

# IMPACTE DE UMA MINA ABANDONADA NA QUALIDADE DA ÁGUA SUPERFICIAL: O EXEMPLO DAS MINAS DE VALE DAS GATAS

Paulo J. C. FAVAS

Assistente do Departamento de Geologia da Univ. de Trás-os-Montes e Alto Douro, apartado 202, 500- Vila Real, +351.59.350220, [pjcf@utad.pt](mailto:pjcf@utad.pt)

Luís E. N. CONDE

Departamento de Ciências da Terra da Fac. de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, +351.39.823022

## RESUMO

Apresentam-se os resultados de um estudo efectuado na envolvente próxima das Minas de Vale das Gatas, de forma a identificar e, na medida do possível, quantificar o impacte destas minas abandonadas sobre a qualidade das águas superficiais da sua área de influência.

O impacte das minas e escombrelas de Vale das Gatas faz-se sentir nas águas superficiais, essencialmente a distâncias inferiores a 1 Km. A contaminação gerada por estes focos poluidores traduz-se na ocorrência de teores significativos de sulfato, Cu, Zn, Mn, Cd e Pb em conjunto com valores baixos de pH, como consequência da formação de drenagens ácidas, quer nas galerias das minas, quer nas escombrelas. Os teores destes elementos conferem à água da ribeira da Delgada, sobretudo no seu percurso a jusante da escombrela B, um carácter de inadmissibilidade, quer para o consumo humano e para a rega, quer como suporte da vida aquícola.

**Palavras-chave:** Mina abandonada, impacte ambiental, qualidade da água, Vale das Gatas.

## 1. INTRODUÇÃO

Antes do desenvolvimento de actividades mineiras, a quantidade de sulfuretos exposta às condições propícias à sua alteração é muito reduzida. Com as operações extractivas, expõem-se grandes quantidades de sulfuretos à acção do oxigénio, da água, superficial e subterrânea, e das bactérias catalisadoras originando-se ambientes ácidos, que promovem a solubilização dos restantes constituintes (metais e/ou semi-metais) daqueles minerais. A água actua, assim, como reagente, como meio onde se desenvolvem as reacções e como vector de transporte dos produtos formados (FERNANDEZ-RUBIO *et al.*, 1986; SCHMIERMUND e DROZD, 1997).

O abandono de uma mina, como episódio final de toda a actividade mineira, implica, frequentemente, a manutenção, ou mesmo o incremento, dos processos formadores de drenagens ácidas, resultando um foco tão, ou mais, contaminante do que no período de actividade. A drenagem ácida, de minas abandonadas, pode originar-se tanto no interior como à superfície, por alteração dos sulfuretos contidos nos taludes de escavação, nas escombrelas e barragens de lamas.

## 2. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO

O extinto Couto Mineiro de Vale das Gatas situava-se nas freguesias de S. Lourenço de Ribapinhão e Souto Maior do concelho de Sabrosa, distrito de Vila Real. A área do jazigo abrangia um conjunto de 16 concessões mineiras (em 1981), ocupando uma superfície com área total de 8,3 Km<sup>2</sup>. A sede principal da exploração localizava-se em Vale das Gatas, povoação privativa do complexo mineiro, situada em posição central relativamente ao conjunto das minas.

A estrutura filoniana mineralizada é grosseiramente plana, com atitude média WNW-ESE; 30°W e atravessa o contacto entre o granito de Vale das Gatas e os metassedimentos do Complexo Xisto-Grauváquico (VILELA DE MATOS, 1991). O filão principal apresenta-se segmentado, em quatro

blocos, separados por falhas NNE-SSW que inclinam 50 a 70° para WNW, e que foram explorados nas minas A, B, Rebolais e Vinheiros. As paragênese definidas para os diversos estádios de deposição (VILELA DE MATOS, 1991 e 1992) apontam a volframite como o minério mais abundante, ocorrendo também cassiterite, scheelite, vários sulfuretos e sulfossais de prata. Os minerais que suportam a mineralização são, essencialmente, o quartzo, a fluorite e a moscovite. CERVEIRA (1979) indica o teor médio de 4 Kg/T em concentrado de volframite (a 73% de  $WO_3$ ) como sendo constante no jazigo.

### 3. METODOLOGIA

Para a caracterização dos efluentes mineiros procedeu-se à colheita de amostras à saída das galerias (Mina A e Mina B) e de amostras nas escorrências das escombrelas. Para que a localização das estações de amostragem permitisse a avaliação do impacto dos efluentes mineiros no sistema fluvial, estabeleceram-se pontos de referência a montante da confluência com os efluentes mineiros ou com linhas de água receptoras daqueles, enquanto que a jusante dessas mesmas confluências a amostragem tendeu para o exequível espaçamento longitudinal, a fim de se apreciar as características auto-depuradoras do meio receptor.

Assim, na ribeira da Delgada, que drena as minas A e B, definiram-se duas estações de amostragem de referência (estações RD.A e RD.B), situadas a 750 metros e a 250 metros a montante das escombrelas e saídas das galerias. Para jusante daqueles focos contaminantes seleccionaram-se cinco estações, assim distribuídas: RD.C, a jusante da escombrela A, mas a montante da confluência com os efluentes das minas; RD.D, imediatamente a jusante da confluência com as drenagens ácidas das minas A e B; RD.E, a cerca de 300 metros para jusante da estação anterior; RD.F, imediatamente a jusante da escombrela B; e RD.G, a cerca de 700 metros para jusante da escombrela B.

No rio Pinhão definiram-se uma estação de referência, RP.A, a 150 metros para montante da confluência com a ribeira de Vale das Gatas e duas estações, RP.B e RP.C, a 250 metros e a 2500 metros, respectivamente, a jusante da confluência com a ribeira da Delgada.

As estações de amostragem definidas foram amostradas durante um ano em quatro campanhas de colheita, correspondentes a cada uma das estações do ano, que decorreram durante os meses de Março, Junho, Setembro e Dezembro de 1997.

As amostras foram colhidas em frascos de polietileno lavados previamente com água destilada, mergulhados, pelo menos durante 24 horas, em  $HNO_3$  a 10% e em seguida passados por água destilada/desionizada. Houve sempre o cuidado, quando da amostragem, de se efectuar uma lavagem prévia com a água a amostrar afim de se evitarem possíveis contaminações. Todas as amostras foram colocadas, logo após a recolha, em arcas térmicas onde a temperatura foi mantida a aproximadamente 4 °C com termoacumuladores. A esta temperatura ocorre inibição da actividade microbiana e diminuem as alterações químicas na amostra (ASTM, 1984; U.S. EPA, 1991).

Cada amostragem realizada compreendeu análises *in situ* para temperatura, pH, Eh e condutividade com recurso a medidores portáteis e de leitura digital. As análises laboratoriais foram realizadas no Laboratório de Química Inorgânica da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro segundo os métodos analíticos correntes e descritos por CARVALHO (1996).

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Caracterização das Drenagens Ácidas de Minas (DAM)

No Quadro 1 apresentam-se os valores máximos e mínimos, correspondentes às características físico-químicas obtidas para as amostras colhidas à saída das galerias das minas A (estação M.A) e B (estação M.B) e em escorrências das escombrelas A (estação ESC.A) e B (estação ESC.B).

Para facilitar a representação dos resultados, optamos por apresentar os dados obtidos apenas na campanhas de Março/97 e Setembro/97, correspondentes aos períodos de Inverno e Verão,

respectivamente, e assim designadas. A escolha incidiu nestas duas campanhas pela razão de que elas correspondem às amostras em que os parâmetros medidos atingem, respectivamente, os valores mínimos e máximos, na generalidade dos casos.

