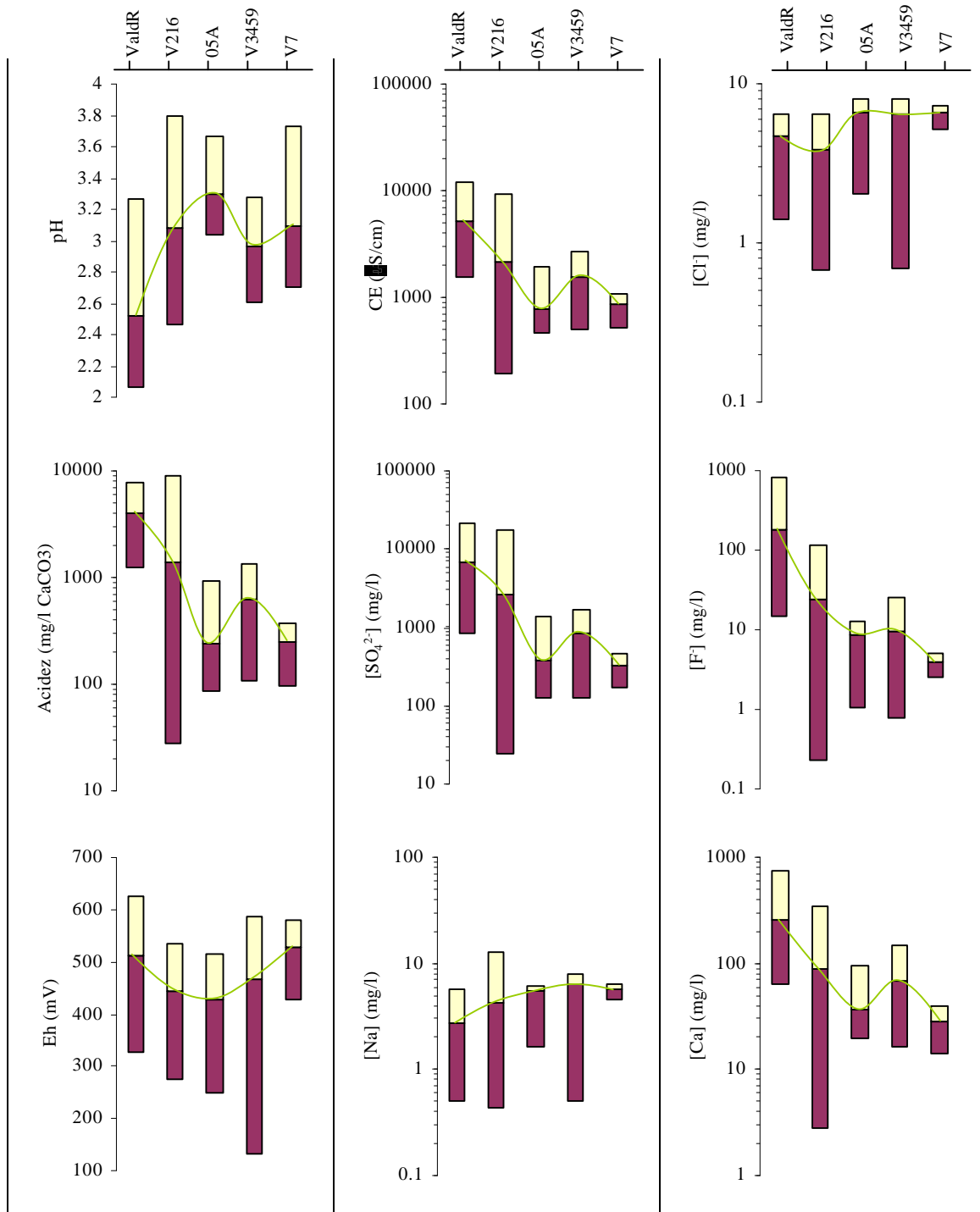
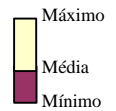


Figura 5.43- Gama de variação dos parâmetros físico-químicos em cada ambiente (cont.).



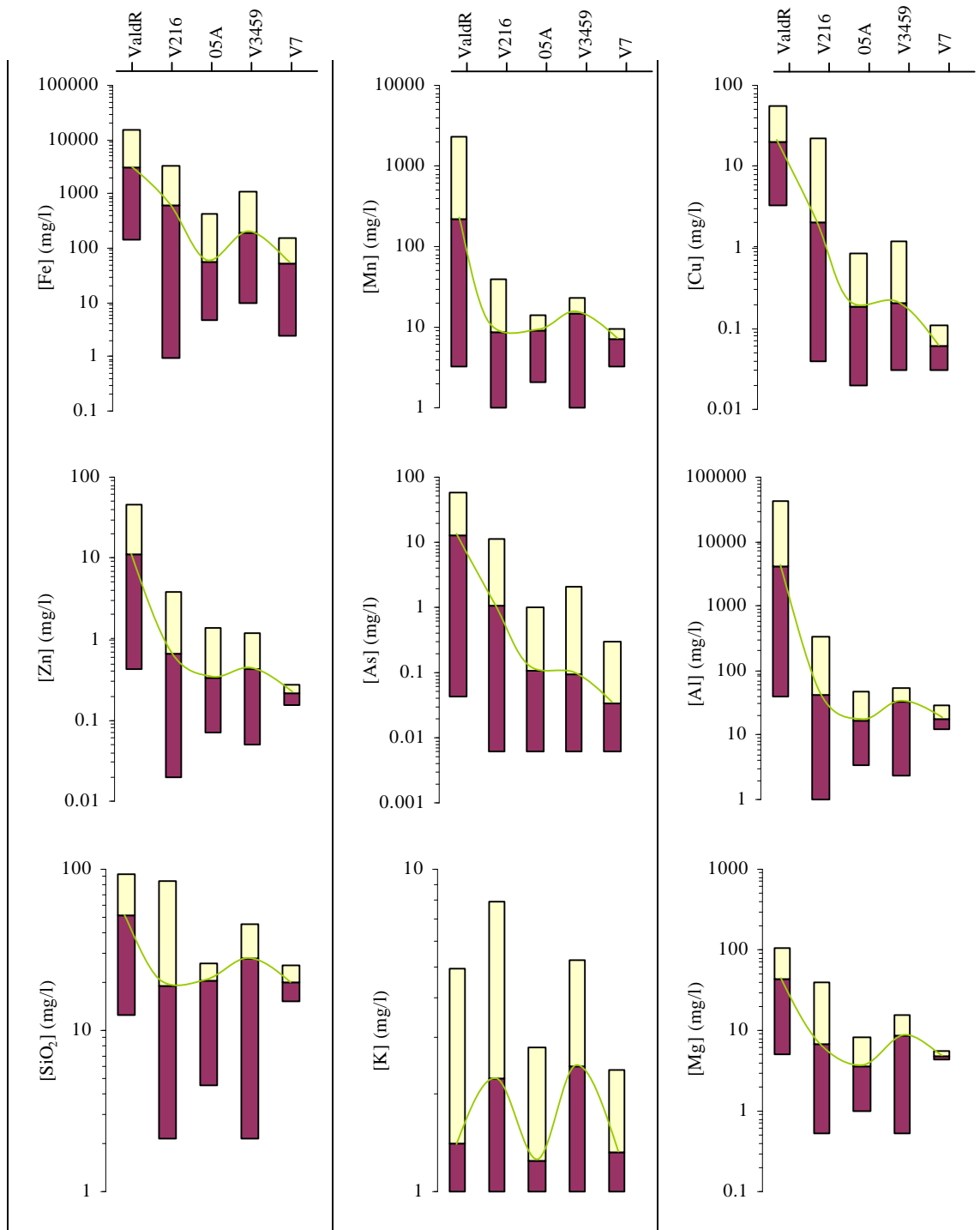


Figura 5.43(cont.)- Gama de variação dos parâmetros físico-químicos em cada ambiente.

Máximo
Média
Mínimo

V3459 representa o troço principal do ribeiro do Poço Negro. A variabilidade que se observa traduz principalmente a existência de microambientes de oxidação-redução e de precipitação de poluentes, relacionados com os ciclos de produtividade biológica e com as condições hidráulicas do canal. Por exemplo diminuições acentuadas de cota resultam na oxigenação da água, gerando-se imediatamente a jusante um aumento da razão Fe(III)/Fe(II).

Entre este ambiente e V7 verifica-se uma diminuição do teor médio da generalidade dos parâmetros analisados. No entanto a diminuição não tem a mesma amplitude para todos eles, uma vez que a par do efeito de diluição existem processos de fixação. A maior diferença nota-se relativamente ao ferro, em resposta à precipitação de óxidos-hidróxidos de ferro. Os seguintes aspectos constituem observações de campo típicas:

- efluente com valores de pH entre 2.6 e 3.3;
- tonalidade do efluente variável ao longo do canal (nas zonas de acalmia da velocidade da corrente observa-se o ocre mais escuro);
- ausência de eflorescências salinas;
- cromatização ferruginosa da superfície de escoamento;
- formação de películas de produtos ocre sobrenadantes nos locais de menor fluxo;
- abundância de musgos nas margens e de algas na porção central do canal (o *Klebsormidium* é geralmente mais abundante do que a *Euglena*).

05A situa-se no troço superior do ribeiro do Poço Negro. Corresponde-lhe um ambiente com características particulares. Trata-se de uma emergência de água com condições favoráveis ao estabelecimento de um nicho de algas (principalmente *Klebsormidium* sp.). Admite-se que a especiação redox do ferro, caracterizada pela predominância de Fe(II), seja uma destas condições. Em média o Fe(III) representa cerca de 40% do ferro total, portanto o valor mais baixo verificado entre os diferentes ambientes (Figura 5.44). A decomposição das massas filamentosas gera carência bioquímica de oxigénio que se traduz nos baixos teores de oxigénio dissolvido medidos (Figura 5.41). Verificam-se aqui os fenómenos de interacção mineral-água-biosfera referidos no ponto 5.2. Os teores de cobre e arsénio poderão ser influenciados pelos ciclos de fixação-libertação que acompanham os ciclos de produtividade destas algas. Destacam-se as seguintes observações de campo típicas:

- nicho de algas filamentosas persistente, embora por vezes intensamente necrosadas;
- em condições de desidratação observam-se eflorescências salinas de gesso;
- produtos ocre com comportamento friável.

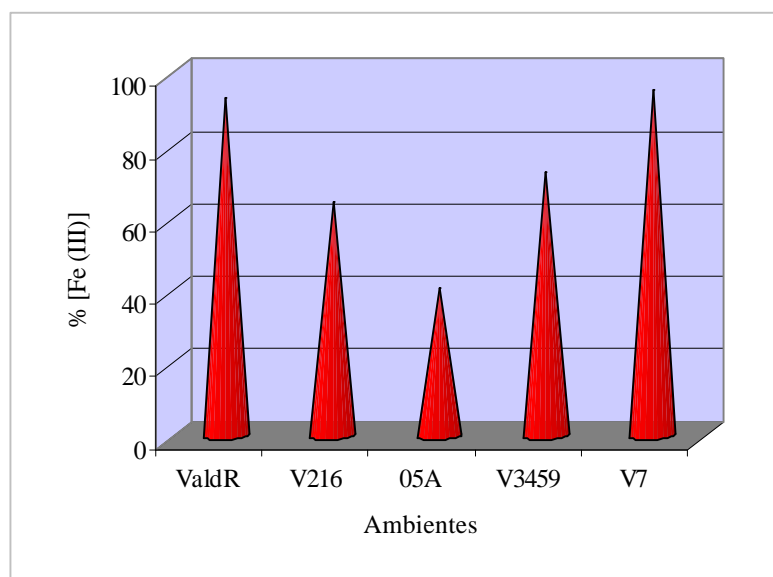


Figura 5.44- Percentagem de Fe(III) nos diferentes ambientes.

V7 representa a descarga do efluente no rio Coura. Do ponto de vista hidroquímico, ecológico e mineralógico é o ambiente menos sujeito a flutuações. A generalidade dos poluentes apresenta aqui os teores médios mais baixos. Isto reflecte simultaneamente o efeito de diluição, que é máximo neste ambiente, e o resultado dos fenómenos de fixação que ocorreram a montante. Em resultado dos processos de fixação tem-se em V7 um efluente oxidado, decantado e liberto de parte da carga poluente inicial. Destacam-se as seguintes observações de campo:

- efluente com elevado potencial redox, condutividade inferior a $1000\mu\text{S}/\text{cm}$ e geralmente sem fracção suspensa aparente;
- substrato rochoso com revestimento ocre (predominando o castanho escuro);
- não se observam comunidades densas de *Euglena*.

5.3.2.2- Propriedades observáveis no domínio temporal

Analisou-se o comportamento do efluente ao longo do tempo, avaliando a existência de padrões de resposta em dois domínios temporais. Um deles, de amplitude mais curta, diz respeito às flutuações sazonais acompanhadas através da monitorização mensal entre 2000 e 2002; o outro considera o comportamento observado num período de sete anos.

Avaliação de efeitos sazonais

A quantidade de precipitação entre campanhas de amostragem é usada como indicador sazonal principal (figura 5.45). Não é um indicador ideal, na medida em que não mostra a susceptibilidade a variações repentinas, nem o efeito da duração e intensidade dos episódios de pluviosidade. No entanto permite detectar tendências relevantes. Uma observação ao conjunto das figuras 5.46 a 5.50 mostra que a evolução no espaço, desde os ambientes de escombreira até V7, é acompanhada por uma atenuação da amplitude de resposta ao estímulo sazonal. Do ponto de vista estrito da análise dos sinais representados, V7 apresenta-se como uma versão filtrada de V3459.

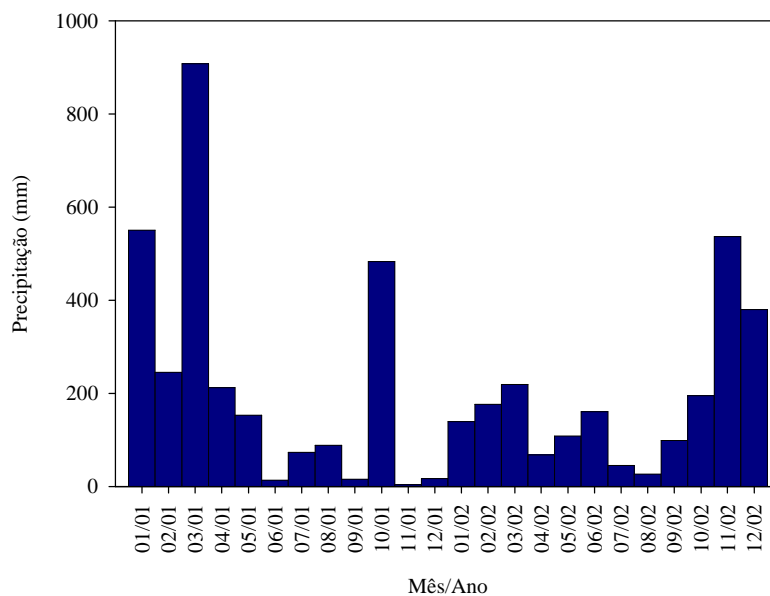


Figura 5.45- Quantidade de precipitação entre campanhas de amostragem.

Os gráficos da figura 5.46 descrevem as flutuações em ValdR. Verifica-se uma dependência importante relativamente à quantidade de precipitação. A precipitação é o factor mais determinante da alteração dos minerais no interior da escombreira e para a dissolução dos sais solúveis que proliferam neste ambiente, uma vez que dela depende o fornecimento de água para estas reacções. A principal resposta ao estímulo precipitação consiste na mobilização das espécies químicas e consequente aumento dos teores analisados. Nesta tendência geral observa-se um comportamento diferente para o arsénio. A excepção deve-se à adsorção deste poluente na fracção suspensa coloidal e em neoformações do tipo óxidos-

hidróxidos e sulfatos. Quanto maior a lixiviação de ferro, maior a disponibilidade de óxidos-hidróxidos para a fixação do arsénio.

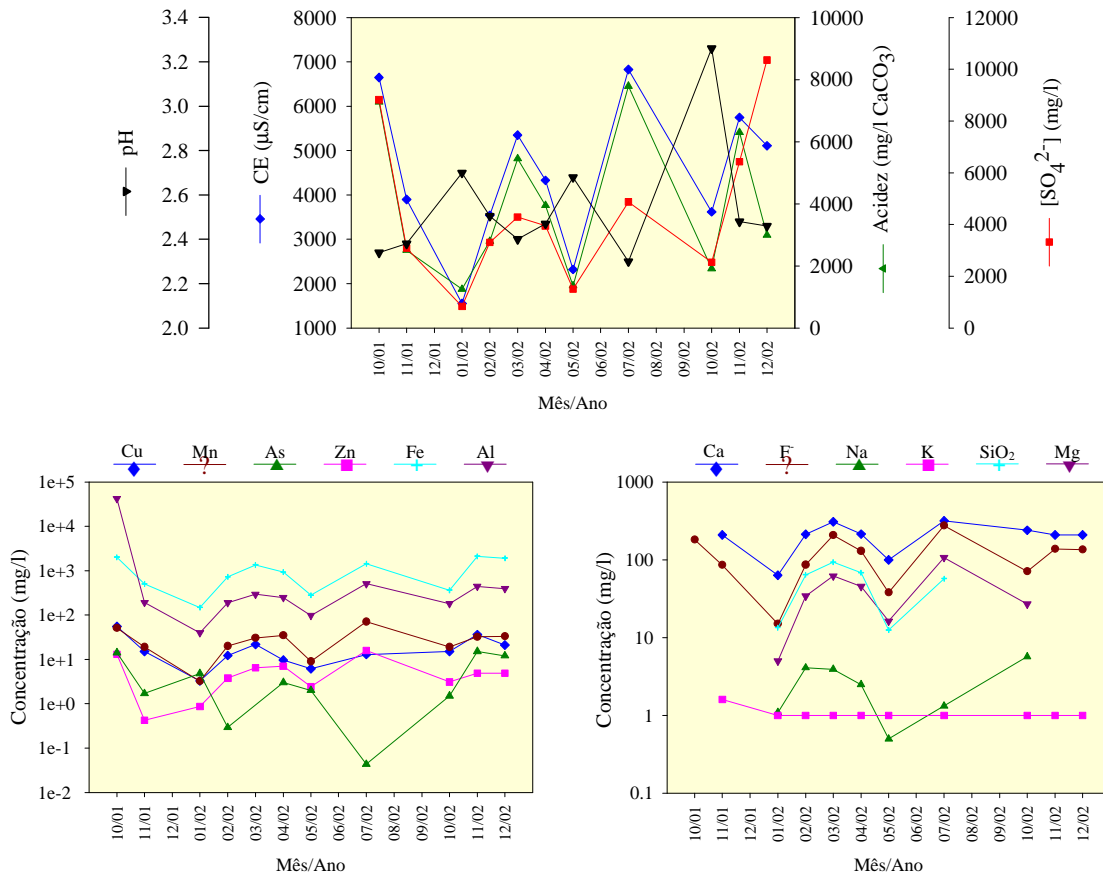


Figura 5.46- Comportamento sazonal em ValdR com base nos valores médios entre Outubro 2001 e Dezembro de 2002.

Em ValdR o cobre mantém-se com concentrações superiores às de zinco, ao contrário do que se passa geralmente nos ambientes fora da escombreira (figuras 5.48 a 5.50). Nestes o zinco é relativamente constante ao longo do ano, enquanto que o cobre responde às variações sazonais da precipitação. Estas observações indicam o seguinte:

- as neoformações mineralógicas supergénicas da escombreira são mais eficientes a fixar o cobre do que o zinco;
- existem ciclos de mobilização-fixação de cobre, relacionados com os ciclos de dissolução-precipitação dos sais solúveis.

Alpers *et al.* (1994) referem-se à diferença de mobilidade entre estes dois elementos, associando-a à presença de melanterite. Tal como se apresentou no capítulo 4, a estrutura cristalina da melanterite tem maior propensão para acomodar o cobre do que o zinco. A

dissolução experimental de melanterite-rozenite, também indicou uma concentração mais elevada de cobre em solução, embora a diferença tenha sido pouco significativa (Figura 4.40). Tendo em consideração estes aspectos e atendendo a que a melanterite é um sal abundante em ValdR, admite-se que o aumento do teor de cobre em momentos de pluviosidade se deva à sua dissolução.

A composição do efluente é susceptível à diluição, especialmente em momentos de pluviosidade intensa. Por outro lado é influenciada pela lixiviação e pela dissolução dos minerais. O balanço que se estabelece entre os dois efeitos determina o resultado composicional. Nem sempre é possível relacionar estritamente este resultado com a quantidade de precipitação mensal, uma vez que a resposta pode ser muito rápida. Verificou-se que pode mesmo variar ao longo de um episódio de pluviosidade. Por isso, muitas vezes a composição reflecte as condições climáticas dos dias antecedentes ou do próprio momento da colheita das amostras.

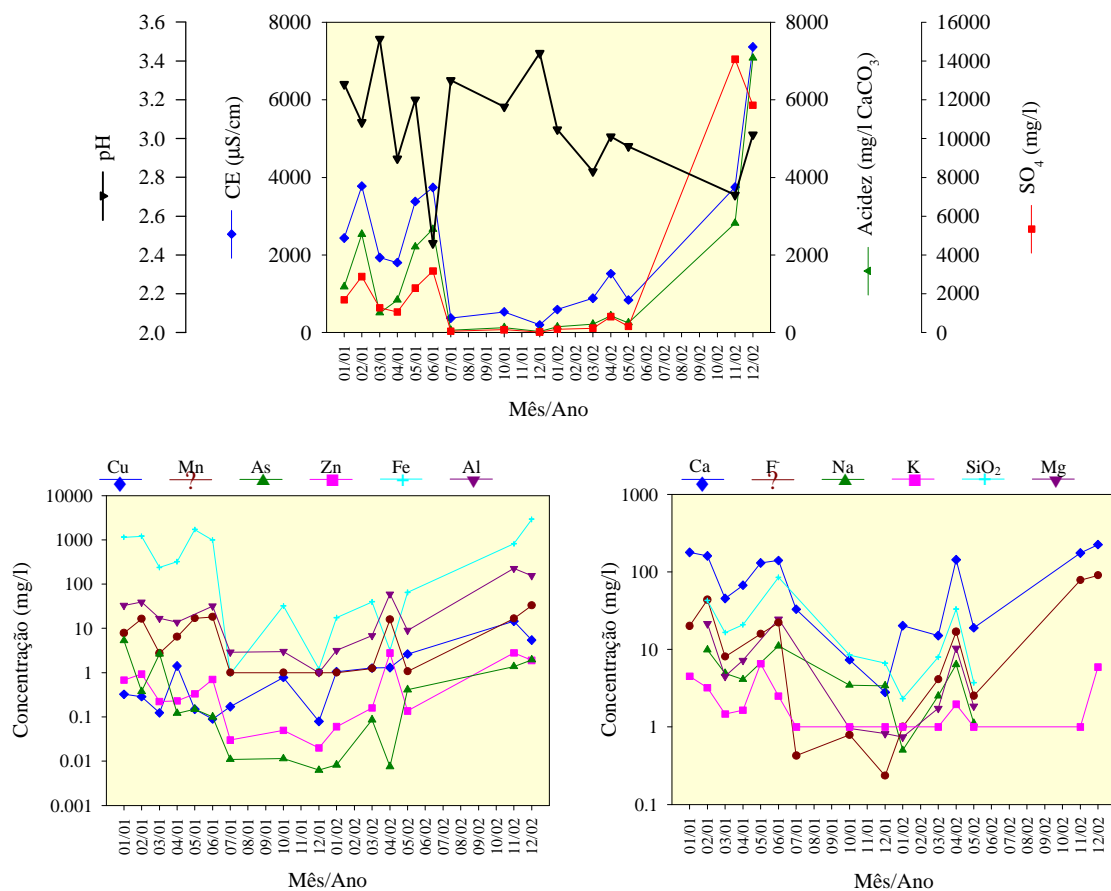


Figura 5.47 - Comportamento sazonal em V216 com base nos valores médios entre Janeiro 2001 e Dezembro de 2002.

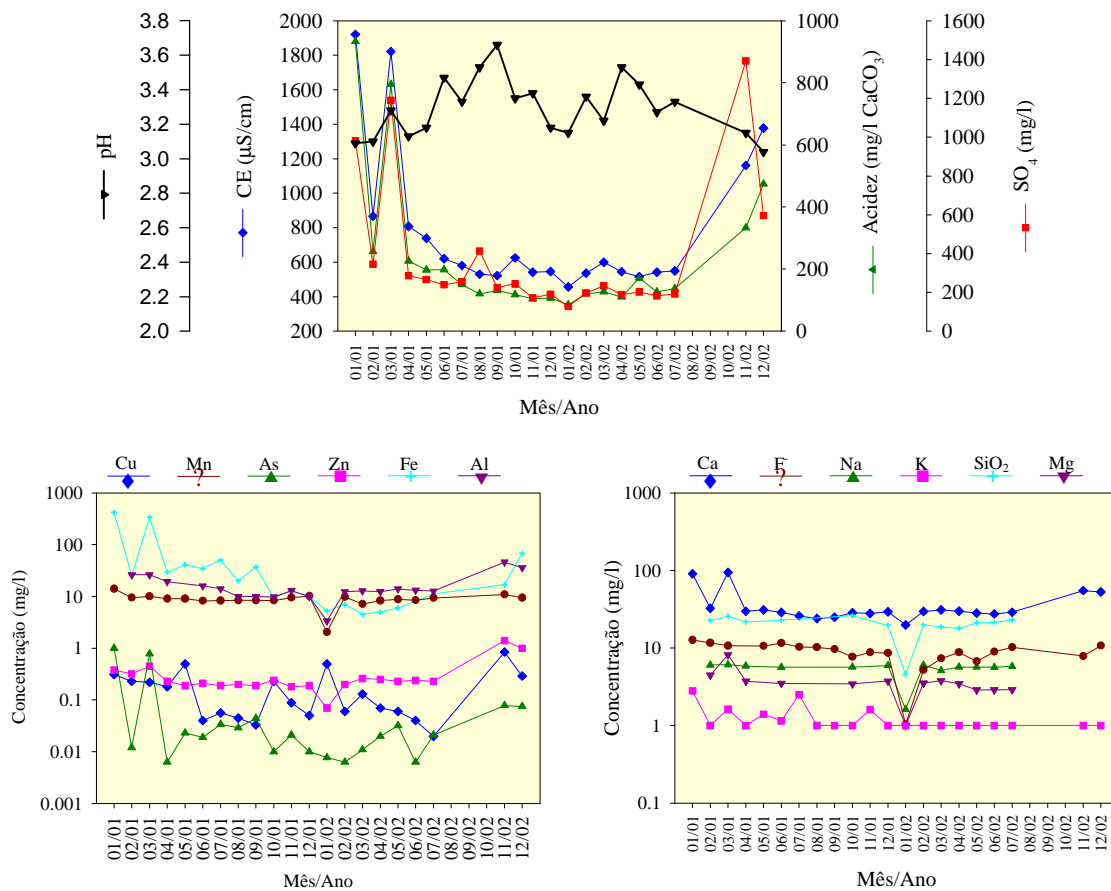


Figura 5.48- Comportamento sazonal em 05A com base nos valores médios entre Janeiro 2001 e Dezembro de 2002.

Os gráficos da figura 5.47, que descrevem a evolução do efluente em V216, exemplificam este efeito particular. Os meses de Janeiro e Março de 2001 foram os mais chuvosos desse ano. Por outro lado o mês de Fevereiro foi relativamente seco, tendo chovido nos dois dias que antecederam a campanha de monitorização desse mês. Este episódio de pluviosidade a seguir a um período seco prolongado e com evaporação elevada, provocou a dissolução de sais solúveis. Consequentemente observou-se o aumento da acidez e da concentração da generalidade dos poluentes. No mês seguinte (Março) o aumento da quantidade de precipitação resultou na diminuição da acidez e da concentração de todos os elementos, excepto o arsénio. Esta diminuição mostra o efeito da diluição, principalmente porque a amostragem foi efectuada com pluviosidade intensa. A campanha de Junho desse ano fez-se após estiagem prolongada com evaporação elevada. As acumulações de água que

ainda restavam na superfície da escombreira eram soluções saturadas ou próximas da saturação, justificando-se os teores elevados de acidez e sulfato.

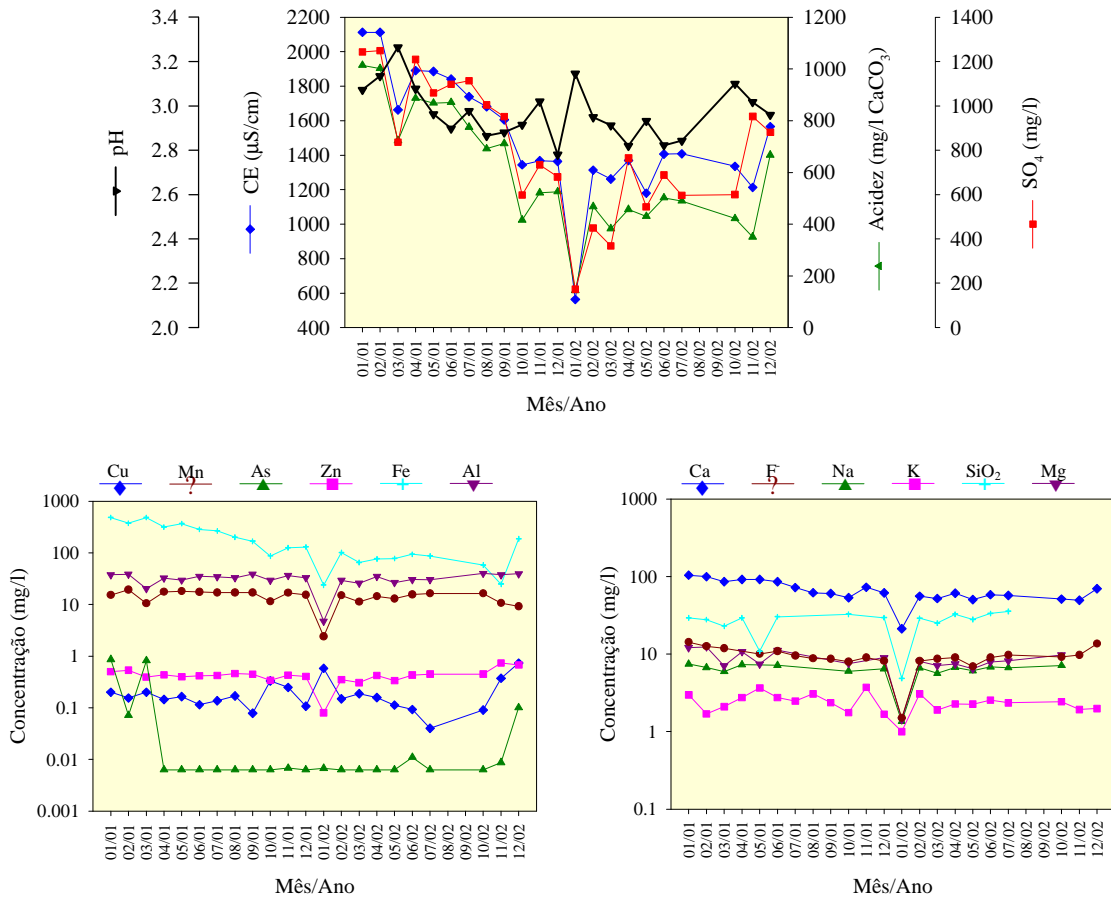


Figura 5.49- Comportamento sazonal em V3459 com base nos valores médios entre Janeiro 2001 e Dezembro de 2002.

