

## **Agradecimentos**

Terminado o meu trabalho, não poderei deixar de registar aqui o meu agradecimento a todos aqueles que contribuíram para que este sonho se tornasse uma realidade.

À Professora Doutora Maria Manuela da Vinha, minha orientadora, agradeço a sugestão do tema deste trabalho, ajuda nas varias saídas de campo tanto no reconhecimento da região como na recolha das amostras, todo o apoio, incentivo, preocupação, disponibilidade e paciência, a constante disponibilidade para a leitura do trabalho e o esclarecimento das mais diversas duvidas.

À Doutora Paula Carvalho, minha co-orientadora, agradeço pela ajuda nas várias saídas de campo tanto no reconhecimento da área como na recolha das diferentes amostras, ajuda no laboratório na preparação e elaboração das análises e no desenvolvimento e correção do trabalho escrito.

Ao Departamento de Ciências da Terra o apoio prestado.

À Professora Doutora Ana Neiva e ao Mestre António Rodrigues agradeço todo o apoio na aquisição das análises químicas, realizadas no Laboratório Químico do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra.

À Senhora Maria Conceição Cruz e à Dr.<sup>a</sup> Cristina Brojo agradeço toda a ajuda prestada na aquisição bibliográfica.

Este trabalho contou com o apoio do Centro de Geociências da Universidade de Coimbra.

Agradeço ao meu marido, filhos, pais e familiares por todo o apoio, carinho e paciência mesmo nas alturas em que eu queria pôr tudo a perder.

Por fim a todos os meus amigos que formaram um círculo à minha volta e nunca me deixaram cair, nesta e em todos os momentos que tive dificuldades.

## ÍNDICE GERAL

<b>Agradecimentos</b> .....	i
Índice Figuras .....	iv
Índice Tabelas .....	v
<b>Resumo</b> .....	vi
<b>Abstract</b> .....	vii
<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>2. Enquadramento da região de A-do-Cavalo</b> .....	3
2.1. Enquadramento geológico.....	3
2.2. Localização geográfica .....	7
2.3. Geomorfologia .....	8
2.4. Enquadramento hidrográfico.....	10
2.5. Clima.....	11
2.6. Ocupação solos .....	11
2.7. Descrição do sítio mineiro .....	12
<b>3. Geoquímica dos meios sólidos</b> .....	15
3.1. Métodos de amostragem e de análise química .....	15
3.1.1. Amostragem .....	15
3.1.2- Preparação laboratorial das amostras.....	16
3.1.3. Determinação do pH e da Condutividade Elétrica dos meios sólidos.....	17
3.1.4. Determinação de elementos menores, Al e Fe dos meios sólidos .....	17
3.2. Características físico-químicas dos meios sólidos .....	18
3.3. Análise química dos meios sólidos .....	20
<b>4. Geoquímica das Águas</b> .....	24
4.1. Métodos de amostragem e de análise química .....	24
4.1.1. Amostragem .....	24
4.1.2. Análises <i>in situ</i> dos parâmetros físico-químicos e do bicarbonato .....	25
4.1.3. Preparação para as análises laboratoriais .....	26
4.1.4. Resíduo seco e sólidos suspensos.....	27
4.1.5. Análise dos catiões .....	28
4.1.6. Análise dos aniões.....	29
4.2. Parâmetros físico-químicos das águas analisadas .....	29

4.2.1. Temperatura .....	34
4.2.2. pH.....	34
4.2.3. ORP.....	36
4.2.4. Oxigénio Dissolvido.....	36
4.2.5. Condutividade elétrica e sólidos dissolvidos totais (SDT).....	36
4.3. Composição química das águas .....	37
4.3.1. Classificação das águas de A-do-Cavalo- Diagramas de Piper.....	37
4.3.2. Conteúdo aniónico das águas amostradas .....	40
4.3.3. Conteúdo cationico das águas amostradas .....	41
5. Discussão e impacte.....	43
5.1. Tailings.....	43
5.2. Solos.....	44
5.3. Sedimentos de Corrente .....	49
5.4. Águas .....	53
6. Conclusões .....	59
7. Bibliografia .....	61

## Índice Figuras

Fig. 1- Divisão do Maciço Ibérico em zonas Geotectónicas.....	3
Fig. 2- Extrato da carta Geológica de Portugal (1992).....	4
Fig. 3 – Estruturas do granito.....	5
Fig. 4 – Aspetos das rochas mineralizadas.....	6
Fig. 5- Localização geográfica da área de estudo .....	8
Fig. 6- Imagem do Google Earth .....	9
Fig. 7- Aspectos da morfologia granítica da região .....	10
Fig. 8. Características gerais do sítio mineiro.....	13
Fig. 9- Localização dos pontos de amostragem do material solido.....	16
Fig. 10-Variação dos valores de pH e de condutividade elétrica dos meios sólidos....	19
Fig. 11-Variação dos teores de alguns elementos químicos nos meios sólidos analisados.....	23
Fig. 12 – Localização dos pontos de amostragem das águas na região da mina de A-do-Cavalo.....	25
Fig. 13- Variação espacial e sazonal dos parâmetros físico-químicos das águas amostradas na região de A-do-Cavalo .....	35
Fig. 14- Diagrama de Piper.....	37
Fig. 15- Classificação das águas amostradas no diagrama de Piper.....	39
Fig. 16 – Variação espacial e sazonal dos teores de bicarbonato e cloreto nas águas amostradas.....	40
Fig. 17 – Variação espacial e sazonal dos teores de Na, Ca, As, Th e U nas águas amostradas.....	42
Fig. 18 - Concentrações de As, Sb e U nas amostras de solos analisados, na região de A-do-Cavalo.....	49
Fig. 19- Índices de geoacumulação (Igeo) para U, As e Sb nos sedimentos de corrente a jusante do céu aberto.....	52
Fig. 20- Correlações entre elementos das águas de A-do-Cavalo.....	53
Fig. 21- Correlações entre elementos das águas de A-do-Cavalo com o U.....	54
Fig. 22- Variação dos teores de elementos nas águas de A-do-Cavalo.....	56
Fig. 23- Variação dos teores de elementos nas águas de A-do-Cavalo.....	57

## Índice Tabelas

Tabela I- Características físico-químicas dos meios sólidos.....	18
Tabela. II- Resultados das análises químicas de solos, sedimentos de corrente e material de escombreira.....	21
Tabela III- Parâmetros físico-químicos e composição química das águas de A-do-Cavalo (abril 2010).....	30
Tabela IV- Parâmetros físico-químicos e composição química das águas de A-do-Cavalo (julho 2010).....	31
Tabela V- Parâmetros físico-químicos e composição química das águas de A-do-Cavalo (novembro 2010).....	32
Tabela VI- Parâmetros físico-químicos e composição química das águas de A-do-Cavalo (março 2011).....	33
Tabela VII- Teores de elementos tóxicos nos solos na envolvente da mina de A-do-Cavalo e valores máximos estabelecidos para diferentes ocupações.....	48
Tabela VIII- Correspondência entre os Igeo e as Classes propostas por Müller (1979).....	51
Tabela IX- Índices de geoacumulação dos sedimentos de corrente, com influência da mina, usando os teores de fundo de Ferreira (2000).....	52
Tabela X- Teores estabelecidos nas legislações a que se teve acesso.....	56

## Resumo

A mina abandonada de urânio de A-do-Cavalo está localizada na freguesia de Moreira de Rei, região norte de Portugal. Foi explorada a céu aberto, tendo sido exploradas 15700 ton de minério com um teor médio de 0,15% de  $U_3O_8$ . As estruturas mineralizadas em autunite, torbernite e possível fosforalinite, eram constituídas por filões de dolerito, totalmente removidas pela atividade mineira, encaixados num granito de duas micas, porfiróide de grão médio a grosseiro. Os materiais rejeitados foram depositados em duas escombrelas. O céu-aberto de menor dimensão foi preenchido com estéril, solo e vegetado; o de maior dimensão encontra-se atualmente com água. Os tailings mineiros são muito ricos em U, Th, As, Sb e W e possuem concentrações de U que são 10 vezes superiores às encontradas nos sedimentos de corrente. Os solos da região são sub-ácidos e estão poluídos em As, Sb e U de acordo com a legislação a que se teve acesso e contaminados em Pb, Mn, Zn e Th, apresentando valores superiores aos dos cambisolos portugueses. Os sedimentos de corrente estão na generalidade poluídos em As, Cd, Pb, Th, U e W de acordo com índice de Müller (1979) tomando como referência a mediana dos sedimentos de corrente de Portugal, mas não estão poluídos tomando como referência o fundo geoquímico regional. As águas analisadas são na generalidade bicarbonatadas sódico-potássicas, mas são do tipo indefinido na estação mais seca. A sua mineralização é pequena, expressa por valores de condutividade elétrica de 22 a 90  $\mu S/cm$ . A água amostrada no céu-aberto é a água mais mineralizada. Os valores de pH são ligeiramente ácidos (5,7) a ligeiramente alcalinos (8,2). Não há drenagem ácida, pois a mineralização não possuía sulfuretos e os valores mais baixos parecem estar relacionados com a atividade agrícola. As correlações encontradas entre os teores dos elementos químicos das águas indicam que a composição química destas águas é essencialmente controlada pela meteorização das rochas encaixantes, mas também pela mineralização. As águas analisadas estão contaminadas em U e As em todas as colheitas e estes elementos estão relacionados com a mineralização. Além destes dois elementos há também contaminação local das águas em Mn, Pb, Ni e  $NO_2$ .

*Palavras-chave:* Águas; Contaminação; Impacte; Mina de Urânio; Solos; Sedimentos de corrente.

## **Abstract**

The abandoned U-mine of A-do-Cavalo is located in Moreira de Rei, northern Portugal. It was an open-pit mine and produced 15700 ton of uranium ore, with a grade of 0,15% of  $U_3O_8$ . The mineralized structures were dolerite dikes, which were totally removed by the mining activities, cutting a medium-to -coarse grained, porphyritic, two-mica granite and the ore minerals were autunite, torbernite and fosforalinite. There are two mine dumps, a few tailings, one open-pit is flooded and the smaller was subject to environmental rehabilitation. The tailings are very rich in U, Th, As, Sb and W and their uranium concentrations are ten times higher than those found in the stream sediments. The soils of the region are sub-acid and are polluted in As, Sb and U according to the available legislation and are contaminated in Pb, Mn, Zn and Th, compared with the Portuguese cambisoils. The stream sediments are generally polluted in As, Cd, Pb, Th, U and W according to Müller (1979) and taking the median of the Portuguese stream sediments, but they are not polluted taking the regional geochemical background. The analyzed waters are generally of the bicarbonate sodium-potassium type, but there are of the undefined type in the dry season. Their mineralization is small and the electrical conductivity ranges from 22 a 90  $\mu S/cm$ . The water filling the open-pit has the higher mineralization. The water pH is slightly acid (5,7) to alkaline (8,2). There is no acid drainage because the mineralization contains no sulfides and the most acid waters are related with agricultural activities. The correlations found between the contents of the analyzed elements indicate that the water composition is mainly controlled by weathering of the regional rocks, but also by the mineralization. The analyzed waters are contaminated in U and As in all the seasons and these elements are related with the mineralization. There is also local contamination in Cd, Pb, Ni and  $NO_2$  in the analyzed waters.

*Key words:* Contamination; Impact; Uranium mine; Soils; Stream sediments, waters.

## 1. Introdução

As explorações mineiras são uma das atividades humanas, que localmente, mais contribuem para a degradação do ambiente, desde a sua abertura, até ao momento de se procederem a todas as ações de recuperação, possibilitando a reutilização das áreas degradadas. Os efeitos negativos provocados por uma exploração mineira, dependem de vários factores, tais como, as características da mina, a existência de escombrelas, o calibre dos materiais destas, o tipo de minerais presentes, teores químicos e formas de ocorrência dos minerais (Oliveira et al., 1999) e dependem também do tipo de minério e sua alterabilidade, solubilidade e libertação de metais.

A britagem do minério aumenta a sua superfície específica, acelerando as alterações químicas quando exposto aos agentes atmosféricos (Antunes et al., 2002). Quando as mineralizações estão associadas a sulfuretos os impactos são mais fortes, porque a sua oxidação pode conduzir a águas ácidas, ricas em metais pesados que estavam presentes nestes minérios.

Os sistemas aquáticos são propícios a ser contaminados por qualquer actividade mineira, pela sua capacidade de solubilização e porque atuam como dispersante natural, incorporando nos solos e nos sedimentos de corrente os elementos transportados em solução, transferindo e aumentando o problema.

Em Portugal durante o século XX cerca de 58 jazigos de urânio, localizados na zona Centro Ibérica, foram explorados e as escombrelas resultantes foram abandonadas à superfície. A maioria das explorações mineiras de urânio localizam-se na “região uranínifera das Beiras” (Cotelo Neiva, 2003) e são constituídas por alguns minerais primários de urânio como a pecheblenda e também por minerais secundários, na sua maioria fosfatos como a saleíte, a torbernite e a autunite.

As escombrelas destas explorações contêm grande quantidade elementos radioactivos tais como o U, Th e Ra e em menor concentração elementos não radioactivos, tais como os metais pesados e metalóides. A exposição aos agentes atmosféricos provoca a dissolução da maioria dos fosfatos, levando essencialmente à libertação de U e Th, os elementos que podem ser contaminantes (Lewis et al., 2008; Lottermoser, 2010).



O urânio quando em solução pode migrar para distâncias de vários quilómetros da sua origem (Lottermoser, 2010). O tório é menos solúvel que o urânio, no entanto em pH baixos, este elemento também pode ser mobilizável até grandes distâncias (Langmuir, 1997). O tório facilmente co-precipita com óxi-hidróxidos de Fe e Mn, se o pH aumentar (Lottermoser, 2010).

Para além dos elementos radioativos existem estudos que mostram que a dispersão de metais pesados tais como As, Cu, Mn, Sb, Pb e Zn estão associados a minas de urânio (Pinto et al., 2004; Neves e Abreu, 2011). Os solos junto das explorações mineiras são frequentemente utilizados para agricultura, mostrando na generalidade altos valores de elementos radioativos e metais pesados (Neves et al., 2011).