As condições químicas criadas pela oxidação dos sulfuretos explicam os baixos valores de pH e os altos teores de sulfato e de metais em solução das águas que drenam zonas mineralizadas e explorações mineiras. Este facto pode ser constatado pela observação do Quadro 1. Verifica-se, assim, que todas as amostras de DAM, de todas as estações, apresentam valores baixos de pH.

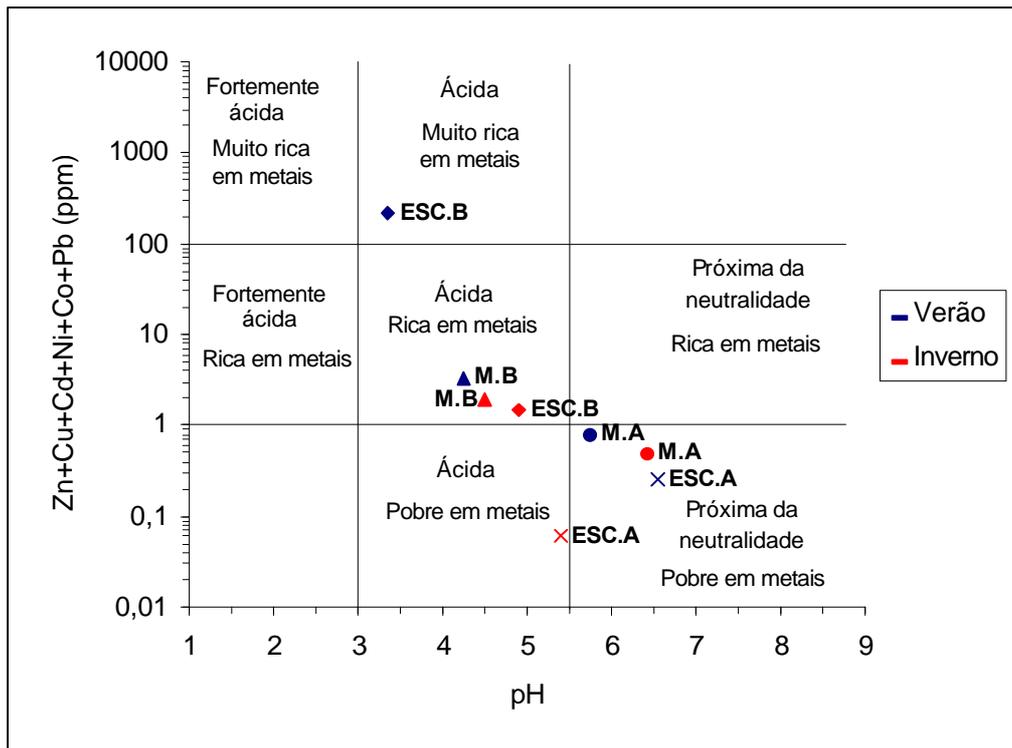
**Quadro 1-** Valores mínimos e máximos dos parâmetros físico-químicos das DAM, obtidos ao longo de um ano de amostragem.

Parâmetro	Unidade	M.A	M.B	ESC.A	ESC.B
pH	—	5,76 - 6,42	4,26 - 4,72	4,8 - 6,56	3,35 - 4,9
Eh	mV	274,0 - 300,0	322,0 - 334,0	342,0 - 350,0	255,0 - 349,0
Condutividade	μS/cm	44,5 - 75,0	138,7 - 336,0	30,0 - 58,5	102,1 - 1532,0
Temperatura	°C	7,8 - 13,8	12,6 - 14,8	15,2 - 17,5	11,1 - 21,6
SO <sub>4</sub>	ppm	10,5 - 36,3	69,9 - 160,88	6,3 - 16,11	31,9 - 942,72
Cl	ppm	2,0 - 5,2	2,2 - 5,0	2,1 - 5,8	0,38 - 5,7
SiO <sub>2</sub>	ppm	8,5 - 14,3	17,5 - 43,2	6,5 - 15,5	9,3 - 26,0
Ca	ppm	3,38 - 8,03	10,99 - 37,44	0,983 - 2,33	5,0 - 97,57
Mg	ppm	0,58 - 1,0	2,72 - 9,4	0,0512 - 0,78	1,0 - 8,24
Na	ppm	2,24 - 3,4	3,8 - 6,52	3,0 - 3,43	1,09 - 6,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ppb	n.d. - 7,0	n.d. - 172,0	n.d. - 22,0	n.d. - 397,0
F	ppm	1,8 - 2,8	3,7 - 8,0	0,3 - 2,6	3,3 - 63,9
K	ppm	0,4 - 1,57	1,0 - 4,81	0,4 - 1,12	2,0 - 6,32
Al	ppb	750,0 - 830,0	2150,7 - 4710,0	300,0 - 1620,0	2900,0 - 145000,0
NO <sub>3</sub>	ppm	n.d. - 3,0	n.d. - 30,4	n.d. - 3,6	0,36 - 2,8
NO <sub>2</sub>	ppm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NH <sub>4</sub>	ppm	n.d. - 0,01	n.d. - 0,01	n.d. - 0,03	n.d. - 0,19
Fe	ppb	70,0 - 1240,0	650,0 - 2830,0	70,0 - 230,0	290,0 - 37050,0
Mn	ppb	54,88 - 102,0	593,0 - 2150,0	25,0 - 72,0	290,0 - 6440,0
Cu	ppb	57,0 - 110,0	200,0 - 245,0	9,06 - 245,0	200,0 - 49200,0
Zn	ppb	418,0 - 630,0	1690,0 - 2980,0	7,0 - 140,0	1160,0 - 159120,0
As	ppb	2,83 - 25,0	57,6 - 177,3	2,94 - 17,4	36,0 - 139,7
Cd	ppb	n.d. - 12,0	9,5 - 22,0	n.d.	43,0 - 3960,0
Co	ppb	n.d.	n.d. - 21,0	n.d.	15,3 - 297,0
Ni	ppb	n.d. - 2,0	4,0 - 14,07	n.d. - 3,0	17,84 - 461,0
Cr	ppb	n.d.	n.d.	n.d. - 9,0	n.d. - 133,0
Pb	ppb	1,1 - 11,0	1,1 - 30,93	n.d. - 4,3	8,6 - 290,0
SST	mg/L	0,4 - 1,6	0,6 - 2,0	22,4 - 27,0	75,0 - 85,0
SdT	mg/L	15,0 - 34,0	61,0 - 150,0	13,0 - 25,0	77,0 - 691,0

n.d. = não detectado

Utilizando a classificação proposta por FICKLIN *et al.* (1992), para as águas de minas e de zonas mineralizadas, com base na variação dos teores de Zn, Cu, Cd, Ni, Co, e Pb em solução em função do pH, apresentamos na figura 1 a tipologia das águas nas diferentes estações de amostragem. A análise da figura permite-nos verificar que, de todos os locais amostrados, as DAM da escombreira B (ESC.B) se destacam pelo elevado conteúdo em metais pesados (Zn, Cu, Cd, Ni, Co e Pb), especialmente na campanha correspondente ao Verão. Com um conteúdo em metais também significativo encontram-se as amostras da estação M.B (no Verão e no Inverno). Com baixo conteúdo em metais encontram-se as amostras das estações M.A e ESC.A, quer no Inverno, quer no Verão.

A influência das flutuações sazonais na composição das DAM está também bem patente, na medida em que se registam variações significativas na grande maioria dos parâmetros analisados. É no período estival que se observam os valores de pH mais baixos e os de condutividade, potencial redox e concentrações de metais mais elevadas. A diminuição da capacidade de diluição e o aumento da concentração iónica das águas, como consequência da redução dos caudais e da intensificação dos fenómenos de evaporação, respectivamente, são os aspectos que melhor permitem explicar o comportamento das DAM. Durante os períodos de aumento de caudal, o efeito de diluição faz diminuir de forma considerável as concentrações de metais, assim como dos valores de condutividade e de potencial redox, elevando os valores de pH.