A mobilização do arsénio observa-se em condições de intempérie que provocam a ressuspensão de sedimentos e a sua libertação a partir das fases secundárias a que está adsorvido. Este comportamento observa-se também nos ambientes fora da escombreira, isto é, as concentrações mais elevadas deste elemento estão geralmente associadas a pluviosidade mais intensa. Nestas condições a fracção coloidal, que se soma à fracção solúvel, representa uma contribuição significativa para a carga poluente.

Os gráficos da figura 5.48, relativos ao ambiente 05A, exemplificam o efeito sobre o efluente por parte da dissolução de algumas neoformações, em particular a jarosite. Este é um sulfato abundante neste ambiente, cuja solubilidade aumenta em condições de pluviosidade intensa, devido ao aumento do pH provocado pela diluição (Swayze *et al.*, 2000). Da sua dissolução resulta o aumento de concentração de sulfato, acidez, potássio e

ferro, que se observa mais acentuadamente no início de 2001. O arsénio que está adsorvido à jarosite acompanha esta tendência.

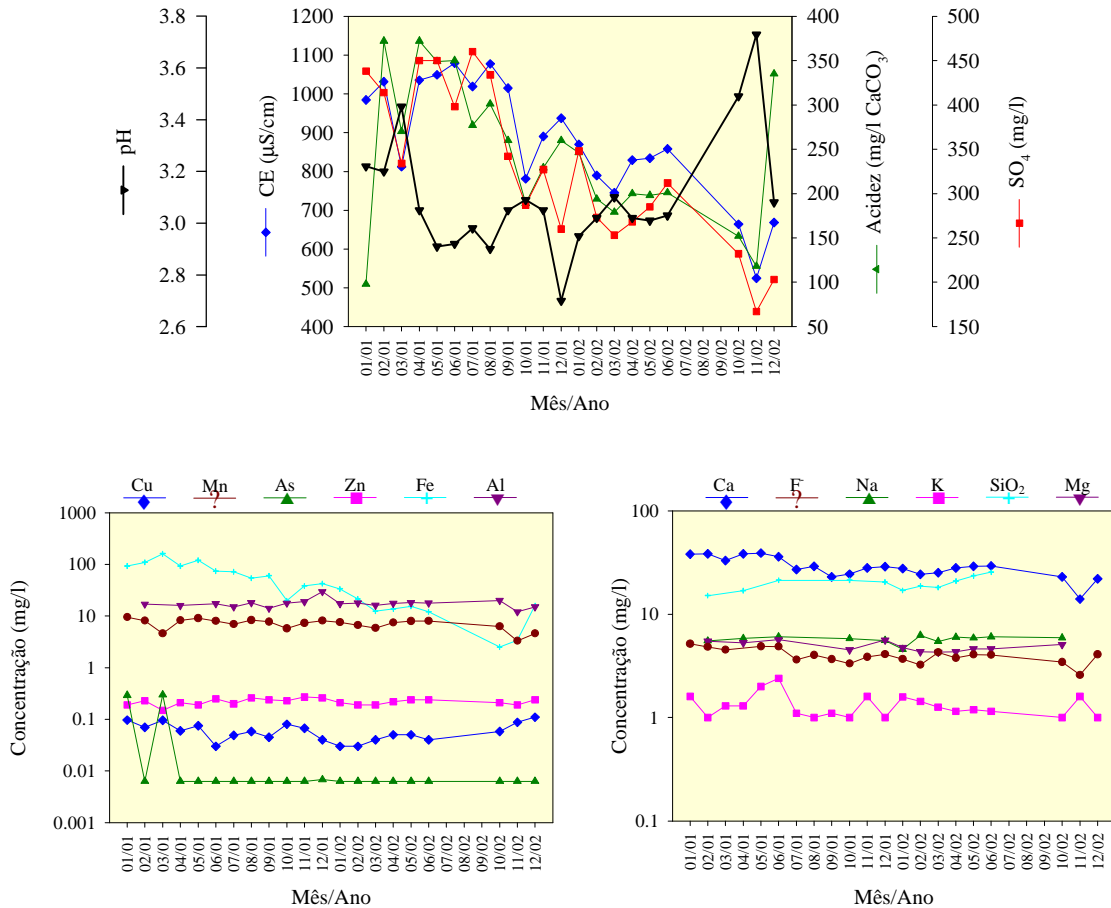


Figura 5.50- Comportamento sazonal em V7 com base nos valores médios entre Janeiro 2001 e Dezembro de 2002.

Tendo em consideração a análise sazonal extraem-se em síntese os seguintes aspectos:

- Geralmente os picos de pluviosidade reflectem-se numa diminuição de teores de poluentes, relacionada com a diluição. No entanto, pequenos incrementos de pluviosidade mostram o efeito da mobilização a partir da dissolução de sais solúveis.
- Dependendo das condições hidrológicas ou mineralógicas, os ambientes podem reagir de imediato ou com algum atraso às flutuações pluviométricas. Este atraso relaciona-se com o tempo necessário para a percolação da água e para a ocorrência das reacções de interacção.

- O cobre e o zinco têm diferenças de mobilidade sazonais devidas aos ciclos de dissolução-precipitação de sais solúveis. Verifica-se que o cobre é retido mais eficientemente na escombreira.
- O alumínio tem um comportamento relativamente conservativo ao longo do ano nos ambientes fora da escombreira. A sua solubilidade é assegurada por complexos com o sulfato e o fluoreto. Atinge V7 com concentrações persistentemente acima de 10mg/l. A sua toxicidade no rio Coura pode manifestar-se na fauna piscícola. Os salmonídeos são particularmente sensíveis à combinação do efeito da acidez com a presença de alumínio na forma de $\text{Al(III)}_{(\text{aq})}$ e $\text{Al(OH)}^{2+}_{(\text{aq})}$ (Stutter *et al.*, 2001). No entanto a presença de cálcio pode contribuir para reduzir esta toxicidade (Johansessen *et al.*, 1978).
- Os teores de arsénio são mais elevados em condições de intempérie. Em V7 ocorre com concentração relevante apenas nos picos de maior pluviosidade.
- Para além de uma contribuição permanente em ferro, alumínio, acidez e sulfato a descarga do efluente no rio Coura pode provocar situações agudas de contaminação, relacionadas com outros elementos, em especial o arsénio. A instabilidade física e a reactivação química, na escombreira e no ribeiro do Poço Negro, desencadeiam estas situações.
- Embora as concentrações de metais e arsénio em solução sejam baixas na maior parte do ano, detectam-se mesmo assim fenómenos concentradores, ao nível da biomassa.
- Podem ocorrer episódios esporádicos de mobilização de poluentes com significado em termos de impacte ambiental. Estes relacionam-se com as condições climáticas, com os fenómenos erosivos ou com intervenções que remobilizem os estéreis.

Avaliação do efluente num período de sete anos

A figura 5.51 descreve a evolução observada num período de sete anos em V3459 e V7. Na época de 1995 a 2000 representam-se as médias resultantes de amostragens pontuais. As épocas 2001 e 2002 representam as médias anuais da monitorização mensal.

No conjunto de dados verifica-se uma ligeira tendência de aumento do pH e de diminuição do teor de poluentes. Esta diminuição foi mais significativa no caso do ferro, observando-se em 2002 uma redução de cerca de 75% relativamente aos valores mais

antigos. À semelhança do que se referiu na análise sazonal, estes resultados também mostram as flutuações relacionadas com a mobilização de poluentes na escombreira. Este efeito nota-se através do aumento em 2001, das concentrações de alguns poluentes, em especial do ferro e do arsénio. Este aumento é a resposta à reactivação química desencadeada pela instabilidade física, principalmente nos períodos de escoamento torrencial que se verificaram nesse ano.

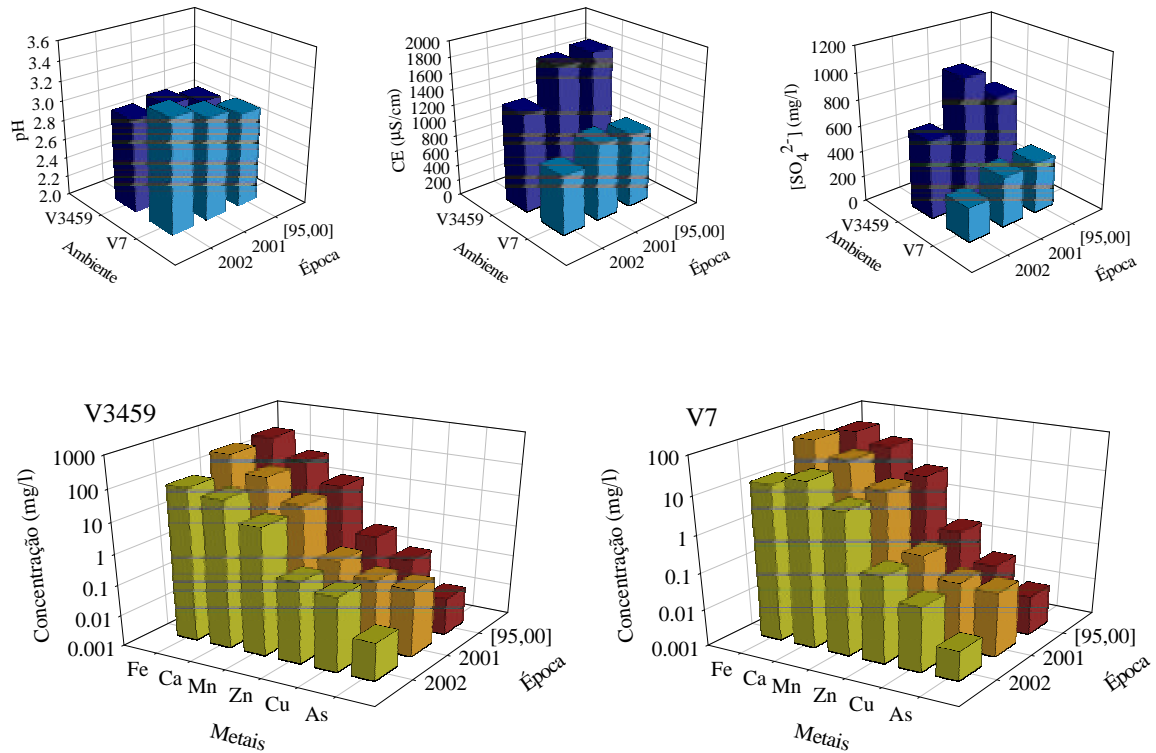


Figura 5.51- Comportamento do efluente entre 1995 e 2002 nos ambientes V3459 e V7.

5.3.3- Distribuição espacial dos produtos ocre

As observações de campo indicam que a cromatização ferruginosa provocada pelos produtos ocre de drenagem ácida é uma característica comum a todos os ambientes. No entanto as manifestações desta cromatização no que respeita à intensidade, mineralogia e modos de ocorrência são variáveis. Averiguou-se por isso a relação entre os produtos ocre apresentados no capítulo 4 e a variabilidade hidroquímica e ecológica que distingue os ambientes.

No capítulo 4 apresentaram-se dois modos de ocorrência principais. Verifica-se que os produtos ocre crustificados se dispõem preferencialmente nas superfícies de escoamento, constituindo revestimentos crustiformes. Por sua vez, os floculados formam filmes finos na interface água-ar, constituindo películas sobrenadantes.

Na figura 5.52 apresenta-se a caracterização dos revestimentos crustiformes dominantes em cada ambiente. Esta caracterização diz respeito à camada exterior das superfícies de escoamento. A distinção quanto à mineralogia evidencia-se nos difractogramas.

Nos ambientes de escombeira predomina a jarosite. A importância relativa deste mineral nas misturas ocre vai diminuindo com o afastamento relativamente às escombrelas, até que está ausente em V7. Neste ambiente ocorrem os precipitados mais ricos em goethite. Nos restantes observam-se misturas em diferentes proporções de jarosite, schwertmannite e goethite. A dispersão nas propriedades hidroquímicas que se evidenciou anteriormente em V216 reflecte-se também nos produtos ocre. Assim, embora abundem misturas ricas em jarosite, em períodos prolongados de pluviosidade as misturas evidenciam o efeito da diluição através da presença de materiais menos cristalinos. No ambiente V3459 o afastamento às escombrelas traduz-se num enriquecimento em goethite em detrimento da schwertmannite, com os dois difractogramas apresentados a indicarem o aumento progressivo da cristalinidade das misturas.

De um modo geral os precipitados incorporam material vegetal. Em 05A a presença de algas nas misturas de jarosite e schwertmannite é constante, pelo que tal como se mostrou no ponto 5.2.3, elas podem participar nas reacções de precipitação, quer fornecendo núcleos de cristalização, quer induzindo a oxidação do Fe(II).

No que respeita às películas sobrenadantes, elas tomam a forma de filmes frágeis iridiscentes ou então de lama ocre na superfície da água (Figura 5.53). Quando as condições de evaporação persistem por longos períodos, os filmes iridiscentes dão lugar a camadas de lama cuja espessura pode atingir vários milímetros. Após desidratação apresentam-se em placas frágeis com espessura inferior a meio milímetro. A presença destas películas regista-se preferencialmente em V216 e no troço inicial de V3459. No primeiro ambiente formam-se em acumulações remanescentes de água parada. No segundo desenvolvem-se nos locais de menor profundidade, onde chegam a cobrir a totalidade da largura de canal. A existência de barreiras ao fluxo de água promove o desenvolvimento destas películas. Por isso é frequente observá-las sobre folhas ou outros materiais sólidos presentes, desde que apresentem um filme líquido fino.

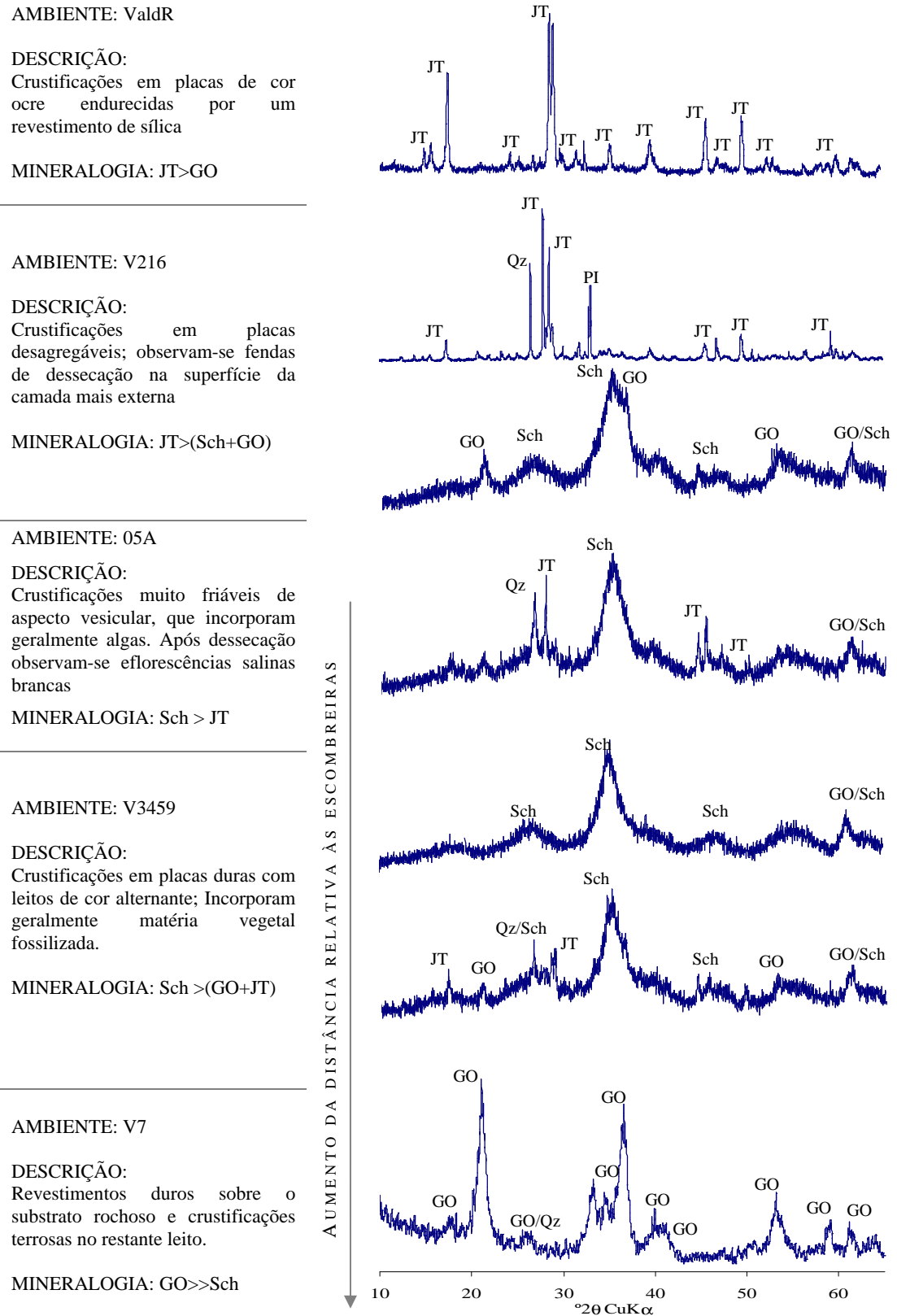


Figura 5.52- Caracterização dos produtos ocre que formam os revestimentos crustiformes das superfícies de escoamento - síntese difratométrica. JT - Jarosite; GO - Goethite; Sch - Schwertmannite; Qz - Quartz; PI - Pirite.

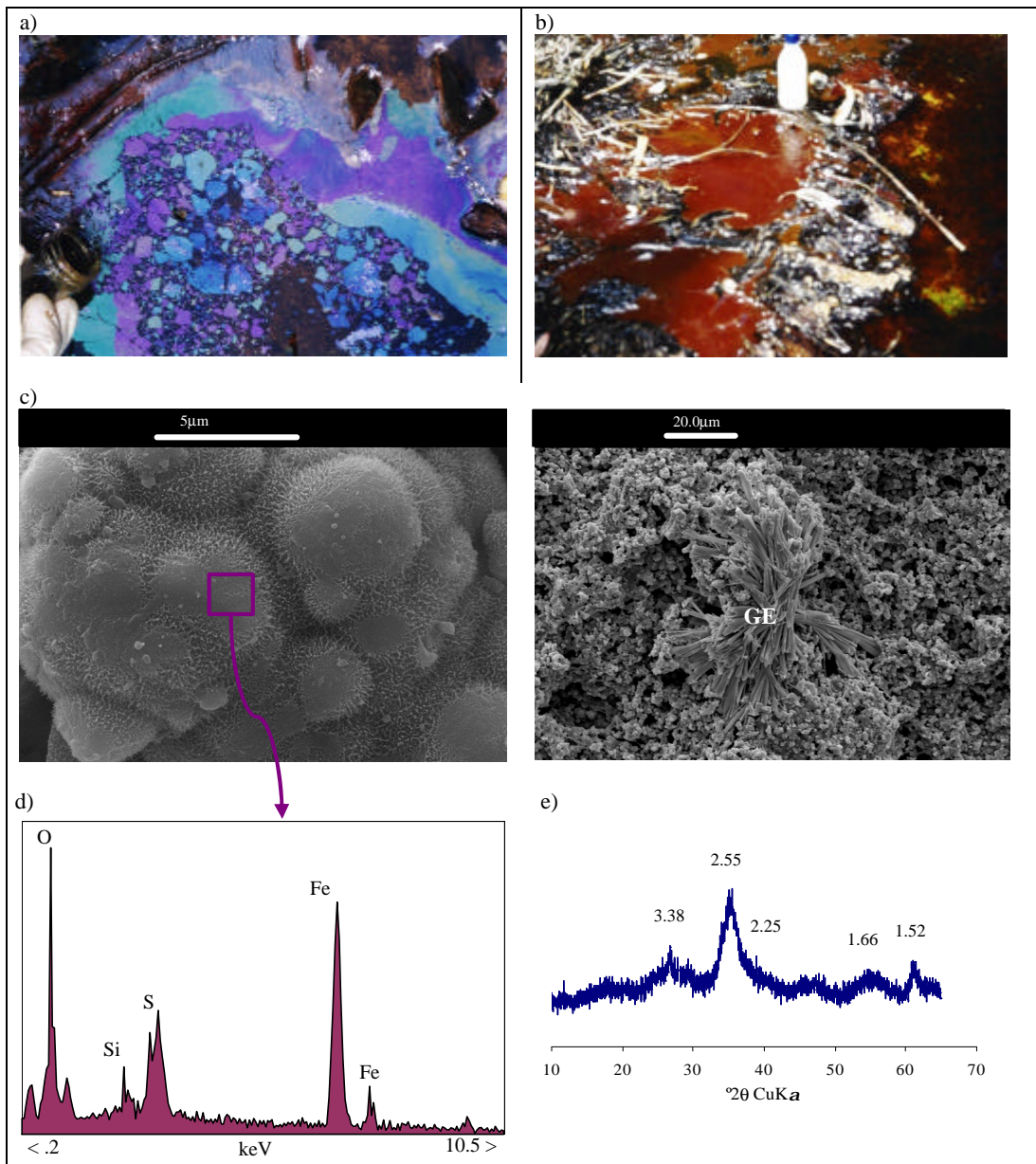


Figura 5.53- Caracterização das películas sobrenadantes. Mostra-se o aspecto macroscópico das películas iridescentes (a) e da lama ocre (b). Em ambos os casos a composição química, a morfologia e a análise de difracção de raios x indicam schwertmannite. c) Imagens de *MEV-ES* que mostram aspectos morfológicos típicos e a presença de gesso (GE), que precipita por evaporação. d) Espectro de *MEV-DE*. e) Difractograma de raios x da lama ocre.

Na interface entre o meio aquoso e a atmosfera são também comuns formações de “espuma ocre” por vezes relativamente densas, que testemunham o carácter tensoactivo da

solução. Estas formações flutuantes acumulam grandes quantidades de sulfato de ferro e observam-se nos locais de maior turbulência provocada pelas condições hidráulicas do efluente. Na figura 5.54 apresenta-se a caracterização da “espuma ocre flutuante”.

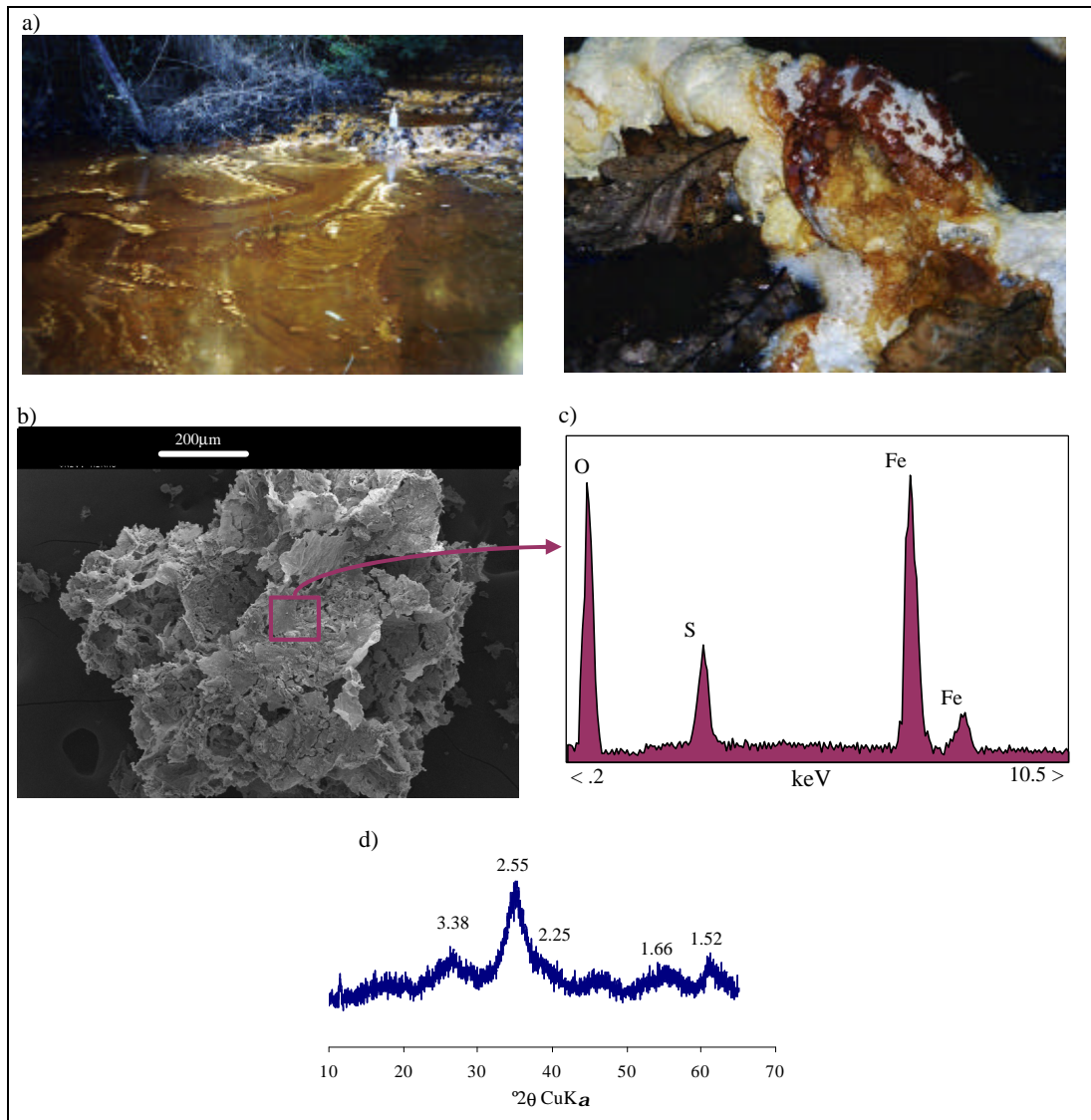


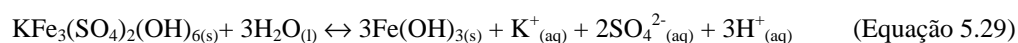
Figura 5.54- Caracterização da espuma flutuante. Mostram-se dois aspectos das massas amarelo-acastanhadas (a). Após desidratação constituem agregados vesiculares como os que se observam na imagem de *MEV-ES* (b). A composição química em *MEV-DE* (c) e o difractograma de raios x (d) revelam a presença de um material rico em ferro e sulfato, pouco cristalino, que poderá ser schwertmannite.

As películas sobrenadantes são constituídas por schwertmannite, como se pode observar pela composição e pela morfologia típica em espículo (Figura 5.53). Estes

precipitados têm geralmente pequenas quantidades de silício. A dessecação das películas em estufa ($T < 30^{\circ}\text{C}$), ou mesmo nas condições de laboratório, origina o desenvolvimento de eflorações salinas de gesso.

Estas observações estão de acordo com as relações paragenéticas descritas no capítulo 4 e com as relações de solubilidade referidas no ponto 5.1.3.1. Isto é, os precipitados representam uma mistura de fases de composição variável. A proporção relativa pode ser indicadora das condições de acidez e conseqüentemente do grau de contaminação mineira.

A maior acidez junto das escombrelas favorece a estabilidade da jarosite relativamente a outros compostos de ferro hidroxilados. Em ValdR a persistência de jarosite é assegurada pelo fornecimento constante de acidez, quer com origem no interior da escombrela, quer a partir da dissolução dos sais que abundam no exterior. Em V3459 e 05A a diluição provoca o aumento do pH e conseqüentemente determina a instabilidade da jarosite relativamente aos óxidos-hidróxidos de ferro (Equação 5.29). Durante esta transformação o potássio e o sulfato são lixiviados, desencadeando a mobilização, que já se referiu a propósito das flutuações sazonais do efluente.



De um modo geral o gradiente geoquímico provocado pela diluição determina a formação de schwertmannite. A baixa cristalinidade e a composição das películas sobrenadantes são reveladoras de uma primeira etapa na sucessão paragenética dos produtos ocre. A goethite situa-se no outro extremo evolutivo. Forma-se em condições de pH mais alto e a partir da transformação de fases menos cristalinas, tal como se verificou experimentalmente no capítulo 4 (ensaio de ferruginização).

A dispersão dos produtos ocre também se mostra dependente de flutuações sazonais. Nos períodos que se seguem a episódios de instabilidade física e de reactivação química das escombrelas, o halo de dispersão da jarosite é alargado, em resposta ao incremento de acidez e sulfato. À medida que este efeito vai sendo dissipado há um aumento da importância da schwertmannite nas misturas ocre. Longos períodos de estabilidade promovem a transformação para goethite. O resultado da repetição destes efeitos é a formação de revestimentos crustiformes com camadas de cor e composição alternantes.