Vários estudos têm sido realizados em Portugal com a finalidade de avaliar os impactos ambientais que as atividades mineiras provocam nos locais da sua implantação e a jusante das mesmas, e alguns estudaram especificamente as mineralizações de urânio (Pinto et al., 2001, Pinto et al., 2004, Almeida, 2009; Pinto, 2001).

A mina de A-do-Cavalo que serviu de base a este trabalho, localiza-se na Região Uranífera das Beiras, concelho de Trancoso, distrito da Guarda. Foi explorada em dois locais a céu aberto. O céu aberto de menores dimensões, encontra-se atualmente recuperado, o outro céu aberto de maiores dimensões está inundado com água. Na área mineira existem duas escombrelas.

O principal objetivo deste trabalho é o estudo do impacte ambiental provocado pela antiga exploração de urânio de A-do-Cavalo, ou seja avaliar se a exploração mineira abandonada causa efeitos nefastos no ambiente circundante. Os objetivos específicos são: 1) a caracterização geoquímica de tailings, solos, sedimentos de corrente, águas superficiais e subterrâneas na envolvente da mina de urânio de A-do-Cavalo; 2) avaliação da dispersão de elementos radioativos, metais pesados e metalóides em solos e linhas de água; 3) comparação dos teores de elementos analisados nos vários meios, com os teores limites dados nas legislações a que se teve acesso.

## 2. Enquadramento da região de A-do-Cavalo

### 2.1. Enquadramento geológico

A região de A-do-Cavalo enquadra-se na Zona Centro Ibérica do Maciço Ibérico (Fig. 1), tendo em conta as zonas definidas por Julivert et al. (1972) e redefinidas por Farias et al. (1987). Na zona estudada afloram vários granitos Variscos e metassedimentos do Proterozóico Superior a Câmbrio do Grupo do Douro ou Complexo Xisto-Grauváquico (CXG).

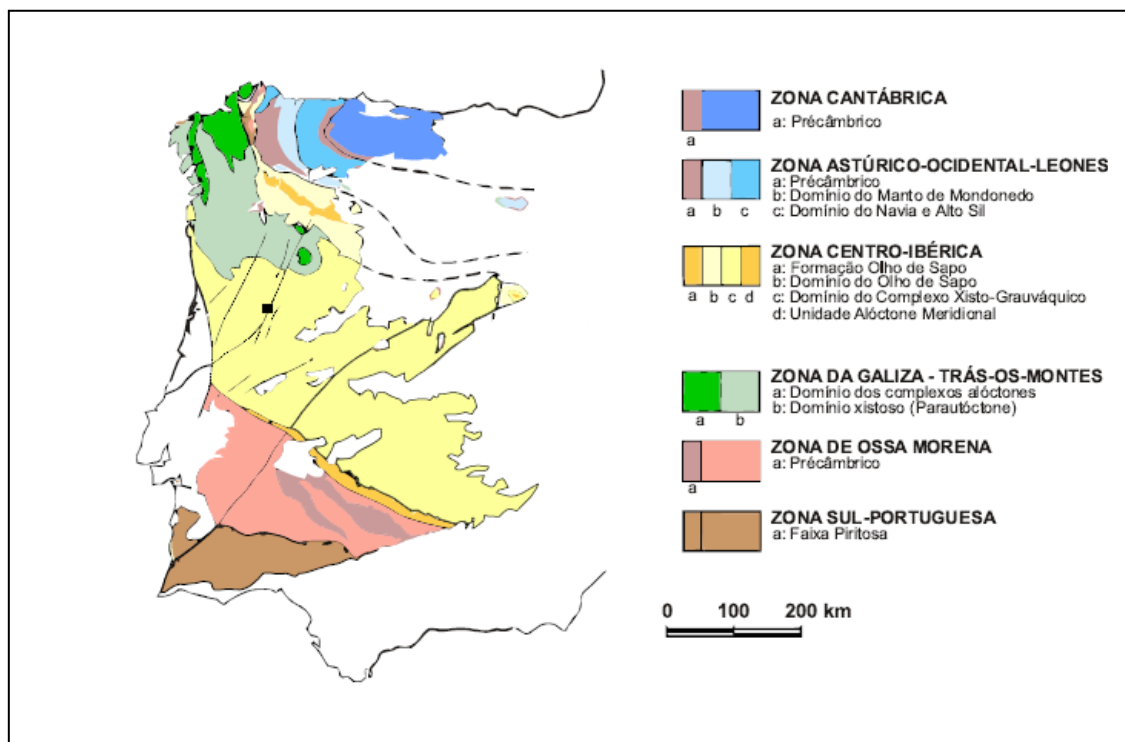
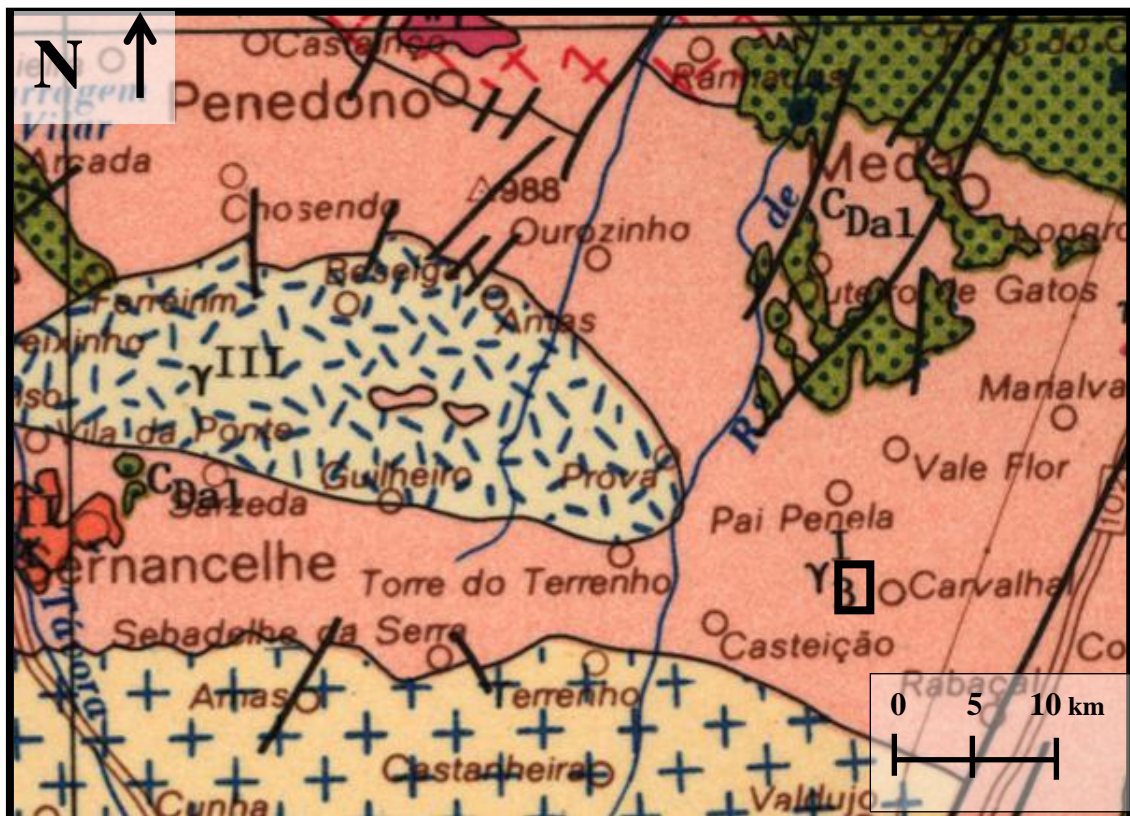


Fig. 1- Divisão do Maciço Ibérico em zonas. Geotectónicas. Extraído de Pérez Estaún et al. (2004), com indicação da localização da região de A-do -Cavalo ■ (pequeno quadrado negro).

Os metassedimentos do Complexo Xisto-Grauváquico afloram essencialmente na zona nordeste da área de estudo e são metagrauvaques, filitos e micaxistos afectados por metamorfismo regional varisco, da fácies dos xistos verdes, zona albite-clorite – biotite (Macedo, 1988). Estes metassedimentos foram intruídos pelos granitos variscos e no contacto com eles foram transformados em micaxistos e corneanas (Fig. 2).

Na região estudada afloram três maciços graníticos principais (Fig. 2). O granito aflorante na área de A-do-Cavalo e encaixante da mineralização é um granito de duas micas, porfiróide de grão médio a grosseiro, classificado como granito Sin-F3 e designado por  $\gamma_3^I$  na Carta Geológica de Portugal, à escala 1/500000 (Serviços Geológicos de Portugal, 1992), (Fig. 2). Este granito mostra por vezes uma fábrica orientada, conferida pela orientação das micas e dos fenocristais de feldspato.







-  Granito porfiróide, biotítico-moscovítico ou de duas micas tardi- F3 a pós F3; 301±1,2 Ma
-  Granito de Vila da Ponte tardi a pós F3; 303±8 Ma
-  Granito de duas micas, profiroide de grão médio a grosseiro, por vezes gnaissoso, Sin- F, 322-317 Ma
-  Metassedimentos pré-câmbricos a câmbricos

Fig. 2- Extrato da carta Geológica de Portugal (1992) dos Serviços Geológicos de Portugal, à escala 1:500000 da região de A-do-Cavalo. O retângulo assinala a região em estudo.

Este maciço granítico estende-se até à região de Sernancelhe, onde inclui o granito de Sernancelhe, e foram ambos estudados por Costa (2011), que o designou nessa região por granito gnaissoso. O granito que aflora em A-do-Cavalo é um granito de grão médio a grosseiro, por vezes gnaissoso, enquanto o granito gnaissoso é médio a fino, mas possui heterogeneidades texturais. Poderão corresponder a dois maciços distintos ou representar duas fácies distintas do mesmo granito. As idades do granito de Sernancelhe e do granito gnaissoso obtidas por Costa (2011) indicam 322-317 Ma.

O granito que aflora em A-do-Cavalo é cortado por grande quantidade de filões de aplito e pegmatito com orientações N-S verticais ou 80° W e E-W horizontais ou pendentes 20° N (Fig. 3a). As espessuras variam de alguns centímetros a cerca de 5 dm (Fig. 3b) e o espaçamento entre os filões por vezes é pequeno (2 m). Este granito também possui xenólitos de natureza metassedimentar (Fig. 3c) e raros encraves microgranulares, máficos, de forma arredondada (Fig. 3d).

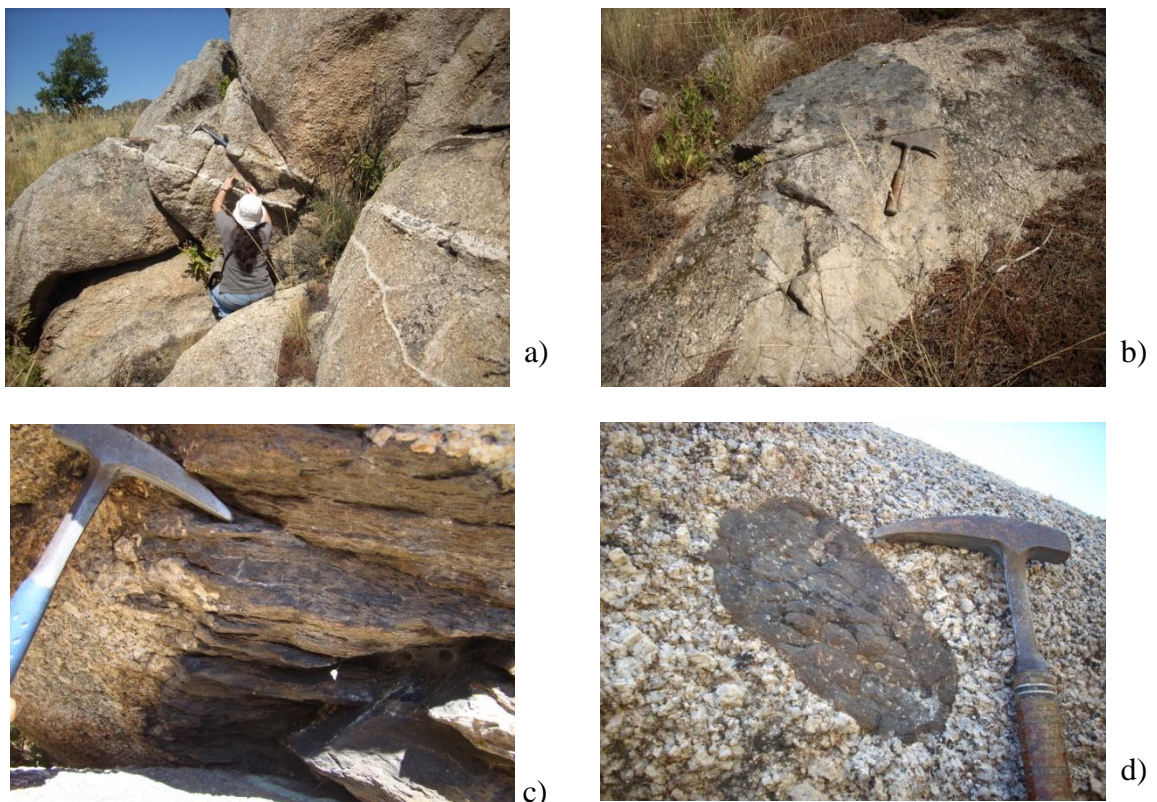


Fig. 3 – Estruturas do granito. a) Filões de aplito e pegmatito; b) Filão de aplito com 5 dm de espessura; c) Xenólito de natureza metassedimentar; d) Encrave microgranular máfico.



O granito de duas micas, porfiróide de grão médio a grosseiro contacta a sul com um granito porfiróide, biotítico-moscovítico, por vezes de duas micas, com encraves microgranulares mais abundantes e xenólitos metassedimentares, considerado como tardi-F3 a pós-F3 na Carta Geológica de Portugal (1992), nela designada por  $\gamma^{II}_{3b}$ . Este granito corresponde ao bordo do maço de Aguiar da Beira, estudado por Costa (2011) que o datou de  $303 \pm 8$  Ma. A noroeste da região de A-do-Cavalo aflora o maciço granítico de Vila da Ponte  $\gamma^{III}$ , datado de  $301 \pm 1,2$  Ma por Costa (2011), sendo também tardi a pós F3.