**Figura 1-** Classificação das DAM em dois períodos de amostragem, de acordo com os critérios apresentados por Ficklin *et al.* (1992), que relaciona a variação da concentração em solução de diversos metais com o pH (M.A=Mina A; M.B=Mina B; ESC.A=escombeira A; ESC.B=escombeira B).

A determinação dos coeficientes de correlação e a sua análise integrada, no conjunto das quatro campanhas, permite-nos verificar que, relativamente à generalidade dos metais pesados analisados (Fe, Mn, Zn, Cd, Co, Ni e Pb), se verificam correlações significativas entre si e com o pH (negativa), condutividade,  $SO_4$ , Ca e F, principalmente nas campanhas de Junho e Setembro, revelando a sua esperada origem comum - a oxidação dos sulfuretos e outros minerais da paragénese. As correlações significativas verificadas entre o ferro e a maioria dos restantes metais pesados, além de poderem ser atribuídas à origem comum destes elementos, deverão também reflectir a tendência que a generalidade dos metais pesados apresenta para se adsorverem aos oxi-hidróxidos de ferro e co-precipitarem.

## 4.2- Impacte sobre a qualidade da água da ribeira da Delgada e do rio Pinhão

### 4.2.1- Caracterização da água da ribeira da Delgada

No Quadro 2 apresentam-se os valores mínimos e máximos correspondentes às características físico-químicas obtidas para as estações definidas ao longo da ribeira da Delgada.

**Quadro 2-** Valores mínimos e máximos dos parâmetros físico-químicos das amostras da ribeira da Delgada, obtidos ao longo de um ano de amostragem.

Parâmetro	Unidade	RD.A	RD.B	RD.E	RD.F	RD.G
pH	—	6,5 - 6,82	6,4 - 6,84	4,7 - 5,86	4,26 - 5,34	4,5 - 5,56
Eh	mV	209 - 227	173 - 225	248 - 325	287 - 358	222 - 286
Condut.	µS/cm	27,6 - 31,1	28,2 - 32,2	57,1 - 300	138 - 521	130 - 400
Temp.	°C	9 - 15	9 - 15,5	9,7 - 16	10,1 - 20,2	10,5 - 26,8
SO <sub>4</sub>	ppm	2 - 14,2	1,53 - 17,5	10,78 - 400,65	38,8 - 274,9	52,1 - 284,9
Cl	ppm	2,25 - 7,2	2,3 - 7,5	2,9 - 8,8	2,8 - 7,5	3 - 12,7
SiO <sub>2</sub>	ppm	6 - 13,5	6,3 - 13,7	7,7 - 19,7	10,6 - 27,3	10,2 - 27,2
Ca	ppm	0,4 - 0,87	0,5 - 0,92	2,96 - 23,22	6,89 - 48,02	4,5 - 32,08
Mg	ppm	0,35 - 0,45	0,35 - 0,5	0,7 - 4,87	1,36 - 8,91	1 - 7,73
Na	ppm	2,2 - 3,26	2,24 - 3,24	2,74 - 6,21	2,89 - 5,62	3,6 - 7,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ppb	n.d. - 20	n.d. - 19	n.d. - 22	n.d. - 18	n.d. - 11
F	ppm	n.d. - 0,39	n.d. - 0,4	0,8 - 7,6	1,4 - 18,6	1,1 - 10,9
K	ppm	0,39 - 0,5	0,4 - 0,5	0,79 - 1,94	1,07 - 2,85	1,06 - 2,68
Al	ppb	50 - 125	54,4 - 200	356,2 - 8820	2027,4 - 25990	1035 - 14250
NO <sub>3</sub>	ppm	n.d. - 27,5	n.d. - 27,2	3,33 - 12,42	2,76 - 9,05	3,29 - 13,53
NO <sub>2</sub>	ppm	n.d. - 0,01	n.d. - 0,01	n.d. - 0,01	n.d.	n.d. - 0,01
NH <sub>4</sub>	ppm	n.d.	n.d. - 0,03	n.d. - 0,01	n.d. - 0,04	n.d. - 0,03
Fe	ppb	15 - 41,3	15,4 - 40	50 - 448	990 - 1570	257 - 897
Mn	ppb	n.d. - 18	n.d. - 19	n.d. - 714	366 - 2050	201,3 - 1880
Cu	ppb	n.d. - 3,7	n.d. - 4,8	65 - 1000	612 - 4050	328 - 2140
Zn	ppb	n.d. - 2,1	n.d. - 2	360 - 6350	2480 - 21480	1340 - 13580
As	ppb	n.d.	n.d.	1,67 - 69,6	3,54 - 140	1,8 - 80
Cd	ppb	n.d.	n.d.	n.d. - 79	32 - 281	21,3 - 193
Co	ppb	n.d.	n.d.	n.d. - 13,26	8 - 94	5,8 - 58
Ni	ppb	n.d. - 3	n.d. - 3	n.d. - 16	9 - 50	6 - 35
Cr	ppb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	ppb	n.d. - 1,5	n.d. - 1,64	n.d. - 130	6,8 - 988	4 - 817
SST	mg/L	0,4 - 1,4	0,4 - 1,4	22 - 45	9,6 - 22,4	1,6 - 2,8
SDT	mg/L	12 - 14	8 - 14	35 - 115	45 - 233	55 - 166

n.d. = não detectado

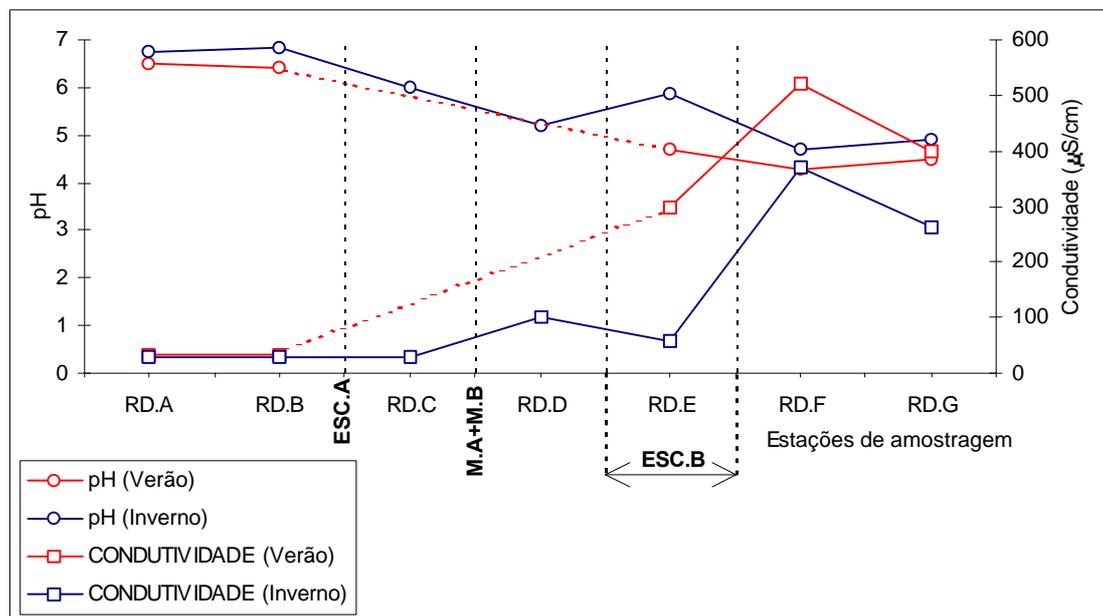
A figura 2 representa graficamente a evolução dos parâmetros pH e condutividade ao longo do percurso da ribeira da Delgada. Na figura é também assinalada a posição relativa dos focos contaminantes (produtores de DAM). Da figura, sobressaem, para cada um dos parâmetros, cinco etapas em que ocorrem variações significativas na sua evolução espacial, ao longo da ribeira da Delgada. As estações de referência, RD.A. e RD.B, que reflectem os valores correspondentes à qualidade de fundo da água da ribeira da Delgada, caracterizam-se por valores normais, quer de pH, quer de condutividade, para águas deste tipo. O pH situa-se próximo da neutralidade, entre 6,4 e 6,84, e a condutividade apresenta valores que variam entre 28,0 e 32,2 µS/cm.