Em síntese, os produtos ocre reflectem a variabilidade do efluente que se opera ao longo do espaço e do tempo. Por isso a sua distribuição pode ser usada para marcar o halo de dispersão da contaminação. Por exemplo a persistência de jarosite indica uma contaminação

mineira recente. Em Valdarças a sua presença nos ambientes fora da escombreira é um sinal de que ocorreu um episódio de reactivação química.

A integração de dados hidroquímicos com a informação acerca da composição mineralógica conduziu ao estabelecimento das gamas de predominância da jarosite, schwertmannite e goethite que se apresentam na tabela 5.XI.

	pH		ACIDEZ (mg/l CaCO ₃)		SULFATO (mg/l)		FERRO (mg/l)	
	Média	Intervalo	Média	Intervalo	Média	Intervalo	Média	Intervalo
Jarosite	2.6	[2.1, 2.7]	4491	[1361, 7788]	6827	[1508, 21630]	2621	[280, 15000]
Schwertmannite	3.1	[2.9, 3.2]	604	[177, 1022]	804	[216, 1450]	183	[27, 356]
Goethite	3.2	[3.0, 3.8]	226	[98, 372]	308	[167, 450]	46	[2.5, 160]

Tabela 5.XI- Intervalos de estabilidade dos produtos ocreos expressos em termos de pH, acidez, sulfato e ferro.

5.4- Análise comparada de efluentes mineiros

As características dos efluentes mineiros bem como a sua influência sobre os sistemas aquáticos regionais têm sido referidos por vários autores (por exemplo Favas *et al.*, 2001; Magalhães *et al.*, 1999; Moreno *et al.*, 1997; Neves *et al.*, 1999; Nunes *et al.*, 1995; Santos Oliveira *et al.*, 1995; Valente *et al.*, 1995). Estes trabalhos usam parâmetros de natureza físico-química, evidenciando a importância das minas abandonadas como focos de contaminação por metais pesados. Os valores máximos admissíveis para as águas destinadas a rega são os padrões de qualidade mais usados (Anexo XVI do D.L. 236/98). No entanto, deste modo considera-se apenas o efeito desfavorável dos efluentes no solo e no crescimento das plantas. A utilização de outros padrões de qualidade, tais como os valores limite de emissão na descarga de águas residuais (Anexo XVIII do mesmo decreto) e os objectivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais (Anexo XXI), pode ser mais abrangente. Estes padrões, por serem mais restritivos, têm em conta outros usos potenciais da água, que não apenas a rega. Em áreas sujeitas a estatutos de protecção especiais qualquer afastamento relativamente aos valores do fundo regional deve ser avaliado de forma mais limitativa. Nestas circunstâncias considera-se que o fundo regional é o melhor padrão de qualidade.

Visando estabelecer uma qualificação dos sistemas geradores de drenagem ácida compararam-se os efluentes gerados nos locais-chave com paragêneses sulfuretadas: Valdarças, Cerquido, Carris e Adoria. Nestes locais foram mobilizadas quantidades importantes de sulfuretos. No entanto mostrou-se no capítulo 3 que eles se distinguem do ponto de vista climático e no que respeita à paragênese dos depósitos minerais. Consequentemente são distintos na mineralogia dos estéreis e nos processos de evolução geoquímica das escombrelas, pelo que representam os diferentes termos da diversidade de impacte ambiental relacionado com a drenagem ácida.

Em Valdarças e nos Carris a drenagem ácida tem origem principalmente nas escombrelas com estéreis mais finos. No Cerquido a pequena dimensão das escombrelas e a sua evolução mineralógica, no sentido de neofomações estáveis, limitaram a geração de drenagem ácida, a qual surge associada em particular à galeria do Fulão (Valente *et al.*, 1999a). Na Adoria detectou-se a partir das maiores acumulações de estéreis e a partir das galerias do depósito primário.

Na tabela 5.XII apresenta-se a conjugação de indicadores, de natureza físico-química, ecológica e mineralógica, usada nesta análise comparada.

TIPO	PARÂMETROS INDICADORES
Físico-químicos	pH, condutividade e concentração de sulfato, metais e arsénio
Ecológicos	Abundância e distribuição de algas acidófilas
Mineralógicos	Mineralogia e distribuição de produtos ocre e eflorescências salinas

Tabela 5-XII- Parâmetros indicadores usados na análise comparada de efluentes mineiros.

5.4.1- Indicadores físico-químicos

Na figura 5.55 apresentam-se, na forma de representação radial, os parâmetros físico-químicos na proximidade das minas. Estas representações abrangem um halo de dispersão do efluente de cerca de 500m a jusante do principal foco de drenagem ácida e dizem respeito a valores médios resultantes dos programas de monitorização estabelecidos em cada local-chave.

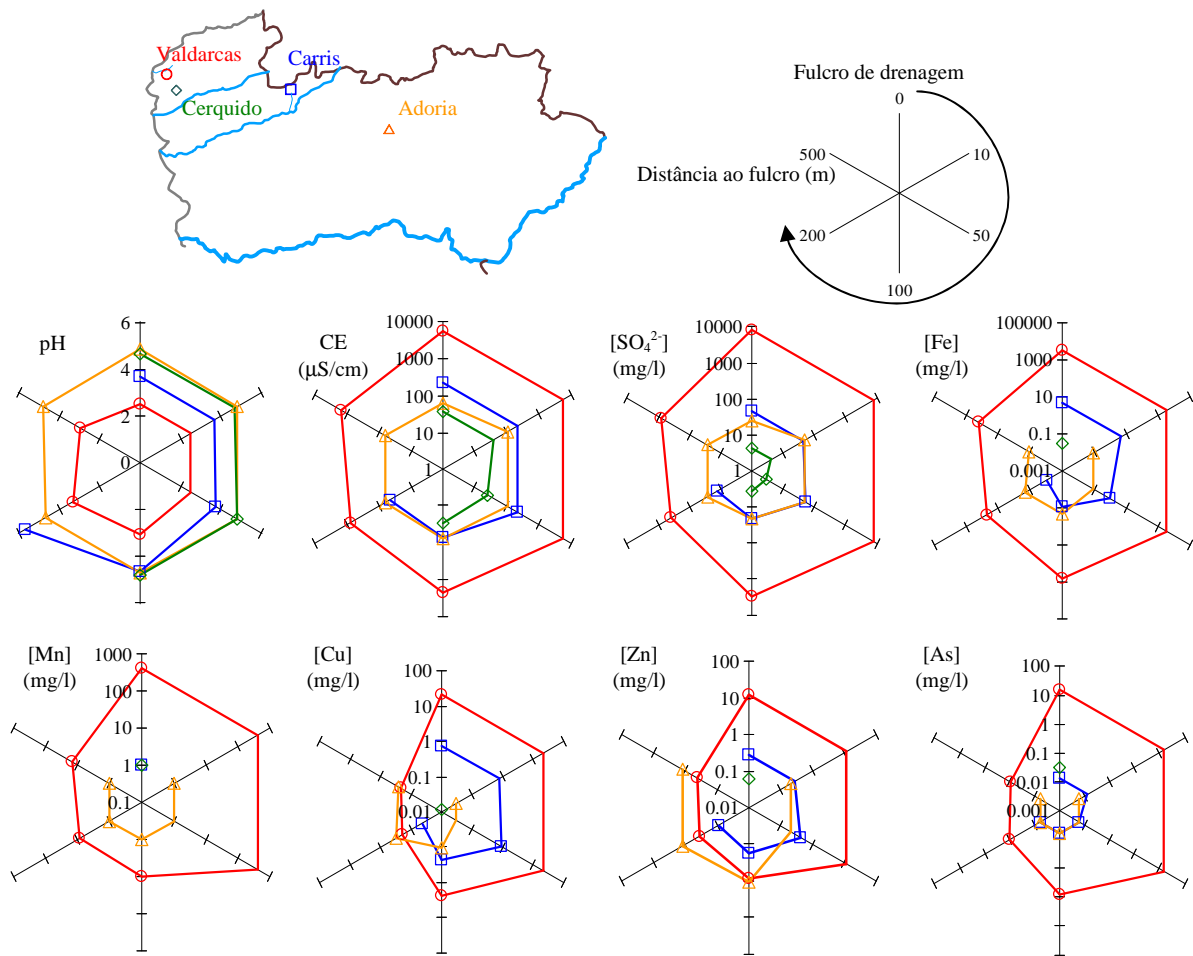


Figura 5.55- Representação radial dos indicadores físico-químicos. Projectaram-se os valores médios correspondentes aos intervalos de distância definidos ao principal foco de drenagem.

A interacção entre resíduos de actividade extractiva com granularidade fina e efluentes assume-se como principal foco de contaminação físico-química. No Cerquido onde esta interacção é menor, a geração de drenagem ácida é limitada.

As condições mais penalizantes observam-se em Valdarcas. É aqui que ocorrem simultaneamente, a maior abundância de estereis finos e os sulfuretos mais reactivos. À mina dos Carris corresponde uma situação intermédia no que respeita à contaminação por efluentes ácidos. Por se situar no Parque Nacional da Peneda-Gerês estes valores assumem alguma importância em termos de degradação da qualidade ambiental. Por este motivo avaliou-se evolução da qualidade da água no sistema fluvial receptor da drenagem mineira, tal como se fez para o rio Coura (receptor da drenagem de Valdarcas).

Nas figuras 5.56 e 5.57 mostra-se a dispersão espacial dos indicadores físico-químicos no sistema fluvial do rio Cabril e do rio Coura respectivamente. No primeiro caso os indicadores têm um comportamento que se pode considerar aproximadamente natural na maior parte do percurso monitorizado. Excluem-se deste panorama as determinações feitas no troço inicial do sistema fluvial, ou seja na área da mina e suas dependências.

O efeito deste foco de impacte dissipa-se rapidamente. Mesmo nas estações de monitorização da corga da Lamalonga, que se apresenta em desequilíbrio geomorfológico devido à acumulação dos estéreis (capítulo 3, perfil topográfico da figura 5.56), verifica-se apenas um incremento nos teores de ferro e uma ligeira diminuição no pH. O efluente mineiro não tem consequências decisivas, detectáveis com estes indicadores, sobre as estações de monitorização situadas a jusante.

No sistema fluvial do rio Coura a contaminação é bem perceptível com os indicadores usados. Embora se verifique uma diminuição dos teores ao longo do ribeiro do Poço Negro, este mantém valores típicos de drenagem ácida até à confluência no rio Coura. Após cerca de 6 km os valores de alguns parâmetros, como por exemplo o pH e o sulfato ainda se distinguem do fundo regional, indicando a alteração de qualidade físico-química da água associada ao foco mineiro.

Os valores médios não indicam modificações no que respeita ao cobre e ao arsénio nas estações de monitorização situadas a jusante da confluência do efluente no rio Coura. Os resultados destas análises estão geralmente abaixo dos limites de quantificação dos métodos analíticos.

A confluência é uma zona conturbada do ponto de vista geoquímico. A mistura do efluente com a água do rio promove a ocorrência de diversos mecanismos. Destaca-se a precipitação de óxidos-hidróxidos e a adsorção de elementos, sobretudo na superfície das partículas mais finas. As condições geoquímicas da confluência, nomeadamente no que respeita ao pH (4.0-5.0), são propícias à adsorção dos metais e do arsénio, promovendo fenómenos concentradores destes poluentes.

Qualquer acção que revolva os sedimentos do fundo, ou que altere significativamente as condições *Eh-pH*, do meio pode promover a alternância entre as fases sólidas e a solução aquosa e conseqüentemente provocar um aumento dos teores destes elementos, situação que nunca se detectou nos momentos de monitorização.

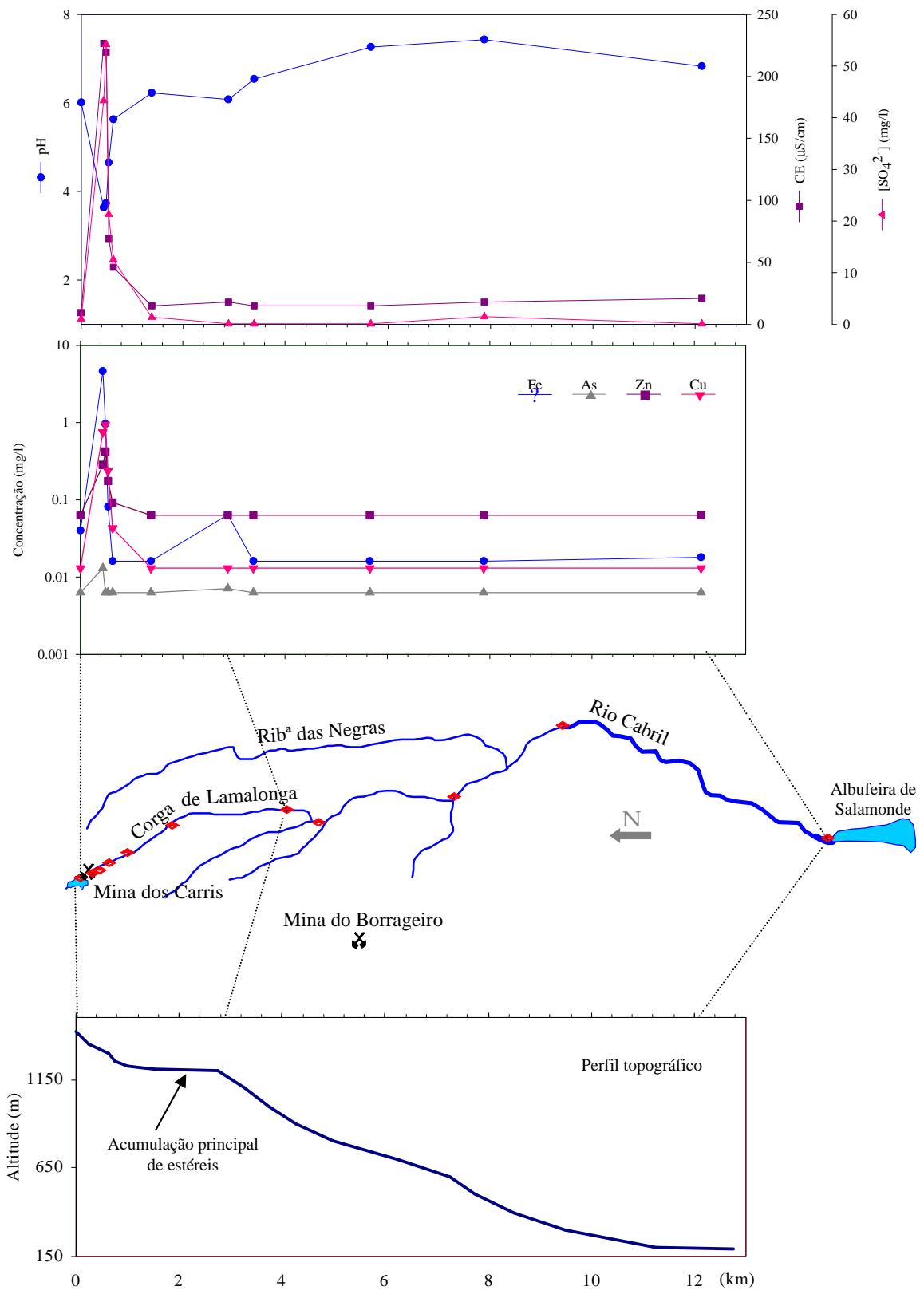


Figura 5.56- Dispersão dos indicadores físico-químicos no sistema fluvial do rio Cabril.

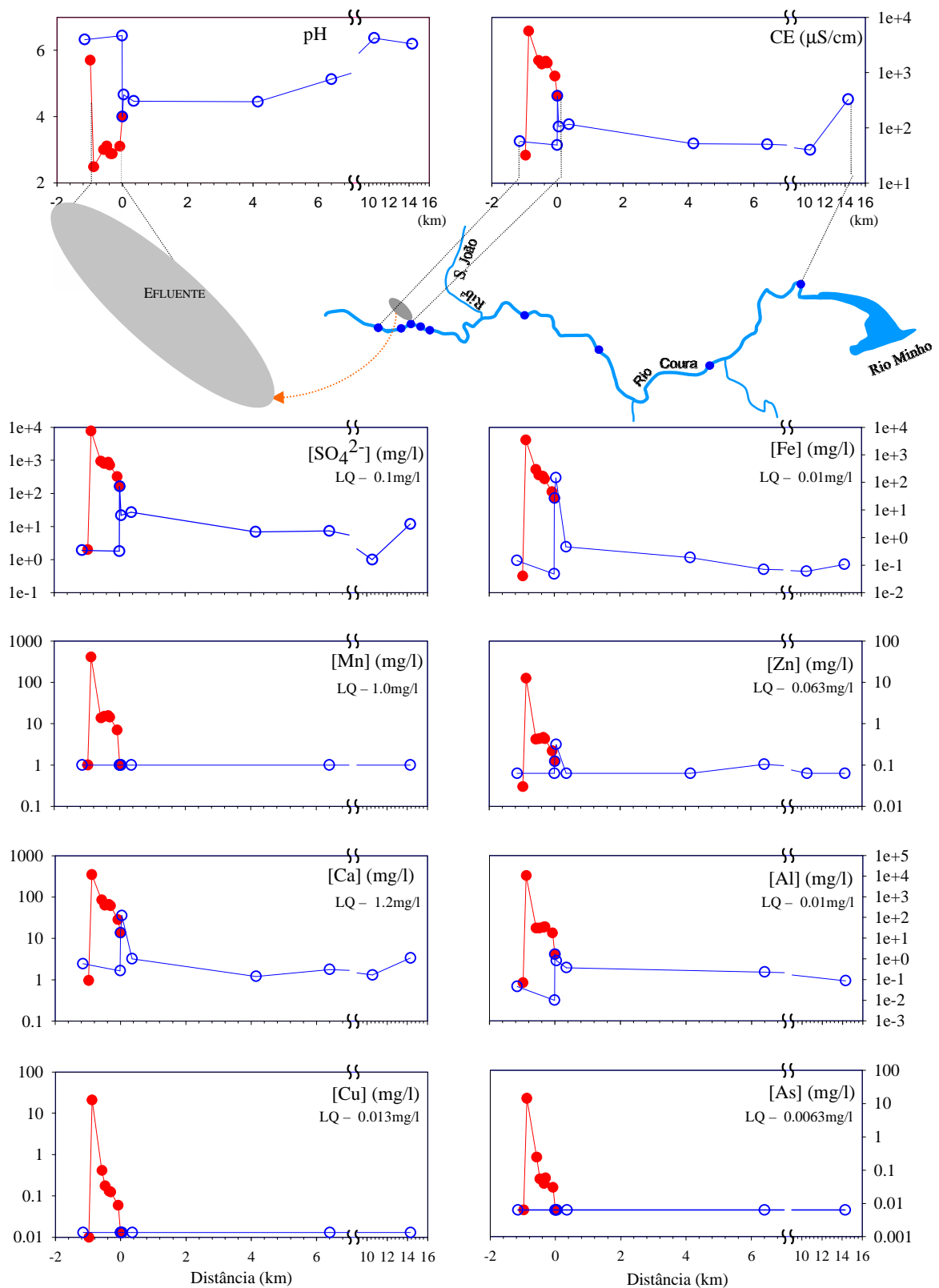


Figura 5.57- Dispersão dos indicadores físico-químicos no sistema fluvial do rio Coura. Os valores representados correspondem às médias obtidas nas campanhas de monitorização anual (1996 e 1999 a 2002). LQ - Limite de quantificação da análise.

5.4.2- Indicadores ecológicos

Na tabela 5.XIII apresentam-se as propriedades dos efluentes com base nos indicadores ecológicos. A presença e a dispersão de algas acidófilas é mais expressiva em Valdarças. Apesar disso o género *Klebsormidium* aparece representado em todos os efluentes, indicando contaminação metálica, devido à sua capacidade para acumular metais (tal como se demonstrou em 5.2.3). Na Adoria, embora dos teores de ferro sejam consideravelmente inferiores aos de Valdarças (Figura 5.55), também é frequente observar testemunhos de ferruginização nas paredes celulares. Nos Carris, e ainda mais no Cerquido, as comunidades de *Klebsormidium* são esparsas. Têm pouca dispersão no espaço, restringindo-se à área das escombrelas e à saída da galeria do Fulão respectivamente.

		LOCAL-CHAVE			
		Adoria	Carris	Cerquido	Valdarças
GÉNERO/ESPÉCIE	<i>Characium</i> sp.	n.d.	n.d.	n.d.	+++ C II
	<i>Mougeotia</i> sp.	n.d.	n.d.	n.d.	+++ C II
	<i>Klebsormidium</i> sp.	+++ C I	++ C I	+ C I	++++ C III
	<i>Characiopsis</i> sp.	n.d.	n.d.	n.d.	+++ C II
	<i>Eunotia</i> sp.	+ C I	n.d.	+ C I	e.i.
	<i>Euglena mutabilis</i>	n.d.	n.d.	n.d.	+++++ C II

Abundância relativa / Classes de dispersão

Tabela 5.XIII- Indicadores ecológicos usados na caracterização dos efluentes. n.d.- não detectado; e.i.- espécimes isolados. Escala de abundância junto das escombrelas (até 100m): + rara; +++++ muito abundante; Classes de dispersão: CI- comunidades apenas no fulcro da drenagem; CII- comunidades num halo de 500 metros do fulcro; CIII- comunidades distantes do fulcro (>500m).

A espécie *E. mutabilis* é um atributo especial de Valdarças, uma vez que não se detecta nos outros efluentes, menos ácidos. Por outro lado no Cerquido e na Adoria regista-se a presença, ainda que rara, de diatomáceas. O género *Eunotia* é indicador de poluição ácida e tem sido observado em efluentes mineiros (Lessmann *et al.*, 2000). No entanto são raras as

referências à sua presença quando se verificam condições extremas relacionadas com a drenagem ácida (DeNicola, 2000).

Estes indicadores ecológicos sugerem a existência de diferentes graus de poluição. Em especial a abundância e a dispersão das comunidades de *Klebsormidium* e a presença ou ausência de *Euglena* permitem comparar a severidade dos efeitos da drenagem ácida. Podem ser usados como indicadores de campo expeditos, que neste caso fazem corresponder a Valdarcas a situação de poluição ácida mais grave.

5.4.3- Indicadores mineralógicos

Na tabela 5.XIV apresentam-se as características dos efluentes com base em indicadores com fundamentação mineralógica. Alguns deles têm carácter expedito podendo constituir observações de campo.

Em Valdarcas os ambientes de drenagem têm a maior diversidade mineralógica. Para além das eflorescências salinas nos ambientes de escombreira, o efluente distingue-se pela variedade de produtos ocre, que testemunha o carácter ácido e reactivo do efluente e a sua riqueza em ferro e sulfato. Em particular as películas iridiscetes e as lamas ocre, que não se observam nos outros efluentes, indicam a reactividade e consequentemente a existência de precipitados de baixa cristalinidade.

INDICADORES LOCAL CHAVE	PRODUTOS OCRES		EFLORESCÊNCIAS SALINAS NA ESCOMBREIRA
	Mineralogia	Películas sobrenadantes	
Adoria	GO	Não detectadas	Não detectados
Carris	GO	Não detectadas	+
Cerquido	Não detectados		++
Valdarcas	JT + GO + Sch	Detectadas	+++++

Tabela 5.XIV- Estado dos efluentes quanto aos indicadores mineralógicos usados. JT- Jarosite; GO- Goethite; Sch- Schwertmannite.

De um modo geral a composição mineralógica dos precipitados confirma a diferença em termos de reactividade e permite balizar as gamas de acidez destes efluentes. A ausência

de produtos ocreos com sulfato nos Carris, Cerquido e Adoria é significativa. Por exemplo a jarosite, que é abundante em Valdarcas e rara ou ausente nos outros efluentes, indica o carácter sulfatado e a persistência de valores de pH inferiores a 3.0. A goethite é o precipitado de ferro(III) mais abundante nos Carris e na Adoria, testemunhando a maior estabilidade destes sistemas e situando o pH numa gama superior a 3.5.

Existem algumas referências à utilização de óxidos-hidróxidos de ferro como indicadores das condições geoquímicas relacionadas com a drenagem ácida. Por exemplo a utilização de imagens hiperespectrais para cartografar focos de contaminação mineira recorre à distribuição espacial destes produtos (Swayze *et al.*, 2000). Gray (1996b) propôs um índice descritivo para avaliar o impacte da drenagem ácida, apenas com base nos efeitos visuais (observações de campo) dos produtos ocreos.

Nos locais-chave verifica-se que a dispersão da cromatização ferruginosa, provocada pela precipitação de produtos ocreos, pode ter correspondência com a severidade do impacte ambiental.

Na figura 5.58 apresenta-se a dispersão da cromatização ferruginosa e das manifestações que lhe estão associadas. Estas observações permitiram definir cinco classes de modificação das propriedades naturais dos substratos, que representam diferentes graus de impacte ambiental.

No Cerquido não existem manifestações de cromatização ferruginosa, ou de qualquer outra modificação do substrato natural, imposta pela deposição de produtos ocreos. Na Adoria e nos Carris está associada à presença de revestimentos finos de óxido-hidróxido sobre os substratos rochosos. No primeiro caso observa-se apenas nalguns locais das superfícies de escoamento nas escombrelas. No segundo circunscreve as áreas por onde se dispersam os estereis mais finos. Portanto nestes dois efluentes a cromatização está circunscrita à área mineira e raramente é acompanhada de crustificação.

Em Valdarcas a cromatização caracteriza todo o efluente e prolonga-se pelo leito do rio Coura. Continua a observar-se mesmo quando os indicadores físico-químicos já se aproximam dos valores regionais. A sedimentação dos produtos ocreos impõe modificações profundas nas superfícies de escoamento, de tal modo que até à confluência do efluente no rio Coura não se observam sinais do substrato natural. Na confluência formam-se crustificações espessas que revestem o leito do rio e a vegetação. Com o aumento da distância à confluência a cromatização torna-se menos densa, manifestando-se por revestimentos finos do substrato natural ou das construções (pilares da ponte) que existem neste percurso. A partir da confluência da Ribeira de S. João o substrato apresenta as suas características naturais.

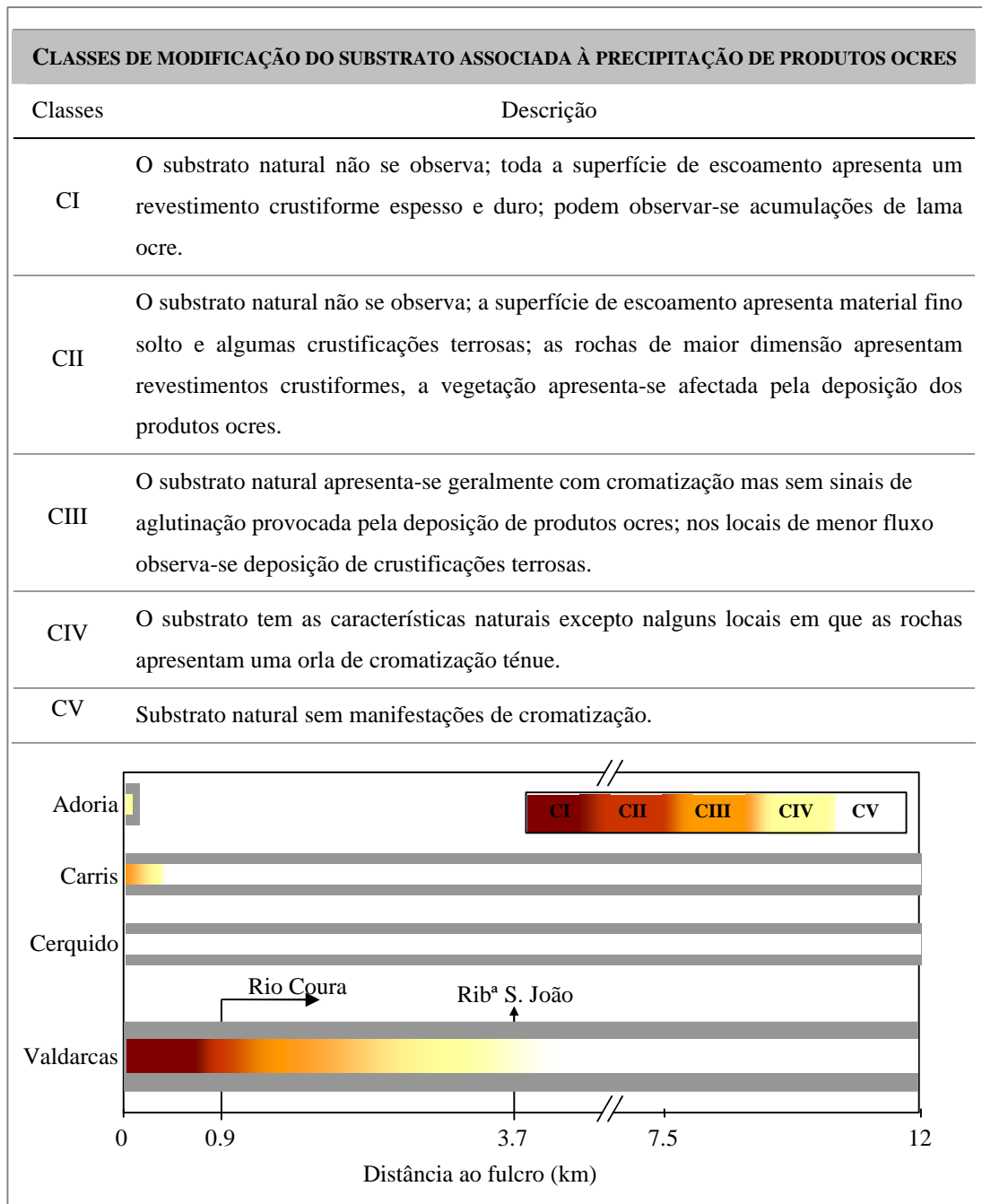


Figura 5.58- Classes de modificação do substrato natural associadas à precipitação de produtos ocres e a sua dispersão nos sistemas fluviais receptores da drenagem.

As imagens da figura 5.59 ilustram a cromatização ferruginosa que se observa no rio Coura e junto das escombreliras dos Carris. Assinala-se a respectiva classe de modificação de substrato natural.