O granito que aflora em A-do-Cavalo, de duas micas, porfiróide de grão médio a grosseiro, que é o granito encaixante da mineralização, foi intruído por filões de rocha básica porfirítica, observados tanto em afloramento (Fig. 4a), como na escombreira da antiga mina (Fig. 4b). A mineralização está associada a estes filões de rochas básicas. De referir que estes filões de rocha básica ocorrem em toda a região formando por vezes “swarms” de filões (Macedo, 1988).



Fig. 4 – Aspetos das rochas mineralizadas  
a) Dolerito alterado; b) Dolerito em bloco de desmonte na escombreira; c) Granito alterado hidrotermalmente.

Na zona da antiga mina o granito é afectado por zona de cisalhamento N-S a N16E, de pendor vertical a 70° W, apresentando uma cor avermelhada (Fig. 4c), conferida pela grande quantidade de óxidos de ferro que contêm e a quantidade de fenocristais é também menor, o que se deve à alteração hidrotermal.

Os principais sistemas de falhas que cortam a região, são alpinas (Macedo, 1988) e têm orientações predominantemente N-S a N 30°E, sendo paralelos com a falha da Vilariça e a falha Sta. Comba da Vilariça-Belmonte que delimitam um “graben”. A falha da Vilariça é a mais importante, passa a cerca de 10 km a este de A-do-Cavalo (Fig. 2). Esta tem cerca de 250 km de comprimento, desde Puebla de Sanabria, em Espanha, passando por Bragança, Vilariça, Vila Nova de Foz Côa, Manteigas, Unhais da Serra até Sertã, em alguns locais podem verificar-se que tem 5 km de largura, 8 km de rejeito horizontal (Ribeiro, 1988) e o rejeito vertical, superior a 400 metros.

Esta falha terá iniciado a sua actividade, há cerca de 300 milhões de anos até aos nossos dias e nos últimos dois milhões de anos a falha tem sofrido contínuos deslocamentos a uma taxa vertical de 0,2 mm/ano e na horizontal de 0,5 mm/ano (Cabral, 1995). Os sismos de 28 de novembro de 1347 na região de França norte de Bragança, de 19 de dezembro de 1751 em Moncorvo e o de 19 de março de 1858 estão provavelmente relacionados com a movimentação de alguns sectores desta estrutura. Ao longo desta falha, ocorrem nascentes termais e águas minerais, que estarão relacionadas com a sua actividade e suas características.

## **2.2. Localização geográfica**

A mina de A-do-Cavalo situa-se na região norte de Portugal, na freguesia de Moreira de Rei, concelho de Trancoso, distrito da Guarda (Fig. 5). Está representada no centro da Carta Militar n.º 160 dos Serviços Cartográficos do Exército, à escala 1:25000 (Fig. 5).

Os aglomerados populacionais mais próximos são A-do-Cavalo a 1 km a Oeste da mina e Carvalhal a 2,5 km a NE (Fig. 7), onde vivem poucas centenas de pessoas. A área mineira está localizada a 780 m de altitude e a ribeira do Aldeão, que pertence à bacia hidrográfica do Côa, tem a sua nascente próximo da mina (Fig. 5).

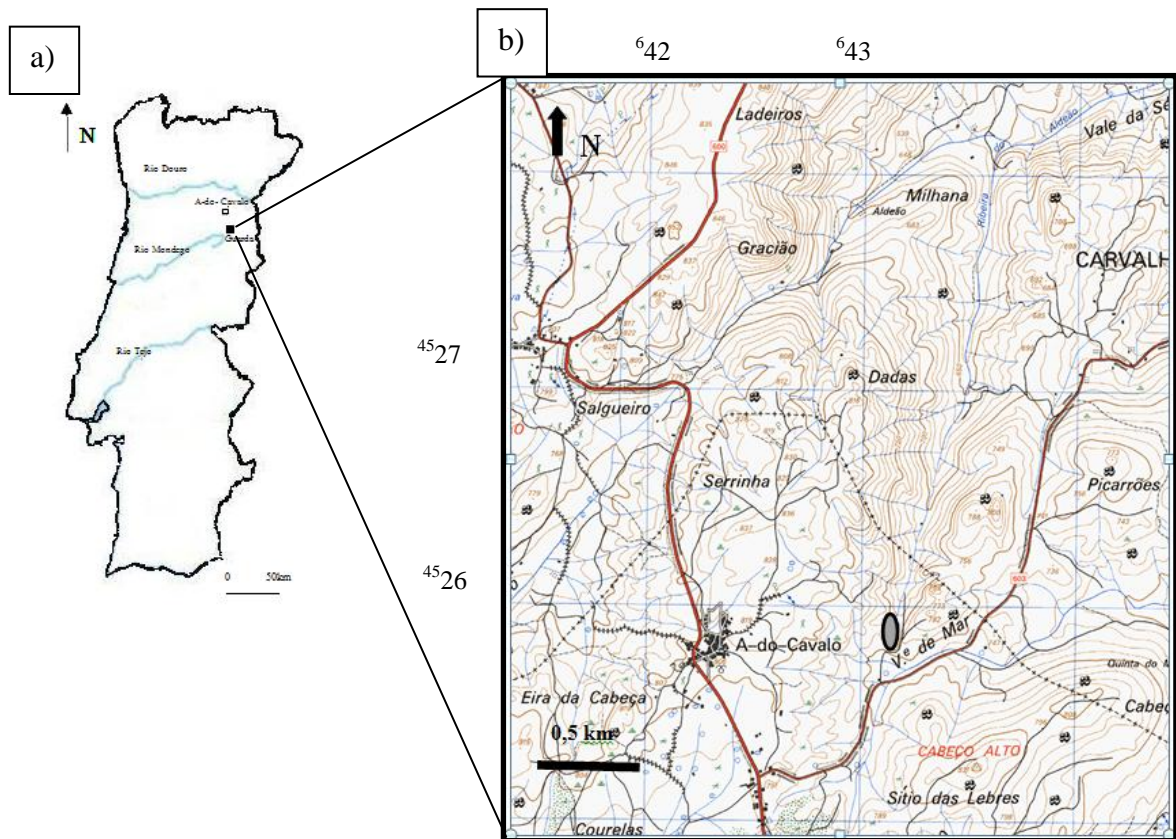



Fig. 5. a) Localização geográfica da área de estudo no mapa de Portugal; b) Localização da mina de A-do-Cavalo no extracto da carta militar de Portugal, nº 160, 1/25000, dos Serviços Geográficos do Exército. A quadrícula azul refere-se às coordenadas UTM. A antiga mina está representada por 

### 2.3. Geomorfologia

A região de A-do-Cavalo tem altitudes mais elevadas que chegam aos 838 m, a cerca de 1 km a norte da povoação, a este, na zona da mina tem cerca de 780 m de altitude.

Esta topografia é devido a deslocações tectónicas e à escavação das redes fluviais, pois estas aproveitam a fragilidade das rochas nas zonas de falha para se encaixar. Pela observação das imagens de satélite (Fig. 6) podemos pôr a hipótese da Ribeira do Aldeão estar encaixada numa zona de falha, pois o seu percurso rectilíneo é quase perfeito com direcção N20E.

A morfologia da área é característica das regiões graníticas, com um modelado característico destas rochas. Este é influenciado por um conjunto de factores, tais como,



a sua composição mineralógica, dimensão do grão, a densidade das fracturas e das diáclases e o clima da zona.



Fig. 6 – Imagem do Google Earth de 11 de abril de 2011 retirada em 13 de janeiro de 2012. A seta assinala a antiga mina.

A uma escala global, podem observar-se superfícies planas ou quase planas nos cumes das montanhas, que são restos de superfícies de aplanamento muito extensas e muito antigas formadas na base de acidentes tectónicos e entalhadas pelo encaixe das linhas de água. São o resultado de uma longa erosão, à escala do tempo geológico, com variações no ambiente climático.

A uma escala média, observam-se os caos de blocos (Fig. 7a), os Castle Koppie, de forma acastelada (Fig. 7b), e quando estes são de menores dimensões e com as arestas mais arredondados chama-se Tor (Fig. 7c), alguns autores não fazem esta diferença.



Como forma de pormenor temos tafoni, são cavidades arredondadas abertas nas paredes ou na base dos blocos, com dimensões muito variáveis (Fig. 7c). Estas formas podem originar grutas ou cavernas (Fig. 7d).



Fig.7- Aspectos da morfologia granítica da região. a) Caos de blocos; b) Kastel Koppies; c) Tor; d) Tafoni.

## 2.4. Enquadramento hidrográfico

A mina de A-do-Cavalo localiza-se na cabeceira da ribeira do Aldeão, afluente da ribeira da Carneirinha que se junta à Ribeira de Marialva, sendo esta, um afluente da margem esquerda do Côa. O rio Côa, é afluente da margem esquerda do rio Douro, pelo que a ribeira do aldeão faz parte da bacia hidrográfica do Douro.

A ribeira do Aldeão desenvolve-se ao longo de um vale de cerca de 300 m de largura de vertentes com inclinação de cerca de 30%. Nos seus primeiros 2 km a linha de água tem uma orientação N20°E depois passa a SW/NE. A ribeira é caracterizada por

ter um regime intermitente, na época de maior precipitação, em alguns troços, a água escorre com grande velocidade, mas está seca no Verão. Esta ribeira tem um comprimento de 4,3 km, a cota da nascente é aproximadamente de 755 m e da foz é de 470 m. Na região existem vários poços pouco profundos, usados para rega. No inverno o nível de água destes poços está à superfície, transbordando durante as chuvadas.

## **2.5. Clima**

Os dados climáticos referentes à estação de Bragança, que é a mais perto da região de estudo, para um período de 1971 a 2000 dão os seguintes resultados: os meses mais quentes são julho e agosto, em que a temperatura média é de 30°C e os meses mais frios são janeiro e fevereiro com temperaturas médias de 0 °C. Nos meses mais quentes a temperatura chega a atingir os 40 °C e nos meses mais frios temperaturas negativas com -10°C (www.meteo.pt). A temperatura média anual é de 10 °C. Esta região é muito fria ocorrendo precipitação em forma de neve em alguns dias durante a estação mais fria. Também ocorre muito frequentemente a formação de geada.

No registo da precipitação durante 1940 e 1997 verifica-se uma média mensal se encontra entre os 777 a 1059 mm. Normalmente, o mês mais chuvoso corresponde ao mês com temperaturas mais baixas, mas nem sempre. O mês mais chuvoso é habitualmente janeiro, com uma pluviosidade média de 241mm, em oposição temos o mês de agosto com uma média escassa de 15 mm.

Na estação de Pinhel, o ano hidrológico 2009 e 2010, teve início no mês de outubro, tendo sido verificado que os meses com maior precipitação foram dezembro e fevereiro, com valores, 114,7 mm e 115,8 mm respectivamente, sendo os valores médios mensais 81 mm e 64 mm, isto é, valores acima da média mensal (SNIRH, 2012).

## **2.6. Ocupação solos**

Na região de A-do-Cavalo, predominam os cambissolos húmicos e dístricos (Carta dos Solos, 1978). Segundo a classificação utilizada na Capacidade de Uso do

Solo, esta área tem duas classes de solo, a classe F e a classe A. Sendo o F um solo medíocre ou mau, utilizado para pastagem ou ocupação florestal. O A é um solo com boas características para a agricultura sem restrições.

Os terrenos utilizados na agricultura, são de dimensões pequenas a médias, mobilizados com auxílio de tractores. É observado no campo a utilização frequente de fertilizantes naturais. As culturas encontradas são alguns cereais como o centeio, hortas, vinhas, olivais e pomares.

Na parte florestal, a área é ocupada com castanheiros, pinheiros e matos, com muitos fetos. Nesta zona é bem visível a degradação provocada por um incêndio recente, pois há grandes áreas por reflorestar, onde a vegetação começa agora a marcar a sua presença de forma natural. Podem observar-se rebanhos de ovelhas e cabras que se alimentam nos montes, com aquilo que a terra produz de forma natural.

## **2.7. Descrição do sítio mineiro**

As estruturas mineralizadas foram totalmente removidas durante a exploração mineira. Eram constituídas pelos filões de rocha básica, bastante alterada, reduzidos em alguns troços a uma massa argilosa. As atitudes eram em geral N16°E, com inclinação de 90° a 70° W. As possanças variavam de alguns centímetros até 8 m (EDM-Relatório interno não publicado). O granito na zona de encosto mostra-se por vezes esmagado, com caulínização, sericitização e limonitização (Fig. 8a). A mineralização era constituída por autunite e possível fosfuralinite aparecendo preferencialmente associada às zonas mais alteradas da rocha básica e em alguns pontos estendendo-se ao granito.

Outros filões de rocha básica foram encontrados durante o trabalho de campo. No mais possante, que ocorre associado a uma zona de cisalhamento N-S;70W, que afecta o granito e o próprio filão, não foi encontrada mineralização, mas noutra foi possível observar alguns grãos de autunite (Fig. 8b).

A exploração mineira de A-do-Cavalo ocorreu durante um período de um ano e sete meses, com início em maio de 1988 e cessou em dezembro de 1989. O tipo de exploração foi a céu aberto, numa área de 4,5 ha. Foram exploradas 15 700 toneladas de

minério, com um teor médio de 0,15% de  $U_3O_8$ , tendo sido a produção da mina de 23513 kg de  $U_3O_8$ . Esta exploração foi feita em dois locais a céu aberto, um de menores dimensões, que atualmente se encontra recuperado, pois foi aterrado com material estéril e posteriormente sobreposta uma camada de terra vegetal (Fig. 8c). Presentemente esta área encontra-se cultivada com pastagem na primavera e horta no outono.