Assim, a primeira etapa a considerar verifica-se na passagem da estação RD.B para a estação RD.C, quando a ribeira da Delgada recebe as DAM da escombreira A, o que se traduz, essencialmente, por uma ligeira acidificação da água. A segunda etapa regista-se com a confluência das DAM da Mina A e da Mina B, entre RD.C e RD.D, baixando o pH para valores próximos de 5 e conduzindo a um significativo aumento da mineralização, cujos valores de condutividade quase quadruplicam os valores de referência. Entre as estações RD.D e RD.E (esta já sob a influência da

escombreira B) verifica-se (terceira etapa) uma subida dos valores de pH, que se aproximam dos registados na estação RD.C, embora permaneçam inferiores aos das estações de referência, e uma ligeira descida dos valores de condutividade, que continuam superiores (cerca do dobro) aos registados nas estações de referência. Note-se que a estação RD.E já se encontra sob a influência da escombreira B. No entanto, até este ponto, a escombreira consiste numa pequena acumulação de estéreis, ao longo da margem da ribeira da Delgada, em que a circulação e drenagem de águas, e portanto a produção de DAM, é reduzida.

A fracção da escombreira B, que se estende a partir da estação RD.E, corresponde ao maior volume da escombreira, constituído por material de granulometria muito fina, onde são visíveis massas e disseminações de sulfuretos e onde a circulação de água é contínua. Estas características da escombreira B determinam que ela surja, no conjunto dos focos produtores de DAM estudados, como o mais problemático. Este aspecto sobressai na observação da figura 2, onde se observa (quarta etapa), a partir da estação RD.E e até à estação RD.F, quer um aumento muito significativo da condutividade, que passa de valores da ordem dos 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 521  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , no Verão, e de 57,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 370  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , no Inverno, quer uma acidificação da água, que passa de valores de pH de 4,7 para 4,26, no Verão, e de 5,86 para 4,7 no Inverno. Portanto, é na estação RD.F que se verificam, quer os mais baixos valores de pH, quer os mais altos valores de condutividade, registadas ao longo da ribeira da Delgada.

Desta forma, a quinta etapa identificada corresponde a uma ligeira subida do pH da água (que se situa, na estação RD.G, nos 4,5 e 4,9, no Verão e no Inverno, respectivamente) e a uma ligeira descida da condutividade (que passa para 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  no Verão e para 261  $\mu\text{S}/\text{cm}$  no Inverno). Estas variações podem ser explicadas como a consequência de fenómenos de diluição e neutralização, devido ao aumento de caudal que se verifica no espaço entre as estações RD.F e RD.E.

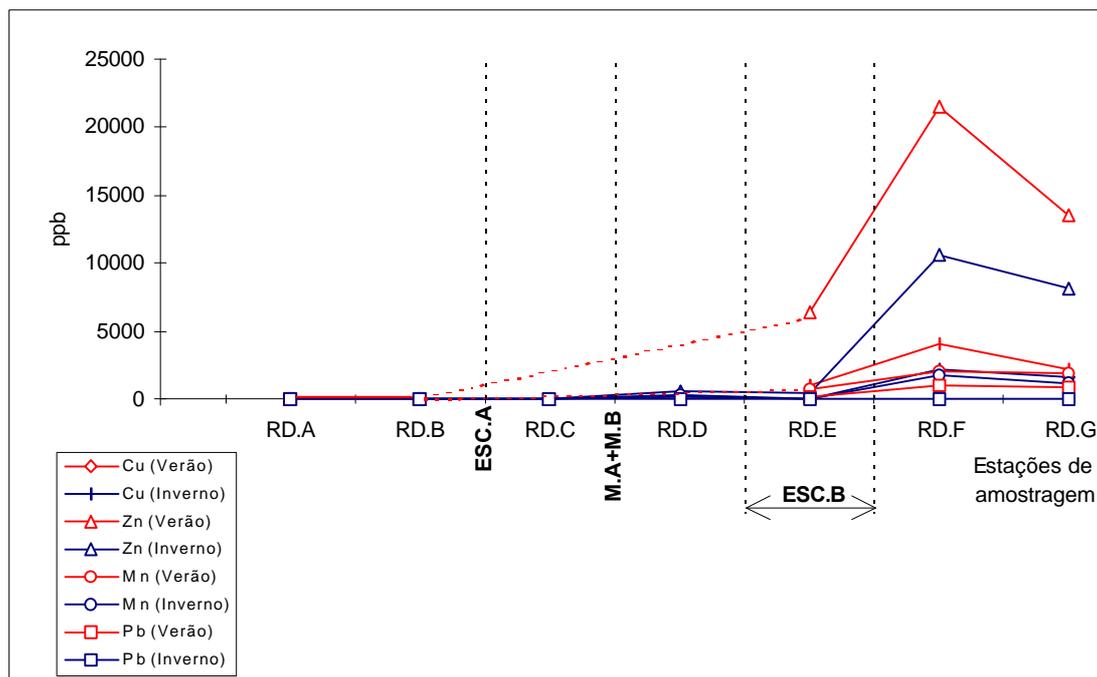


**Figura 2-** Evolução, espacial e temporal, dos parâmetros pH e condutividade ao longo do percurso da ribeira da Delgada. Estão indicadas as posições relativas da escombreira A (ESC.A), da escombreira B (ESC.B), da Mina A (M.A) e da Mina B (M.B). Nas estações RD.C e RD.D não foi efectuada amostragem no período de Verão (linha de água seca).

A identificação de etapas comportamentais pode também ser feita para os restantes parâmetros analisados, de uma forma idêntica à efectuada para o pH e condutividade. Como se pode observar nas

representações gráficas das figuras seguintes, o comportamento dos diferentes parâmetros é, na generalidade, marcado por ligeiros aumentos da sua concentração na passagem das estações RD.A e RD.B para a estação RD.C; por aumentos significativos das concentrações na passagem da estação RD.C para a estação RD.D; por diminuições, geralmente ligeiras, das concentrações na passagem da estação RD.D para a estação RD.E; por novos aumentos significativos das concentrações ao passar para a estação RD.F; e por diminuições moderadas das concentrações ao chegar à estação RD.G.

Além do efeito da diluição “per si”, há que considerar a sua repercussão nos valores de pH, para interpretar o comportamento dos metais referidos. Os catiões metálicos tendem a permanecer em dissolução enquanto a água permanece ácida. Assim, verifica-se a concordância entre o comportamento daqueles metais e a variação do pH ao longo da linha de água. Quando se verifica um aumento significativo do caudal, além da diluição das concentrações, verifica-se a neutralização da água, diminuindo a solubilidade dos metais, que precipitam.