	
<p>Confluência do efluente de Valdarcas no rio Coura - classe CII.</p>	<p>Rio Coura a aproximadamente 400m da confluência - classe CIII.</p>
	
<p>Vista aérea da cromatização da área mineira dos Carris.</p>	<p>Pormenor da cromatização na superfície de escoamento das escombrelas dos Carris – classe CIII.</p>

Figura 5.59- Aspectos da cromatização ferruginosa associada à drenagem ácida gerada nas escombrelas de Valdarcas e dos Carris.

6.

ESTADOS DE REABILITAÇÃO E QUALIFICAÇÃO DE IMPACTE AMBIENTAL

Os capítulos anteriores puseram em destaque a existência de diferentes componentes e magnitudes de impacte ambiental nos locais-chave. Esta diferença relaciona-se com a origem e com a estrutura dos desequilíbrios, que são distintas para cada um. Assim, nas escombrelas mais reactivas a drenagem ácida é o principal foco de impacte, provocando modificações profundas, principalmente nos meios receptores dos efluentes. Por sua vez, nas escombrelas mais inertes prevalecem as modificações geomorfológicas e paisagísticas.

O estado de impacte ambiental que caracteriza actualmente cada local é também o resultado dos processos e soluções que preconizam a anulação ou o disfarce das sequelas resultantes do abandono. Por isso na avaliação de impacte ambiental impõe-se o conhecimento do estado, mas também o estudo da eficiência das tendências de reabilitação. A este respeito apresentam-se algumas considerações, que sugerem a articulação entre processos de reabilitação natural e a contribuição de soluções induzidas, para a neutralização ou valorização das escombrelas.

De acordo com as componentes de caracterização que foram apresentadas, os locais-chave podem ser encarados como padrões ou modelos de impacte, para a tipologia das intervenções extractivas patentes no território alvo.

Nas escombrelas reactivas, de que Valdarças é o exemplo paradigmático, a drenagem ácida é uma componente de caracterização fundamental. Por este motivo apresenta-se um modelo de qualificação para esta componente. A integração de várias componentes obtidas a partir deste e outros locais-chave gera uma matriz de descritores que permite inferir o impacte ambiental em cada um deles e no conjunto regional. Conclui-se assim este trabalho, apresentando um sistema de inferência difuso que sustenta o cálculo de um índice numérico que exprime a magnitude de impacte.

6.1- Estados de reabilitação da qualidade ambiental

Os processos de reabilitação ambiental incluem-se em três categorias, podendo complementar-se entre si num dado sítio mineiro abandonado (Figura 6.1):

- reabilitação promovida por processos de atenuação natural do impacte;
- reabilitação assente na valorização dos sítios mineiros, por exemplo nas vertentes mineira ou turística (indústria extractiva – valorização dos recursos minerais ou apetência museológica/lúdica – valorização do património geológico);
- reabilitação com base em intervenções de carácter tecnológico, recorrendo a soluções de engenharia.

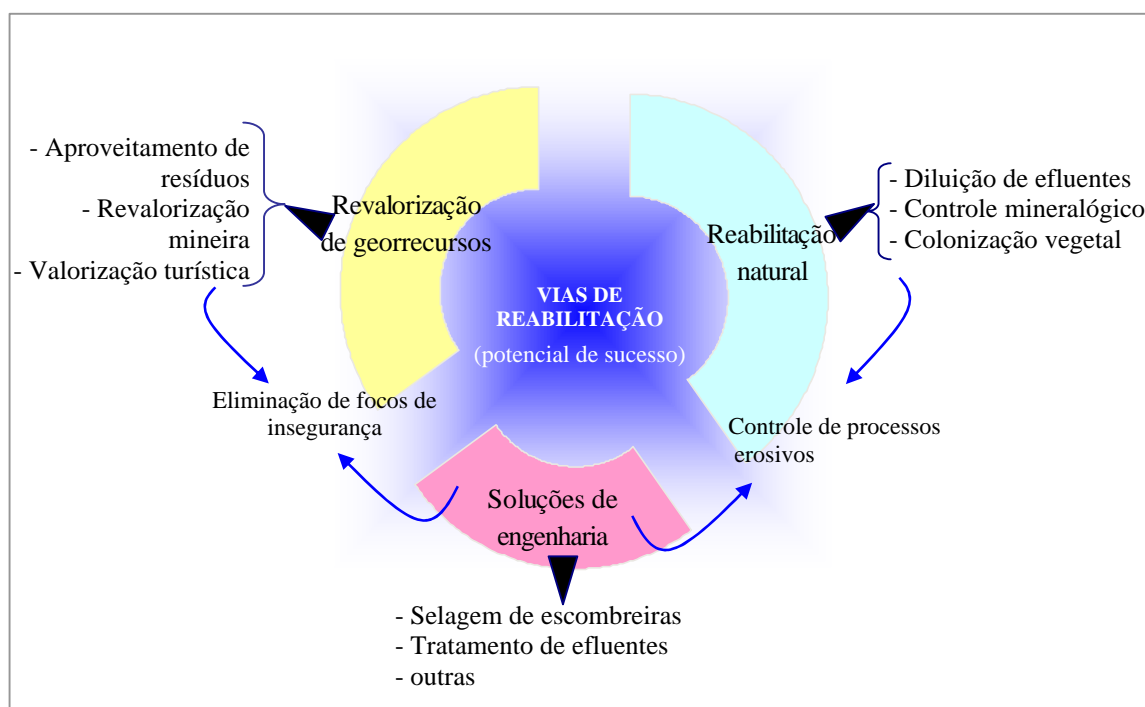


Figura 6.1- Principais vias de reabilitação ambiental e respectivo potencial de sucesso atendendo à tipologia dos sítios mineiros e aos contextos económicos e ambientais das áreas afectadas.

Nos locais-chave a reabilitação tem sido deixada a cargo da evolução natural dos sistemas afectados. Esta reabilitação embora lenta, é capaz de uma progressiva neutralização do impacte. Podem também apontar-se exemplos de tentativas de valorização dos sítios mineiros, em especial através do aproveitamento das escombreyras. Portanto identificam-se

exemplos dos dois primeiros tipos referidos – reabilitação natural e reabilitação via valorização dos georrecurso.

6.1.1- Reabilitação natural

A reabilitação que resulta da atenuação natural do impacte é promovida pelos seguintes processos:

- diluição de efluentes – a mistura de efluentes com massas de água limpa constitui um mecanismo importante de redução da concentração dos poluentes em meio aquático. Este efeito é acompanhado da imobilização de iões, em especial através da precipitação de óxidos-hidróxidos (controlo da expansão dos respectivos halos de dispersão).
- controle mineralógico de poluentes – as neoformações mineralógicas mais estáveis, como as que se encontram nas crustificações líticas, actuam como tampões geoquímicos em escombros, limitando a dispersão dos poluentes.
- colonização vegetal – a fixação de vegetação permite o desenvolvimento de um ecossistema progressivamente mais complexo, que para além de diminuir o impacte paisagístico contribui para a estabilização física e química das escombros.

A capacidade de reabilitação natural está expressa em Valdarcas, onde se identificam os três processos referidos. A caracterização dos ambientes de drenagem (capítulo 5) demonstrou que a diluição é capaz de atenuar a concentração de poluentes no sistema fluvial do rio Coura. Sob esta perspectiva as confluências de água “limpa” podem ser encaradas como órgãos de um sistema de tratamento de efluentes, onde decorrem processos de neutralização, oxidação, precipitação e sedimentação de poluentes.

As crustificações ferralíticas apresentam a maior capacidade de retenção de poluentes em escombros, tal como se descreveu no capítulo 4, fixando-os nas redes cristalinas dos minerais de neoformação e também em adsorção superficial. Para além disso exercem o efeito de isolamento, atenuando a reactividade dos sulfuretos, uma vez que estes ficam preservados das soluções lixiviantes ácidas.

Quanto à revegetação, o estudo da evolução da paisagem vegetal da escombros, revela que a colonização tem sido mais bem sucedida na última década. O incremento nota-se em área ocupada e em diversidade florística. Um levantamento da vegetação efectuado no Verão de 2001 revelou a presença de 31 espécies pertencentes a 15 famílias distintas que se

apresentam na tabela 6.I. Predominam as espécies adaptadas a condições ácidas e com deficiência de nutrientes (Kennedy, 2002; Manzanque, 1997; Sampaio, 1988). Relativamente às herbáceas destaca-se a presença de espécies conhecidas pela sua tolerância aos metais e ao arsénio, e que por isso aparecem frequentemente referenciadas em ambientes de escombreira. É o caso das espécies *Agrostis* sp. e *Holcus lanatus* (Bleeker *et al.*, 2002; De Koe, 1993).

Estrato	Espécie	Família	Nome vulgar
Arbóreo	<i>Quercus robur</i> L.	Fagaceae	Carvalho-alvarinho
	<i>Pinus pinaster</i> Astor	Pinaceae	Pinheiro bravo
	<i>Betula alba</i> L.	Betulaceae	Bidoeiro
	<i>Acacia longitolia</i>	Leguminosae	Mimosa exótica
Arbustivo	<i>Cistus psilosepalus</i> Sweet	Cistaceae	Sargaço
	<i>Ulex minor</i> Roth	Leguminosae	Tojo-molar
	<i>Cytisus striatus</i> (Hill) Rothm.	Leguminosae	Giesteira-das-serras
	<i>Erica arborea</i> L.	Ericaceae	Urze-branca
	<i>Erica ciliaris</i> L.	Ericaceae	Urze; carapaça
	<i>Genista florida</i> L. ssp. <i>polygaliphylla</i> (Brot.) P. Cout.	Leguminosae	Giesta-piorneira
	<i>Halimium alyssoides</i> (Lam.) C. Koch	Cistaceae	Sargaça
	<i>Arbustus unedo</i> L.	Ericaceae	Medronheiro
	<i>Rubus</i> spp	Rosaceae	Silva
	<i>Salix atrocinera</i> Brot.	Salicaceae	Salgueiro-negro
<i>Salix salvifolia</i> Brot.	Salicaceae	Salgueiro-branco	
Herbáceo	<i>Holcus lanatus</i> L.	Gramineae	Erva-lanar
	<i>Andryala integrifolia</i> L.	Compositae	Alface-do-monte
	<i>Therocistus guttatus</i> (L.) Holub	Cistaceae	
	<i>Lithodora prostrata</i> (Loisel) Griseb. ssp. <i>prostrata</i>	Boraginaceae	Erva-das-sete-sangrias (flôr azul)
	<i>Arenaria montana</i> L.	Caryophyllaceae	
	<i>Ornithopus perpusillus</i> L.	Leguminosae	Serradela
	<i>Jasione montana</i> L.	Campanulaceae	Pom-pom azul
	<i>Juncus conglomeratus</i> L.	Juncaceae	Junco-dos-esteiros
	<i>Leontodon taraxacoides</i> (Villi) Mérat	Compositae	Dente-de-leão
	<i>Potentilla erecta</i> (L.) Raushel	Rosaceae	Cinco-em-rama
	<i>Briza máxima</i> L.	Gramineae	Bole-bole-maior; abelhinhas
	<i>Briza minor</i> L.	Gramineae	Bole-bole-menor
	<i>Agrostis curtisii kerguilen</i>	Gramineae	Linho-de-raposa; mimos de raposa
	<i>Agrostis delicatula</i> Pour. Ex Lapyr	Gramineae	
	<i>Hedera helix</i> L.	Gramineae	Hera
<i>Pteridium aquilinum</i> (L.) Kuhn	Dennstaedtiaceae	Fentenha	

Tabela 6.I- Inventário de vegetação da escombreira de Valdarças. Dados relativos a um levantamento efectuado em Junho de 2001.

A distribuição das plantas na escombreira define a estrutura da comunidade, evidenciando diferentes etapas de uma sucessão natural que se estabelece. Observam-se porções com colonização incipiente, representada por vegetação anual (espécies pioneiras, em particular de herbáceas) até porções com uma paisagem vegetal bem desenvolvida (Figura 6.2).

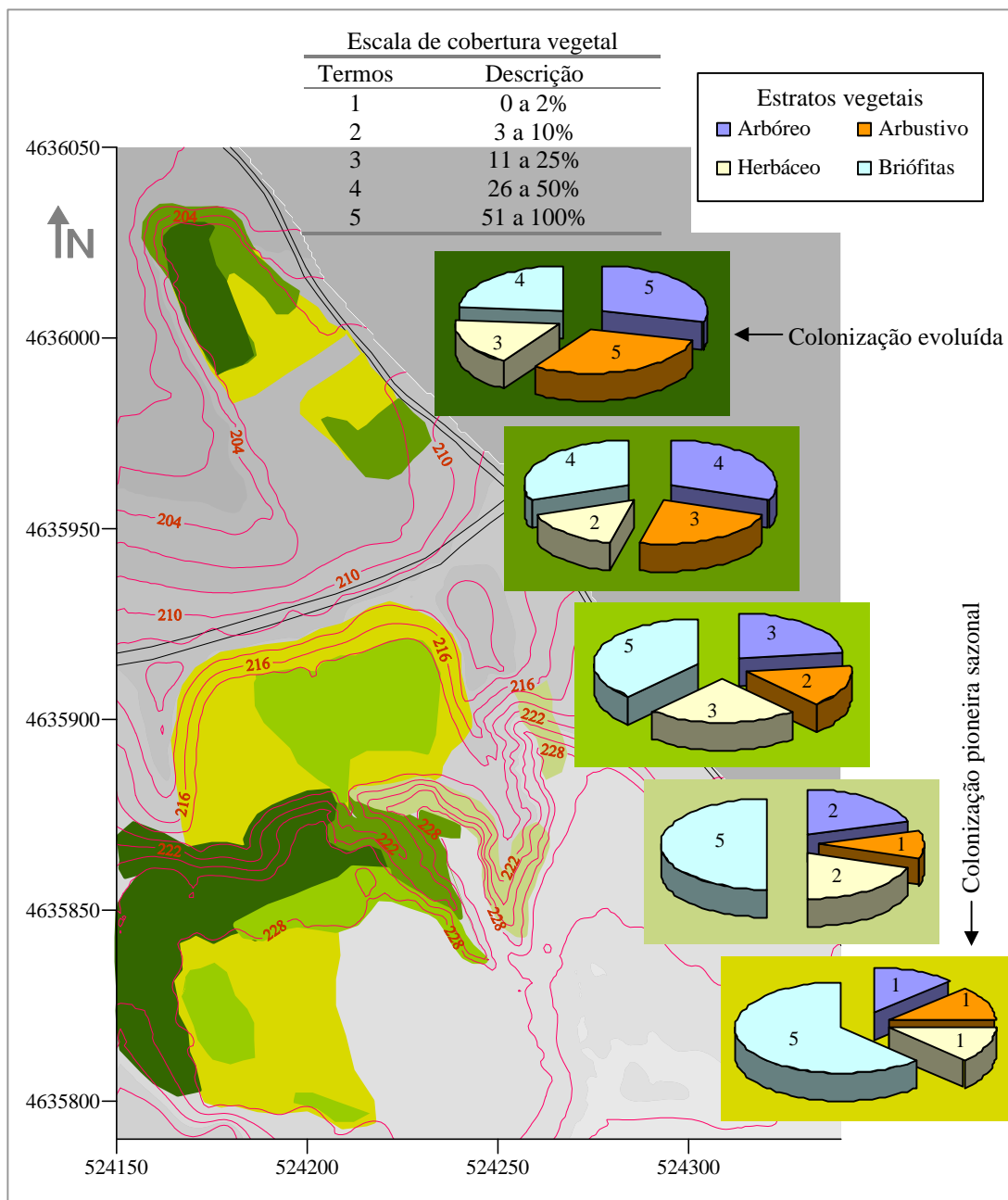


Figura 6.2- Distribuição da colonização vegetal na escombreira de Valdearcas. Para cada área colonizada representa-se graficamente a contribuição dos diferentes estratos (arbóreo, arbustivo, herbáceo e de briófitas) de acordo com a escala de cobertura proposta por Causton (1988); levantamento topográfico correspondente à figura 3.12.

A abundância de leguminosas tem contribuído activamente para esta sucessão. Permitem a fixação do azoto, a reciclagem de nutrientes em geral, promovendo a pedogénese e a complexidade do ecossistema. Nalgumas manchas de vegetação o elenco florístico inclui elementos exuberantes, sobretudo no que respeita ao estrato arbustivo de endemismo ibérico.

A frente de colonização avança a partir do topo dos taludes expostos a norte e a oeste, sobretudo nas porções de escombreira com menor proporção de sulfuretos. Verifica-se também que as porções mais sujeitas a intervenção física, por exemplo devido à remobilização antrópica de escombros, são aquelas que apresentam maior dificuldade de colonização vegetal.

6.1.2- Reabilitação via valorização de georrecursos

Outra das vias de reabilitação que se identifica no conjunto de locais-chave passa pela revalorização do interesse económico das áreas afectadas, em particular através da viabilização do aproveitamento de georrecursos. Nestes casos o interesse incide frequentemente nos resíduos de actividade extractiva com aplicação industrial. A reabilitação perspectiva-se pela eliminação de escombreiras e consequentemente do impacte ambiental a elas associado. A reciclagem de resíduos exige no entanto ponderação, uma vez que nem sempre conduz a uma reabilitação efectiva. Para além da necessária qualificação industrial dos materiais exige-se a avaliação do seu comportamento no que respeita à reactividade e ao carácter poluente das intervenções de reciclagem e às consequências da sua aplicação. A este respeito podem apontar-se dois exemplos, cujos resultados são potencialmente opostos em termos de reabilitação:

Remoção dos resíduos de Valdarcas para pavimentação de estradas e caminhos

A não consideração das características físico-químicas e mineralógicas destes resíduos, bem como do comportamento poluente dos lixiviados pode ter consequências desastrosas. Procedimentos deste tipo, incidentes sobre resíduos fortemente reactivos, representam a dispersão do foco de contaminação ácida e metálica. Para além disso incrementam a instabilização das escombreiras, tal como demonstra a fisiografia actual da escombreira de Valdarcas (capítulo 3, ponto 3.2.3), inviabilizando os processos de reabilitação natural em curso.

Aproveitamento da apetência cerâmica dos georrecursos da área mineira da Cabração

Desde 1995 a área da antiga mina da Cabração tem sido alvo de trabalhos de prospecção. As reservas de material cerâmico do pegmatito e da escombeira desta antiga exploração motivam a revalorização mineira da área. No capítulo 3 (ponto 3.3.2) descreveram-se as características do local-chave Cabração-Lourinhal, que concorrem para que a reabilitação ambiental se perspetive nas seguintes vertentes:

- regularização topográfica e eliminação de focos de insegurança – o desmonte actual do pegmatito (já iniciado) permite a eliminação de poços abertos e algumas galerias antigas em colapso. Desde que sejam salvaguardados alguns vestígios representativos da actividade extractiva passada ou objectos geológicos que possam ser considerados de interesse patrimonial, a intervenção mineira actual pode ter um impacte essencialmente positivo.

- eliminação da escombeira que foi responsável pelo assoreamento da albufeira do Lourinhal – Como resultado da extracção dos resíduos esboça-se a reabilitação da capacidade útil da albufeira. Tendo em consideração a caracterização volumétrica apresentada, a simulação efectuada sugere que se poderá atingir um volume máximo de água armazenada de 150 000m³. O carácter quimicamente inerte dos resíduos permite a sua mobilização sem que sejam previsíveis alterações significativas da qualidade da água.

6.1.3- Considerações finais acerca de eventuais estratégias de reabilitação

Dada a tipologia de intervenções extractivas, a estrutura dos desequilíbrios e o estado actual da reabilitação natural, as maiores probabilidades de sucesso, no que respeita aos procedimentos de reabilitação, associam-se a estratégias com carácter relativamente passivo e que portanto implicam menores custos. Assim sendo nas intervenções sobre os sistemas afectados deve ponderar-se a manutenção e eventualmente a promoção das tendências de reabilitação natural que estão em curso. Verifica-se que esta embora lentamente têm contribuído de forma progressiva para a minimização do impacte.

Este tipo de estratégia, assente nos processos de atenuação natural do impacte, poderá não dispensar soluções de engenharia, principalmente quando estão em causa objectivos exigentes de qualidade ambiental, como no caso dos Carris, no Parque Nacional da Peneda-

Gerês. Em Valdarças, escombreira reactiva e com sinais evidentes de instabilização física, estas soluções devem ser direccionadas para os seguintes aspectos primordiais:

- actuação sobre a morfologia da escombreira, visando a estabilização erosiva;
- controle da drenagem pluvial e eventual reorientação da drenagem superficial,
- controle do acesso à escombreira para evitar o despejo descontrolado de resíduos diversos, e evitar as acções antrópicas de instabilização física, como sejam a remoção dos resíduos e a movimentação de veículos sobre a escombreira.

A viabilidade económica dos procedimentos de reabilitação pode também ser um incentivo à reabilitação ambiental. Incluem-se neste âmbito as estratégias que promovam a valorização económica das áreas afectadas. Estas podem incidir em dois tipos de aproveitamento:

- aproveitamento patrimonial dos vestígios mineiros passados, o que passa pela promoção do valor turístico dos sítios mineiros,
- aproveitamento de recursos minerais remanescentes, através da revalorização mineira das áreas afectadas.

No caso da extracção dos resíduos mineiros, as formas de aproveitamento têm que considerar não só a adequação dos resíduos aos fins em vista, mas também o potencial impacte da nova intervenção.

6.2- Qualificação do impacte ambiental

A caracterização efectuada no ponto e nos capítulos anteriores conduziu a uma base de conhecimento que inclui indicadores de impacte ambiental com origem e atributos distintos. Consequentemente a qualificação do impacte ambiental deve integrar dados quantitativos, como por exemplo os obtidos através de indicadores físico-químicos, expressos em unidades de concentração, com dados qualitativos, como por exemplo a mineralogia secundária ou a informação relativa ao estado de reabilitação natural das escombreiras.

Neste âmbito, os processos de caracterização geraram informação que se inclui nos seguintes modelos de qualificação:

- drenagem ácida em Valdarças;
- drenagem ácida em escombreiras reactivas;
- impacte ambiental em escombreiras abandonadas.

A integração de informação diversificada e expressa em unidades não comparáveis, atributo comum aos três modelos, pode ser concretizada recorrendo aos fundamentos dos sistemas de inferência de lógica difusa. Estes permitem lidar com informação vaga, que pode ser descrita em linguagem natural e convertida depois para um formato numérico de fácil manipulação, em sistemas que exijam a atribuição de um índice quantitativo. Esta possibilidade representa uma valorização de dados que geralmente não são incorporados em modelos numéricos, como é o caso da base de conhecimento qualitativo obtida da observação dos fenómenos naturais. A capacidade de lidar com o conceito de imprecisão resulta da introdução do conceito de grau de pertença ou de afinidade de um elemento relativamente ao seu conjunto.

Entende-se que não cabe no âmbito deste trabalho aprofundar a teoria da lógica difusa. Remete-se este assunto para bibliografia específica, na qual são referências fundamentais os trabalhos de Zadeh (1965, 1973) e Bezdek *et al.* (1992). Apresentam-se apenas os conceitos fundamentais que permitiram a sua aplicação para modelar a informação, considerada mais relevante, que resultou da caracterização dos padrões de impacte ambiental.

A lógica difusa representa uma extensão à teoria clássica de conjuntos. Nesta o conjunto A , $A \subseteq X$, define-se como sendo a classe de elementos x ($x \in X$, em que X é o universo de elementos) que pertencem ao conjunto A . Definindo uma função característica para cada elemento x em X , o conjunto A pode representar-se por pares ordenados $(x,0)$ ou $(x,1)$, que indicam que $x \notin A$ ou $x \in A$, respectivamente. Analogamente em lógica difusa, um conjunto difuso A definido num universo X é caracterizado por uma função, que se designa por função de pertença \mathbf{m}_A , a qual faz a correspondência do elemento x , $x \in X$, no intervalo $[0,1]$. A função de pertença do conjunto difuso A associa a cada elemento x um número real $\mathbf{m}_A(x)$, que representa o grau de pertença do elemento x ao conjunto difuso A . Assim um conjunto difuso A em X é expresso por pares ordenados, tal que:

$$A = \{(x, \mathbf{m}_A(x)) \mid x \in X\}$$

As funções de pertença de um conjunto difuso são geralmente obtidas à custa da parametrização de funções de pertença padrão, como por exemplo as funções de tipo *gaussiano* e dos tipos *P* e *bell* (Jang *et al.*, 1997).

Na figura 6.3 exemplifica-se a modelação difusa de uma variável que neste trabalho se expressou de forma qualitativa – abundância de *Euglena mutabilis*. Esta modelação baseia-se em observações de campo e é obtida pela parametrização de uma função de pertença de tipo *bell*. Definem-se cinco conjuntos difusos que correspondem aos cinco ambientes de drenagem de Valdcas (ValdR, V216, V3459, 05A e V7). Da análise da figura 6.3 resulta

que a observação associada à expressão linguística “*Euglena mutabilis* muito abundante” assume o maior grau de pertença para o conjunto difuso \mathbf{m}_{V216} . Ou seja, de acordo com a representação desta variável a expressão “*Euglena mutabilis* muito abundante” situa a observação no ambiente V216.

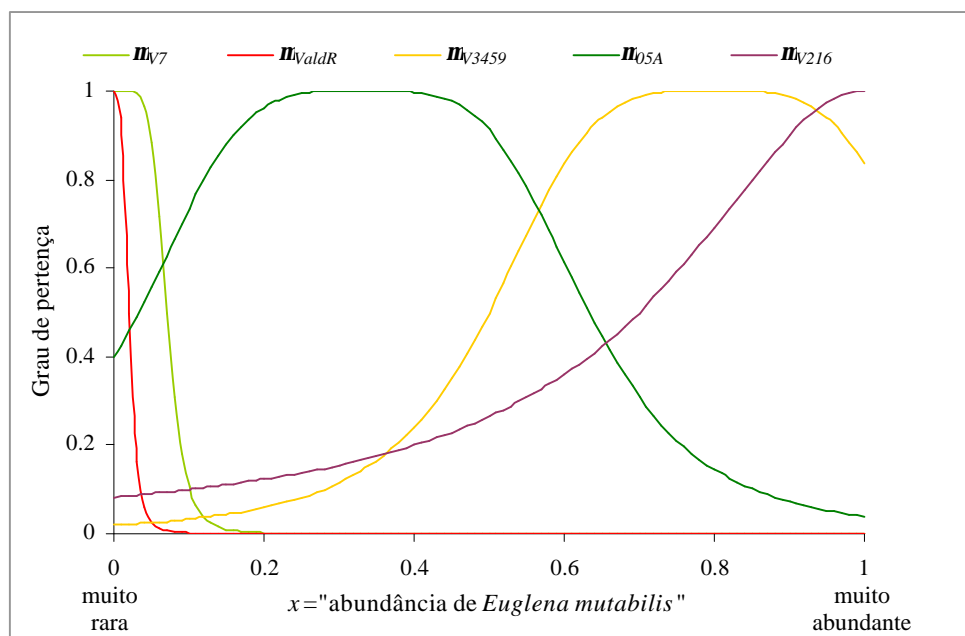


Figura 6.3- Exemplos da representação das funções de pertinência associadas à variável “abundância de *Euglena mutabilis*”.

Os classificadores difusos consistem em sistemas de inferência difusos que recorrem a este tipo de modelação de variáveis e a operações sobre os conjuntos difusos. As operações algébricas sobre conjuntos difusos são definidas através dos valores que a função de pertinência assume ponto a ponto em todo o universo X . Estas operações difusas são na prática generalizações das operações da teoria clássica, tais como a união e a intersecção.

Um dos sistemas de inferência difusos de aplicação mais generalizada é do tipo *intersecção-união*. Neste as operações de intersecção e união (Figura 6.4) são executadas através dos operadores mínimo e máximo respectivamente, pelo que este sistema também se designa por *min-max* (Jang *et al.*, 1997). A sua aplicação é exemplificada na figura 6.5 para um sistema de classificação com duas variáveis (x, y) e duas classes ($C1$ e $C2$). A classe $C1$ é definida pelo par de conjunto difusos $\{A_1, B_1\}$ e a classe $C2$ pelo par $\{A_2, B_2\}$. Dado um par de valores (x_i, y_i) o sistema *min-max* infere o seu grau de pertinência a cada uma das classes da seguinte forma:

- para cada variável, x_i e y_i , determina o grau de pertinência para os conjuntos difusos (x_i em A_1 e A_2 e y_i em B_1 e B_2);

- para cada classe $C1$ e $C2$ o operador \min determina o menor grau de pertença das variáveis x_i e y_i (b_1 e a_2);
- de entre estes valores mínimos, o operador \max determina o maior deles (b_1);
- o par (x_i, y_i) é classificado na classe a que corresponde este valor máximo, atribuindo-se-lhe assim a classe $C1$ com um grau de pertença b_1 .

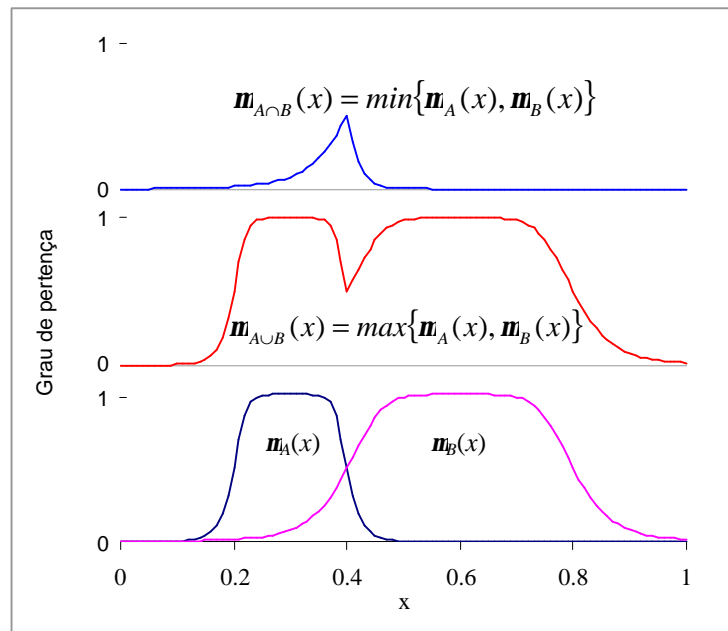


Figura 6.4- Exemplo das operações de intersecção e união sobre os conjuntos difusos A e B expressos através das funções de pertença $\mu_A(x)$ e $\mu_B(x)$ com $x \in X$.