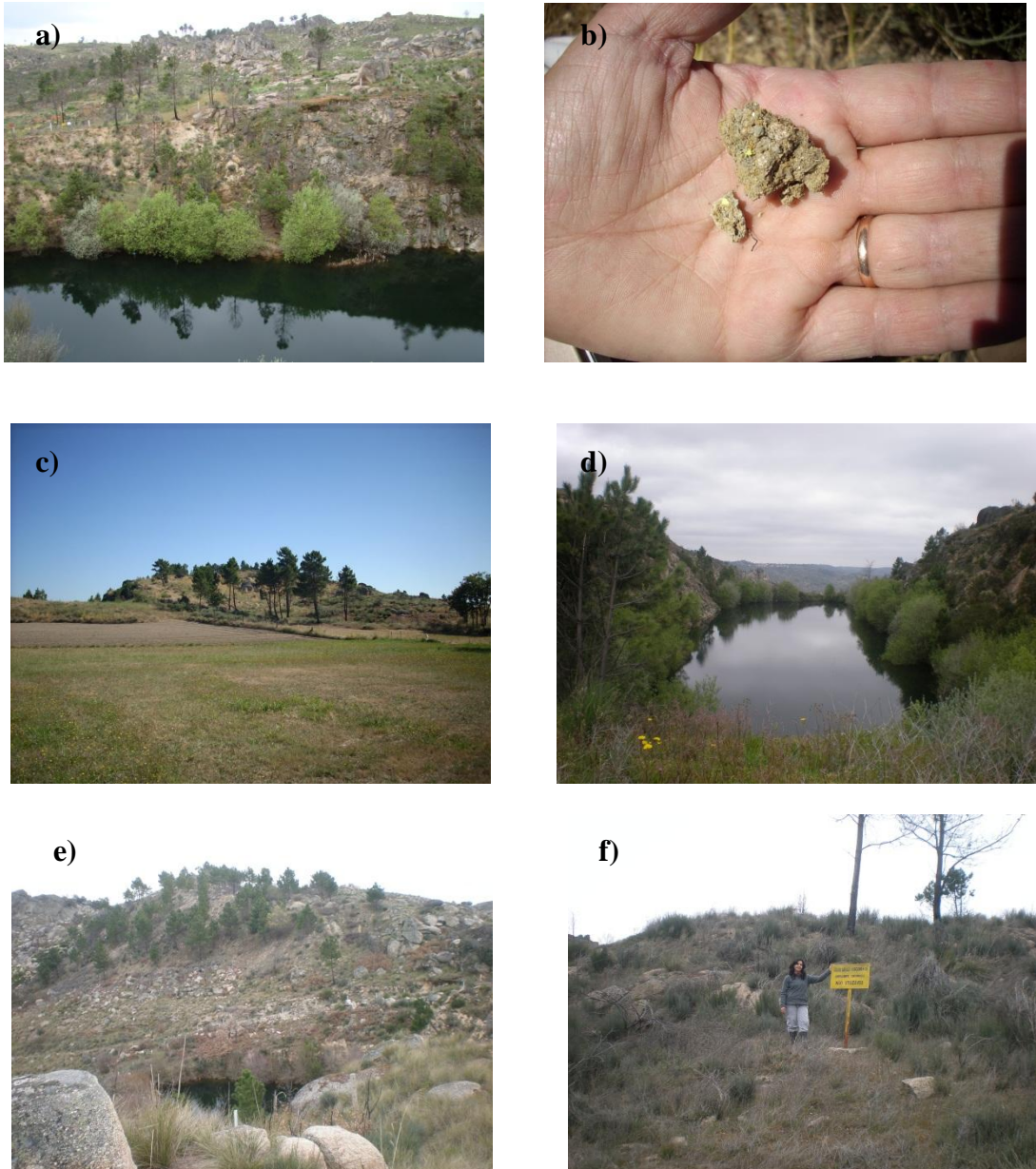


Fig. 8- Características gerais do sítio mineiro. a) Granito alterado no talude do céu aberto; b) Grãos de autonite em rocha básica alterada; c) Céu aberto aterrado; d) Céu aberto, com represa; e) Escombreira a este; f) Escombreira a oeste;

O outro céu aberto de maiores dimensões situa-se no cimo de um monte, está também parcialmente recuperado pois no flanco NNE foi construída uma represa, para impedir que a água entre diretamente na ribeira do Aldeão, que tem o seu início mesmo a jusante deste céu aberto. Atualmente esta represa tem cerca de 10 000 m<sup>3</sup> de água, mas tem capacidade de reter três vezes mais (Fig. 8d).

Podem ser observadas duas escombreiras, uma a este (Fig. 8e) e outra a oeste (Fig. 8f) da represa. Na primeira, que fica a aproximadamente 100 m do local, podem encontrar-se blocos soltos de granito e de rocha básica, bem como um amontoado de tailings. Este local encontra-se já com alguma vegetação arbustiva e alguns pinheiros.

### **3. Geoquímica dos meios sólidos**

#### **3.1. Métodos de amostragem e de análise química**

##### **3.1.1. Amostragem**

A recolha das amostras de sedimentos de corrente, de solos e do material da escombreira foi efectuada na época mais quente e seca, altura onde se espera, que os meios amostrados tenham maiores valores de contaminação. Os pontos de amostragem foram escolhidos de forma a obtermos uma caracterização do fundo geoquímico da área em estudo e de influência da antiga exploração tendo em conta a localização do céu aberto, do céu aberto recuperado e das escombreiras. Na Fig. 9, estão assinalados os 24 pontos amostrados, com as respectivas descrições:

##### ❖ Solos

- Três amostras (SI-3, 4 e 5) em terrenos localizados nas imediações da mina de A-do-Cavalo. Três amostras (SI-1, 2 e 6) em solos afastados da mina. Todos os solos são usados para agricultura.

##### ❖ Sedimentos de corrente

- As amostras (Sed-6, 8, 25, 28, 22 e 30) tomaram-se como representativas dos teores de fundo geoquímico regional. As amostras Sed-6 e Sed-8 foram colhidas em linhas de água cuja aluvião é usada para agricultura, enquanto as restantes foram colhidas em linhas de água sem agricultura.
- Dez amostras (Sed-24, 26, 27, 29, 21, 20, 9, 32, 23 e 31) colhidas na Ribeira do Aldeão a jusante da área mineira.

##### ❖ Material da escombreira

- Duas amostras (Tai-1 e 3) colhidas na escombreira situada a este da mina

Todo este material foi recolhido com o auxílio de uma enxada e de uma pá, depois guardado em sacos de plástico onde é transportado, estes devem estar abertos, de forma a garantir que as características das amostras se mantenham, não permitindo processos de transformação devido a condições anaeróbias.



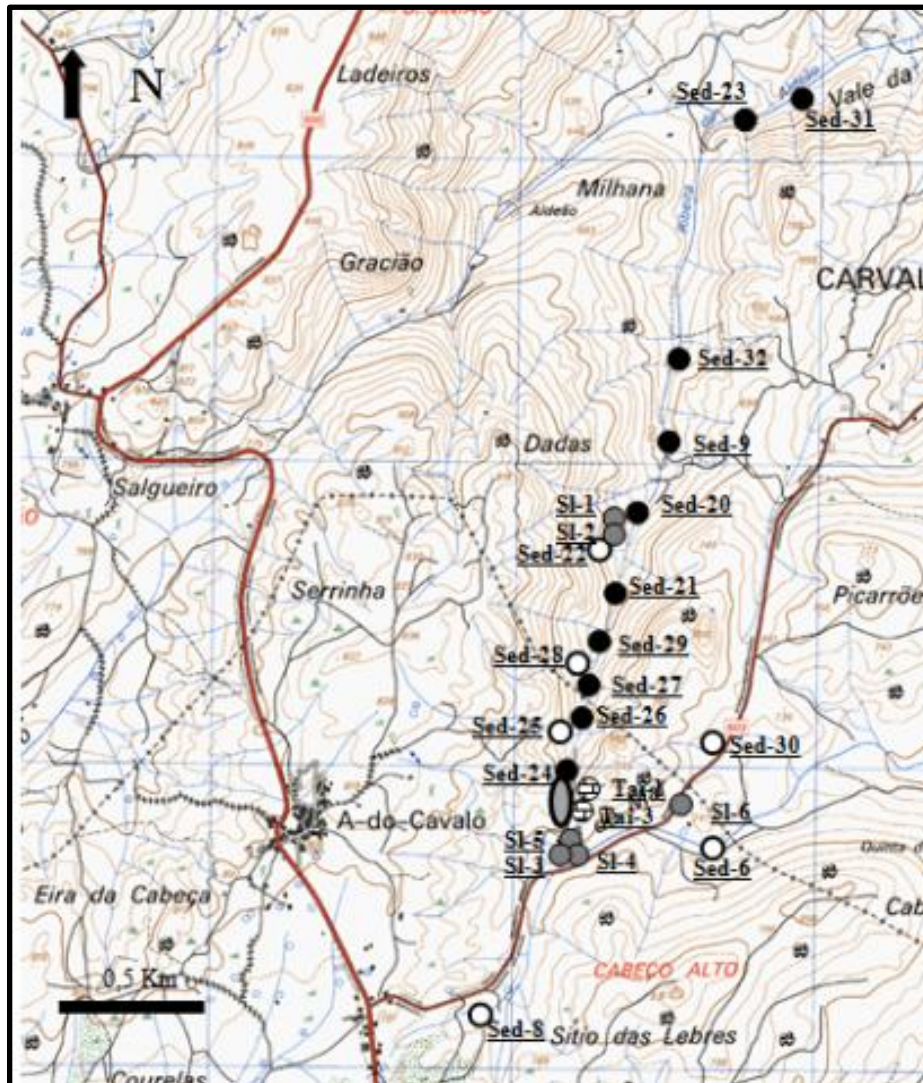


Fig. 9- Localização dos pontos de amostragem de solos, de sedimentos de corrente, e de material de escombreira nas imediações da mina de A-do-Cavalo ● -Sed. da área de influência da mina; ○ - Sed. fora da área de influência da mina; ● - Solos; ⊕ -Material da escombreira; ⊕ Céu aberto;

### 3.1.2- Preparação laboratorial das amostras

No Laboratório de Preparação de Amostras e Separação de Minerais do Departamento de Ciências da Terra, da Universidade de Coimbra, as amostras foram colocadas a secar numa estufa a uma temperatura que não excedeu os 40 °C, de forma a evitar transformações na estrutura das amostras e a evitar a perda de compostos voláteis

tais como a As e o Sb. Posteriormente, as amostras são desagregadas e peneiradas por um crivo com malha de nylon e abertura de 2 mm. Uma parte da amostra inferior a 2 mm foi guardada para determinação do pH e condutividade elétrica. A outra parte inferior a 2 mm foi crivada a 250  $\mu\text{m}$  para ser posteriormente utilizada na análise química.

### **3.1.3. Determinação do pH e da Condutividade Elétrica dos meios sólidos**

A determinação do pH dos solos, dos sedimentos de corrente, e do material da escombreira, foi realizada no Laboratório Químico do Departamento de Ciências da Terra, da Universidade de Coimbra. Com a fração inferior a 2 mm determina-se o pH numa suspensão de amostra/água na proporção 1/2,5 com um medidor Hanna HI 9828. A amostra, com água, foi colocada no agitador, durante 15 minutos, obtendo-se uma mistura homogénea das duas fases. De seguida, o medidor de pH, previamente calibrado com soluções padrão de 4 e de 7, é mergulhado na suspensão solo/água. Após a estabilização das leituras é feito o registo do valor de pH.

A determinação da condutividade elétrica dos sedimentos de corrente, solos e material da escombreira, foi realizada no Laboratório Químico do Departamento de Ciências da Terra, da Universidade de Coimbra. Com a fração inferior a 2 mm mediu-se a condutividade elétrica numa suspensão 1/3. De modo a permitir a dispersão dos constituintes, foram agitados manualmente e de forma lenta. Após 24 horas de repouso, efectuou-se a leitura na suspensão com o medidor de condutividade elétrica Hanna HI 9828, previamente calibrado.

### **3.1.4. Determinação de elementos menores, Al e Fe dos meios sólidos**

As amostras foram atacadas com água régia e a solução foi separada do resíduo (formado essencialmente por quartzo) por decantação e posterior filtragem por filtro de porosidade  $< 0,45 \mu\text{m}$ . A determinação da concentração dos elementos Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, Th, U, W e Zn foi feita por espectrometria de emissão atómica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) no Laboratório



Químico do Departamento de Ciências da Terra, da Universidade de Coimbra. O erro analítico é menor que 10% e os limites de deteção são para a maioria dos elementos de 6 µg/L, excepto para o Cr (14 µg/L), Pb (16 µg/L), U (15 µg/L) e W (17 µg/L).

### 3.2. Características físico-químicas dos meios sólidos

Na Tabela I são apresentados os valores de pH e de condutividade elétrica dos solos, sedimentos de corrente e tailings. Os valores pH das seis amostras de solo colhidas, são ligeiramente ácidos; a amostra SI-6 tem um pH de 6,6 tendo as restantes amostras valores de 6,3 (Tabela I). Os valores ácidos de pH são típicos de solos residuais em granitos.

Tabela I- Características físico-químicas dos meios sólidos

Amostra	T (°C)	pH	T(°C)	Condutividade elétrica µS/cm
Solos				
SI-1	18,5	6,3	18,0	11
SI-2	18,6	6,3	18,0	24
SI-3	18,5	6,3	18,0	23
SI-4	18,5	6,3	18,1	34
SI-5	18,5	6,3	18,0	79
SI-6	15,7	6,6	15,7	13
Sedimentos de corrente regionais				
Sed-8	24,5	4,5	24,6	129
Sed-22	19,0	8,7	18,1	67
Sed-25	19,2	7,6	18,1	23
Sed-28	18,7	5,2	18,0	11
Sed-6	24,3	5,1	24,7	40
Sed-30	15,7	6,2	15,7	14
Sedimentos de corrente com influência da mina				
Sed-24	19,1	6,4	18,1	10
Sed-26	18,6	6,3	18,1	45
Sed-27	18,7	6,7	18,1	39
Sed-29	18,8	6,5	18,0	36
Sed-21	19,1	6,6	18,2	59
Sed-20	19,0	5,9	18,1	181
Sed-9	24,3	5,8	24,7	14
Sed-32	16,0	6,7	15,8	13
Sed-23	18,6	6,6	18,2	24
Sed-31	15,7	6,5	15,8	19
Material da escombreira				
Tai-1	24,2	5,4	24,7	8
Tai-3	18,6	6,3	18,0	16

Os valores da condutividade elétrica nas amostras de solos variam entre 11 e 79  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o valor mais baixo foi encontrado em SI-1 e o valor mais alto em SI-5, que se localiza próximo da mina.

Os valores de pH das amostras de sedimentos regionais variam entre 4,5 e 8,7, tendo o valor mais baixo sido encontrado em sedimento de linha de água cuja aluvião é usada para prática agrícola (Sed-8). Os valores de pH das amostras ao longo da Ribeira do Aldeão variam entre 5,8 e 6,7 (Tabela I, Fig. 10).