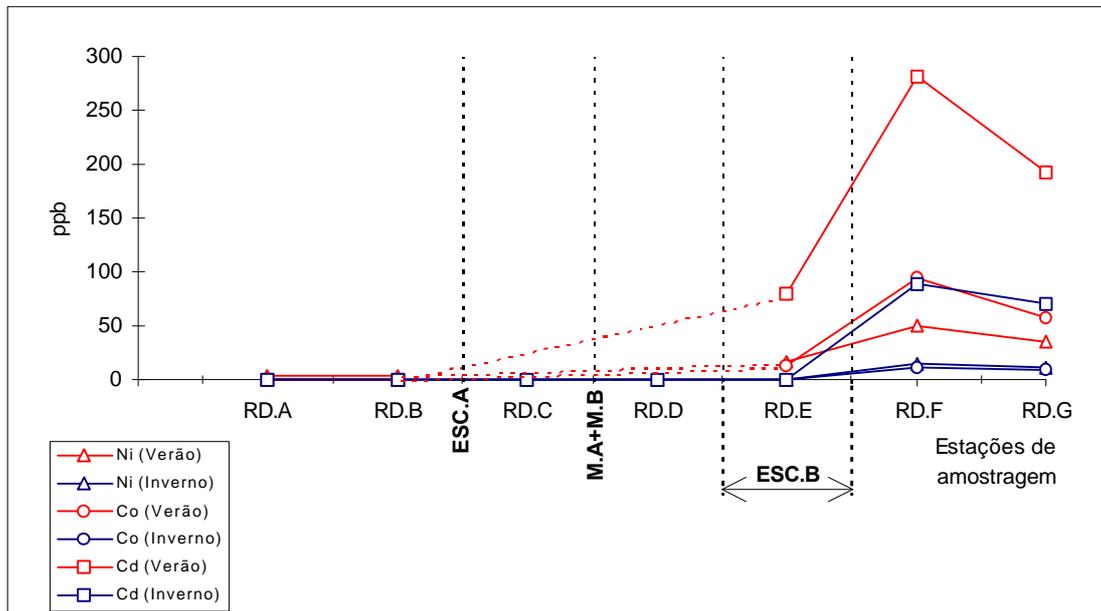


**Figura 3-** Evolução, espacial e temporal, dos parâmetros cobre, zinco, manganês e chumbo ao longo do percurso da ribeira da Delgada. Estão indicadas as posições relativas da escombreira A (ESC.A), da escombreira B (ESC.B), da Mina A (M.A) e da Mina B (M.B). Nas estações RD.C e RD.D não foi efectuada amostragem no período de Verão (linha de água seca).

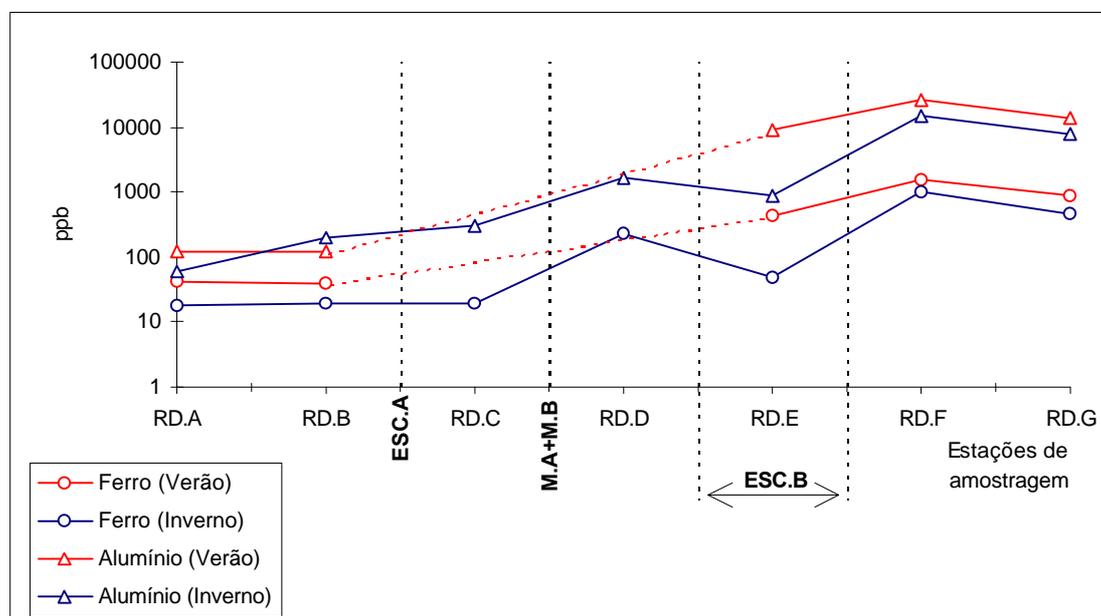
O facto de o Zn ser um dos metais comuns mais solúveis em soluções ácidas ( $\text{pH} < 6$ ) está bem patente no seu comportamento ao longo da linha de água, manifestando-se sempre, tanto no Verão como no Inverno, com teores elevados.

Estudos geoquímicos realizados com águas ácidas de minas, por NORDSTROM e BALL (1985), permitiu, a estes autores, diferenciar dois grupos de iões, em função do seu comportamento em dissolução: iões não conservativos (ex.: As), que são rapidamente eliminados da solução durante o transporte; e iões conservativos (ex. Zn, Cd,  $\text{SO}_4$ ), que são muito estáveis, em solução, sendo os últimos a precipitar ou a serem adsorvidos. Nas nossas amostras, durante o período de Inverno, é possível verificar que, de facto, os iões mais conservativos são o Zn e o Cd, já que, na passagem da estação RD.F para a estação RD.G, são estes os elementos (de entre os metais apresentados nas figuras 3 e 4) que apresentam o menor decaimento. Na amostragem correspondente ao Verão surgem outros elementos como o Mn, Pb e Ni, que parecem comportar-se de forma mais conservativa do que o

Zn e o Cd. Os valores mais baixos de pH verificados neste período, em contraponto com as condições mais críticas, em termos de solubilidades, no período de Inverno, parece explicar este comportamento. De facto, é em condições de pH menos propícias à solubilidade dos metais que se torna possível verificar aqueles que, em solução, são os mais estáveis e , portanto, os mais conservativos.



**Figura 4-** Evolução, espacial e temporal, dos parâmetros níquel, cobalto e cádmio ao longo do percurso da ribeira da Delgada. Estão indicadas as posições relativas da escombreira A (ESC.A), da escombreira B (ESC.B), da Mina A (M.A) e da Mina B (M.B). Nas estações RD.C e RD.D não foi efectuada amostragem no período de Verão (linha de água seca).

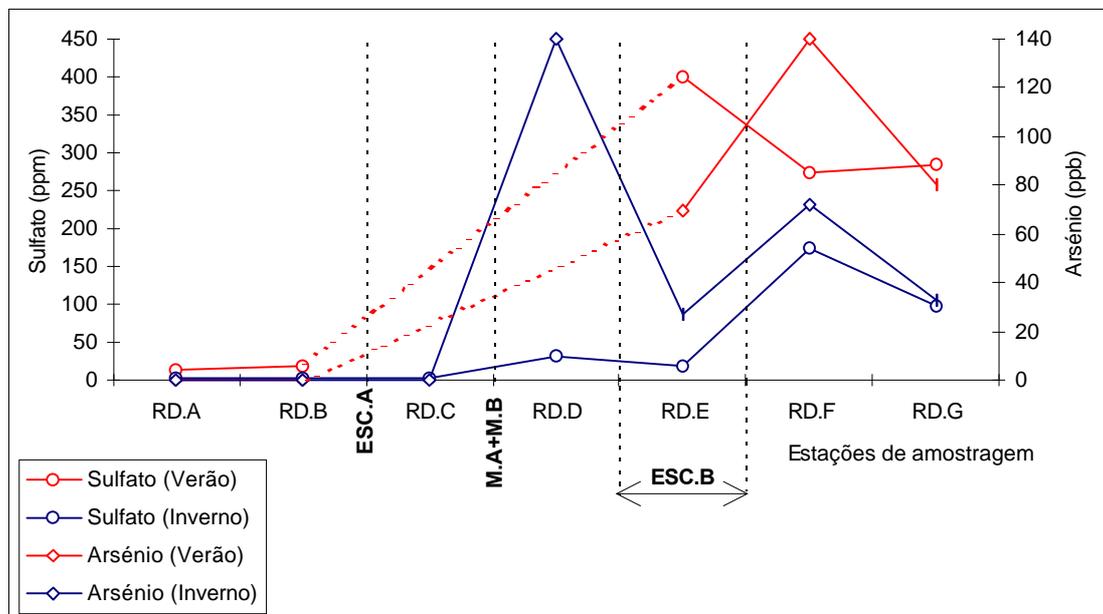


**Figura 5-** Evolução, espacial e temporal, dos parâmetros ferro e alumínio ao longo do percurso da ribeira da Delgada. Estão indicadas as posições relativas da escombreira A (ESC.A), da escombreira B (ESC.B), da Mina A (M.A) e da Mina B (M.B). Nas estações RD.C e RD.D não foi efectuada amostragem no período de Verão (linha de água seca).