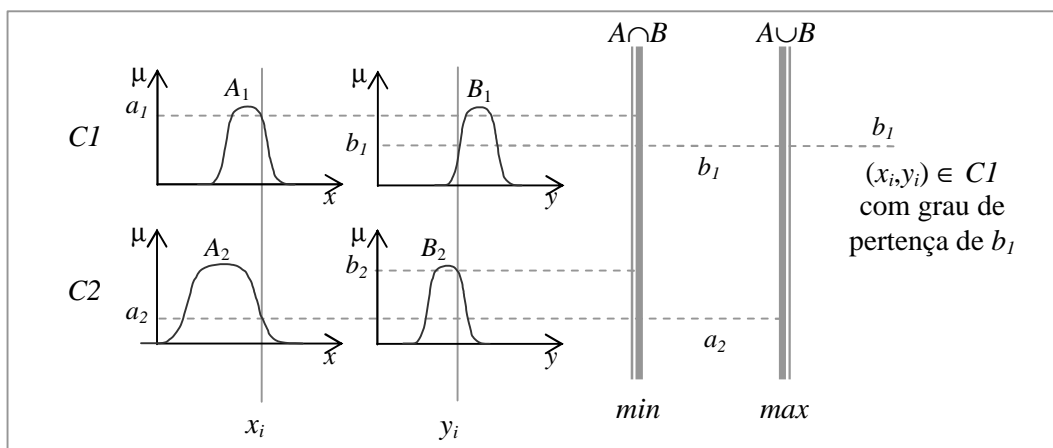


Figura 6.5- Exemplo genérico de aplicação do sistema de inferência difuso \min - \max para a classificação do par (x_i, y_i) nas classes $C1$ e $C2$ definidas pelos pares de conjuntos difusos $\{A_1, B_1\}$ e $\{A_2, B_2\}$ respectivamente.

Nos sistemas de inferência difusos as variáveis têm que ser situadas no intervalo de valores [0,1], pelo que o tipo de conversão para o universo difuso depende do formato da informação a modelar. No caso de variáveis expressas quantitativamente pode ser suficiente efectuar uma normalização que faça a conversão para o domínio difuso. No caso de informação qualitativa esta conversão pode fazer-se dividindo o universo difuso em conjuntos difusos, em que cada um define uma expressão linguística, como por exemplo *muito raro, raro, abundância intermédia, abundante, muito abundante*. A combinação de várias expressões, como por exemplo *entre muito raro e raro*, resulta no valor numérico a atribuir à variável.

Nos modelos seguintes os dados quantitativos foram sujeitos a uma normalização linear que converte os valores de concentração para o domínio difuso. No caso dos dados qualitativos a conversão é feita directamente com base no conhecimento de pormenor que se adquiriu acerca do comportamento das variáveis. Não se incluiu portanto o procedimento de conversão referido, o qual facilitaria a aplicação destes modelos por parte de um utilizador genérico.

6.2.1- Modelo de qualificação da drenagem ácida em Valdarças

Este modelo consiste num sistema de inferência do tipo *min-max* que representa o comportamento dos indicadores de drenagem ácida nos ambientes ValdR, V216, 05A, V3459 e V7, caracterizados atrás (ponto 5.3). Assim sendo, permite classificar uma dada amostra nestes ambientes e inferir o seu grau de contaminação. Para isso considera-se que cada ambiente representa uma classe de contaminação, de tal modo que as condições extremas são:

- ValdR – classe de maior contaminação, reveladora de proximidade ao foco de impacte (escombreira);
- V7 – classe de menor contaminação reveladora de fenómenos de atenuação do impacte (afastamento ao foco de impacte).

Na tabela 6.II apresentam-se os indicadores que fazem parte deste classificador. De entre os indicadores ecológicos e mineralógicos seleccionaram-se aqueles que se mostraram mais funcionais, principalmente no que respeita ao carácter expedito e discriminante. Para cada grupo de parâmetros refere-se a natureza dos dados e o tipo de modelação utilizada.

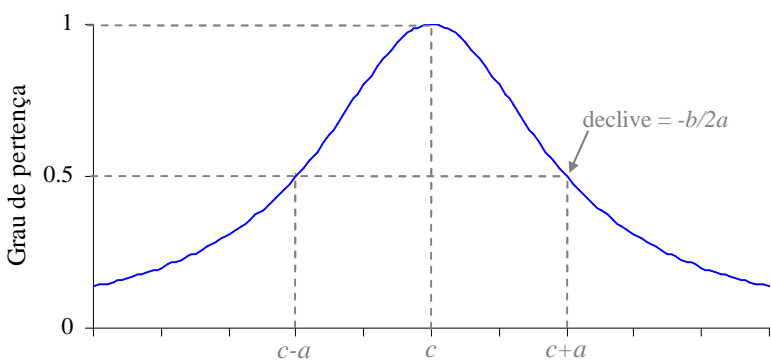
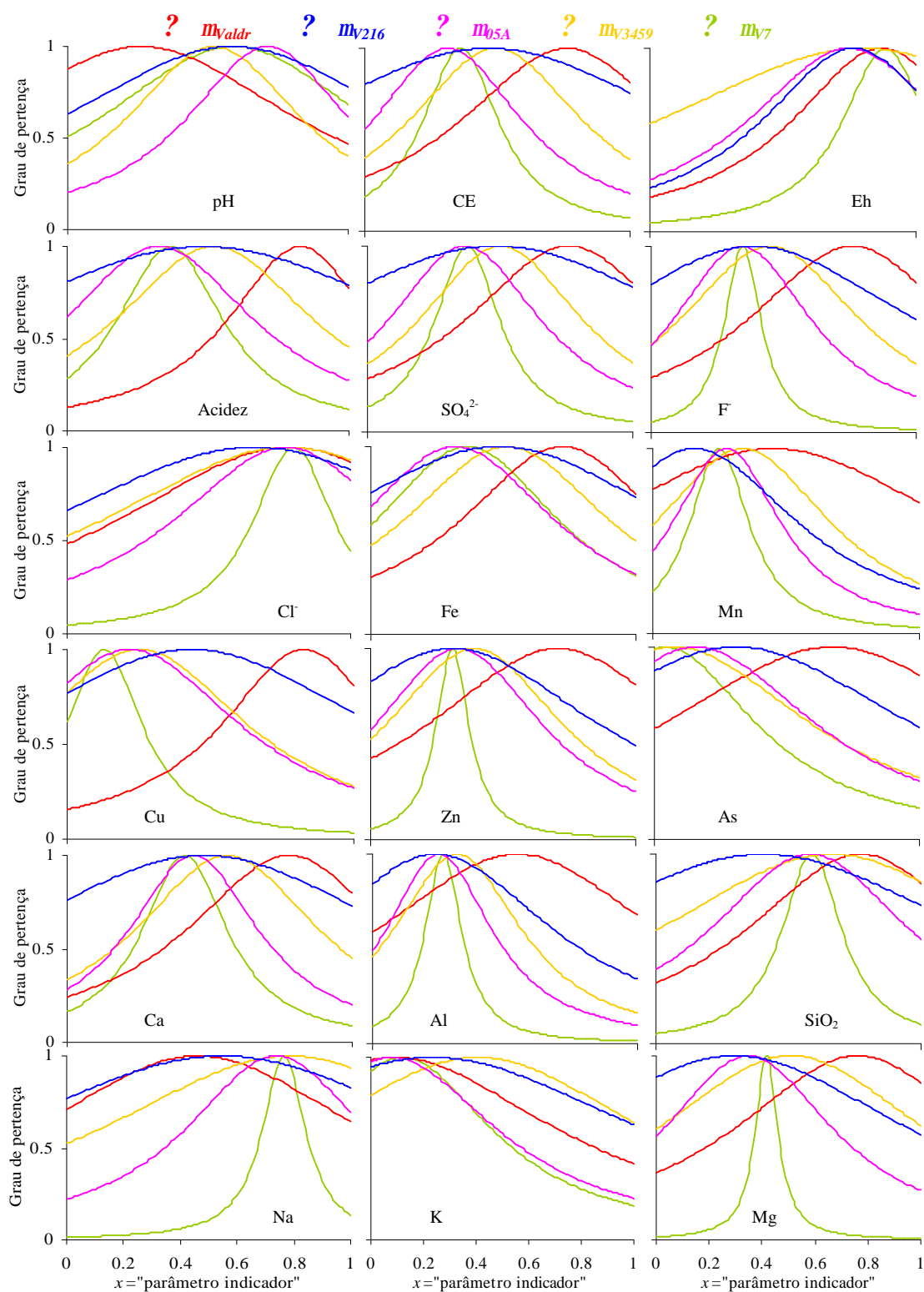
	Físico - químicos	Ecológicos	Mineralógicos
Parâmetros (variáveis)	pH, <i>CE</i> , <i>Eh</i> , Acidez, SO ₄ , Fe, Mn, Cu, Zn, As, Ca, K, Al, Na, SiO ₂ , Mg, F ⁻ , Cl ⁻	Graus de cobertura do substrato por <i>Euglena</i> sp. e por <i>Klebsormidium</i> sp.	Mineral predominante nas misturas de produtos ocreos, abundância de eflorescências salinas.
Tipo de dados	Numéricos (resultados analíticos normalizados conforme descrito na figura 5.39 e posteriormente convertidos para o intervalo [0,1])	Qualitativos (observação de campo)	Qualitativos (identificação mineralógica e observação de campo)
Modelação das variáveis	<p>Funções de pertinência do tipo $bell(x; a, b, c) = \frac{1}{1 + \left \frac{x - c}{a} \right ^{2b}}$</p>  <p>ajustadas aos histogramas de ocorrência por ambiente. Número de amostras: <i>ValdR</i> – 14; <i>V216</i> – 31; <i>05A</i> – 21; <i>V3459</i> – 87; <i>V7</i> – 22.</p> <p>ajustadas à base de conhecimento obtida das observações de campo</p> <p>ajustadas à base de conhecimento obtida da análise mineralógica e das observações de campo</p>		

Tabela 6.II- Indicadores de drenagem ácida e tipo de modelação utilizada no classificador.

Nas figuras 6.6 a 6.8 apresenta-se a parametrização e a representação das funções de pertinência que modelam o comportamento dos indicadores de drenagem ácida em cada ambiente.



Para cada parâmetro indicador m_{Valdr} , m_{V216} , m_{05A} , m_{V3459} e m_{V7} são funções do tipo $bell(x; a, b, c)$ em que: a =máximo-mínimo; $b=1$ e c =média.

Figura 6.6- Representação gráfica da modelação difusa dos indicadores físico-químicos.

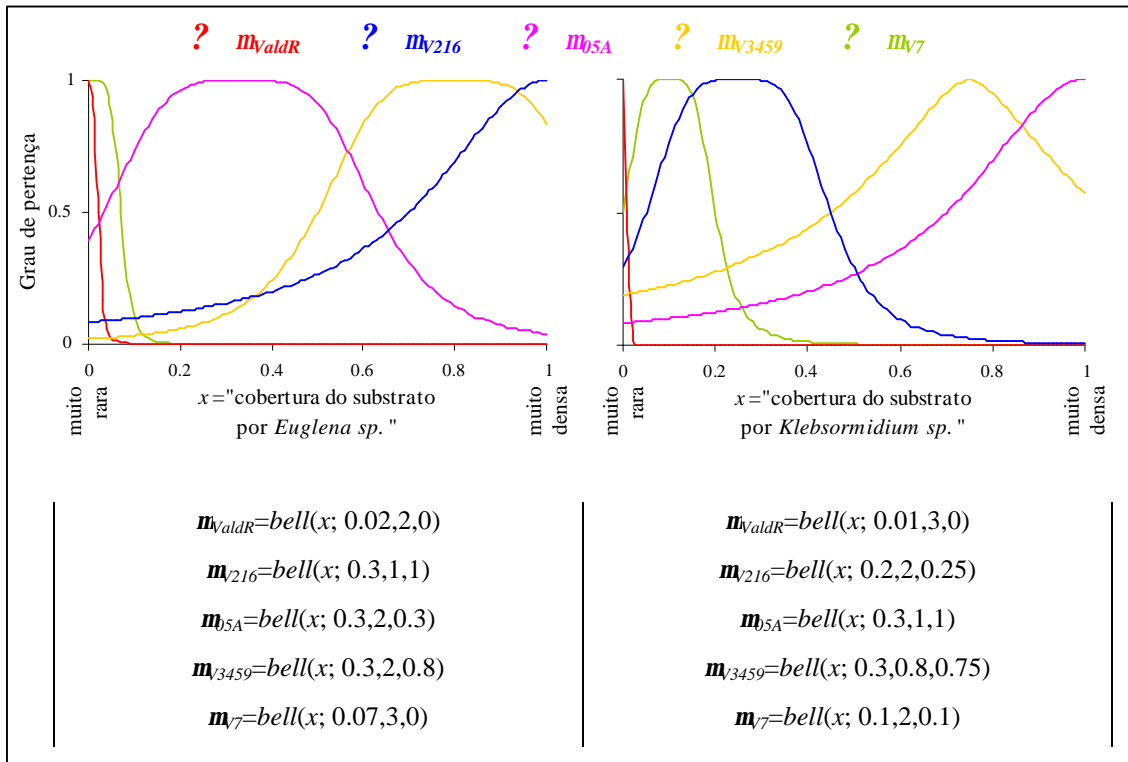


Figura 6.7- Representação gráfica da modelação difusa dos indicadores ecológicos.

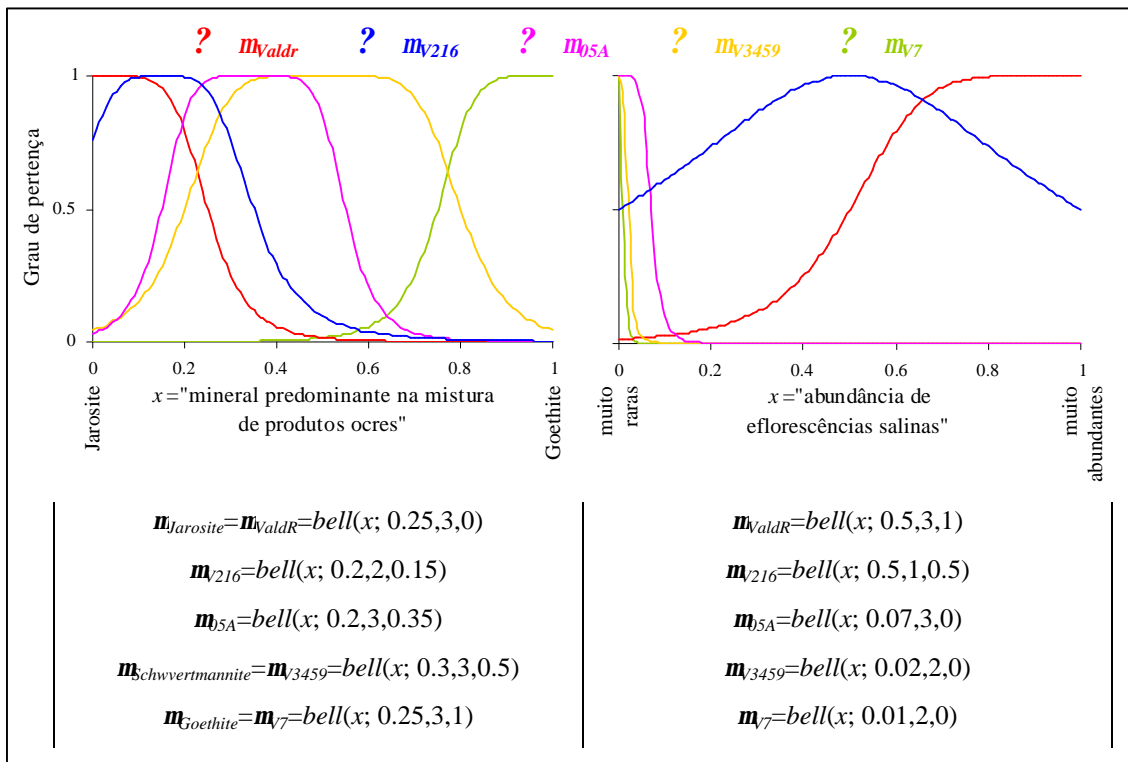


Figura 6.8- Representação gráfica da modelação difusa dos indicadores mineralógicos.

Para um dado momento de amostragem o sistema de inferência permite avaliar a situação no que respeita à dispersão da contaminação. Se por exemplo os indicadores extraídos de amostras colhidas em V3459 ou V7 conduzirem a uma classificação em ValdR, está-se perante uma situação de dispersão do halo de contaminação, provocada provavelmente por fenómenos de instabilização a montante. Por sua vez, uma amostra de V3459 classificada como V7 indica uma contracção do halo de dispersão. Esta situação pode interpretar-se como o resultado da prevalência de fenómenos de atenuação do impacte em escombreira.

Também é possível avaliar a evolução do sistema afectado ao longo do tempo. Por exemplo se em amostragens futuras pontuais se verificar sucessivamente uma predominância da classe V7, então poderá deduzir-se uma tendência de atenuação da contaminação associada à drenagem ácida.

A falta de um ou mais parâmetros não inviabiliza a utilização do classificador, uma vez que neste caso não são atribuídos a esses parâmetros valores por defeito. A classificação fica apenas empobrecida no que respeita à informação em falta. Verificou-se no entanto que com a utilização de um conjunto restrito de indicadores físico-químicos (pH, *CE*, *Eh*, SO_4), desde que acompanhados pelos indicadores ecológicos e mineralógicos, é possível inferir o estado de contaminação do sistema.

6.2.2- Modelo de qualificação da drenagem ácida em escombreiras reactivas

Este modelo consiste num sistema de inferência do tipo *min-max* que representa o comportamento dos indicadores de drenagem ácida nos locais-chave Valdarcas, Cerquido, Carris e Adoria. Os locais-chave, à luz da análise comparada apresentada no capítulo 5, definem classes de contaminação no território estudado:

- Valdarcas –classe maior,
- Cerquido –classe menor,
- Carris e Adoria – classes intermédias.

Assim o grau de contaminação inferido para outras escombreiras reactivas, relativamente às manifestações de drenagem ácida pode ser balizado pelos dois padrões extremos (Cerquido e Valdarcas). O processo de classificação é acompanhado pelo cálculo de um índice numérico, que reflecte a importância que a drenagem ácida tem para a degradação da qualidade ambiental.

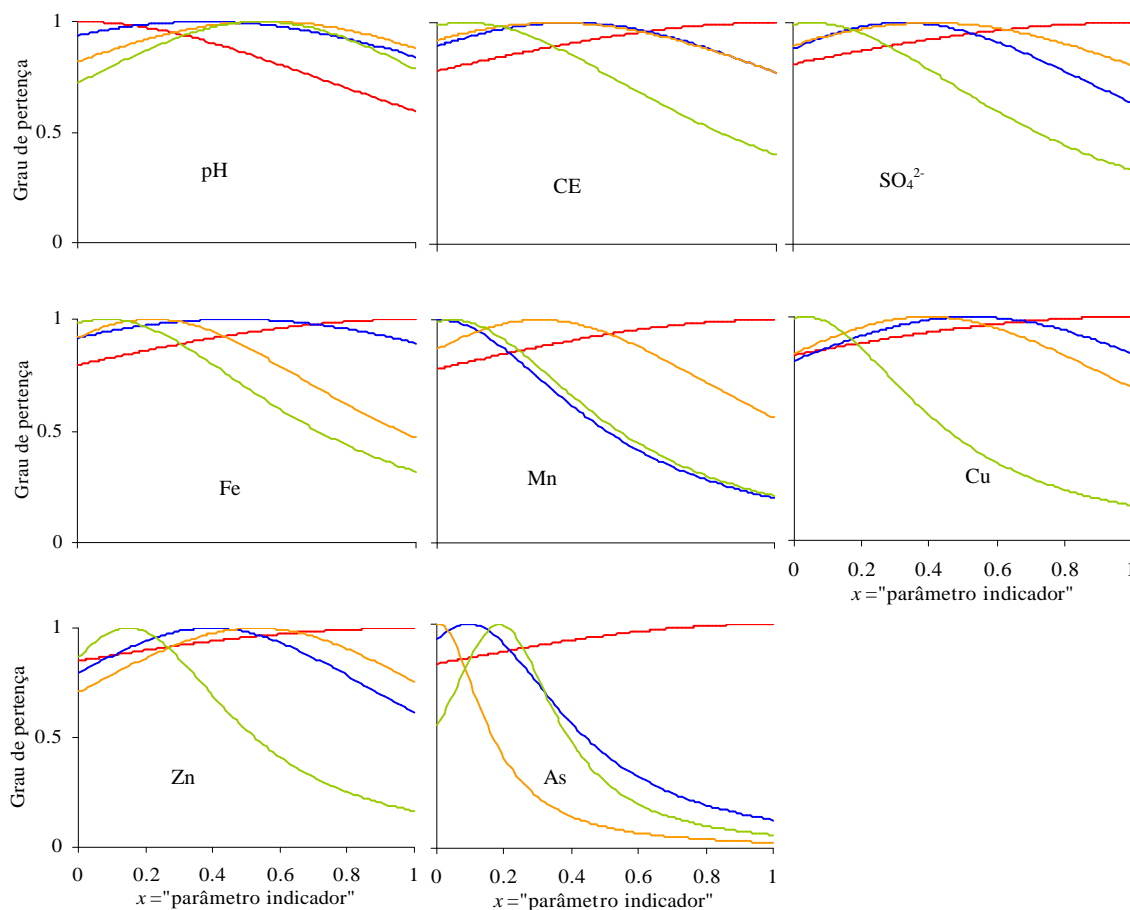
Na tabela 6.III discriminam-se os parâmetros incluídos no modelo. Tal como no anterior, relativo a Valdarças, estão representados indicadores físico-químicos, ecológicos e mineralógicos. Seleccionaram-se também os de âmbito mais expedito e com maior capacidade discriminante. As figuras 6.9 a 6.12 descrevem a parametrização e a representação das funções de pertença que se associam aos indicadores.

	Físico - químicos	Ecológicos	Mineralógicos
Parâmetros (variáveis)	pH, CE, SO ₄ , Fe, Mn, Cu, Zn, As	Abundância de <i>Euglena</i> sp. e de <i>Klebsormidium</i> sp. na envolvente da escombreira (até 100m), classes de dispersão de <i>Klebsormidium</i> sp.	Produtos ocre predominantes, classes de modificação do substrato natural, abundância de eflorescências salinas na escombreira
Tipo de dados	Numéricos (resultados analíticos normalizados conforme descrito na figura 5.39 e posteriormente convertidos para o intervalo [0,1])	Qualitativos (presentes na Tabela 5.XIII)	Qualitativos (presentes na Tabela 5.XIV e na Figura 5.58)
Modelação das variáveis	Funções de pertença do tipo <i>bell</i>		
	baseadas nos histogramas de ocorrência. Número de amostras: <i>Valdarças</i> – 175; <i>Carris</i> – 12; <i>Adoria</i> – 9; <i>Cerquido</i> – 12.	ajustadas à base de conhecimento obtida das observações de campo	ajustadas à base de conhecimento obtida da análise paragenética e das observações de campo

Tabela 6.III- Indicadores de drenagem ácida e tipo de modelação utilizada.

Embora usando o mesmo tipo de função de pertença - $bell(x; a,b,c)$ – optou-se por uma parametrização distinta do modelo anterior. Os conjuntos difusos dos indicadores físico-químicos, excepto o pH, são agora obtidos considerando que o parâmetro c representa o valor máximo em vez do valor médio. Para o pH considerou-se o valor mínimo. Deste modo pretende-se valorizar os piores cenários de contaminação no cálculo do índice de drenagem ácida. Relativamente aos ecológicos e mineralógicos optou-se por dividir o universo de cada indicador em conjuntos difusos com máximos disjuntos. Estes conjuntos permitem a transposição da informação que resultou da análise comparada dos efluentes. Assim por

exemplo os conjuntos difusos relacionados com a abundância e dispersão de algas descrevem as classes definidas no capítulo anterior, na tabela 5.XIII.



? $m_{Valdarcas}$? m_{Carris} ? m_{Adoria} ? $m_{Cerquido}$

Para cada parâmetro indicador (excepto pH) $m_{Valdarcas}$, m_{Carris} , m_{Adoria} , e $m_{Cerquido}$ são funções do tipo $bell(x; a, b, c)$ em que: $a = \text{máximo} - \text{mínimo}$; $b = 1$ e $c = \text{máximo}$.

Para o parâmetro indicador pH $m_{Valdarcas}$, m_{Carris} , m_{Adoria} e $m_{Cerquido}$ são funções do tipo $bell(x; a, b, c)$ em que: $a = \text{máximo} - \text{mínimo}$; $b = 1$ e $c = \text{mínimo}$.

Figura 6.9- Representação gráfica da modelação difusa dos indicadores físico-químicos.

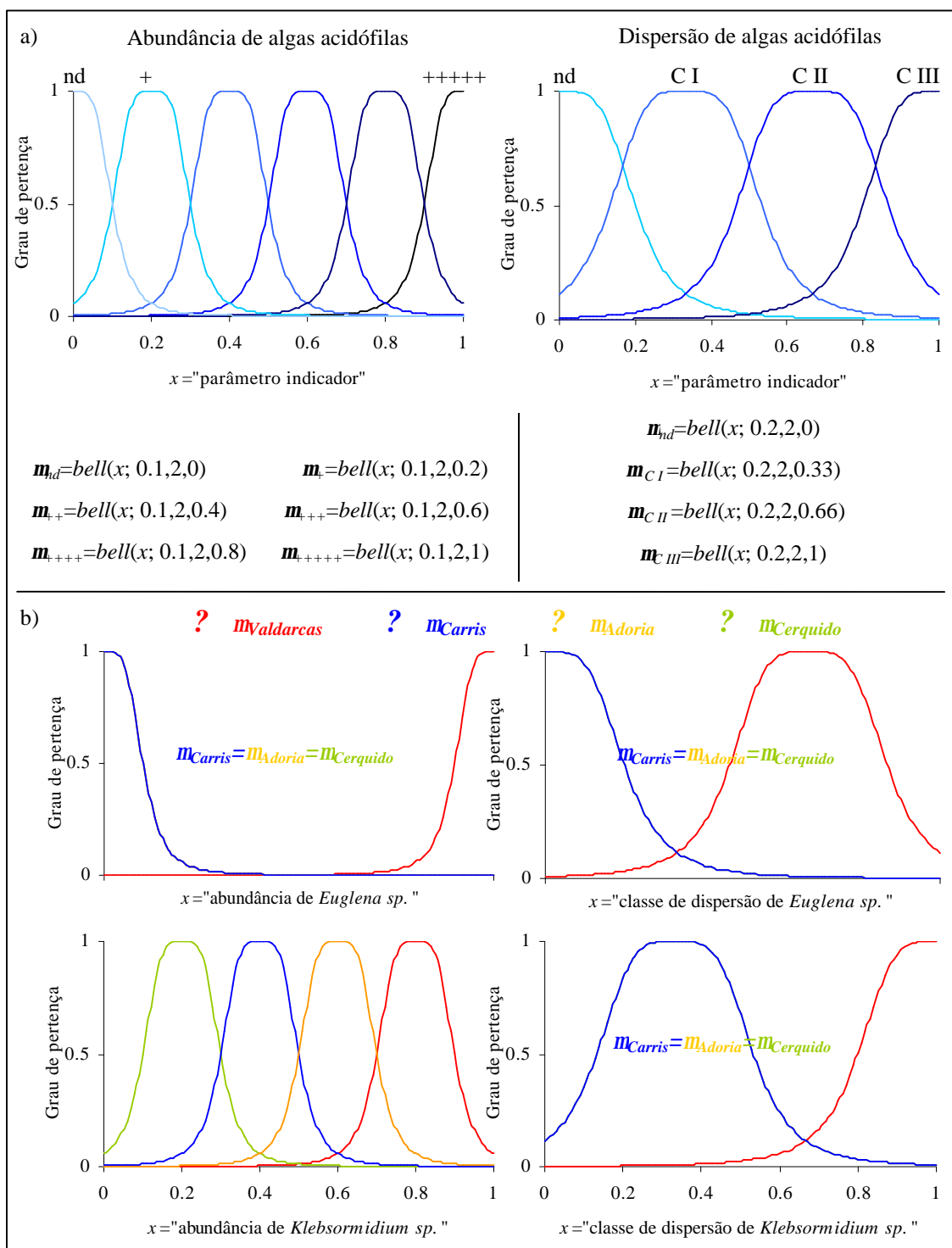


Figura 6.10- Modelação difusa dos indicadores ecológicos. a) Definição dos conjuntos difusos que representam as classes de abundância e de dispersão de algas. b) Representação gráfica da modelação efectuada a partir dos conjuntos definidos em a). nd – não detectado.