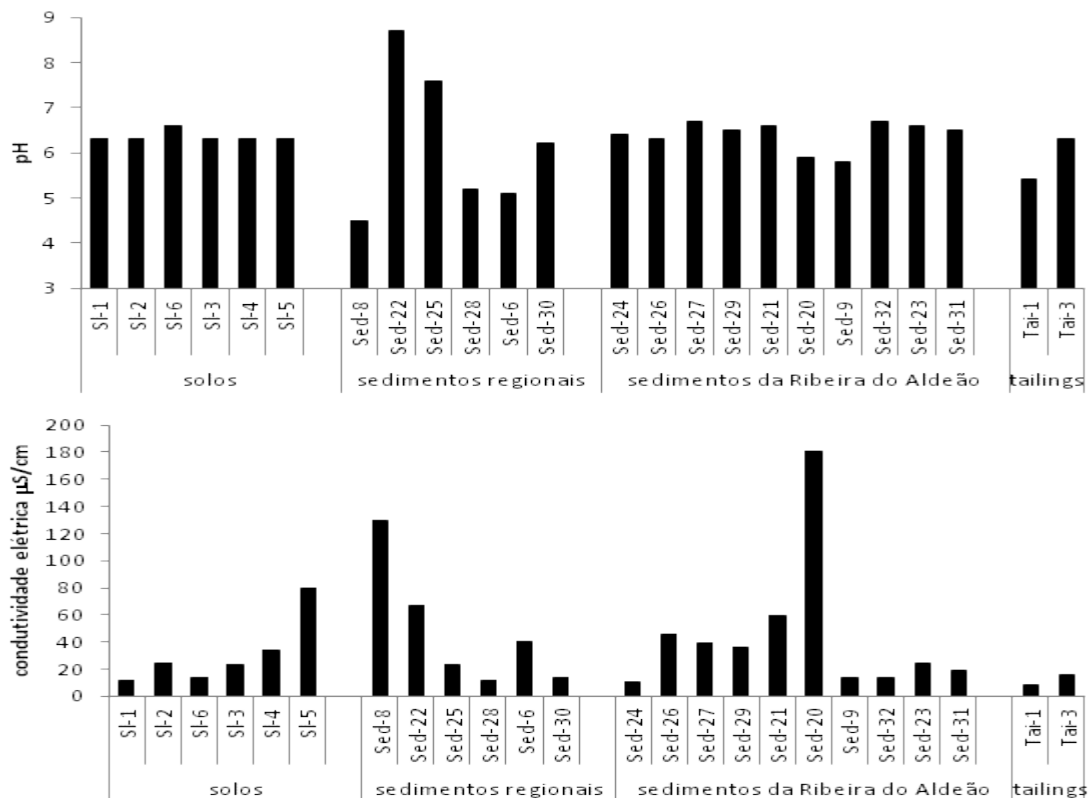


Fig. 10-Variação dos valores de pH e de condutividade elétrica dos meios sólidos.  
As amostras SI-1, SI-2 e SI-6 são afastadas da mina; as amostras SI-3, SI-4 e SI-5 são próximas da mina  
Os sedimentos da Ribeira do Aldeão estão ordenados desde Sed- 24- mais próximo- a Sed-31- mais afastado- da antiga mina

O valor mais baixo de pH (5,8) foi encontrado na amostra Sed-9, localizada a uma distância de mais de 1 km do céu aberto (Fig. 9). Portanto os valores de pH dos sedimentos com influência da drenagem da mina estão dentro do intervalo de variação dos valores de pH dos sedimentos regionais (Fig. 10).

Os sedimentos de corrente regionais possuem valores de condutividade elétrica que variam entre 11 e 129  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Tabela I), sendo este valor mais alto encontrado na amostra Sed-8. A condutividade elétrica das amostras ao longo da Ribeira do Aldeão varia de 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 181  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , tendo o valor mais elevado sido encontrado na amostra Sed-20 (Tabela I). Na generalidade pode dizer-se que os valores de condutividade elétrica dos sedimentos com influência da drenagem da mina estão dentro do intervalo de variação dos valores de condutividade elétrica dos sedimentos regionais (Fig. 10).

Os valores de pH das amostras dos tailings são ligeiramente ácidos (5,4 e 6,3) e a condutividade elétrica destas amostras é das mais baixas (Tabela I), mas os valores de ambos os parâmetros estão dentro do intervalo de variação desses parâmetros nas amostras de solos e sedimentos (Fig. 10).

### **3.3. Análise química dos meios sólidos**

Na tabela II são apresentados os teores dos elementos traço, Al e Fe dos solos, sedimentos de corrente e tailings da região de A-do-Cavalo, onde se destacam os elevados teores de Al, Fe, Mn e As. Os elementos Cd, Co e Cr apresentam valores que na maioria são inferiores ao limite de deteção (Tabela II). As amostras dos tailings possuem os mais elevados teores de Al, As, Cr, Fe, Mn, Sb, Th, U e W (Tabela II).

Não há diferença significativa entre os teores dos vários elementos analisados nos solos e nos sedimentos de corrente, nem entre os sedimentos de corrente regionais e os sedimentos de corrente com influência da mina. Contudo a amostra de sedimento colhida mais próximo da área mineira, na Ribeira do Aldeão (Sed-24), é a mais rica em Al, Fe, As, Cu, Fe, Sb e das mais ricas em Pb, Th e U (Tabela II). Observa-se também ao longo desta ribeira um decréscimo genérico nos teores de Al, As, Fe, Th e Sb (Fig. 11), mas os teores de U não mostram esta regularidade.

**Tabela. II- Resultados das análises químicas de solos, sedimentos de corrente e material de escombreira**

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Sr	Th	U	W	Zn
<b>Solos (mg/kg)</b>																
SI-1	32996	352	<LD	<LD	<LD	<LD	15314	419	9	47	66	6	143	16	79	8
SI-2	31085	320	<LD	<LD	<LD	30	16178	430	<LD	46	66	6	145	12	108	97
SI-6	18866	185	<LD	<LD	<LD	64	13514	288	<LD	24	34	<LD	49	48	<LD	55
SI-3	19137	166	<LD	8	<LD	<LD	16664	497	7	41	49	<LD	132	36	47	58
SI-4	20145	212	<LD	<LD	<LD	<LD	17194	1036	<LD	36	53	7	148	46	41	74
SI-5	18915	177	<LD	<LD	18	<LD	18108	509	<LD	35	43	6	181	121	46	7
<b>Sedimentos de corrente regionais (mg/kg)</b>																
Sed- 8	17151	200	13	39	122	61	14145	434	7	264	32	7	77	94	15	112
Sed -22	21341	318	<LD	<LD	20	17	13861	511	11	202	41	14	79	156	40	331
Sed-25	25541	292	10	7	44	10	19418	484	16	214	32	17	112	135	46	85
Sed-28	20249	201	<LD	<LD	<LD	586	13085	293	<LD	34	44	6	122	15	64	57
Sed-6	11153	188	<LD	<LD	62	44	12365	222	32	23	18	7	48	62	30	86
Sed-30	16907	185	<LD	<LD	<LD	<LD	12359	288	6	16	31	<LD	49	48	<LD	32
<b>Sedimentos de corrente com influência da mina (mg/kg)</b>																
Sed-24	49662	304	<LD	<LD	63	34	49576	484	30	199	50	15	142	203	40	74
Sed-26	20462	201	10	<LD	16	<LD	16090	555	12	204	37	10	147	81	75	121
Sed-27	22624	231	6	<LD	<LD	15	16038	648	<LD	48	43	11	135	95	48	68
Sed-29	20239	185	42	<LD	<LD	14	13808	378	<LD	42	43	10	129	81	49	50
Sed-21	18431	224	<LD	<LD	23	15	12746	588	13	202	37	15	57	207	73	303
Sed-20	16310	215	<LD	<LD	24	13	9984	413	551	180	31	11	49	113	27	259
Sed-9	13609	171	<LD	<LD	61	9	7882	246	34	23	25	10	40	77	39	82
Sed-32	12188	139	<LD	<LD	<LD	10	7728	284	<LD	18	21	8	30	33	31	33
Sed-23	12088	149	<LD	<LD	39	6	8768	329	8	144	21	8	56	89	256	222
Sed-31	9176	98	<LD	<LD	<LD	7	8311	326	6	16	15	6	35	63	<LD	32
<b>Material de escombreira (mg/kg)</b>																
Tai-1	49827	584	13	31	232	46	65136	810	144	64	122	76	369	2278	127	86
Tai -3	49297	553	13	<LD	216	60	58419	1297	17	67	116	73	377	1614	126	74

<LD: abaixo do limite de deteção; Analista: A. Santos

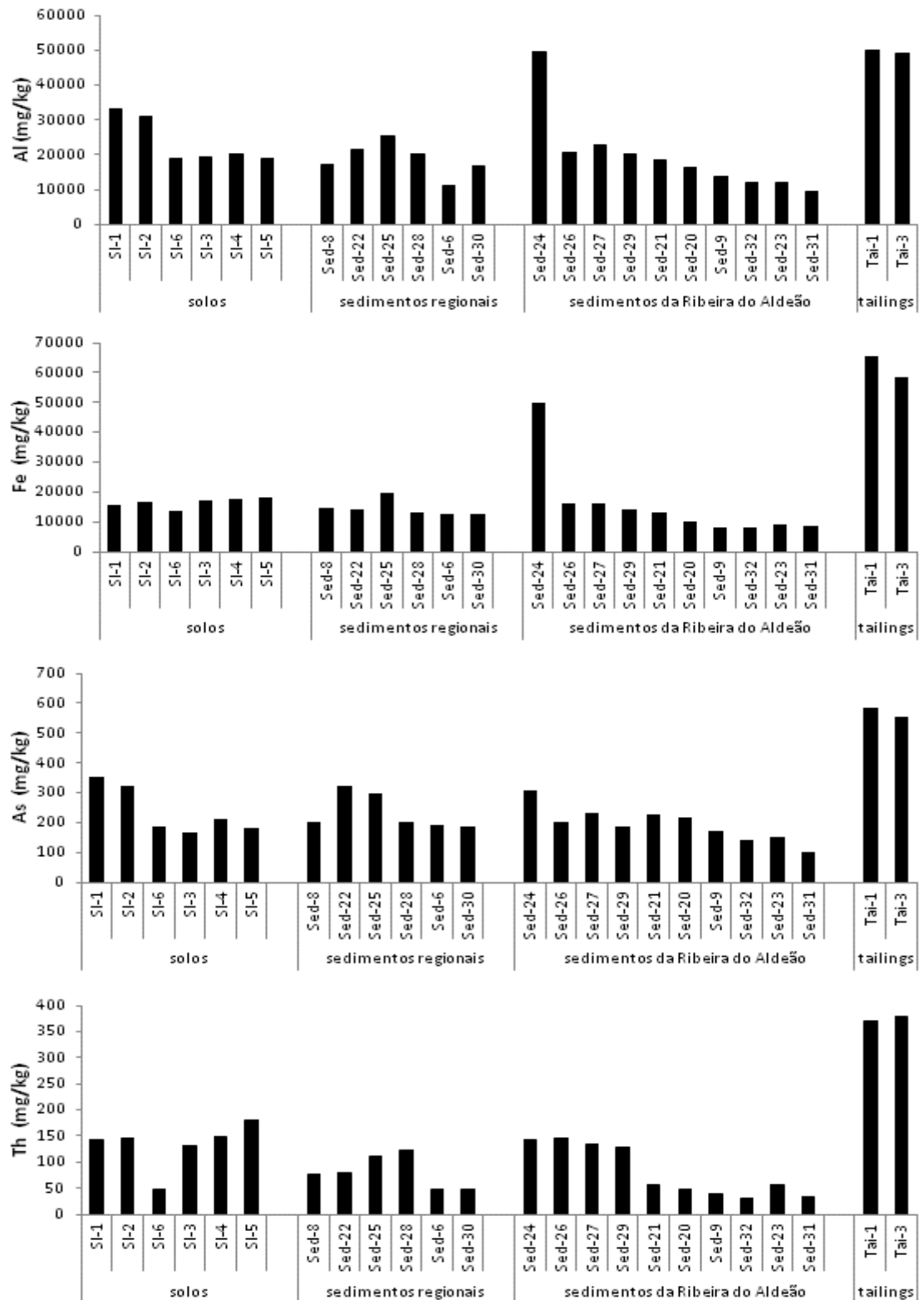


Fig. 11- Continua.