O gráfico da figura 5 permite-nos constatar que o Fe e o Al apresentam um comportamento idêntico, evoluindo ao longo da linha de água de uma forma similar, espacial e temporalmente. Os teores de Al encontram-se sempre acima dos de Fe, já que para as condições de pH, registados ao longo da linha de água, a solubilidade do Al é alta, enquanto que o Fe, para valores de pH superiores a 3, tende a precipitar como hidróxido férrico, diminuindo a sua concentração em solução.

O comportamento do As e do  $\text{SO}_4$  (figura 6), ao longo da linha de água, vem confirmar o carácter conservativo do  $\text{SO}_4$  e o carácter não conservativo do As. A maior estabilidade do  $\text{SO}_4$  em solução parece ter reflexo nos pequenos decaimentos que se verificam na sua concentração, contrariamente ao que se verifica com o As, cujos decaimentos são significativamente mais acentuados.

O comportamento espacial do  $\text{SO}_4$ , durante o período correspondente ao Inverno, manifesta-se com um padrão idêntico ao registado para os restantes elementos estudados. No entanto, no período relativo ao Verão, tal não se verifica, uma vez que a concentração de  $\text{SO}_4$  diminui entre a estação RD.E e a estação RD.F em vez de aumentar, já que as concentrações de  $\text{SO}_4$  nas DAM da escombeira B são as mais elevadas do conjunto. A formação de uma ubíqua fracção salina, na superfície da escombeira B durante os meses de Verão, constituída essencialmente por sulfatos (de Fe, Al e Ca), parece-nos ser a razão mais provável para que não se verifique um aumento da concentração de sulfato, na linha de água, após recepção das DAM da escombeira B.



**Figura 6-** Evolução, espacial e temporal, dos parâmetros sulfato e arsénio ao longo do percurso da ribeira da Delgada. Estão indicadas as posições relativas da escombeira A (ESC.A), da escombeira B (ESC.B), da Mina A (M.A) e da Mina B (M.B). Nas estações RD.C e RD.D não foi efectuada amostragem no período de Verão (linha de água seca).

#### 4.2.2- Caracterização da água do rio Pinhão (troço inserido na área de estudo)

No Quadro 3 apresentam-se os valores mínimos e máximos correspondentes às características físico-químicas obtidas para as estações definidas no troço do rio Pinhão inserido na área de estudo.

No troço estudado do rio Pinhão verifica-se, para a generalidade dos parâmetros, uma evolução, temporal e espacial, onde é possível distinguir aspectos comportamentais similares aos registados nas linhas de água já discutidas.

A influência da ribeira da Delgada, na qualidade da água do rio Pinhão, faz-se sentir, neste troço, por acidificação da água, mais intensa no Verão, por um aumento ligeiro da condutividade e por

aumentos, mais ou menos importantes, da concentração de sulfato e arsênio, ferro e alumínio, chumbo, níquel, cádmio, cobre, zinco e manganês, nomeadamente no período correspondente ao Verão. A sílica, cálcio, magnésio, sódio e potássio caracterizam-se pela manutenção das concentrações de referência (RP.A), no caso da sílica, ou por subidas muito ligeiras no caso dos catiões. O sulfato, o alumínio e o zinco são os parâmetros em que os acréscimos são mais significativos, como resultado das suas elevadas solubilidades.

A diminuição da acidez da água, na estação RP.C, associada à diluição, deverá ser a principal causa do decréscimo na concentração dos metais e do sulfato neste ponto, por mecanismos de precipitação e adsorção e co-precipitação. O sulfato, o zinco, o alumínio, o níquel e o cádmio confirmam aqui, e uma vez mais, o seu comportamento conservativo ao registarem decréscimos menos significativos.

**Quadro 3-** Valores mínimos e máximos dos parâmetros físico-químicos das amostras do rio Pinhão, obtidos ao longo de um ano de amostragem.

Parâmetro	Unidade	RP.A	RP.B	RP.C
pH	—	7,12 - 7,3	6,12 - 7,2	7,1 - 7,4
Eh	mV	137 - 147	148 - 155	160 - 172
Conduct.	µS/cm	42,6 - 45,2	45,1 - 55,4	74,8 - 91,9
Temp.	°C	10,4 - 25,8	10,6 - 26,2	10 - 22,9
SO <sub>4</sub>	ppm	4,04 - 5,8	6,6 - 18,4	5,4 - 15
Cl	ppm	4 - 8,5	3,7 - 7,4	3,6 - 7,2
SiO <sub>2</sub>	ppm	6,9 - 14,8	7 - 14,6	6,52 - 14,7
Ca	ppm	0,7 - 1,16	1 - 1,86	1,25 - 2,1
Mg	ppm	0,4 - 0,7	0,5 - 0,87	0,7 - 1,2
Na	ppm	3,72 - 4,5	4 - 4,8	3,9 - 4,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ppb	n.d.	n.d. - 2,5	n.d. - 2
F	ppm	n.d. - 0,4	n.d. - 0,5	n.d. - 0,2
K	ppm	1 - 1,5	1,1 - 1,9	1,2 - 1,9
Al	ppb	5,2 - 71,2	20,7 - 285	11,2 - 155
NO <sub>3</sub>	ppm	n.d. - 0,1	n.d. - 0,1	n.d. - 0,1
NO <sub>2</sub>	ppm	n.d.	n.d.	n.d.
NH <sub>4</sub>	ppm	n.d. - 0,02	n.d. - 0,02	n.d. - 0,01
Fe	ppb	20,5 - 71,6	23,4 - 81,5	6,6 - 23
Mn	ppb	n.d. - 4	4,5 - 42	5,2 - 49
Cu	ppb	n.d. - 8,5	9,7 - 63,3	2,3 - 15
Zn	ppb	n.d. - 14,7	31 - 316	19,6 - 200
As	ppb	n.d.	n.d. - 3,8	1,67 - 18
Cd	ppb	n.d.	n.d. - 4,6	n.d. - 2,37
Co	ppb	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	ppb	n.d.	n.d. - 5	n.d. - 2,3
Cr	ppb	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	ppb	n.d.	n.d. - 12	n.d. - 3,01
SST	mg/L	2,8 - 4,4	3,2 - 5	3,5 - 5,4
SDT	mg/L	26 - 39	28 - 48	21 - 36

n.d. = não detectado

#### 4.2.3- Quantificação do impacte na qualidade da água da ribeira da Delgada e do rio Pinhão

Para os diferentes usos da água, estão fixados (embora não para todos os parâmetros da norma de qualidade) os denominados “valor máximo admissível” (VMA) e “valor máximo recomendado” (VMR), que correspondem ao “valor da norma de qualidade que não deverá ser ultrapassado” e ao “valor de norma de qualidade que, de preferência, deve ser respeitado ou não excedido”,

respectivamente (Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto). Assim, no sentido de comparar os valores obtidos nas várias estações de amostragem, ao longo da ribeira da Delgada e rio Pinhão com os valores de norma de qualidade (valores de referência), para os parâmetros em que há VMA e VMR fixados, determinou-se a razão entre o valor medido e os valores de referência ( $V_{med} / VMA$  ou  $V_{med} / VMR$ ).