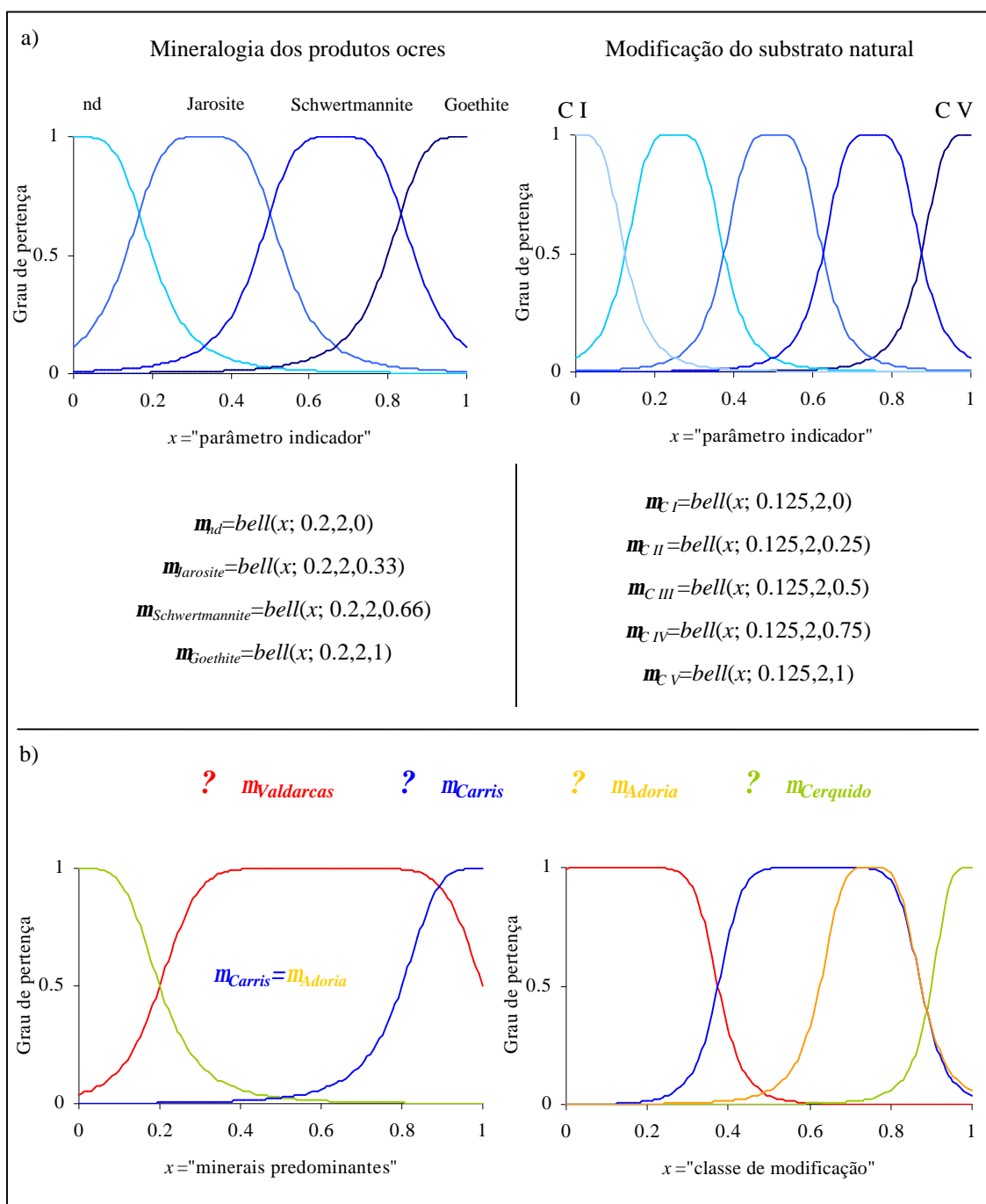


Figura 6.11- Modelação difusa dos indicadores mineralógicos - produtos ocres predominantes e classes de modificação do substrato natural. a) Definição dos conjuntos difusos que representam os minerais predominantes e as classes de modificação. b) Representação gráfica da modelação efectuada a partir dos conjuntos definidos em a). nd – não detectado.

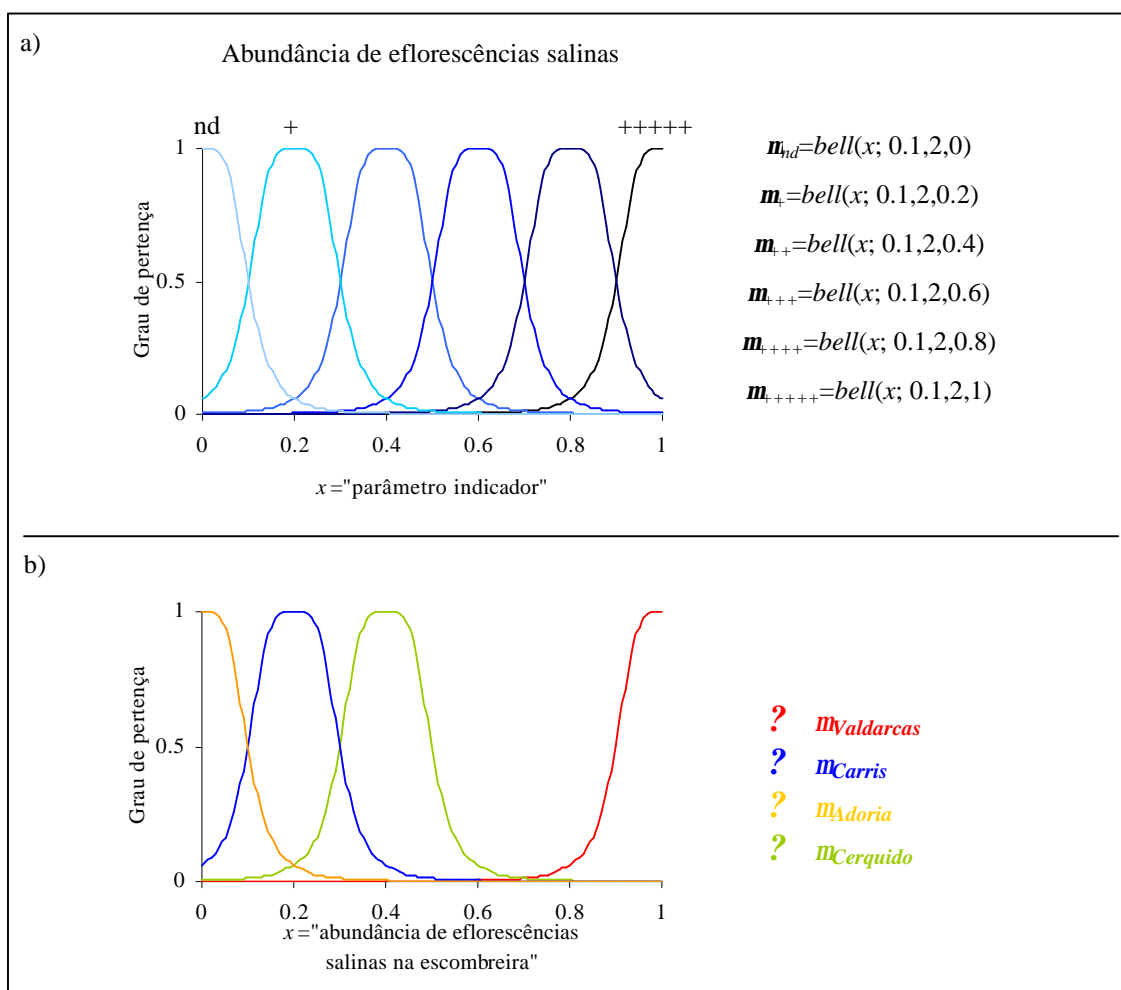


Figura 6.12- Modelação difusa do indicador mineralógico - abundância de eflorescências salinas na escombreira. a) Definição dos conjuntos difusos que representam as classes de abundância. b) Representação gráfica da modelação efectuada a partir dos conjuntos definidos em a). nd – não detectado.

Uma vez estabelecido o processo de classificação, o índice numérico de drenagem ácida é obtido à custa da atribuição de um factor de ponderação a cada uma das classes. Este factor de ponderação (FP) fez-se variar no intervalo $[0.1, 1]$ de tal modo que o valor 1 corresponde ao padrão de contaminação máxima (Valdarcas) e o valor 0.1 ao padrão de contaminação mínima (Cerquido). Na figura 6.13 exemplifica-se esquematicamente o sistema de inferência que se propõe para obter este índice.

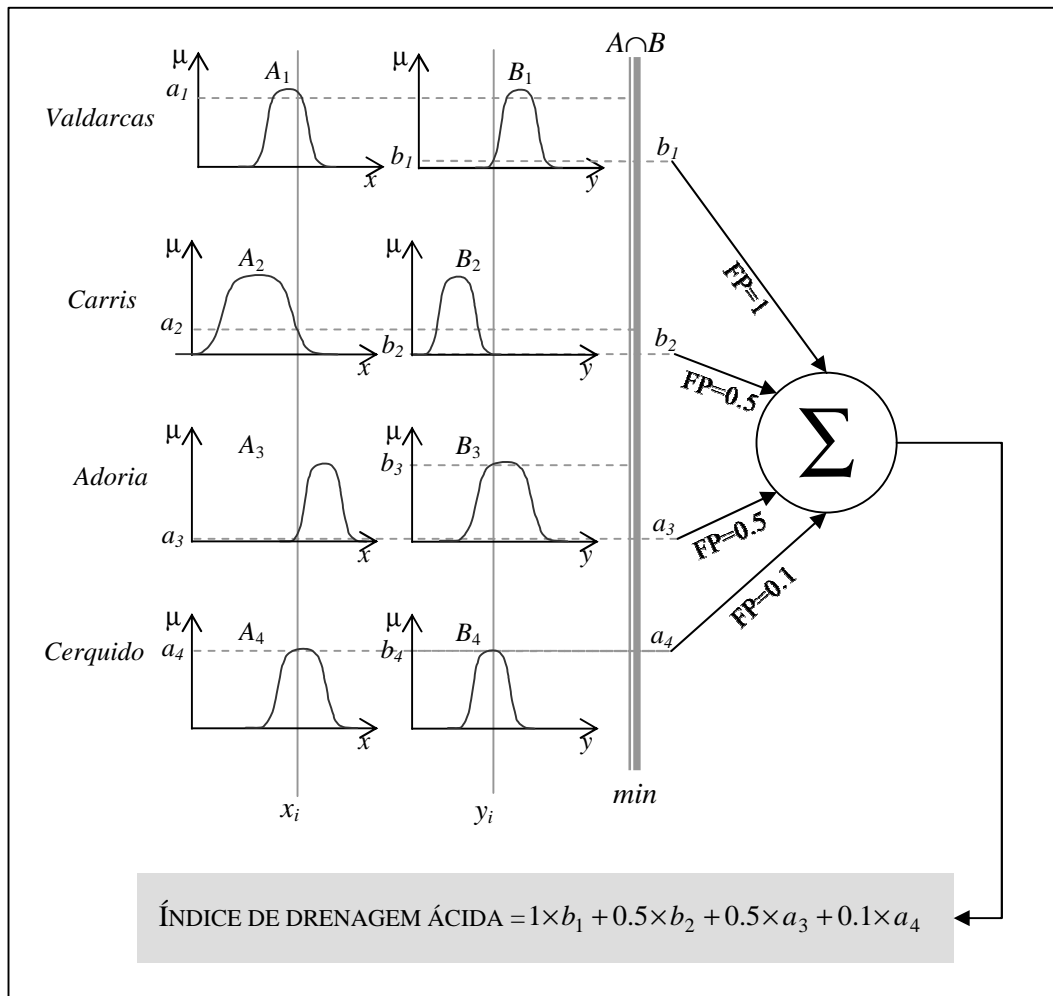


Figura 6.13- Exemplo de aplicação do sistema de inferência difuso que permite obter o índice de drenagem ácida com base nos indicadores genéricos x , y .

As classes *Valdarcas*, *Carris*, *Adoria* e *Cerquido* estão definidas pelos pares de conjuntos difusos $\{A_1, B_1\}$, $\{A_2, B_2\}$, $\{A_3, B_3\}$ e $\{A_4, B_4\}$ respectivamente. FP – factor de ponderação.

O índice de drenagem ácida pode variar no intervalo $[0,1]$. Os índices mais baixos indicam situações do tipo do Cerquido, enquanto que os mais elevados indicam os piores cenários, que neste caso se atribuem a Valdarcas.

Na figura 6.14 resume-se a gama de variação deste índice, obtida a partir do universo de amostras caracterizadas.

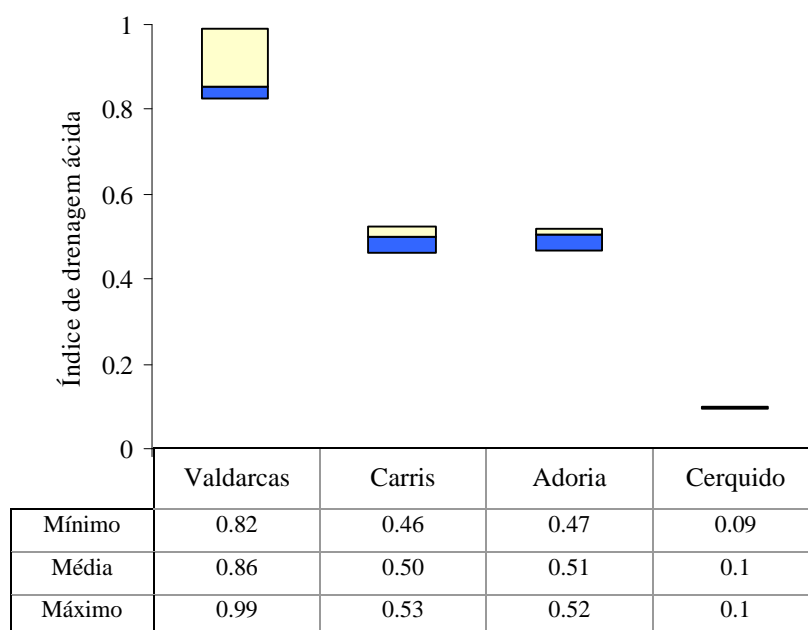


Figura 6.14- Valores assumidos pelo índice de drenagem ácida nos locais-chave.

6.2.3- Modelo de qualificação do impacte ambiental

A qualificação do impacte ambiental culmina na atribuição de um índice numérico que exprime a magnitude de impacte no intervalo $[0,1]$, tendo em consideração as componentes sistematizadas na tabela 6.IV.

COMPONENTES DE IMPACTE AMBIENTAL	TERMOS DE CARACTERIZAÇÃO		
	Baixo	Médio	Elevado
Índice de drenagem ácida			
Estatuto de ordenamento (no âmbito da conservação da Natureza)	Sem estatuto especial	Área de reserva - protecção parcial	Área de reserva - protecção restritiva
Relação das escombreyras com o povoamento	Escombreyra isolada	Situada na área de influência de povoações	Situada no interior de povoações
Área de ocupação de solo	Pequena	Média	Grande
Degradação da paisagem	Elevada	Média	Irrelevante
Afectação dos usos da água	Irrelevante	Afectação do uso ecológico	Afectação do uso consumo humano
Estado de degradação de infra-estruturas mineiras	Baixo	Moderado	Avançado
Estado de reabilitação	Avançado	Moderado	Ausente

Tabela 6.IV- Componentes e termos de caracterização que definem os índices de magnitude de impacte ambiental.

Os termos de caracterização que se associam a cada componente sintetizam-se em três níveis equivalentes a classes de magnitude – classe de maior impacte, classe de impacte intermédio e classe de menor impacte.

A integração das componentes de impacte no sentido da determinação da magnitude de impacte ambiental (I_{IA}) faz-se através de um sistema de inferência que modela as três classes. A sua arquitectura é do tipo da usada no cálculo do índice de drenagem ácida (Figura 6.13), no entanto distingue-se dele no que respeita ao operador de intersecção usado. Neste caso substituiu-se o operador *min* pelo operador de *Yager* apresentado em (Jang *et al.*, 1997), uma vez que este último contempla a possibilidade de atribuir graus de importância (w) às variáveis do sistema de inferência (componentes da tabela 6.IV). Na figura 6.15 exemplifica-se este sistema de inferência difuso para duas variáveis genéricas x e y , que assumem os valores x_i e y_i respectivamente.

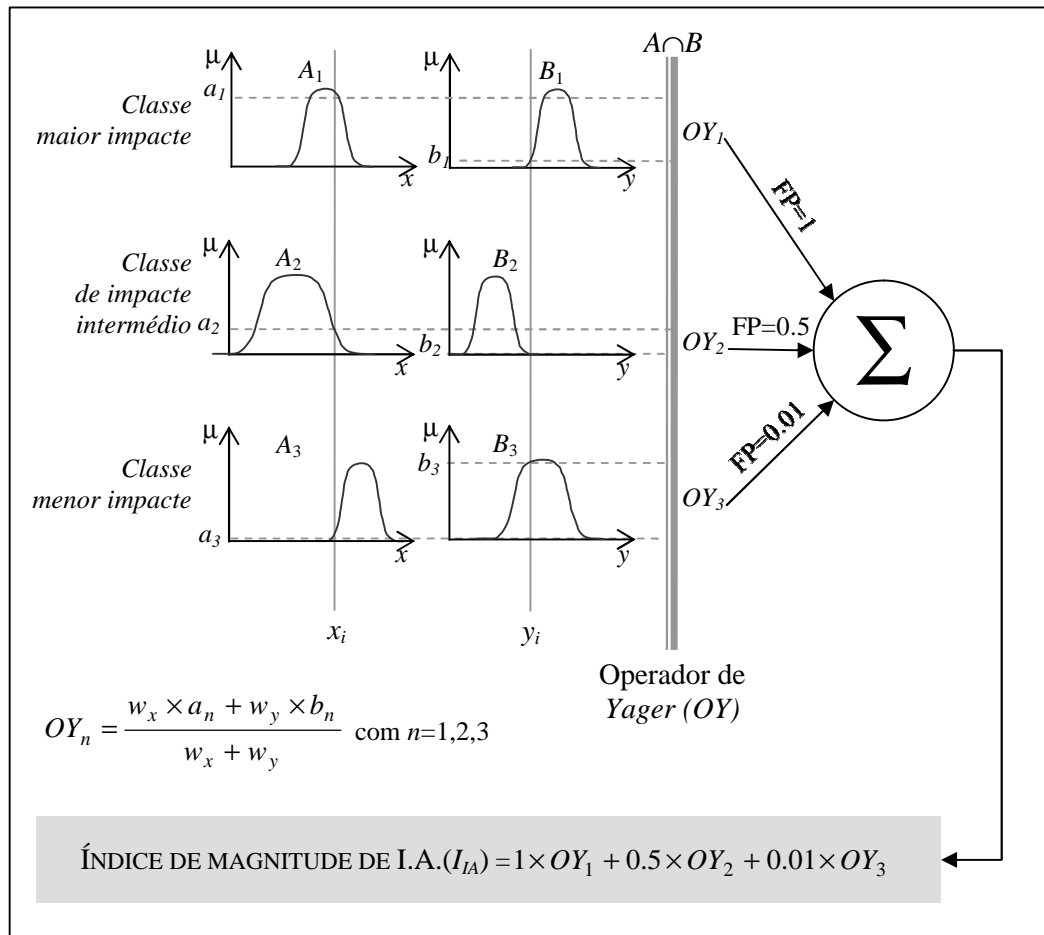


Figura 6.15- Exemplo de aplicação do sistema de inferência difuso que permite obter o índice de magnitude de impacte ambiental com base em duas componentes genéricas x , y . As classes de maior impacte, impacte intermédio e menor impacte estão definidas pelos pares de conjuntos difusos $\{A_1, B_1\}$, $\{A_2, B_2\}$ e $\{A_3, B_3\}$ respectivamente. FP – factor de ponderação.

O grau de importância das componentes consideradas é um valor numérico variável de 1 a 8, que resulta da hierarquização por ordem crescente da sua contribuição para a magnitude de impacte ambiental, no conjunto territorial em apreço. Na figura 6.16 apresentam-se as funções de pertença que modelam as componentes de impacte ambiental e o grau de importância que se atribuiu a cada uma.

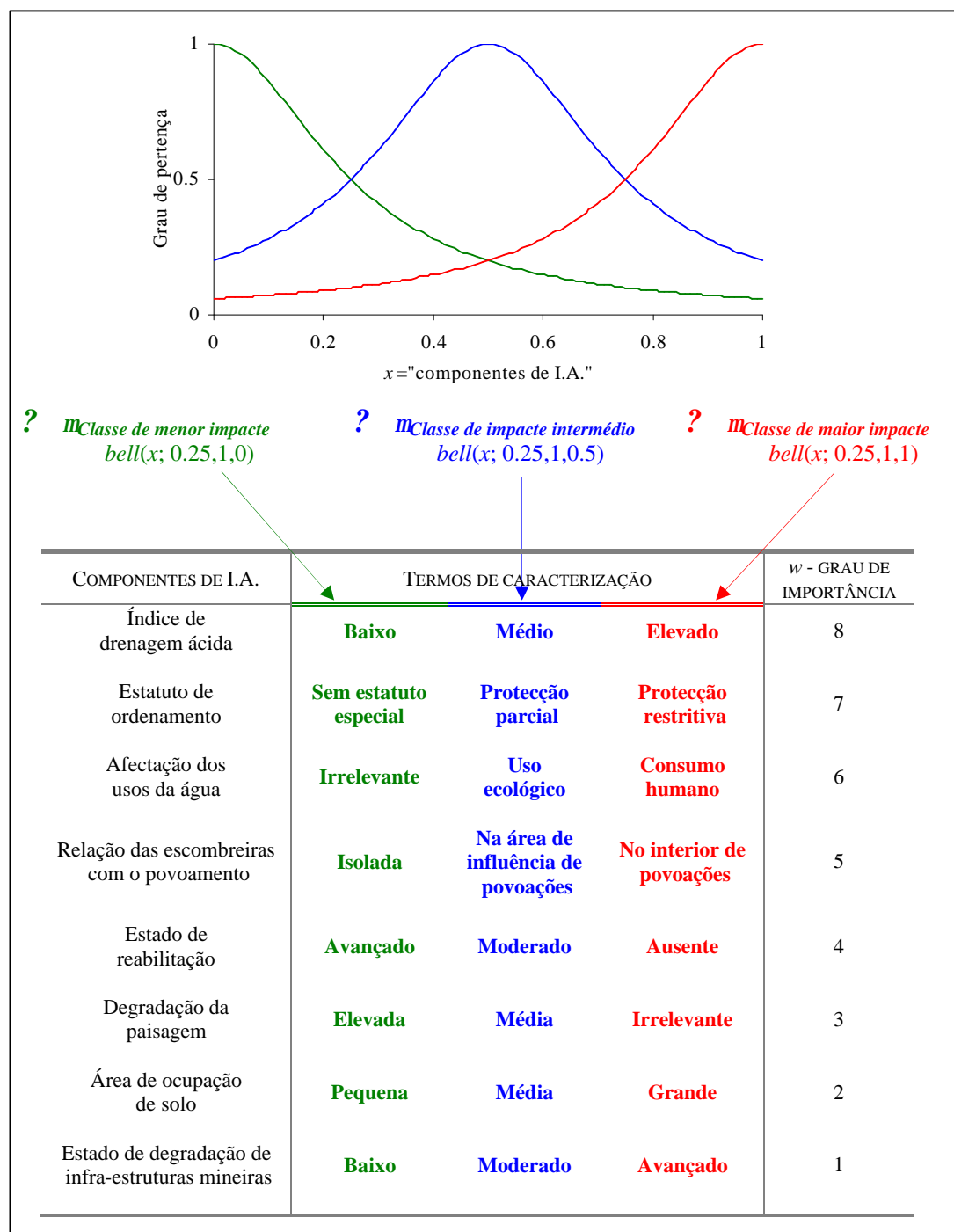


Figura 6.16 – Modelação difusa das componentes de impacte ambiental – funções de pertença que representam as classes de impacte e hierarquização das componentes.

De acordo com o que se apresentou nos capítulos anteriores, a contaminação veiculada pela drenagem ácida é o principal factor de degradação da qualidade ambiental associada às escombrelas abandonadas. Por este motivo o índice de drenagem ácida, que pode ser calculado através do modelo anterior, é a componente que mais contribui para a magnitude do impacte e para a definição da sua estrutura. No entanto, o conceito de impacte ambiental é geralmente vago ou pouco rigoroso, na medida em que reflecte o significado ou a importância que cada instância atribui às componentes ambientais. Assim sendo a filosofia de ponderação, qualquer que ela seja, é tendencialmente subjectiva e por isso susceptível de grande discussão, mas pode ser definida à partida através de critérios que tornem funcional o procedimento analítico.

Na figura 6.17 propõe-se uma avaliação de impacte ambiental para os locais-chave, que se expressa através do I_{IA} . A atribuição dos valores para as componentes consideradas baseia-se no conhecimento adquirido através do processo de caracterização. No entanto a definição e hierarquização destas componentes, bem como a sua valorização expressa na figura 6.17, não são desprovidas de subjectividade. Como exercício demonstrativo da apreciação da magnitude de impacte, refira-se que o caso dos Carris, principalmente se comparado com o da Adoria, mostra de que forma o impacte ambiental pode ser potenciado pela importância dada ao estatuto de ordenamento. Deste estatuto dependem as exigências de qualidade ambiental de um território. Considera-se por isso que a existência de escombrelas e de infra-estruturas mineiras muito degradadas é particularmente penalizante numa área protegida, com interesses elevados no âmbito da conservação da Natureza, como é o caso da área de protecção restrita do Parque Nacional da Peneda-Gerês, onde se insere a mina dos Carris.

O maior I_{IA} observa-se em Valdarcas e é uma consequência do carácter reactivo da escombrela. Os indicadores de drenagem ácida originaram o maior índice deduzido para este tipo de drenagem, por sua vez revelador da contaminação do sistema fluvial do rio Coura, devida à circulação de efluentes contaminados por sulfuretos. Do mesmo modo, a influência da drenagem ácida estende-se a outras componentes, como sejam a degradação da paisagem, e potencialmente os usos da água no rio Coura. Apesar disto o estado de reabilitação da escombrela interfere positivamente no índice de impacte, contribuindo para a sua diminuição.

Em contrapartida o menor I_{IA} , na área mineira da Cabação-Lourinhal, deve-se fundamentalmente à ausência de indicadores de drenagem ácida, em consequência do carácter inerte da escombrela. Esta característica, herança da paragénese do depósito

primário pegmatítico, facilitou a reabilitação natural. Para além disso permite actualmente perspectivas de reciclagem e revalorização do interesse mineiro, como sejam a extracção dos resíduos de actividade extractiva e a exploração do pegmatito para fins cerâmicos. A qualificação das componentes de impacte ambiental é particularmente difícil neste caso. Por exemplo, o assoreamento da albufeira do Lourinhal pela escombreira representou uma limitação aos usos da água, inicialmente previstos. No entanto o sistema afectado evoluiu rapidamente no sentido da criação de novos usos, quer ecológicos quer humanos, que são altamente considerados pela população local.

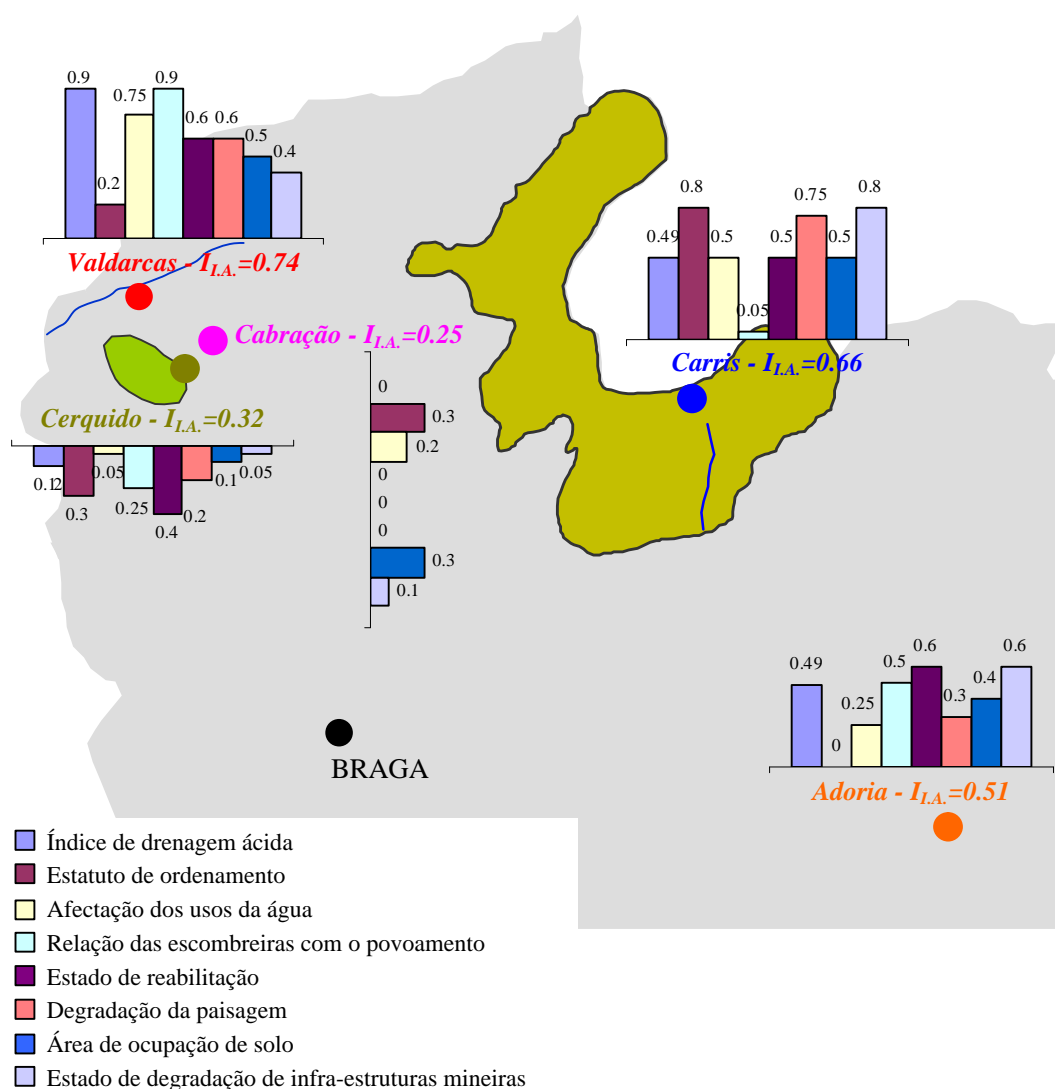


Figura 6.17- Avaliação de impacte ambiental através do índice de magnitude de impacte. O cálculo do I_{IA} resulta da proposta de valorização das componentes, que se expressa nas representações gráficas, para cada local-chave.

Tendo em consideração o sentir da população afectada, o I_{IA} calculado, embora baixo, pode mesmo assim representar uma sobrevalorização do impacte. De facto, as componentes às quais se atribuiu o valor zero, contribuem no entender desta população, para a valorização do seu território (atributo subjectivo imponderável).