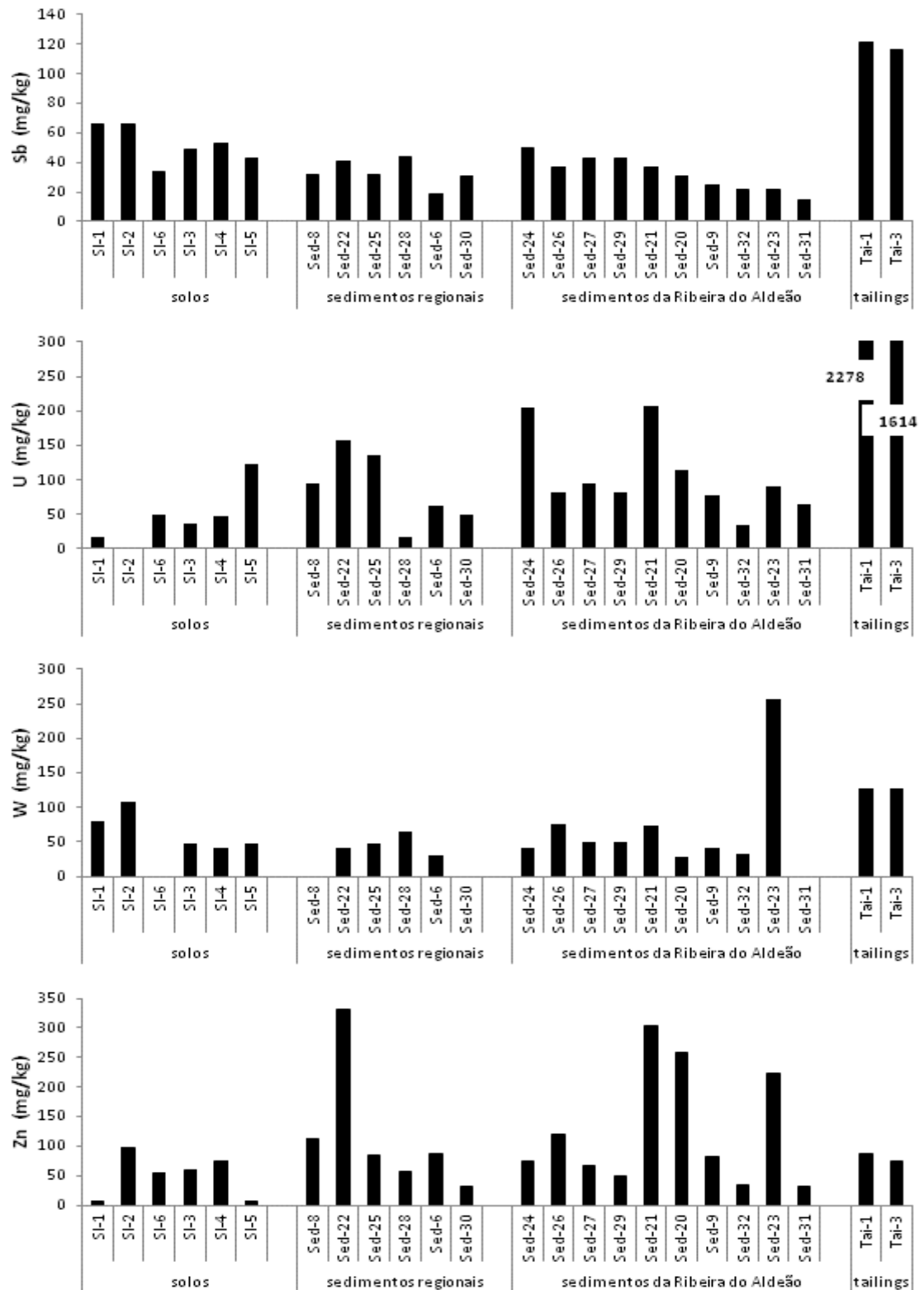


Fig. 11- Variação dos teores de alguns elementos químicos nos meios sólidos analisados.

As amostras SI-1, SI-2 e SI-6 são afastadas da mina; as amostras SI-3, SI-4 e SI-5 são próximas da mina  
Os sedimentos da Ribeira do Aldeão estão ordenados desde Sed-24- mais próximo- a Sed-31- mais afastado- da antiga mina

## 4. Geoquímica das Águas

### 4.1. Métodos de amostragem e de análise química

#### 4.1.1. Amostragem

A selecção dos pontos de amostragem de água teve por base a localização do céu aberto e das escombrelas, bem como a disponibilidade de água encontrada na área. Foram recolhidas amostras em pontos localizados fora da área mineira e em pontos na zona de influência das atividades mineiras, aqui espera-se que a concentração de elementos seja mais elevada. Assim, foram escolhidos 10 pontos de amostragem de águas, incluindo superficial e subsuperficial, com a finalidade de saber se existia alguma contaminação podendo avaliar a sua variação espacial. Os pontos de amostragem estão representados na Fig. 12 e têm as seguintes designações:

- Dois pontos a montante da área mineira (ACV-8 e ACV-5);
- Dois pontos no céu aberto da mina, um a sudoeste (ACV-3) e um a norte (ACV-1);
- Três pontos com influência do aterro, do antigo céu aberto (ACV-4, ACV-11e ACV-6);
- Três pontos que recebem água de escorrência do céu aberto e das escombrelas (ACV-7, ACV-10 e ACV-9);

Ao longo de um ano realizaram-se quatro colheitas de água com o objectivo de obter uma caracterização química das águas e estudar os seus comportamentos com as alterações das estações do ano e com as variações espaciais. As amostragens ocorreram lugar em abril de 2010, julho de 2010, novembro de 2010 e março de 2011.

As águas foram recolhidas em frascos de polietileno, previamente passados por uma solução ácida de HCl a 5%, lavados com água desmineralizada e secos na estufa. Em todas as recolhas, qualquer utensílio é lavado com a água da amostra, três vezes. Os frascos são totalmente cheios, de forma a evitar a presença de ar e possíveis reações de transformação dos elementos presentes na água. O transporte foi feito em arcas térmicas, de modo a manter a baixa temperatura, para que sejam mantidas as condições para que não ocorram quaisquer alterações físico-químicas das águas.

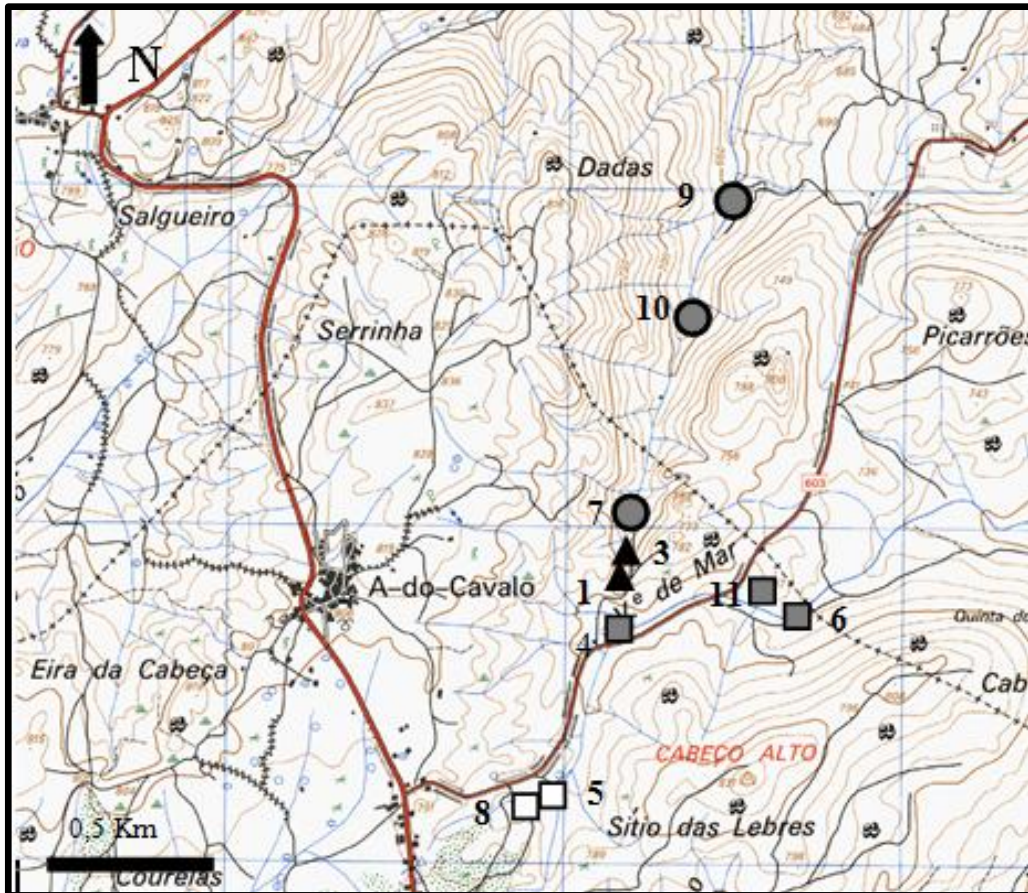


Fig. 12 – Localização dos pontos de amostragem das águas na região da mina de A-do-Cavalo; □ água amostrada fora da área de influência da mina, em poços; ■ - Água amostrada da área de influência da mina, em poços; ● - Água amostrada da área de influência da mina, em linhas de água; ▲ Água amostrada na represa do céu aberto.

#### 4.1.2. Análises *in situ* dos parâmetros físico-químicos e do bicarbonato

Em todas as recolhas, foram realizadas as medições relativas às propriedades físico-químicas que sofrem alterações por reacção com o ar, quer durante o período de recolha quer no transporte para o laboratório. Assim, os parâmetros como a condutividade elétrica, temperatura, concentração hidrogeniónica (pH), potencial de oxidação-redução (ORP), oxigénio dissolvido e concentração de bicarbonatos, foram determinados *in-situ*. Todos os parâmetros, com excepção dos teores de bicarbonatos, foram medidos com um aparelho portátil multiparamétrico da marca Hanna, modelo



HI9828, previamente calibrado no laboratório com as soluções de calibração fornecidas pelo fabricante para cada parâmetro.

A temperatura foi medida em graus centígrados, por termometria. O aparelho apresenta uma precisão de 0,1 °C. A medição do oxigénio dissolvido foi efetuada por electrometria com oxímetro e os valores são lidos em mg/L, ou % de saturação. O aparelho apresenta uma precisão de  $\pm 1,5$  mg/L e resolução de 0,01 mg/L. O oxímetro foi também calibrado a uma saturação de 100%, no local onde são feitas as análises, para se compensar o efeito da altitude.

A condutividade elétrica e a condutividade elétrica específica (calculada para a temperatura de 25°C) foram medidas por electrometria com condutivímetro. Os valores da salinidade obtidos pela sonda multiparamétrica são determinados com base nos valores da condutividade elétrica, pelo que se relacionam diretamente. Os valores de condutividade elétrica são lidos em micro-Siemens por centímetro com uma precisão  $\pm 0,5\%$  e uma resolução de 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

A determinação da concentração de bicarbonatos que foi feita por titulação com ácido sulfúrico de título conhecido, no campo, uma vez que com o decorrer do tempo, ocorrem reações com o  $\text{CO}_2$  do ar, das quais resultam valores de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  diferentes dos existentes nos locais de amostragem.

O método analítico consiste na titulação, com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de título conhecido, da amostra, na qual se introduziram duas gotas de um indicador de pH, até se atingir um pH de 4,5, indicado pela viragem de cor. Com este valor de pH, todos os aniões  $\text{HCO}_3^-$  em solução se transformam em  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e a solução muda de cor para rosa. Por estequiometria, sabendo a quantidade de ácido utilizado na titulação, pode determinar-se a quantidade de bicarbonatos inicialmente em solução. Esta determinação é apenas feita para amostra de águas com um pH superior a 4,5, uma vez que para valores de pH inferiores, a quantidade de iões bicarbonato em solução é muito baixa. Este método tem uma precisão de 0,01 mg/L.

#### **4.1.3. Preparação para as análises laboratoriais**

Após a chegada ao laboratório, num prazo de 24 horas, todas as amostras de água foram filtradas, com filtros Whatman de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade, para retirar os

colóides e o material insolúvel. Todos os materiais envolvidos nas filtragens foram lavados com água desmineralizada e com água recolhida no campo, após filtragem. Posteriormente, a amostra já filtrada é subdividida em sub-amostras da seguinte forma:

- Um frasco 500 ml, para a determinação do resíduo seco por gravimetria;
- Um frasco de 250 ml, para a determinação dos catiões, por ICP-OES. Esta sub-amostra foi acidificada com HNO<sub>3</sub> a 65%, o que torna a solução ácida (pH<2), diminuindo a perda de solutos por precipitação e/ou adsorção às paredes dos frascos e assim preservar as características físico-químicas das águas;
- Um frasco de 100 ml para a determinação dos aniões por Cromatografia Iónica. Esta sub-amostra é congelada até à análise, para evitar a transformação dos nitratos e nitritos pela atividade biológica.

#### **4.1.4. Resíduo seco e sólidos suspensos**

O resíduo seco corresponde à quantidade total de sólidos dissolvidos e suspensos presentes numa amostra de água não filtrada. A sua determinação é feita levando à secura 100 ml de amostra a 180° C, através de seguinte procedimento:

Os cadinhos de platina foram inicialmente queimados em bicos de Bunsen e colocados em exsiccadores durante 45 minutos. Após o arrefecimento, foram pesados numa balança de precisão e o seu peso registado. Com auxílio de uma pipeta colocou-se 100 ml de amostra no respetivo cadinho, os quais foram posteriormente colocados sobre uma placa de aquecimento até obter a evaporação total da amostra. Após a evaporação, os cadinhos foram colocados na estufa a 180° C, durante 2 horas para evaporação total, sendo de seguida colocados a arrefecer em exsiccadores durante 15 minutos. Depois do ser arrefecimento, os cadinhos foram pesados na balança de precisão e o seu peso foi registado. O resíduo seco é obtido pela diferença entre o peso do cadinho com amostra seca e o peso inicial do cadinho e o resultado é expresso em mg/L.

O procedimento é também efetuado na amostra que foi filtrada pelo filtro de 0,45 micra. O resultado dá o total dos sólidos dissolvidos (TDS) em mg/L. A diferença entre o resíduo seco e o total de sais dissolvidos dá os sólidos suspensos em mg/L.

#### 4.1.5. Análise dos catiões

As determinações das concentrações dos catiões de Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Th, U e Zn foram realizadas por ICP-OES (Espectrometria de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente), recorrendo ao Espectrómetro JY 2000 Horiba Jobin Yvon, no Laboratório Químico do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra.

O método analítico por ICP-OES é uma técnica de espectrometria de emissão, baseada no facto dos electrões excitados emitirem energia com um comprimento de onda característico, quando regressam ao estado fundamental. A característica fundamental para este processo é a emissão de energia em comprimentos de onda específicos para cada elemento. Embora cada elemento emita energia em múltiplos comprimentos de onda, o mais comum é a selecção de um ou vários comprimentos de onda para cada elemento.

A determinação da concentração de uma dada espécie inicia-se com a medição da intensidade das emissões das soluções padrão, seguida da representação gráfica da relação intensidade versus concentração. A amostra a analisar é aspirada por uma bomba peristáltica até ao nebulizador, que irá introduzir a amostra na câmara de nebulização sob a forma de aerossol. A amostra é aspirada para o plasma, através de um tubo injetor. No plasma, criado por um fluxo de gás de argon ionizado a uma temperatura de 7000- 10000 K, a amostra é sujeita a um fornecimento iónico aquando do regresso ao estado fundamental. A luz emitida passa por uma lente que amplia a zona do espectro pretendida, que é de seguida focada para uma rede de difração que faz a sua dispersão e isola a linha pretendida do espectro de emissão, permitindo assim a sua deteção. Como o espectrómetro está ligado a um computador, a projecção gráfica da relação intensidade de emissão versus concentração é obtido automaticamente, fornecendo directamente o valor da concentração da amostra.