Na ribeira da Delgada, no domínio da água para consumo humano verifica-se, de um modo geral, e a partir das estações RD.C e RD.D, a presença de teores médios elevados, que ultrapassam os valores máximos recomendados (VMR) e/ou os valores máximos admissíveis (VMA) estabelecidos no Decreto-Lei nº 236/98. Com efeito, os quocientes obtidos traduzem, a partir das estações em que a linha de água recebe as DAM das minas de Vale das Gatas, níveis de poluição bastante elevados em F, Cu, Zn, As, Cd e Pb. Sendo assim, é nas estações RD.E, RD.F e RD.G que se assinalam os níveis de poluição mais acentuados. O poder poluente da escombreira B fica assim, uma vez mais, bem patente nas razões obtidas na estação RD.F, extremamente elevadas, que atingem números da ordem de 52,2 no caso do Cu e 26 para o Cd, considerando os VMA como referência, ou da ordem de 10,93 no caso do F, 11,95 para o Fe, 30,93 para o Mn, 130,52 para o Cu, 24,52 para o Zn e 130,46 para o Cd, considerando agora os VMR como referência. Ainda para a ribeira da Delgada, mas agora no domínio das águas como suporte da vida aquícola (águas piscícolas de salmonídeos), verifica-se que os quocientes obtidos no quadro 10.17 traduzem igualmente níveis de poluição em Cu e Zn, a partir da estação RD.C, particularmente elevados a partir da estação RD.E e atingindo o pico na estação RD.F. Para o caso do Zn, são obtidas razões ( $V_{med} / VMA$ ) de 10,1 na estação RD.E, de 40,86 na estação RD.F e de 27,1 na estação RD.G. Relativamente às águas de rega, com normas de qualidade menos exigentes, verifica-se a obtenção de valores preocupantes, quanto aos VMA, apenas nas estações RD.F e RD.G e somente para o Zn e Cd, enquanto que as razões referenciadas no VMR alargam o leque do nível de poluição às estações RD.E e RD.D e aos parâmetros F, Al, Mn e Cu. Assim, para o Cu e para o Cd atingem-se razões bastante elevadas, da ordem de 13, na estação RD.F e razões que variam entre 7 e 9, na estação RD.G.

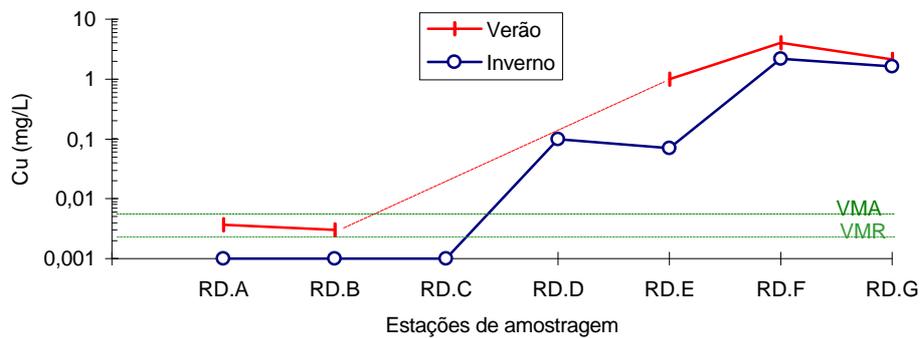
No troço estudado do rio Pinhão verifica-se um grau de contaminação acentuadamente inferior ao confirmado na ribeira da Delgada. Para nenhuma das utilizações são registados teores médios que ultrapassam o VMA. Para as águas de consumo, verificam-se teores médios que ultrapassam o VMR nas estações RP.B e RP.C, para as variáveis Cu e Cd. Para as águas piscícolas (salmonídeos) todas as variáveis (SST, Cu e Zn), atribuem um carácter de admissibilidade a estas águas. Para as águas de rega regista-se apenas a estação RP.B com um teor médio de F superior ao VMR.

Com o objectivo de complementar os dados acima discutidos, no sentido de verificar a influência das variações sazonais no controlo dos níveis de poluição das águas da ribeira da Delgada, apresentamos uma série de gráficos que nos permitem verificar que, de um modo geral, a qualidade das águas (segundo as normas de qualidade estabelecidas pelo Decreto-Lei nº 236/98) varia com o regime sazonal, sendo o grau de contaminação mais significativo no período seco (amostragem de Setembro/97, Verão) relativamente ao período húmido (amostragem de Março /97, Inverno).

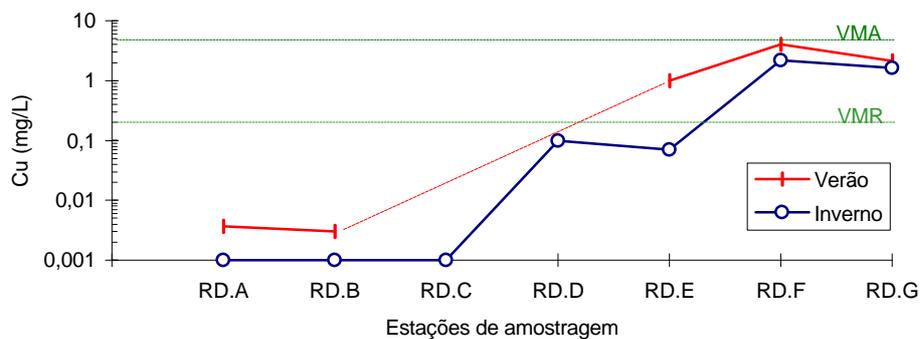
Relativamente ao Cu, a água pode ser considerada imprópria para consumo humano (com tratamento físico e desinfectação) a partir da estação RD.C, quer na amostragem de Verão, quer na amostragem de Inverno (figura 7). Note-se que, na amostragem de Verão, as estações de referência (RD.A e RD.B) apresentam teores de Cu superiores ao VMR, constituindo um fenómeno de contaminação natural, devido à grande mineralização da zona. Para a rega (figura 8), os teores de Cu nunca excedem o VMA, embora superem o VMR a partir da estação RD.E, no Verão e a partir da estação RD.F, no Inverno. Situação idêntica a esta verifica-se para fins piscícolas.

O Zn também inviabiliza o consumo humano desta água, a partir da estação RD.D, limitando a sua utilização para rega a partir da estação RD.F, nomeadamente no Verão. As funções de suporte da

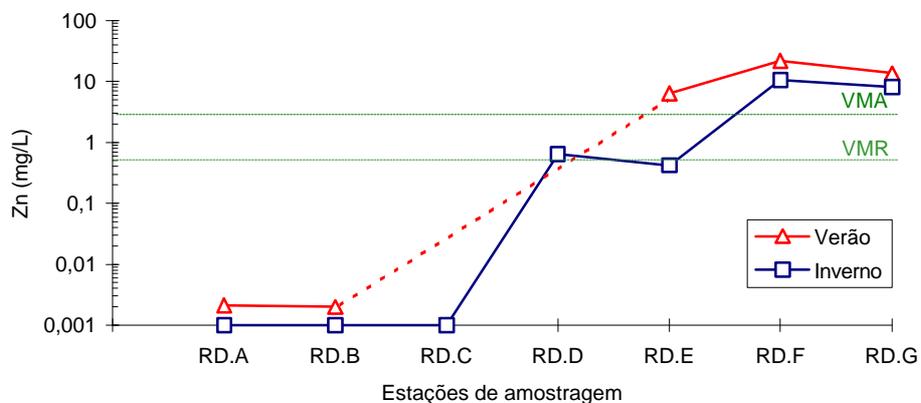
vida aquícola (águas salmonídeas) são também fortemente condicionadas, a partir da estação RD.D, devido aos teores de Zn excederem o VMA, quer no período de Verão, quer no de Inverno.