Em conclusão, o I_{IA} definido através da caracterização dos locais-chave, e aplicado à avaliação do seu impacte ambiental no exercício demonstrativo anterior, pode ser estendido a outras escombrelas abandonadas, que apresentem indicadores balizados por estes padrões regionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguayo, F.L.; Hueso, R.; Gordillo, J.R. (1983) – Procesos de alteracion supergenica en Sierra Almagrera (Almeria): Los sulfatos solubles. *Boletin Sociedad Espanhola de Mineralogia*, 16, pp. 101-120.
- Akay, J.; Akay, K.; Ito, M.; Nakano, S.; Maki, Y.; Sasagawa, I. (1999) – Biologically induced iron ore at Gunma iron mine, Japan. *American Mineralogist*, 84, pp. 171-182.
- Alland, S.E. (1989) – *Chemical analysis of ecological materials*, 2nd ed., Blackwell scientific publications, 368p.
- Allison, J.D.; Brown, D.S.; Novo-Gradac, K.J. (1991) – *MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems - User's Manual*. USEPA Rep. 600/3-91/021.
- Alpers, C.N.; Nordstrom, D.K.; Burchard, J.M. (1992) – *Compilation and interpretation of water-quality and discharge data for acidic mine waters at Iron Mountain, Shasta County, California, 1940-91*. US Geol Survey, Water Resources Invest Rept. 91-4160.
- Alpers, C.N.; Blowes, D.W.; Nordstrom, D.K.; Jambor, J.L. (1994a) – Secondary minerals and acid mine-water chemistry. *In: Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes* (Eds. J.L. Jambor & D.W. Blowes), Mineralogical Association of Canada, Waterloo, pp. 247-270.
- Alpers, C.N.; Nordstrom, D.K.; Thompson, J.M. (1994b) – Seasonal variations of Zn/Cu ratios in acid mine water from Iron Mountain, California. *In: Environmental geochemistry of sulfide oxidation* (Eds. C.N. Alpers & D.W. Blowes), American Chemical Society ACS Symp. Ser. 550, Washington, DC, pp. 324-344.
- Alves, C.A. (1997) – Estudo da deterioração de materiais graníticos aplicados em monumentos da cidade de Braga (Norte de Portugal) – Implicações na conservação do património construído. *Tese de doutoramento*, Univ. Minho, Braga, 291p.
- Alves, E.; Santos, M.A. (2000) – Recursos hídricos superficiais na bacia hidrográfica do rio Minho. 5º Congresso da Água – A água e o desenvolvimento sustentável: desafios para o novo século, Lisboa, 14p.

- Appelo, C.A.J.; Postma, D. (1994) – *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Rotterdam, 536p.
- Argigal (2000) – *Plano de lavra da mina de Ribeira de Fragos – Ponte de Lima*. Incluído no processo de pedido de atribuição de direitos de prospecção e pesquisa de quartzo e feldspato na área da Cabração, Ponte de Lima, Argigal - Sociedade de Argilas, S.A.
- ASTM 5245 (1992) – *D 5425-92 - Standard practice for cleaning laboratory glassware, plasticware and equipment used in microbiological analysis*. ASTM Committee on Standards, American Society for Testing and Materials, 5p.
- AWWA (1992) – *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed., American Public Health Association, Washington DC.
- Ball, J.W.; Nordstrom, D.K.; Alpers, C.N. (1998) – Comparison of filtration procedures and analytical procedures on iron(II/III): results from Upper Animas, Summitville, and Iron Mountain. *In: Science for watershed decisions on abandoned mine lands: review of preliminary results, Denver, Colorado* (Eds. Nimick D.A. & Guerard P.), USGS Open-file report 98-0297.
- Ball, W.; Nordstrom, D.K. (2003) – WATEQ4F software, Version 2.48. *U.S. Geological Survey*.
- Banfield, J.F.; Welch, S.A.; Zhang, H.; Ebert, T.T.; Penn, R.L. (2000) – Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science*, 289, pp. 751-754.
- Banks, S.B.; Banks, D. (2001) – Abandoned mines drainage: impact assessment and mitigation of discharges from coal mines in the UK. *Engineering Geology*, 60, pp. 31-37.
- Basto, V. P. (1990) – Minas mortas ainda matam. *O Jornal* (17 Ago. 1990), p27.
- Bayliss, P.; Atencio, D. (1985) – X-ray powder-diffraction data and cell parameters for copiapite-group minerals. *Canadian Mineralogist*, 23, pp. 53-56.
- Belnap, J.; Prasse, R.; Harper, K. (2001) – Influence of biological soil crusts on soil environments and vascular plants. *In: Biological soil crusts: structure, function and management* (Eds. J. Belnape & O. Lange), Springer, pp. 281-300.
- Belzile, N.; Maki, S.; Chen, Y.; Goldsack, D. (1997) – Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment. *Science of the Total Environment*, 196, pp. 177-186.
- Benner, S.G.; Gould, W.D.; Blowes, D.W. (2000) – Microbial populations associated with the generation and treatment of acid mine drainage. *Chemical Geology*, 169, pp. 435-448.

- Bigham, J.M.; Schwertmann, U.; Carlson, L.; Murad, E. (1990) – A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, pp. 2743-2758.
- Bigham, J.M.; Carlson, L.; Murad, E. (1994) – Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, 58, pp. 641-648.
- Bigham, J.M.; Schwertmann, U.; Traina, S.J.; Winland, R.L.; Wolf, M. (1996) – Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, pp. 2111-2121.
- Bigham, J.M.; Nordstrom, D.K. (2000) – Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters *In: Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry and environmental significance* (Eds. C.N. Alpers, J.L. Jambor & D.K. Nordstrom), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 351-403.
- Bleeker, P.M.; Assunção, A.G.L.; Teiga, P.M.; de Koe, T.; Verkleij, J.A.C. (2002) – Revegetation of the acidic, As contaminated Jales mine spoil tips using a combination of spoil amendments and tolerant grasses. *The Science of the Total Environment*, 300, pp. 1-13.
- Borba, R.P.; Figueiredo, B.R.; Matschullat, J. (2003) – Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from iron Quadrangle, Brazil. *Environmental Geology*, 44, pp. 39-52.
- Bowell, R.J.; Rees, S.B.; Parshley, J.V. (2000) – Geochemical predictions of metal leaching and acid generation: geologic controls and baseline assessment. *In: Symposium Proceedings of Geology and Ore Deposits 2000: The Great Basin and Beyond* (Eds. J.K. Cluer; J.G. Price; E.M. Struhsacker; R.F. Hardyman & C.L. Morris), Geological Society of Nevada, pp. 799-823.
- Brady, K.S.; Bigham, J.M.; Jaynes, W.F.; Logan, T.J. (1986) – Influence of sulfate on Fe-oxide formation with a stream receiving acid mine drainage. *Clays and Clay Minerals*, 34, pp. 266-274.
- Brake, S.S.; Dannelly, H.K.; Connors, K.A.; Hasiotis, S.T. (2001a) – Influence of water chemistry on the distribution of an acidophilic protozoan in an acid mine drainage system at the abandoned Green Valley coal mine, Indiana, USA. *Applied Geochemistry*, 16, pp. 1641-1652.

- Brake, S.S.; Dannelly, H.K.; Connors, K.A. (2001b) – Controls on the nature and distribution of an alga in coal mine-waste environments and its potential impact on water quality. *Environmental Geology*, 40, pp. 458-469.
- Bezdek, J.C.; Pal, S.K. (1992) – *Fuzzy models for pattern recognition – methods that search for structures in data*. IEEE Neural Networks, IEEE Press, New York, 539p.
- Broughton, L.M.; Robertson, A.M. (1992) – Acid rock drainage: where we are now. In: *Proceedings of IMM Minerals, Metals and the Environment Conference*. Manchester, U.K.
- Brown, G.E. Jr (2001) – How minerals react with water. *Science*, 294, pp. 67-70.
- Buckby, T.; Black, S.; Coleman, M.L.; Hodson, M.E. (2003) – Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Rio Tinto, southwest Spain. *Mineralogical Magazine*, 67, pp. 263-278.
- Budel, B. (2001) – Biological soil crusts of European temperate and Mediterranean regions. In: *Biological soil crusts: structure, function and management* (Eds. Belnape J. & Lange O.), Springer, pp. 75-86.
- Buffle J.; Leppard G.G. (1995a) – Characterization of aquatic colloids and macromolecules. I. Structure and behavior of colloidal material. *Environmental Science & Technology*, 29, pp. 2169-2175.
- Buffle, J.; Leppard, G.G. (1995b) – Characterization of aquatic colloids and macromolecules. II. Key role of physical structures on analytical results. *Environmental Science & Technology*, 29, pp. 2176-2184.
- Cameron, E.; Peloso, G.F. (2001) – An application of fuzzy logic to the assessment of aquifers' pollution potential. *Environmental Geology*, 40, pp. 1305-1315.
- Canter, L.W. (1996) – *Environmental impact assessment*. 2nd ed., McGraw-Hill, 660p.
- Causton, D.R. (1988) – *An introduction to vegetation analysis – principles, practice and interpretation*. Unwin Hyman Lda., London, 342p.
- Chapman, J.T.; Hockley, D.E.; Robertson, M.; Broughton, L.M. (1993) – Rock pile water quality modelling – the Q-ROCK mathematical model. *Environmental management for mining conference*, Saskatoon, 9p.
- Chou, M.; Seal, R.R.; Hemingway, B.S. (2002) – Determination of rozenite-melanterite and chalcantite-bonattite equilibria by humidity measurements at 0.1 MPa. *American Mineralogist*, 87, pp. 108-115.
- Clark, B. (1994) – O processo de avaliação de impacto ambiental: conceitos básicos. In: *Avaliação do impacto ambiental – conceitos, procedimentos e aplicações* (Ed. Maria do Rosário Partidário & Júlio de Jesus), CEPGA, FCT-UNL, pp. 162-171.

- Coastech Research Inc. (1989) – *Investigation of prediction techniques for acid mine drainage*. MEND project 1.16.1a. Canada, 61p.
- Coelho, J. (1993) – Os “skarns” cálcicos pós-magmáticos, mineralizados em scheelite, do distrito mineiro de Covas, Vila Nova de Cerveira (Norte de Portugal). *Tese de doutoramento*, Univ. Porto, Porto, 328p.
- Conde, L. N.; Pereira, V.; Ribeiro, A.; Thadeu, D. (1971) – Jazigos hipogénicos de estanho e volfrâmio. *In: I – CHLAGE Madrid-Lisboa*, Livro guia da excursão nº 7, Serv. Geol. de Portugal, 81p.
- Cornell, R.M.; Schwertmann, U. (1996) – *The iron oxides – Structures, properties, reactions, occurrence and uses*. VCH Publishers, New York, 573p.
- Courtin-Nomade, A.; Bril, H.; Neel, C.; Lenain, J. (2003) – Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine – Enguialès, Aveyron, France. *Applied Geochemistry*, 18, pp. 395-408.
- Craw, D.; Falconer, D.; Youngson, J.H. (2003) – Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment and field observations. *Chemical Geology*, 199, pp. 71-82.
- Cravotta, CA III (1994) – Secondary iron-sulfate minerals as sources of sulfate and acidity: Geochemical evaluation of acidic groundwater at a reclaimed surface coal mine in Pennsylvania. *In: Environmental geochemistry of sulfide oxidation* (Eds. C.N. Alpers & D.W. Blowes), American Chemical Society Symposium ACS Symp. Ser. 550, Washington, DC, pp. 345-364.
- Crompton, T.R. (2001) – *Determination of metals and anions in soils, sediments and sludges*. Spon Press, London.
- Crompton, T.R. (2002) – *Determination of anions in natural and treated waters*. Spon Press, London.
- Csuros, M.; Csuros, C. (2002) – *Environmental sampling and analysis of metals*. Lewis Publishers, Boca Raton, 372p.
- Curtis, C. (2003) – The aqueous geochemistry of metals in the weathering environment: strengths and weaknesses in our understanding of speciation and process. *Mineralogical Magazine*, 67, pp. 235-246.
- Danielsson, L.G. (1982) – On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters. *Water Resources*, 16, pp. 179-182.
- De Koe, T.; Jaques, N.M. (1993) – Arsenate tolerance in *Agrostis castellana* e *Agrostis delicatula*. *Plant Soil*, 151, pp. 185-191.

- DeBusk, T.A.; DeBusk, W.F. (2001) – Wetlands for water treatment. *In: Applied Wetlands Science and Technology* (Ed. Donald M. Kent), 2nd ed., Lewis Publishers, pp. 241-280.
- Demicco, R.V.; Klir, G.J. (2004) – *Fuzzy logic in geology*. Elsevier Academic Press, San Diego, 347p.
- DeNicola, D.M. (2000) – A review of diatoms found in highly acidic environments. *Hydrobiologia*, 433, pp. 111-122.
- Destouni, G.; Malmstrom, M.; Berglund, S. (1998) – *Modelling of acid mine drainage from waste rock and mill tailings. State of the art report*. Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, 61p.
- DGA (1998) – *Atlas do Ambiente Digital*, versão 3. Direcção Geral do Ambiente, Portugal.
- DGMSG (1963) – *Minas concedidas no continente – desde Agosto 1836 a Dezembro de 1962*. 2^a ed., Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Ministério da Economia.
- Dold, B. (2001) – A 7-step sequential extraction for geochemical studies of copper sulfide mine waste. Securing the future. *International Conference on Mining and the Environment*, Skelleftea, Sweden, pp.158-170.
- Dold, B. (2003a) – Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Applied Geochemistry*, 18, pp. 1531-1540.
- Dold, B. (2003b) – Basic concepts of environmental geochemistry of sulfide mine-waste. *In: Geochemistry and geomicrobiology of mine water formation*. 2nd MWINE Short course notes, IGM, Lisboa.
- Dove, P.M.; Rimstidt, J.A. (1985) – The solubility and stability of scorodite, FeAsO₄ 2H₂O. *American Mineralogist*, 70, pp. 838-844.
- Driscoll, C.T.; Postek, K.M. (1996) – The chemistry of aluminum in surface waters. *In: The environmental chemistry of aluminum* (Ed. G. Sposito), 2nd ed., Lewis Publishers, pp. 363-418.
- Dzombak, D.A.; Morel, F.M. (1990) – *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. Wiley-Interscience, New York.
- Eary, L. (1998) – Predicting the effects of evapoconcentration on water quality in mine pit lakes. *Journal of Geochemical Exploration*, 64, pp. 223-236.
- Eary, L. (1999) – Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes - Review. *Applied Geochemistry*, 14, pp. 963-987.
- Ehrlich, H.L. (1996) – *Geomicrobiology*. Marcel Dekker, New York, 719p.

- Elbaz-Poulichet, F.; Dupuy, C.; Cruzado, A.; Velasquez, Z.; Achterberg, E.P.; Braungardt, B. (2000) – Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto River, Spain). *Water Resources*, 34, pp. 3222-3230.
- EPA (1994) – *Acid mine drainage prediction – Technical document*. EPA530-R-94-036, Washington, DC, 48p.
- Evangelou, V.P.; Zhang, Y.L. (1995) – A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Review in Environmental Science & Technology*, 25, pp. 141-199.
- Fang, J.H.; Robinson, P.D. (1970) – Crystal structures and mineral chemistry of hydrated sulphates: I. The crystal structure of coquimbite. *American Mineralogist*, 55, pp. 1534-1540.
- Fang, J.H.; Chen, H.C. (1990) – Uncertainties are better handled by fuzzy arithmetic. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74, pp. 1228-1233.
- Fang, J.H. (1997) – Fuzzy logic and geology. *Geotimes*, 42, pp. 23-26.
- Favas, P.; Conde, L.; Vilela, de Matos, A. (2001) – Contaminação produzida por actividades mineiras em sedimentos de linhas de água: o exemplo das minas de Vale das Gatas (Sabrosa – Vila Real – Norte de Portugal). *Actas do VII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa/XII Semana de Geoquímica*, Faro, pp. 554-558.
- Ferreira da Silva, V. (2002) – Qualificação dos recursos de minerais cerâmicos pegmatíticos – contributo para a gestão dos recursos pegmatíticos do Minho. *Tese de Mestrado*, Univ. do Minho, Braga, 151p.
- Ferreira da Silva, V.; Valente, T.; Leal Gomes, C. (2003) – Estado do usufruto dos materiais cerâmicos pegmatíticos no Minho – influência sobre instrumentos de planeamento regional e conservação. [CD-ROM], *Actas do VI Congresso Nacional de Geologia*, Lisboa.
- Fleet, M.E.; Mumin, A.H. (1997) – Gold-bearing arsenian pyrite and marcassite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposit and laboratory synthesis. *American Mineralogist*, 82, pp. 182-193.
- Fourqurean J.W.; Cai Y. (2001) – Arsenic and phosphorus in seagrass leaves from the Gulf of Mexico. *Aquatic Botany*, 71, pp. 247-258.
- Francesconi, K.A.; Kuehnelt, D. (2002) – Arsenic compounds in the environment. In: *Environmental chemistry of arsenic* (Ed. W.T. Frankenberger, Jr), Marcel Dekker, Inc., pp. 51-94.

- Frankel, R.B. (1991) – Iron biominerals: An overview. *In: iron biominerals* (Eds. R.B. Frankel & R.P. Blakemore), Plenum Press, pp. 1-6.
- Frau, F. (2000) – The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications. *Mineralogical Magazine*, 64, pp. 995-1006.
- Frind, E.O.; Molson, J.W. (1994) – Modelling of mill-tailings impoundments. *In: Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes* (Eds. J.L. Jambor & D.W. Blowes), Mineralogical Association of Canada, Waterloo, Ontario, Canada, pp. 19-58.
- Garrels, R.M.; Christ, C.L. (1990) – *Solutions, minerals and equilibria*. Jones and Bartlett Publishers, Boston, 450p.
- Gaur, J.P.; Rai, L.C. (2001) – Heavy metal tolerance in algae. *In: Algal adaptation to environmental stresses – physiological, biochemical and molecular mechanisms* (Eds. Rai, LC; Gaur, JP), Springer, pp. 363-388.
- Gedeon, T.D. (ed.) (2002) – Soft computing in geology. *International Journal of Fuzzy Systems*, 4 (special issue).
- Gensemer, R.W.; Playle, R.C. (1999) – The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 29, pp. 315-450.
- Gimmler, H. (2001) – Acidophilic and acidotolerant algae. *In: Algal adaptation to environmental stresses – physiological, biochemical and molecular mechanisms* (Eds. Rai, LC & Gaur, JP), Springer, pp. 259-290.
- Gin, K.Y.; Tang, Y.; Aziz, M.A. (2002) – Derivation and application of a new model for heavy metal biosorption by algae. *Water Resources*, 36, pp. 1313-1323.
- Gleisner, M.; Herbert, R. (2002) – Comparison of sulfide oxidation in unweathered pyritic mine tailings. *Goldschmidt Conference Abstracts*, A279.
- Glynn, P. (2000) – Solid-solution solubilities and thermodynamics: sulfates, carbonates and halides. *In: Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry and environmental significance* (Eds. C.N. Alpers, J.L. Jambor & D.K. Nordstrom), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 481-511.
- Golden software (2002) - SURFER (surface mapping system) software, version 8.01, Golden software, Inc.
- Gonçalves, M.L. (1990) – *Métodos instrumentais para análise de soluções – análise quantitativa*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 789p.

- Gray, N.F. (1996a) – Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and ground water. *Environmental Geology*, 27, pp. 358-361.
- Gray, N.F. (1996b) – A substrate classification index for the visual assessment of the impact of acid mine drainage in lotic systems. *Water Resources*, 30, pp. 1551-1554.
- Gray, N.F. (1998) – Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. *Water Resources*, 32, pp. 2122-2134.
- Greffie, C.; Benedetti, M.F.; Parron, C.; Amouric, M. (1996) – Gold and iron oxide associations under supergene conditions: An experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, pp. 1531-1542.
- Gross, S.; Robbins, E. (2000) – Acidophilic and acid-tolerant fungi and yeasts. *Hydrobiologia*, 433, pp. 91-109.
- Hall, A.J.; Fallick, A.E.; Perdikatsis, V.; Photos-Jones, E. (2003) – A model of the origin of Al-rich efflorescences near fumaroles, Melos, Greece: enhanced weathering in a geothermal setting. *Mineralogical Magazine*, 67, pp. 363-380.
- Harris, D.L.; Lottermoser, B.G.; Duchesne, J. (2003) – Ephemeral acid mine drainage at the Montalbion silver mine, North Queensland. *Australian Journal of Earth Sciences*, 50, pp. 797-809.
- Hawthorne, F.C.; Krivovichev, V.S.; Burns, P. (2000) – The crystal chemistry of sulfate minerals. In: *Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry and environmental significance* (Eds. C.N. Alpers, J.L. Jambor & D.K. Nordstrom), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 1-112.
- He, M.; Wang Z.; Tang, H. (1997) – Spatial and temporal patterns of acidity and heavy metals in predicting the potential for ecological impact on the Le Na river polluted by acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 206, pp. 67-77
- Heasman, D.M.; Sherman, D.M.; Ragnarsdottir, K.V. (2003) – The reduction of aqueous Au³⁺ by sulfide minerals and green rust phases. *American Mineralogist*, 88, pp. 725-738.
- Hedin, R.S.; Watzlaf, G.R. (1994) – The effects of anoxic limestone drains on mine water chemistry. *Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*. Pittsburg, PA.
- Hemingway, B.S.; Seal, R.S.; Chou, M. (2002) - *Thermodynamic data for modeling acid mine drainage problems. Part I. selected soluble iron-sulfate minerals*. U.S. Geological Survey, Open File Report.

- Hens, M.; Merckx, R. (2002) – The role of colloidal particles in the speciation and analysis of “dissolved” phosphorus. *Water Resources*, 36, pp. 1483-1492.
- Hering, J.G.; Kneebone, P.E. (2002) – Biogeochemical controls on arsenic occurrence and mobility in water supplies. *In: Environmental chemistry of arsenic* (Ed. W.T. Frankenberger, Jr), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 155-181.
- Hochella, M.F., Jr. (2002) – Sustaining earth: Thoughts on the present and future roles of mineralogy in environmental science. *Mineralogical Magazine*, 66, pp. 627-652.
- Horowitz, A.J.; Lum, K.R.; Garbarino, J.R.; Hall, G.E.M.; Lemieux, C.; Demas, C.R. (1996) – Problems associated with using filtration to define dissolved trace element concentrations in natural water samples. *Environmental Science & Technology*, 30, pp. 954-963.
- Hrcir, D.C.; McKnight, D. (1998) – Variation in photoreactivity of iron hydroxides taken from acidic mountain stream. *Environmental Science & Technology*, 32, pp. 2137-2141.
- Hudson-Edwards, K.A.; Schell C.; Macklin, M.G. (1999) – Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14, pp. 1015-1030.
- Hyland, M.M.; Bancroft, G.M. (1989) – An XPS study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral: reducing agents. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, pp. 367-372.
- INAG (2002) – *Dados de base (Rede de medição meteorológica)*, Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH). [Consult. Dez. 2003], Disponível em WWW: <URL:http://www.inag.pt>.
- Inskip, W.P.; McDermott, T.R.; Fendorf, S. (2002) – Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and microbiological processes. *In: Environmental chemistry of arsenic* (Ed. W.T. Frankenberger, Jr), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 183-215.
- ITP – Instituto de Turismo de Portugal (2004) – *Plano de acção SIVETUR*. [Consult. Fev. 2004], Disponível em WWW: <URL:http://www.ifturismo.min-economia.pt>.
- Jambor, J.L.; Boyle, R.W. (1962) – Gunningite, a new zinc-sulfate from the Keno Hill – Galena Hill area, Yukon. *Canadian Mineralogist*, 7, pp. 209-218.
- Jambor, J.L.; Traill, R.J. (1963) – On rozenite and siderotil. *Canadian Mineralogist*, 7, pp. 751-763.
- Jambor J.L.; Blowes D.W. (1997) – Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. *In Modern approaches to ore and*

- environmental mineralogy*. COM/IMA Short course on ore and environmental mineralogy. S. Mamede de Infesta, Portugal
- Jambor, J.L.; Nordstrom, D.K.; Alpers, C.N. (2000) – Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. *In: Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry and environmental significance* (Eds. C.N. Alpers, J.L. Jambor & D.K. Nordstrom), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 305-350.
- Jang, J.S.R.; Sun, C.T.; Mizutani, E. (1997) – *Neuro-fuzzy and soft computing*. Matlab Curriculum Series, Prentice-Hall, Upper Saddle River, 614p.
- Jarvis, A.P.; Younger, P.L. (2000) – Broadening the scope of mine water environmental impact assessment: a UK perspective. *Environmental Impact Assessment Review*, 20, pp. 85-96.
- Jean, G.E.; Bancroft, G.M. (1985) - An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: concentration of gold by adsorption/reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, pp. 979-987.
- Jerz, J.K. (2002) – Geochemical reactions in unsaturated mine wastes. *PhD thesis*, Virginia Polytechnic Institute, State University, Virginia, 95p.
- Johansessen, M.; Henriksen, A. (1978) – A chemistry of snow melt water: changes in concentration during melting. *Water Resources Research*, 14, pp. 615-619.
- Johnson, D.B. (1998) – Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms - MiniReview. *FEMS Microbiology Ecology*, 27, pp. 307-317.
- Jones, R.A.; Koval, S.F.; Nesbitt, H.W. (2003) – Surface alteration of arsenopyrite (FeAsS) by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, pp. 955-965.
- Jong, E.W.V.; Vrind, J.P.M. (1997) – Algal deposition of carbonates and silicates. *In: Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals* (Eds. J.F. Banfield & K.H. Nealson), *Reviews in Mineralogy*, 35, Mineralogical Society of America, pp. 267-308.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias H. (1984) – *Trace elements in soil and plants*. CRC Press, Boca Raton, 315p.
- Karlsson, S.; Hakansson, K.; Ledin, A.; Allard, B. (1995) – Light induced changes of Fe(II)/Fe(III) and their implications for colloidal forms of Al, Mn, Zn and Cd in an acidic lake polluted with mine waste effluents. *Journal of Geochemical Exploration*, 52, pp. 145-159.

- Kawano, M.; Tomota, K. (2001) – Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *American Mineralogist*, 86, pp. 1156-1165.
- Keith, C.N.; Vaughan, D.J. (2000) – Mechanisms and rates of sulphide oxidation in relation to the problems of acid rock (mine) drainage. In: *Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management* (Eds. L.S. Campbell, E. Valsami-Jones & M. Batchelder), *The Mineralogical Society Series*, 9, London, pp. 117-139.
- Kennedy, C. (2002) – Alternatives for the reclamation of surface mined lands. In: *Remediation of abandoned surface coal mining sites* (Eds. Mudroch, Stottmeister, Kennedy & Klapper), Springer, Berlin, pp. 37-56.
- Kesler, S.E. (1994) - *Mineral Resources, Economics and the Environment*. Macmillan College Publishing, New York.
- Kim, J.J.; Kim, S.J.; Tazaki, K. (2002) – Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite and non-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea. *Environmental Geology*, 42, pp. 19-31.
- Kimball, B.A.; Callender, E.; Axtmann, E.V. (1995) – Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, Upper Arkansas River, Colorado, USA. *Applied Geochemistry*, 10, pp. 285-306.
- Kimball, B.A.; Broshears, R.A.; Mcknight, D.M.; Bencala, K.E. (1994) – Effects of instream pH modification on transport of sulfide-oxidation products. In: *Environmental geochemistry of sulfide oxidation* (Eds. Alpers C.N. & Blowes D.W.), American Chemical Society ACS Symp. Ser. 550, Washington, DC, pp. 224-243.
- Kirby, C.S.; Thomas, H.M.; Southam, G.; Donald, R. (1999) – Relative contributions of abiotic and biological factors in Fe(II) oxidation in mine drainage. *Applied Geochemistry*, 14, pp. 511-530.
- Kolling, M. (2000) – Comparison of different methods for redox potential determination in natural waters. In: *Redox: Fundamentals, Processes and Applications* (Eds. J. Schuring; H.D. Schulz; W.R. Fischer; J. Bottcher & W.H.M. Duijnsveld), Springer, pp. 42-54.
- Krauskopf, K.B.; Bird, D.K. (1995) – *Introduction to geochemistry*. 3th ed., McGraw-Hill, New York, 647p.

- Kwong, Y.T.; Lawrence, J.R. (1994) – *Mineralogical controls of sulfide oxidation*. National Hydrology Research Institute, NHRI contribution n° 94010, 87p.
- Lange, O.L. (2001) – Photosynthesis of soil-crust biota as dependent on environment factors. *In: Biological soil crusts: structure, function and management* (Eds. Belnape J. & Lange O.), Springer, pp. 217-240.
- Langmuir, D. (1997) – *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, 600p.
- Langmuir, D.; Mahoney, J.; MacDonald, A.; Rowson, J. (1999) – Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, pp. 3379-3394.
- Lawrence, J.R.; Swerhone, G.D.W.; Kwong, Y.T.J. (1998) – Natural attenuation of aqueous metal contamination by an algal mat. *Canadian Journal of Microbiology*, 44, pp. 825-832.
- Laxen, D.P.H.; Chandler, I.M. (1982) – Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwaters. *Analytical Chemistry*, 54, pp. 1350-1355.
- Lazaroff, N; Sigal W.; Wasserman, A. (1982) – Iron oxidation and precipitation of ferric hydroxysulfates by resting *Thiobacillus ferrooxidans* cells. *Applied Environmental Microbiology*, 43, pp. 924-938.
- Le, C.X. (2002) – Arsenic speciation in the environment and humans. *In: Environmental chemistry os arsenic* (Ed. W.T. Frankenberger, Jr), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 95-116.
- Leal Gomes, C.; Gaspar, O.C. (1992) – Mineralizações filonianas associadas a cisalhamentos pós-pegmatóides do campo aplito-pegmatítico de Arga – Minho. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, t.78, fasc.1, pp. 31-47.
- Leal Gomes, C. (1994) – Estudo estrutural e paragenético de um sistema pegmatóide granítico - O campo filoniano de Arga - Minho (Portugal). *Tese de Doutoramento*; Univ. Minho, Braga, 695 p.
- Leal Gomes, C. (1995) - Discriminação do espectro de recursos base associados à evolução granítica residual no campo filoniano de Arga - Minho - N de Portugal. *Estudos, Notas e Trabalhos*, I.G.M., 37, pp. 59-86.
- Leal Gomes, C. (1999) – Equilíbrio e evolução dos fosfatos do pegmatito do Lourinhal – campo aplito-pegmatítico da serra de Arga (Minho, Norte de Portugal). *Actas do II Congresso Ibérico de Geoquímica/ XI Semana de Geoquímica*, Lisboa, pp. 87-90.