O limite de deteção foi de 0,01 µg/L para a maioria dos elementos, com excepção do K (0,01 mg/L). A precisão para a maioria das análises foi inferior a 5%, mas geralmente inferior a 15% para Al.

#### **4.1.6. Análise dos aniões**

As concentrações de fluoretos, cloretos, sulfatos, nitratos e nitritos foram determinados por Cromatografia Iónica através do Cromatógrafo Iónico Dionex ICS-3000, no Laboratório Químico do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra.

A cromatografia é um método físico-químico utilizado na separação de misturas de substâncias. A separação é baseada na distribuição dos componentes entre duas fases: uma fase estacionária (resina polimérica) e uma fase móvel (eluente). A análise consiste em quatro etapas fundamentais: transporte, separação, deteção e análise de dados. Durante o transporte, a amostra líquida (20µL) é transportada por um eluente líquido (hidróxido de potássio 35 mM), permitindo a completa migração dos iões na coluna de separação em diferentes períodos de tempo, de acordo com as interações com os sítios ativos na coluna de separação. Na célula supressora, através de uma membrana de troca seletiva, uma solução regeneradora suprime a condutividade do eluente proveniente da coluna de separação, e apenas os iões são encaminhados para a deteção. A deteção é finalmente feita por uma célula de condutividade, que monitoriza e mede a condutividade elétrica dos iões da amostra. A análise de dados é feita por um computador que recebe o sinal da célula de condutividade e analisa os dados comparando num cromatograma, os picos da amostra com os produzidos por uma solução padrão. Através da construção de uma curva de calibração e do ajuste dos picos identifica os iões com base no tempo de retenção de cada analito.

Os limites de deteção foram de 100µg/L para o fluoreto, cloreto, sulfato e nitrato e de 450 µg/L para o nitrito. Os erros analíticos das análises químicas dos aniões, não ultrapassam os 10%.

## **4.2. Parâmetros físico-químicos das águas analisadas**

As análises físico-químicas e a composição química das amostras de águas colhidas na região de A-do-Cavalo são apresentadas nas Tabelas III, IV, V e VI, referentes às quatro colheitas efetuadas.

Tabela III: Parâmetros físico-químicos e composição química das águas de A-do-Cavalo (abril 2010)

	Pontos de Amostragem									
	ACV8	ACV5	ACV1	ACV3	ACV4	ACV11	ACV6	ACV7	ACV10	ACV9
	Poço montante	Poço montante	Céu aberto	Céu aberto	Poço aterro	Poço c/influ.	Poço c/influ.	Ribeira	Ribeira	Ribeira
<b>Temperatura(°C)</b>	13,49	11,96	14,61	14,34	12,01	-	12,21	13,31	12,92	13,11
<b>pH</b>	6,44	6,12	7,30	7,67	6,40	-	5,66	6,09	7,01	7,40
<b>ORP (mV)</b>	194,60	185,90	189,20	148,50	193,30	-	341,70	141,80	201,60	167,10
<b>Cond. Elétrica (µS/cm)</b>	27,00	24,00	52,00	54,00	59,50	-	17,00	28,00	18,00	18,00
<b>O<sub>2</sub> dissolvido (mg/L)</b>	7,17	4,67	8,56	8,59	2,81	-	6,45	4,50	8,18	9,68
<b>SDT (ppm)</b>	17,00	16,00	33,00	34,00	39,50	-	11,00	18,00	12,00	12,00
<b>Resíduo seco (mg/L)</b>	41,00	48,00	64,00	66,00	62,00	-	32,00	64,00	82,00	40,00
<b>F (mg/L)</b>	0,33	0,28	1,15	1,13	0,97	-	0,24	0,47	0,29	0,28
<b>Cl (mg/L)</b>	1,37	1,31	4,39	4,40	2,90	-	1,64	2,28	1,96	1,96
<b>NO<sub>2</sub> (mg/L)</b>	2,29	3,11	1,51	1,52	4,56	-	2,05	0,68	1,83	1,89
<b>SO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	0,90	0,33	0,16	0,16	0,89	-	0,19	0,56	0,34	0,26
<b>NO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	0,09	<LD	<LD	<LD	0,53	-	<LD	0,16	0,04	<LD
<b>HCO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	28,12	34,58	55,86	55,10	70,68	-	18,62	27,36	22,04	21,28
<b>PO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	0,07	0,13	<LD	<LD	0,21	-	<LD	0,15	0,08	0,09
<b>Na (mg/L)</b>	2,70	3,04	5,58	5,56	5,30	-	2,43	3,33	3,00	3,07
<b>K (mg/L)</b>	2,04	2,03	2,08	2,07	2,16	-	1,92	2,04	1,93	1,94
<b>Ca (mg/L)</b>	1,79	1,98	3,95	3,98	5,51	-	0,75	0,96	0,46	0,36
<b>Mg (mg/L)</b>	<LD	<LD	0,48	0,45	1,20	-	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Fe (µg/L)</b>	24,88	19,92	17,80	16,94	20,02	-	51,76	36,53	14,81	14,71
<b>Mn (µg/L)</b>	29,18	33,91	27,05	26,32	30,48	-	30,24	76,73	26,74	26,36
<b>Cu (µg/L)</b>	12,21	7,59	17,41	7,70	10,65	-	93,39	5,73	18,71	5,77
<b>Al (µg/L)</b>	58,98	34,11	2,61	<LD	11,46	-	69,09	105,70	39,59	31,93
<b>Zn (µg/L)</b>	15,08	10,24	11,79	10,96	10,48	-	10,83	10,61	9,10	8,67
<b>Ba (µg/L)</b>	12,52	11,76	9,97	10,29	11,20	-	9,90	12,25	9,56	9,63
<b>B (µg/L)</b>	1,87	1,82	2,45	<LD	1,52	-	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Sr (µg/L)</b>	80,66	81,46	85,30	85,15	88,83	-	78,91	80,16	77,65	77,44
<b>Li (µg/L)</b>	184,36	183,60	138,69	157,50	205,86	-	200,50	210,82	200,68	215,08
<b>Ni (µg/L)</b>	20,33	20,30	20,68	17,33	18,28	-	19,52	24,01	25,65	17,25
<b>Pb (µg/L)</b>	40,34	11,81	21,32	17,31	12,22	-	53,53	23,51	27,68	24,56
<b>Co (µg/L)</b>	17,63	17,31	17,35	17,27	17,35	-	16,76	18,82	17,13	15,47
<b>Cr (µg/L)</b>	16,57	16,31	16,40	16,76	15,97	-	15,51	18,49	15,06	17,95
<b>As (µg/L)</b>	25,87	21,40	21,57	21,84	27,78	-	22,60	23,62	25,08	26,43
<b>Th (µg/L)</b>	21,47	17,75	14,38	22,28	27,39	-	5,66	12,75	28,40	19,95
<b>U (µg/L)</b>	36,39	37,35	33,97	36,24	59,61	-	31,58	36,99	38,38	36,91

Cond- Condutividade, SDT: sólidos dissolvidos totais; ORP- potencial de oxirredução; LD- Limite de deteção. Análise de catiões e aniões realizada por A. Santos

Tabela IV: Parâmetros físico-químicos e composição química das águas de A-do-Cavalo (julho 2010)

	Pontos de Amostragem									
	ACV8	ACV5	ACV1	ACV3	ACV4	ACV11	ACV6	ACV7	ACV10	ACV9
	Poço montante	Poço montante	Céu aberto	Céu aberto	Poço aterro	Poço c/influ.	Poço c/influ.	Ribeira	Ribeira	Ribeira
<b>Temperatura(°C)</b>	17,18	14,52	22,89	22,56	15,36	15,16	-	-	-	17,65
<b>pH</b>	6,52	6,18	7,32	7,24	7,25	5,98	-	-	-	6,83
<b>Cond. Elétrica (µS/cm)</b>	36,00	36,00	71,00	70,00	69,75	30,00	-	-	-	29,00
<b>O<sub>2</sub> dissolvido (mg/L)</b>	12,40	4,55	5,12	5,36	6,74	2,88	-	-	-	7,40
<b>SDT (ppm)</b>	21,00	22,00	37,00	37,00	43,25	18,00	-	-	-	17,00
<b>Resíduo seco (mg/L)</b>	29,00	45,00	60,00	51,00	57,00	46,00	-	-	-	49,00
<b>F (mg/L)</b>	0,28	0,29	1,30	1,27	0,89	0,28	-	-	-	0,31
<b>Cl (mg/L)</b>	3,05	3,55	5,14	4,90	3,18	1,48	-	-	-	2,81
<b>NO<sub>2</sub> (mg/L)</b>	1,07	0,90	3,44	3,75	1,45	1,21	-	-	-	1,28
<b>SO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	0,77	0,85	<LD	<LD	0,96	0,19	-	-	-	0,49
<b>NO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	0,83	<LD	0,04	<LD	<LD	0,06	-	-	-	0,03
<b>HCO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	19,22	37,80	34,99	34,56	32,40	19,66	-	-	-	18,36
<b>PO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	0,11	0,22	<LD	<LD	0,28	<LD	-	-	-	0,10
<b>Na (mg/L)</b>	3,92	3,82	6,08	6,05	5,16	3,70	-	-	-	4,68
<b>K (mg/L)</b>	1,09	1,11	1,19	1,08	1,41	1,05	-	-	-	0,97
<b>Ca (mg/L)</b>	2,34	2,15	5,05	4,26	4,10	1,70	-	-	-	0,21
<b>Mg (mg/L)</b>	1,81	1,83	4,88	4,78	4,42	1,35	-	-	-	<LD
<b>Fe (µg/L)</b>	18,85	30,55	31,87	29,02	30,26	319,16	-	-	-	28,21
<b>Mn (µg/L)</b>	16,33	22,81	19,14	15,42	18,33	164,10	-	-	-	22,46
<b>Cu (µg/L)</b>	20,46	16,47	18,94	18,83	16,18	63,60	-	-	-	15,28
<b>Al (µg/L)</b>	47,96	27,19	30,20	20,25	47,55	119,18	-	-	-	39,68
<b>Zn (µg/L)</b>	28,30	21,43	23,19	21,49	22,76	21,76	-	-	-	20,91
<b>Ba (µg/L)</b>	45,49	43,74	44,07	43,64	44,91	45,92	-	-	-	44,16
<b>B (µg/L)</b>	49,83	50,20	50,96	50,07	49,23	48,70	-	-	-	45,16
<b>Sr (µg/L)</b>	62,66	62,28	65,92	65,61	65,54	61,26	-	-	-	57,68
<b>Li (µg/L)</b>	42,75	41,72	69,20	68,92	68,07	39,38	-	-	-	42,64
<b>Ni (µg/L)</b>	42,09	41,29	42,54	41,50	43,01	42,59	-	-	-	42,21
<b>Pb (µg/L)</b>	55,37	44,35	44,74	47,22	48,55	51,54	-	-	-	47,44
<b>Co (µg/L)</b>	42,92	42,48	42,76	42,62	42,87	43,41	-	-	-	42,97
<b>Cr (µg/L)</b>	14,70	14,58	13,05	14,50	14,45	47,04	-	-	-	14,96
<b>As (µg/L)</b>	13,04	12,23	13,67	16,06	21,39	12,38	-	-	-	23,39
<b>Th (µg/L)</b>	10,54	10,36	12,33	11,10	11,50	11,81	-	-	-	11,01
<b>U (µg/L)</b>	61,19	59,06	58,53	56,89	70,12	63,53	-	-	-	63,23

Cond- Condutividade, SDT: sólidos dissolvidos totais; ORP- potencial de oxirredução; LD- Limite de deteção. Análise de catiões e aniões realizada por A. Santos

Tabela V : Parâmetros físico-químicos e composição química das águas de A-do-Cavalo (novembro 2010)

	Pontos de Amostragem									
	ACV8	ACV5	ACV1	ACV3	ACV4	ACV11	ACV6	ACV7	ACV10	ACV9
	Poço montante	Poço montante	Céu aberto	Céu aberto	Poço aterro	Poço c/influ.	Poço c/influ.	Ribeira	Ribeira	Ribeira
<b>Temperatura(°C)</b>	11,76	10,11	9,43	9,71	12,42	11,55	6,83	10,03	9,65	9,56
<b>pH</b>	7,40	8,16	7,47	8,01	6,83	5,68	6,55	7,24	7,37	7,51
<b>Cond. Elétrica (µS/cm)</b>	35,00	31,00	52,50	52,00	58,00	27,60	22,00	30,00	20,33	21,00
<b>O<sub>2</sub> dissolvido (mg/L)</b>	5,88	5,92	7,06	6,71	1,42	7,24	6,44	5,66	8,56	8,76
<b>SDT (ppm)</b>	24,00	22,00	37,00	36,67	38,00	18,60	17,00	21,00	14,67	15,00
<b>Resíduo seco (mg/L)</b>	42,00	38,00	43,00	42,00	48,00	34,00	26,00	30,00	33,00	41,00
<b>F (mg/L)</b>	0,32	0,21	1,29	1,19	0,96	0,23	0,21	0,40	0,24	0,34
<b>Cl (mg/L)</b>	6,15	6,98	4,89	4,73	3,03	4,18	5,00	3,89	3,65	3,75
<b>NO<sub>2</sub> (mg/L)</b>	0,49	0,83	3,86	4,00	1,43	0,60	0,37	0,77	0,48	0,47
<b>SO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	1,51	1,81	<LD	<LD	1,07	0,90	1,43	1,30	0,57	0,48
<b>NO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	0,83	0,75	<LD	<LD	1,88	0,18	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>HCO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	8,23	12,35	33,52	34,10	31,16	10,19	7,45	16,07	8,62	8,62
<b>PO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	0,06	0,15	<LD	<LD	0,35	<LD	<LD	0,08	0,10	0,06
<b>Na (mg/L)</b>	3,58	4,28	6,32	6,27	5,72	3,53	3,76	5,16	3,59	3,72
<b>K (mg/L)</b>	1,27	1,35	1,34	1,29	1,60	1,16	1,12	1,22	1,15	1,14
<b>Ca (mg/L)</b>	2,58	3,57	5,22	5,20	5,78	1,87	1,18	1,80	0,99	0,67
<b>Mg (mg/L)</b>	<LD	0,39	1,25	1,23	1,40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Fe (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,50	15,73	<LD	<LD	<LD
<b>Mn (µg/L)</b>	6,32	11,09	6,41	8,39	8,94	58,15	8,33	11,26	6,07	5,89
<b>Cu (µg/L)</b>	0,39	1,45	18,00	2,17	2,08	1,23	0,11	7,62	0,76	1,48
<b>Al (µg/L)</b>	27,57	23,83	<LD	<LD	22,02	100,78	104,85	34,78	19,56	16,13
<b>Zn (µg/L)</b>	7,77	7,98	11,33	7,38	7,99	7,94	7,09	8,71	8,67	8,47
<b>Ba (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>B (µg/L)</b>	3,75	5,68	5,27	3,63	6,61	1,40	1,46	1,90	<LD	<LD
<b>Sr (µg/L)</b>	64,18	66,79	68,29	68,50	70,10	62,37	60,35	62,55	59,62	58,77
<b>Li (µg/L)</b>	<LD	<LD	21,64	21,88	28,49	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Ni (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Pb (µg/L)</b>	10,16	10,97	7,62	6,53	10,89	10,49	8,28	12,96	9,99	13,29
<b>Co (µg/L)</b>	5,80	6,06	5,43	5,24	5,52	6,08	6,02	5,76	6,28	6,38
<b>Cr (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>As (µg/L)</b>	16,16	18,06	20,50	18,62	26,44	17,28	15,78	18,85	16,10	20,84
<b>Th (µg/L)</b>	16,52	16,04	16,77	15,06	16,82	15,91	15,08	15,38	16,33	16,09
<b>U (µg/L)</b>	78,17	80,62	73,51	73,95	95,91	80,05	76,77	85,33	78,36	76,93