**Figura 7-** Variação da qualidade da água, com o regime sazonal, ao longo da ribeira da Delgada, de acordo com o valor máximo admissível (VMA) e com o valor máximo recomendado (VMR) para o cobre, da norma de qualidade da água para consumo humano (classe A1) estabelecida no Decreto-Lei n.º 236/98.

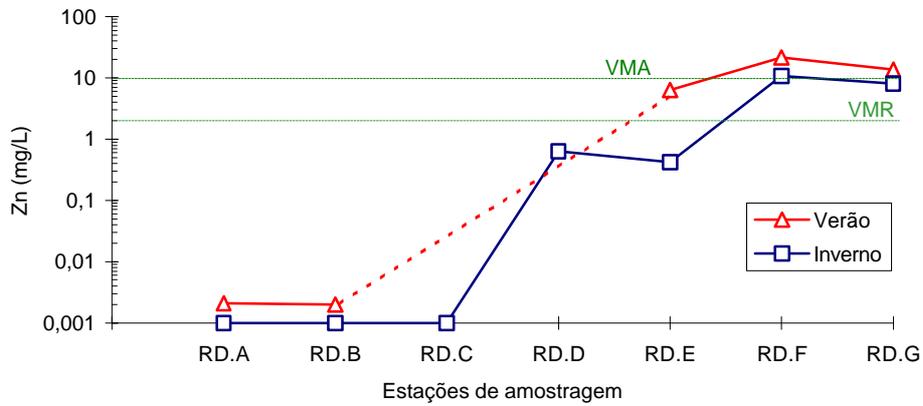


**Figura 8-** Variação da qualidade da água, com o regime sazonal, ao longo da ribeira da Delgada, de acordo com o valor máximo admissível (VMA) e com o valor máximo recomendado (VMR) para o cobre, da norma de qualidade da água de rega estabelecida no Decreto-Lei n.º 236/98.

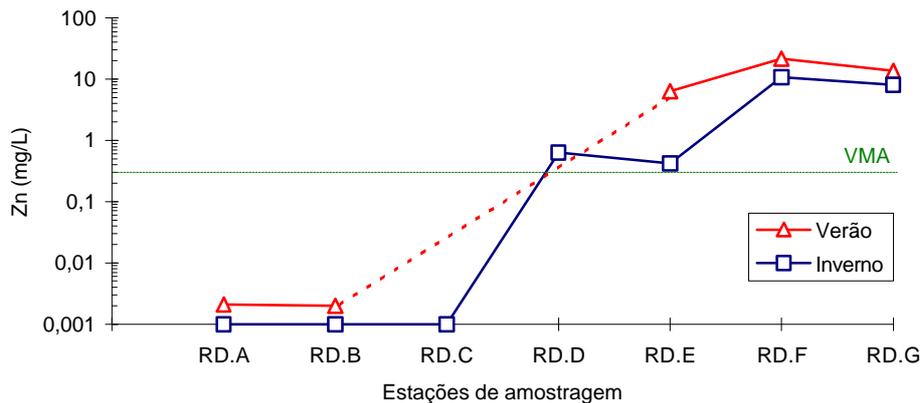


**Figura 9-** Variação da qualidade da água, com o regime sazonal, ao longo da ribeira da Delgada, de acordo com o valor máximo admissível (VMA) e com o valor máximo recomendado

(VMR) para o zinco, da norma de qualidade da água para consumo humano (classe A1) estabelecida no Decreto-Lei n.º 236/98.



**Figura 10-** Variação da qualidade da água, com o regime sazonal, ao longo da ribeira da Delgada, de acordo com o valor máximo admissível (VMA) e com o valor máximo recomendado (VMR) para o zinco, da norma de qualidade da água de rega estabelecida no Decreto-Lei n.º 236/98.



**Figura 11-** Variação da qualidade da água, com o regime sazonal, ao longo da ribeira da Delgada, de acordo com o valor máximo admissível (VMA) para o zinco, da norma de qualidade da água piscícola (slmonídeos) estabelecida no Decreto-Lei n.º 236/98.

Também o Pb inviabiliza o consumo humano desta água, durante o Verão, a partir da estação RD.E e o Cd confere-lhe um carácter de inadmissibilidade (a partir da estação RD.E), quer para o consumo humano, quer para a rega. O As condiciona a utilização destas águas para consumo e rega, nos pontos correspondentes às estações RD.D e RD.F e o sulfato torna-se problemático a partir da estação RD.E, apresentando no Verão teores que ultrapassam o VMA para a água destinada ao consumo humano.

## **SIMBOLOGIA**

DAM - Drenagens Ácidas de Minas

## **AGRADECIMENTOS**

Desejamos agradecer ao Prof. Doutor Luís de Carvalho, Director do Laboratório de Química da UTAD, pelas facilidades concedidas no laboratório; ao Sr. Carlos Matos e Sr. Adolfo Duarte pela realização das análises químicas.

## **BIBLIOGRAFIA**

ASTM (1984). *American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards*. Water Environmental Technology, Vol. 11.01.

CARVALHO, L. H. M. (1996). *Métodos de Análise de Águas*. Série Técnica-Científica, Ciências Aplicadas 21. Vila Real: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

CERVEIRA, A. (1979). Couto Mineiro de Vale das Gatas, (relatório não publicado), Sociedade Portuguesa de Empreendimentos.

FERNANDEZ-RUBIO, R.; FERNANDEZ LORCA, S.; ESTEBAN ARLEGUI, J. (1986). *Abandono de Minas: Impacto Hidrológico*. Madrid: Ministério de Industria y Energia, Instituto Geológico y Minero de España & E.T.S. de Ingenieros de Minas.

FICKLIN, W.H.; PLUMLEE, G. S.; SMITH, K. S.; MCHUGH, J. B. (1992). Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. In Kharaka & Maest (Eds). *Water-Rock Interaction— Volume 1: Low Temperature Environments* (pp. 381-384). Rotterdam: Balkema.

NORDSTROM, D. K.; BALL, J. W. (1985). Toxic element composition of acid mine waters from sulfide ore deposits. *II Mine Water Congress*, Vol. 2 (pp. 749-757). Granada: IMWA.

SCHMIERMUND, R. L.; DROZD, M. A. (1997). Acid Mine Drainage and other Mining-Influenced Waters (MIW). In Jerrold J. Marcus (Ed.). *Mining Environmental Handbook: Effects of Mining on the Environment and American Environmental Controls on Mining* (chapter 13). London: Imperial College Press.

U. S. EPA (1991). *Methods for mesuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms*. Cornelius I. Weber (Ed), 2nd edn. Environmental Monitoring Systems Laboratory - Cincinnati, Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio, Designação: EPA/600/4-89/001.

VILELA DE MATOS, A. (1991). *A Geologia da Região de Vila Real: Evolução do Complexo Xisto-Grauváquico, do Ordovícico, dos Granitóides Hercínicos e dos Depósitos Minerais Associados*. Dissertação de Doutoramento. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila real.

VILELA DE MATOS, A. (1992). Geologia do Couto Mineiro de Vale das Gatas (N de Portugal): I- Tipologia mineralógica, geoquímica e evolução paragenética. *Memórias e Notícias*, (n.º 113), pp. 29-56.