- Leal Gomes, C.; Valente, T.; Lima, M.F.; Rocha, A. (1999) – Ordenamento e gestão dos recursos naturais do domínio geológico – revalorização e renovação de objectivos, métodos e interfaces. *Bol. da Associação Portuguesa de Geólogos*, pp. 5-7.
- Lessmann, D.; Deneke, R.; Ender, R.; Hemm, M.; Kapfer, M.; Hartwing, K.; Wollmann, K.; Nixdorf, B. (1999) – Lake Plessa 107 (Lusatia, Germany) – an extremely acidic shallow mining lake. *Hydrobiologia*, 408/409, pp. 293-299.
- Lessmann, D.; Fyson, A.; Nixdorf, B. (2000) – Phytoplankton of the extremely acidic mining lakes of Lusatia (Germany) with $\text{pH} \leq 3$. *Hydrobiologia*, 433, pp. 123-128.
- Lima, M.F. (1996) – Itinerários Geológicos do Alto Minho – estudo de locais de interesse geológico. *Tese de Mestrado*, Univ. Minho, Braga, 215p.
- Lima, M.F.; Oliveira Leite, F.; Valente, T.M.; Leal Gomes, C. (1999) – O património arqueológico-mineiro da mina de Castelhão (Caminha, N Portugal) – um exemplo de peculiaridade local na exploração de minérios de tungsténio. *Actas da IV Sesión Científica - Simposio sobre Patrimonio Geológico y Minero*, Belmez, pp. 128-141.
- Lin, C.; Trujillo, E.M. (1997) – A three-dimensional, three-phase geochemical kinetic model for acid rock drainage. *In: Proceedings of 4th International Conference on acid rock drainage*. Vancouver, British Columbia, Canada.
- Lottermoser, B. (2003) – *Mine wastes – characterization, treatment and environmental impacts*. Springer, Berlin, 277p.
- Lowenstam, H.A. (1981) – Minerals formed by organisms. *Science*, 211, pp. 1126-1131.
- Lowson, R.T. (1982) – Aqueous pyrite oxidation by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, 82, pp. 461-497.
- Lukesová, A. (2001) – Soil algae in brown coal and lignite post-mining areas in Central Europe (Czech Republic and Germany). *Restoration Ecology*, 9, pp. 341-350.
- Luther, G.W. (1987) – pyrite oxidation and reduction: molecular orbital theory considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, pp. 3193-3199.
- Magalhães, M.C.; Matias, M.J.; Graça, R.C.; Abreu M.M. (1999) – Interpretação de fenómenos geoquímicos no ambiente envolvente da mina de cobre de Miguel Vacas (Alentejo) com base em modelos de equilíbrio químico. *Actas da XI Semana de Geoquímica/II Congresso Ibérico de Geoquímica*, Lisboa, pp. 449-451.
- Mandarino, J.A. (1994) – New minerals recently approved by the Commission of new minerals and mineral names, International Mineralogical Association. *European Journal of Mineralogy*, 6, pp. 725-732.

- Mann, A.W. (1983) – Hydrogeochemistry and weathering of the Yilgarn Block, Western Australia – ferrolysis and heavy metals in continental brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, pp. 181-190.
- Mann, H.; Fyfe, W.S. (1984) – An experimental study of algal uptake of U, Ba, V, Co and Ni from dilute solutions. *Chemical Geology*, 44, pp. 385-398.
- Mann, H.; Tazaky, K.; Fyfe, W.S.; Beveridge, T.J.; Humphrey, R. (1987) – Cellular lepidocrocite precipitation and heavy metal sorption in *Euglena* sp. (unicellular alga): implications for biomineralization. *Chemical Geology*, 63, pp. 39-43.
- Mann, S.; Sparks, N.H.C.; Wade, V.J. (1991) – Crystallochemical control of iron oxide biomineralization. In: *iron biominerals* (Eds. R.B. Frankel & R.P. Blakemore), Plenum Press, New York, pp. 21-50.
- Manzaneque, F.G. (1997) – *Los bosques ibéricos – una interpretación geobotánica*. Editorial Planeta, 572p.
- Mao, S.H. (1991) – Occurrence and distribution of invisible gold in Carlin-type gold deposit in China. *American Mineralogist*, 76, pp. 1964-1972.
- Marques, J.S. (1999) – *Reconhecimento de padrões – métodos estatísticos e neuronais*. IST Press, Lisboa, 284p.
- Mays, P.A.; Edwards, G.S. (2001) – Comparison of heavy metal accumulation in a natural wetland and constructed wetlands receiving acid mine drainage. *Ecological engineering*, 16, pp. 487-500.
- McKibben, A.A.; Barnes, H.L. (1986) – Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, pp. 1509-1520.
- McKnight, D.; Kimball, B.A.; Bencala, K.E. (1988) – Iron photoreduction and oxidation in an acidic Mountain Stream. *Science*, 240, pp. 637-640.
- McKnight, D.; Kimball, B.A.; Runkel, R.L. (2001) – pH dependence of iron photoreduction in a rocky mountain stream affected by acid mine drainage. *Hydrological Processes*, 15, pp. 1979-1992.
- McNeill, L.S.; Chen, H.; Edwards, M. (2002) – Aspects of arsenic chemistry in relation to occurrence health and treatment. In: *Environmental chemistry of arsenic* (Ed. W.T. Frankenberger, Jr), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 141-153.
- Meline, F.; Mustin C.; De Donato P. (1996) – Inhibition de l'oxydation bactérienne de la pyrite par adsorption de thymol. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.322, série IIa, pp. 959-964.
- MEND (2000) – *The Mine Environmental Neutral Drainage (MEND) Manual*, Report 5.4.2. [CD-ROM], Natural Resources Canada.

- Metrohm (2000) – IC Metrodata 761, PC software, versão 1.1. Metrohm AG.
- Metrohm (2003) – Metrosep RP-Guard, pre-column. [Consult. Jan. 2002], Disponível em WWW:<URL:http://products.metrohm.com>.
- Mitsch, W.; Wise, K.M. (1998) – Water quality, fate of metals and predictive model validation of a constructed wetland treating acid mine drainage. *Water Resources*, 32, pp. 1888-1900.
- Miura, H.; Niida, K.; Hiramata, T. (1994) – Mikasaite, $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{SO}_4)_3$, a new ferric sulphate mineral from Mikasa city, Hokkaido, Japan. *Mineralogical Magazine*, 58, pp. 649-653.
- Moore, P.B.; Bell, P.M.; Hem, J.D.; Bell, P.D. (1978) – Aluminum. In: *Handbook of geochemistry*, Vol II/1 (Ed. K. H. Wedepohl), Springer, Berlin.
- Moreira, A.; Ribeiro, M. L. (1991) – Carta Geológica do Parque Nacional da Peneda-Gerês na escala 1/50000. Serv. Geol. de Portugal.
- Moreno, F.; Ferreira da Silva, E.; Reis, A.P.; Patinha, C.; Cardoso Fonseca, E. (1997) – Impacto ambiental de uma mina abandonada na qualidade da água superficial: o exemplo da mina do Pintor. *Actas da X Semana de Geoquímica/IV Congresso dos Países de Língua Portuguesa*, Braga, pp. 479-482.
- Morin, K.A.; Hutt, N.M. (1998) – Kinetic tests and risk assessment for ARD. In: *5th Annual BC Metal Leaching and ARD Workshop*. Vancouver, Canada.
- Mujumdar, P.P.; Sasikumar, K. (2002) – A fuzzy risk approach for seasonal water quality management of a river system. *Water Resources Research*, 38, pp. 1-9.
- Murad, E.; Bowen, L.H.; Long, G.J.; Quinn, T.G. (1988) – The influence of crystallinity on magnetic ordering in natural ferrihydrites. *Clay Minerals*, 23, pp. 161-173.
- Murad, E.; Schwertmann, U.; Bigham, J.M.; Carlson, L. (1994) – Mineralogical characteristics of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe^{2+} in acid sulfate waters. In: *Environmental geochemistry of sulfide oxidation* (Eds. C.N. Alpers & D.W. Blowes), American Chemical Society ACS Symp. Ser. 550, Washington, DC, pp. 190-200.
- Murad, E. (2002) – Iron-rich precipitates in mine drainage environments: mineralogical characteristics and case studies. *17th WCSS*, Thailand, paper n° 2078, pp. 1-9.
- Mycroft, J.R.; Bancroft, G.M.; McIntyre, N.S.; Lorimer, J.W. (1995) – Spontaneous deposition of gold on pyrite from solutions containing Au(III) and Au(I) chlorides. Part I: A surface study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, pp. 3351-3365.
- Myers, C.R.; Nealson, K.H. (1991) – Iron mineralization by bacteria: metabolic coupling of iron reduction to cell metabolism in *Alteromonas Putrefaciens* Strain MR-1. In: *iron*

- biominerals* (Eds. R.B. Frankel & R.P. Blakemore), Plenum Press, New York, pp. 131-150.
- Neele, J.; Cleven, R.; Van de Wiel, H. (2002) – Matrix effects in the determination of low anion concentrations using suppressed IC. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82, pp. 13-22.
- Neiva, J.M.C. (1954) – Pegmatitos com cassiterite e tantalite-columbite da Cabração (Ponte de Lima – Serra de Arga). *Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol., Univ. Coimbra*, 36, pp. 1-81.
- Nesbitt, H.W.; Muir, I.J. (1994) – X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, pp. 4667-4679.
- Nesbitt, H.W.; Muir, I.J.; Pratt, A.R. (1995) – Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water and implications for mechanism of oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, pp. 1773-1786.
- Neves, O.; Abreu, M.M.; Basto, M.J.; Matias, M.J. (1999) – Contribuição para o estudo da contaminação resultante da exploração e abandono da mina de urânio da Cunha Baixa. II. Solos. *Actas da XI Semana de Geoquímica/II Congresso Ibérico de Geoquímica*, Lisboa, pp. 189-192.
- Nixdorf, B.; Fyson, A.; Krumbeck, H. (2001) – Review: plant life in extremely acidic waters. *Environmental and Experimental Botany*, 46, pp. 203-211.
- Nordstrom, D.K.; Ball, J.W. (1986) – The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science*, 232, pp. 54-56.
- Nordstrom, D.K.; Southam, G. (1997) – Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: *Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals*. (Eds. J.F. Banfield & K.H. Nealson), *Reviews in Mineralogy*, 35, Mineralogical Society of America, pp. 361-390.
- Nordstrom, D.K.; Alpers, C.N. (1999a) – Geochemistry of acid mine waters. In: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits* (Eds. G.S. Plumlee & M.J. Logsdon), Society of Economic Geologists, Littleton, CO, pp. 133-160.
- Nordstrom, D.K.; Alpers, C.N. (1999b) – Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proc. Nat. Acad. Sci. US*, 96, pp. 3455-3462.
- Nunes, F.; Leitão, J.; Diniz, P.; Coelho P. (1995) – Efluentes mineiros e protecção do meio hídrico – barragem de rejeitados das pirites alentejanas. *Recursos Hídricos*, 16, pp. 7-20.

- Olaveson, M.M.; Nalewajko, C. (2000) – Effects of acidity on the growth of two *Euglena* species. *Hydrobiologia*, 433, pp. 39-56.
- Orion (1991) – *Model 94-09, 96-09 Fluoride/Combination Fluoride Electrodes, Instruction Manual*. Orion Research Incorporated-Laboratory Products Group, 37p.
- Parker, D.L.; Rai, L.C.; Mallick, N.; Rai, P.K.; Kumar, H.D. (1998) – Effect of cellular metabolism and viability on metal ion accumulation by cultured biomass from a bloom of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Applied Environmental Microbiology*, 64, pp. 1545-1547.
- Parkhurst, D.L. (1995) – *User's Guide to PHREEQC – A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculations*. Water-Resources Investigations report 95-4227. U.S. Geological Survey, Lakewood, Colorado.
- Peiffer, S.; Beierkuhnlein, C.; Sandhage-Hofmann, A.; Kaupenjohann, M.; Bar, S. (1997) – Impact of high aluminum loading on a small catchment area (Thuringia Slate Mining area) – geochemical transformations and hydrological transport. *Water, Air and Soil Pollution*, 94, pp. 401-416.
- Pereira, E. (coord.) (1989) – Carta Geológica de Portugal na escala 1/50000. Folha 10-A. Serv. Geol. de Portugal.
- Pereira, E. (coord.) (1992) – Carta Geológica de Portugal na escala 1/200000. Folha 1. Serv. Geol. de Portugal.
- Pillard, D.A.; Runnells, D.D.; Doyle, T.A.; Young, J. (1996) – Post-mining pit lakes: predicting lake chemistry and assessing ecological risks. *In: Tailings & Mine Wastes'96*. Balkema, Rotterdam, pp. 469-478.
- Plumlee, G.S.; Nash, J.T. (1995) – Geoenvironmental models of mineral deposits – fundamentals and applications. *In: Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits* (Ed. Edward du Bray). USGS, Open-File Report 95-831.
- Pokrovski; G.S.; Kara, S.; Roux, J. (2002) – Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, pp. 2361-2378.
- Pourbaix, M. (1974) – *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 2^a ed., NACE International, Bruxelas, 644p.
- Prasad, B.; Bose, J.M. (2001) – Evaluation of the heavy metal pollution index for surface and spring water near a limestone mining area of the lower Himalayas. *Environmental Geology*, 41, pp. 183-188.

- Pratt, A.R.; Nesbitt, H.W.; Muir, I.J.; (1994) – Generation of acids from mine wastes: Oxidative leaching of pyrrhotite in dilute H₂SO₄ solutions at pH 3.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, pp. 5147-5159.
- PROTAM, 1995 – *Plano Regional de Ordenamento do Território do Alto-Minho*. Vol.II – Recursos Geológicos, CCRN, Porto, 40p.
- Ptacek, C.; Blowes, D. (2000) – Predicting sulfate-mineral solubility in concentrated waters. *In: Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry and environmental significance* (Eds. C.N. Alpers, J.L. Jambor & D.K. Nordstrom), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 513-540.
- Ratitsch, G. (2000) – Application of fuzzy clusters to quantify lithological background concentrations in stream-sediment geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 71, pp. 73-82.
- Reardon, E.J.; Beckie, R.D. (1987) – Modeling chemical equilibria of acid mine-drainage: The FeSO₄-H₂SO₄-H₂O system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, pp. 2355-2368.
- Ribeiro, O.; Lautensach, H.; Daveau, S. (1997) – *Geografia de Portugal: Volume II. O ritmo climático e a paisagem*. 3^a ed., João Sá da Costa, Lda., Lisboa, 623p.
- Rimstidt, J.D.; Newcomb, W.D. (1992) – Measurement and analysis of rate data: the rate of reaction of ferric iron with pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, pp. 1919-1934.
- Rimstidt, J.D.; Vaughan, D.J. (2003) – Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, pp. 873-880.
- Robertson A.M.; Broughton L.M. (1992) – Reliability of acid rock drainage testing. *Workshop on U.S.EPA Specifications for tests to predict acid generation from non-coal mining wastes*, Las Vegas, Nevada, 21p.
- Robbins, E.I. (2000) - Bacteria and Archaea in acidic environments and a key to morphological identification. *Hydrobiologia*, 433, pp. 61-89.
- Robinson, C.; Jamieson, H.E.; Alpers, C.; Nordstrom, D.K. (2003) – Hydronium-rich jarosite and associated water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *In: The Geological Society of America, Northeastern Section – 38th Annual Meeting*, Paper nº 20-2.
- Rocha, A.P.L.; Valente, T.; Alves, C.A.; Leal Gomes, C. (1999) – Qualificação do impacto ambiental através do desgaste de maciço. Consequências para o ordenamento da

- actividade extractiva no maciço de Santo Ovídio (Ponte de Lima – N de Portugal). [CD-ROM], *1ª Simp. Int. da Pedra Natural na Construção*, Lisboa.
- Round, F.E. (1975) – *The biology of the algae*. Edward Arnold, London, 278p.
- Sabater, S.; Cambra, J.; Catalan, J.; Guasch, H.; Ivorra, N.; Romaní, A. (2003) – Structure and function of benthic algal communities in an extremely acid river. *Journal of Phycology*, 39, pp. 481-489.
- Sampaio, G. (1988) – *Flora portuguesa, dirigida por Américo Pires de Lima*. 3ª ed., Instituto Nacional de Investigação Científica, 792p.
- Santos Oliveira, J.M.; Ávila, P.F. (1995) – Avaliação do impacto químico ambiental provocado por uma exploração mineira. Um caso de estudo na mina de Jales. *Estudos Notas e Trabalhos, IGM*, 37, pp. 25-50.
- Sasaki, K.; Tsunekawa, M.; Ohtsuka, T.; Konno, H. (1995) – Confirmation of a sulfur-rich layer on pyrite after oxidative dissolution by Fe(III) ions around pH 2.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, pp. 3155-3158.
- Sato, M. (1992) – Persistency-field Eh-pH diagrams for sulfides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulfide ore bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, pp. 3133-3156.
- Scharer, J.M.; Nicholson, R.V.; Halbert, B.; Snodgrass, W.J. (1994) – A computer program to assess acid generation pyritic tailings. In: *Environmental geochemistry of sulfide oxidation* (Eds. C.N. Alpers & D.W. Blowes), American Chemical Society ACS Symp. Ser. 550, Washington, DC, pp. 132-152.
- Schrenk, M.O.; Edwards, K.J.; Goodman, R.M.; Hamers, R.J.; Banfield, J.F. (1998) – Distribution of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: Implications for generation of acid mine drainage. *Science*, 279, pp. 1519-1522.
- Schulze, D.G. (1981) – Identification of soil iron oxide minerals by differential x-ray. *Soil Science Society American Journal*, 45, pp. 437-440.
- Schulz, K.; Huwe, B.; Peiffer, S. (1999) – Parameter uncertainty in chemical equilibrium calculations using fuzzy set theory. *Journal of Hydrology*, 217, pp. 119-134.
- Schwertmann, U.; Carlson, L.; Murad, E. (1987) – Properties of iron oxides in two Finnish lakes in relation to the environment of their formation. *Clays and Clay Minerals*, 35, pp. 297-304.
- Schwertmann, U.; Fechter, H. (1994) – The formation of green rusts and its transformation to lepidocrocite. *Clay Minerals*, 29, pp. 87-92.

- Schwertmann, U.; Cornell, R.M. (2000) – *Iron oxides in the laboratory – preparation and characterization*. 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 188p.
- Seal, R.R.; Alpers, C.N.; Rye R.O. (2000) – Stable isotope systematic of sulfate minerals. In: *Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry and environmental significance* (Eds. C.N. Alpers, J.L. Jambor & D.K. Nordstrom), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 541-602.
- Sherloch, E.J.; Lawrence, R.W.; Pouling, R. (1995) – On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology*, 25, pp. 43-54.
- Siegel, F.R. (2002) – *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Springer, Berlin, 218p.
- Sigg, L. (2000) – Redox potential measurements in natural waters: significance, concepts and problems. In: *Redox: Fundamentals, Processes and Applications* (Eds. J. Schuring; H.D. Schulz; W.R. Fischer; J. Bottcher & W.H.M. Duijnsveld), Springer, pp. 1-12.
- Singer, P.C.; Stumm, W. (1970) – Acid mine drainage: the rate limiting step. *Science*, 167, pp. 1121-1123.
- Singh, B.; Wilson, M.J.; McHardy, W.J.; Fraser, A.R.; Merrington, G. (1999) – Mineralogy and chemistry of ochre sediments from an acid mine drainage near a disused mine in Cornwall, UK. *Clay Minerals*, 34, pp. 301-317.
- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. (2002) – A review of the sources, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, pp. 517-668.
- Skousen, J.; Rose, A.; Geidel, G.; Evans, R.; Hellier, W. (1998) – *Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage*. Acid Drainage Technologies Initiative (ADTI). The National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, Morgantown, 123p.
- Smith, K.S.; Ficklin, W.H.; Plumlee, G.S.; Meier, A.L. (1992) – Metal and arsenic partitioning between water and suspended sediment at mine-drainage sites in diverse geologic settings. In: *Water-Rock Interaction* (Eds. Kharaka & Maest), Balkema, Rotterdam, pp. 443-447.
- Smith, K.S.; Ranville, J.F.; Plumlee, G.S.; Macalady, D.L. (1998) – Predictive double-layer modeling of sorption in mine drainage systems. In: *Adsorption of metal by geomedia – Variables, mechanisms and model applications* (Ed. E.A. Jenne), Academic Press, pp. 522-548.
- Sobek, A.A. (1978) – *Field and laboratory methods applicable to overburdens and mine soils*. ESEPA, Cincinnati: EPA 600/2-78-054.
- Stanton, R.L. (1972) – *Ore petrology*. McGraw-Hill, 713p.

- StatSoft, Inc. (2001a) – STATISTICA electronic manual (data analysis software system), version 6, StatSoft, Inc., www.statsoft.com.
- StatSoft, Inc. (2001b) – STATISTICA software (data analysis software system), version 6, StatSoft, Inc., www.statsoft.com.
- Stollenwerk, K.G. (1994) – Geochemical interactions between constituents in acidic groundwater and alluvium in an aquifer near Globe, Arizona. *Applied Geochemistry*, 9, pp. 353-369.
- Stromberg, B.; Banwart, S.A. (1999) – Experimental study of acidity-consuming processes in mine waste rocks: some influences of mineralogy and particle size. *Applied Geochemistry*, 14, pp. 1-16.
- Stumm, W. (1992) – *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 428p.
- Stutter, M.; Smart, R.; Cresser, M.; Langan, S. (2001) – Catchment characteristic controlling the mobilization and potential toxicity of aluminum fractions in the catchment of the River Dee, northeast Scotland. *Science of the Total Environment*, 281, pp. 121-139.
- Sullivan, A.B.; Drever, J.I.; McKnight, D. (1998) – Diel variation in element concentrations, Peru Creek, Summit County, Colorado. *Journal of Geochemical Exploration*, 64, pp. 141-145.
- Swayze, G.; Smith, K.S.; Clark, R.N.; Sutley, S.J.; Pearson, R.M.; Vance, J.S.; Hageman, P.L.; Briggs, P.H.; Meier, A.L.; Singleton, M.J.; Roth, S. (2000) – Using imaging spectroscopy to map acidic mine waste. *Environmental Science & Technology*, 34, pp. 47-54.
- Swedlund, P.J., Webster, J.G. (1999) – Adsorption and polymerization of silicic acid on ferrihydrite and its effect on arsenic adsorption. *Water Resources*, 33, pp. 3414-3422.
- Swedlund, P.J.; Webster, J.G. (2001) – Cu and Zn ternary surface complex formation with SO₄ ferrihydrite and schwertmannite. *Applied Geochemistry*, 16, pp. 503-511.
- Torres, P. (1990) – Águas contaminadas no rio Coura. O Primeiro de Janeiro (4 Jul. 1990).
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (1995) – Fixação de elementos por neoformações mineralógicas supergénicas na escombreira da mina de Valdarca. Vila Nova de Cerveira – N Portugal. *Memórias, nº4, Actas do Congresso Nacional de Geologia*, Universidade do Porto, Porto, pp. 211-215.
- Valente, T. (1996) – Evolução de sistemas actuais desequilibrados por intervenções extractivas – Exemplos do Minho. O couto mineiro de Valdarca. *Tese de Mestrado*, Univ. Minho, Braga, 202p.

- Valente, T.; Leal Gomes, C. (1997a) - Caracterização mineralógica dos precipitados de drenagem ácida na escombreira da mina de Valdarças - Vila Nova de Cerveira - N Portugal. *Actas X Semana de Geoquímica*, Braga, pp. 537-540.
- Valente, T.; Leal Gomes, C.; Gaspar O. (1997b) – Paragénese e evolução de crustificações ferralíticas na escombreira da mina de Valdarças - Vila Nova de Cerveira - N Portugal. *Actas X Semana de Geoquímica*, Braga, pp. 541-544.
- Valente, T.; Leal Gomes, C.; Trabulo, L.C. (1998a). Ordenamento da actividade extractiva na área envolvente do depósito pegmatítico da Cabração (Ponte de Lima – N Portugal) – Ciclos de depreciação e revalorização de georrecursos. *Comunicações IGM*, t. 84, Fasc. 2, pp. 70-73.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (1998b) – Tipologia e evolução dos materiais de neoformação supergénica detectados na escombreira da mina de Valdarças (Vila Nova de Cerveira – N. Portugal) – implicações ambientais. *Cadernos Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 23, pp. 43-57.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (1999a) – Newly formed paragenesis in contrasting supergenic mining systems as a natural geochemical buffer restricting environmental impacts. The key examples of Valdarças and Cerquido ore deposits (Northern Portugal). *Mineralogy and the Environment – Winter meeting, Min. Society Proceedings*, Aberdeen, pp. 72-76.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (1999b) – Discriminação paragenética das neoformações mineralógicas supergénicas da escombreira do Fulão – Cerquido (encosta oriental da serra de Arga, Minho, Norte de Portugal). *Actas do II Congresso Ibérico de Geoquímica/ XI Semana de Geoquímica*, Lisboa, pp. 91-94.
- Valente T.; Lima, M.F.; Leal Gomes, C. (coord.) (2000) – *Locais de interesse geológico na área de influência do Parque Nacional Peneda – Gerês (PNPG) - Relatório sectorial: Avaliação de índices geológicos da qualidade ambiental – Indicador transversal – Sistema fluvial do rio Cabril*. Relatório inédito, Universidade do Minho, Braga, 26p.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (2001a) – Tipologia de impacte ambiental associado à actividade extractiva no Minho – Gestão de resíduos e soluções de reabilitação. *Geonovas*, 15, pp. 87-97.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (2001b) – Reabilitação da qualidade ambiental em gestão de recursos minerais – A área chave da Cabração – Lourinhal (Ponte de Lima, N Portugal). *Actas da VII Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Aveiro, pp. 339-345.

- Valente, T.; Leal Gomes, C. (2001c) – Análise comparada de efluentes mineiros em sistemas parageneticamente diferenciados. *Actas do VII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa/XII Semana de Geoquímica*, Faro, pp. 531-535.
- Valente, T. (2002) – Estado da reabilitação ambiental em sítios mineiros abandonados no Minho – Análise de casos e avaliação de procedimentos. *Geonovas*, 16, pp. 67-77.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. (2004) – *Caracterização do impacte ambiental da escombreira da mina de Valdarcas no sistema fluvial do rio Coura*. Relatório inédito, Universidade do Minho, Braga, 68p.
- Vaughan, D.J.; Patrick, R.A.D.; Wogelius, R.A. (2002) – Minerals, metals and molecules: ore and environmental mineralogy in the new millennium. *Mineralogical Magazine*, 66, pp. 653-676.
- Verb, R.G.; Vis, M.L. (2001) – Macroalgal communities from acid mine drainage impacted watershed. *Aquatic Botany*, 71, pp. 93-107.
- Vink, B.W. (1996) – Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology*, 130, pp. 21-30.
- Warren, S.D. (2001) – Synopsis: Influence of biological soil crusts: resistance, resilience and restoration. In: *Biological soil crusts: structure, function and management* (Eds. J. Belnape & O. Lange), Springer, pp. 363-384.
- Webster, J.; Lane, V.; Howarth, R.; Swedlund, P. (2000) – Factors influencing the precipitation of sulphate-rich iron oxides and their ability to adsorb trace metals. *Goldschmidt 2000, Journal of Conference Abstracts*, v52(2), p.1073.
- Wiese, R.G. Jr; Powell, M.A.; Fyfe, W.S. (1987) – Spontaneous formation of hydrated iron sulfates o laboratory samples of pyrite and marcasite-bearing coals. *Chemical Geology*, 63, pp. 29-38.
- Williams, S.A.; Cesbron, F.P. (1995) – Wupatkiite from the Cameron uranium district, Arizona, a new member of the halotrichite group. *Mineralogical Magazine*, 59, pp. 553-556.
- Williams, T.M.; Smith, B. (2000) – Hydrochemical characterization of acute acid mine drainage at Iron Duke mine, Mazowe, Zimbabwe. *Environmental Geology*, 39, pp. 272-278.
- Wisotzky, F. (1998) – Chemical reactions in aquifers influenced by sulfide oxidation and in sulfide oxidation zones. In: *Acidic Mining Lakes – acid mine drainage, limnology and reclamation* (Eds. W. Geller; H. Klapper & W. Salomons), Springer, pp. 223-236.

- Whitton, B.A. (1984) – Algae as monitors of heavy metals in freshwaters. *In Algae as ecological indicators* (Ed. L.E. Shubert). *Academic Press*, New York.
- Yang, S.; Blum, N.; Rahders, E.; Zhang, Z. (1998) – The nature of invisible gold in sulphides from the Xiangxi Au-Sb-W ore deposit in Northwestern Hunan, Peoples Republic of China. *Canadian Mineralogist*, 36, pp. 1361-1372.
- Young, B.; Nancarrow, P.H.A. (1988) – Rozenite and other sulphate minerals from the Cumbrian coalfield. *Mineralogical Magazine*, 52, pp. 551-553.
- Yu, J-Y; Heo, B.; Cho, I-K; Chang, H-W (1999) – Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, pp. 3407-3416.
- Xue, H.; Stumm, W.; Sigg, L. (1998) – The binding of heavy metals to algal surfaces. *Water Resources*, 22, pp. 917-926.
- Zadeh, L.A. (1965) – Fuzzy sets. *Information and control*, 83, pp. 338-353.
- Zadeh, L.A. (1973) – Outline of a new approach to the analysis of complex systems and decision processes. *IEEE transaction systems, Man, and Cybernetics*, vol. SMC-3, pp. 28-44.
- Zodrow, E.L. (1980) – Hydrated sulfates from Sydney Coalfield, Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada: the copiapite group. *American Mineralogist*, 65, pp. 961-967