Cond- Condutividade, SDT: sólidos dissolvidos totais; ORP- potencial de oxirredução; LD- Limite de deteção. Análise de catiões e aniões realizada por A. Santos

Tabela VI: Parâmetros físico-químicos e composição química das águas de A-do-Cavalo (março 2011)

	Pontos de Amostragem									
	ACV8	ACV5	ACV1	ACV3	ACV4	ACV11	ACV6	ACV7	ACV10	ACV9
	Poço montante	Poço montante	Céu aberto	Céu aberto	Poço aterro	Poço c/influ.	Poço c/influ.	Ribeira	Ribeira	Ribeira
<b>Temperatura(°C)</b>	8,48	7,31	7,84	7,66	10,18	7,61	7,91	9,51	8,36	8,56
<b>pH</b>	6,31	6,56	7,76	7,65	7,30	6,74	7,34	6,66	6,98	6,46
<b>ORP (mV)</b>	109,60	120,30	115,80	92,90	158,70	129,60	142,50	146,70	144,30	136,50
<b>Cond. Elétrica (µS/cm)</b>	28,00	37,00	68,00	68,00	76,00	28,00	23,00	29,00	23,00	24,00
<b>O<sub>2</sub> dissolvido (mg/L)</b>	4,13	5,09	10,76	10,51	2,98	0,72	8,49	5,20	10,42	10,07
<b>SDT (ppm)</b>	14,33	18,75	34,00	34,00	37,94	14,33	11,87	14,82	11,87	12,36
<b>Resíduo seco (mg/L)</b>	40,00	32,00	48,00	53,00	58,00	15,00	n.d.	106,00	71,00	39,00
<b>F (mg/L)</b>	0,27	0,22	1,10	1,16	0,83	0,23	0,20	0,16	0,27	0,21
<b>Cl (mg/L)</b>	2,31	2,76	4,31	4,30	2,50	2,31	2,21	2,42	2,09	2,10
<b>NO<sub>2</sub> (mg/L)</b>	1,00	1,04	2,72	2,95	1,77	0,85	0,57	0,73	0,64	0,64
<b>SO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	0,30	0,74	1,22	1,54	0,88	0,54	0,44	0,46	0,36	0,34
<b>NO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	0,03	0,25	0,04	0,04	1,27	0,05	<LD	0,05	<LD	<LD
<b>HCO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	13,52	15,60	32,24	32,45	37,44	11,23	9,57	11,86	11,23	10,40
<b>PO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	0,19	0,05	<LD	<LD	0,23	<LD	<LD	0,05	0,05	0,05
<b>Na (mg/L)</b>	2,93	3,19	5,75	5,74	5,30	2,91	2,68	3,37	3,21	3,26
<b>K (mg/L)</b>	1,78	1,75	1,90	1,84	1,99	1,68	1,67	1,68	1,69	1,68
<b>Ca (mg/L)</b>	1,74	2,33	4,39	4,69	5,74	1,33	1,00	1,07	0,72	0,61
<b>Mg (mg/L)</b>	<LD	<LD	0,82	0,86	1,44	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Fe (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	14,37	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Mn (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	23,91	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Cu (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Al (µg/L)</b>	4,42	1,47	<LD	<LD	<LD	55,90	22,66	45,70	5,39	<LD
<b>Zn (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	1,53	<LD	<LD	<LD	3,77	<LD
<b>Ba (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>B (µg/L)</b>	5,81	8,71	13,66	9,95	10,33	5,62	5,97	4,26	3,99	3,91
<b>Sr (µg/L)</b>	62,41	64,20	67,98	67,84	70,85	61,26	60,64	61,36	59,67	59,44
<b>Li (µg/L)</b>	<LD	<LD	15,65	15,63	25,52	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Ni (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Pb (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,46	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Co (µg/L)</b>	17,55	16,62	17,10	14,30	17,35	25,63	16,34	7,20	18,21	15,03
<b>Cr (µg/L)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>As (µg/L)</b>	18,94	17,27	24,78	25,47	29,80	23,56	15,06	12,10	21,47	20,08
<b>Th (µg/L)</b>	13,05	15,48	23,35	21,59	20,28	16,48	12,71	12,43	15,39	14,62
<b>U (µg/L)</b>	67,13	87,43	94,94	98,48	113,28	79,23	61,81	61,73	73,34	69,32

Cond- Condutividade, SDT: sólidos dissolvidos totais; ORP- potencial de oxirredução; LD- Limite de deteção; n.d. não determinado. Análise de catiões e aniões realizada por A. Santos



#### **4.2.1. Temperatura**

As características físicas e químicas da água variam em função da temperatura, dependendo esta directamente da radiação solar. Assim, a variação da temperatura depende da época do ano e do período do dia. Temperaturas mais elevadas promovem o aumento da solubilidade das substâncias em solução, influenciando directamente nos resultados obtidos para o resíduo seco e para a condutividade específica. As temperaturas mais elevadas correspondem à colheita de julho 2010.

A temperatura máxima registada foi de 22,89 °C, no mês de julho num dos pontos dos pontos do céu aberto, a mínima foi de 6,83 °C, no mês de novembro numa linha de água.

#### **4.2.2. pH**

O potencial hidrogeniónico, conhecido por pH, representa a intensidade das condições ácidas ou alcalinas numa solução, permitindo conhecer a actividade do ião  $H^+$ . O pH é um parâmetro essencial na caracterização de um sistema aquoso, porque exerce um controlo na dissolução das fases sólidas, na natureza e estabilidade dos complexos aquosos formados e nas reações de precipitação e adsorção das espécies em solução.

Os valores de pH obtidos estão sempre condicionados pelos valores da temperatura ambiente, o aumento da temperatura proporciona a solubilidade das substâncias, assim quanto maior a temperatura mais ácido o meio (Custódio e Llamas, 1983). Contudo quando o aumento da temperatura promove a proliferação de algas pode ocorrer um aumento do pH, devido à fotossíntese intensa e consequente consumo de  $CO_2$  da água (Custódio e Llamas, 1983). Os valores de pH obtidos nas colheitas das águas de A-do-Cavalo variam entre 5,7 e 8,2 (Fig. 13).

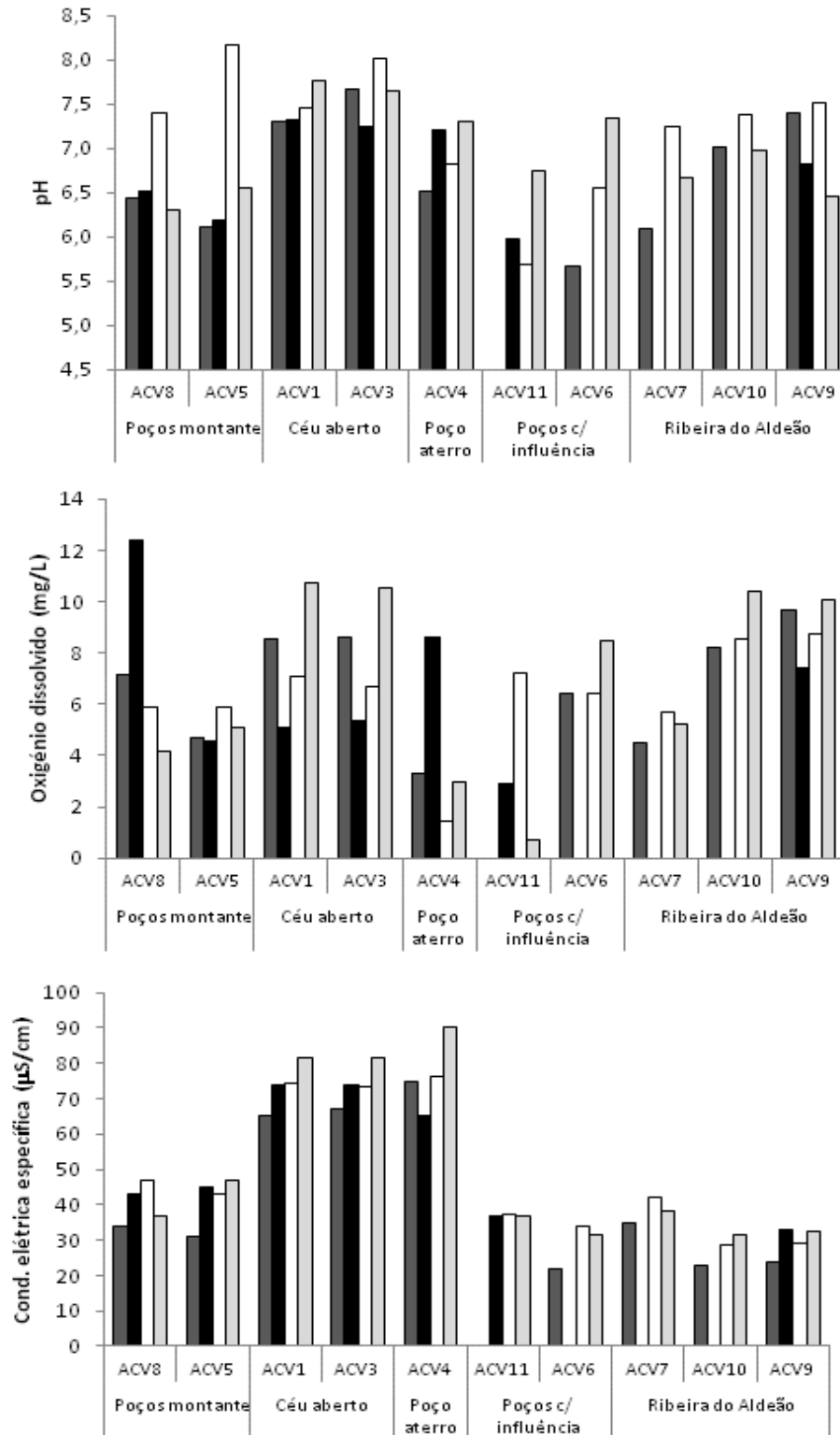


Fig. 13- Variação espacial e sazonal dos parâmetros físico-químicos das águas amostradas na região de A-do-Cavalo. Cinzento escuro: colheita de abril de 2010; negro: colheita de julho de 2010; branco: colheita de novembro de 2010; cinzento claro: colheita de março de 2011.

#### **4.2.3. ORP**

As reações de oxidação redução são determinantes para o comportamento da mobilidade dos metais e semi-metais que estão em solução, pois a solubilidade destes varia com o potencial de oxirredução. Por exemplo valores baixos de ORP tendem a aumentar as concentrações de As nas águas (Antunes et al., 2002). Os valores de ORP das águas analisadas em A-do-Cavalo atingem 342 mV, o valor mais elevado é encontrado na água dum poço com influência da mina (Tabela III). Não foi observada variação sazonal ou espacial dos valores de ORP nas águas amostradas

#### **4.2.4. Oxigénio Dissolvido**

Na generalidade as águas mais oxigenadas são as do céu aberto e da Ribeira do Aldeão, com excepção da amostra ACV7, pois são águas superficiais (Fig. 13). No ponto ACV7 foram encontrados baixos valores de oxigénio dissolvido, o que se deve ao facto de este ponto se localizar na cabeceira da Ribeira do Aldeão e receber água subterrânea. Na generalidade nas águas dos poços foram medidos valores mais baixos de oxigénio dissolvido (Fig. 13), com excepção do ponto ACV8, na colheita de julho. Este é um poço pouco profundo e com grande quantidade de algas nesta época do ano.

#### **4.2.5. Condutividade elétrica e sólidos dissolvidos totais (SDT)**

A condutividade elétrica exprime a capacidade da água para conduzir corrente elétrica. A condutividade da uma solução é função direta da concentração de iões em solução e da temperatura. Por isso se determina sempre a condutividade elétrica específica. Nas amostras analisadas os valores de condutividade elétrica são baixos, variando entre 17 e 76  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Tabelas III a VI e Fig. 12), correspondendo a valores de condutividade elétrica específica de 22 a 90  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Os valores mais elevados foram medidos na água do céu aberto e na água do poço localizado no aterro do antigo céu aberto e os valores mais baixos foram registados na água da Ribeira do Aldeão (Fig. 13), pois são águas superficiais correntes. Os valores de sólidos dissolvidos totais correspondentes a estes valores de condutividade são de 11 e 38 mg/L, tratando-se assim de águas muito pouco mineralizadas.

### 4.3. Composição química das águas

#### 4.3.1. Classificação das águas de A-do-Cavalo- Diagramas de Piper

Os diagramas de Piper permitem a projeção simultânea e a classificação química de um elevado número de amostras de água, consoante os seus catiões e aniões dominantes. Este diagrama encontra-se dividido em quatro campos distintos, assinalados na Fig.13 e permite que águas recolhidas em diferentes locais, mas com características semelhantes, sejam projetadas no mesmo campo, obtendo a sua classificação direta.

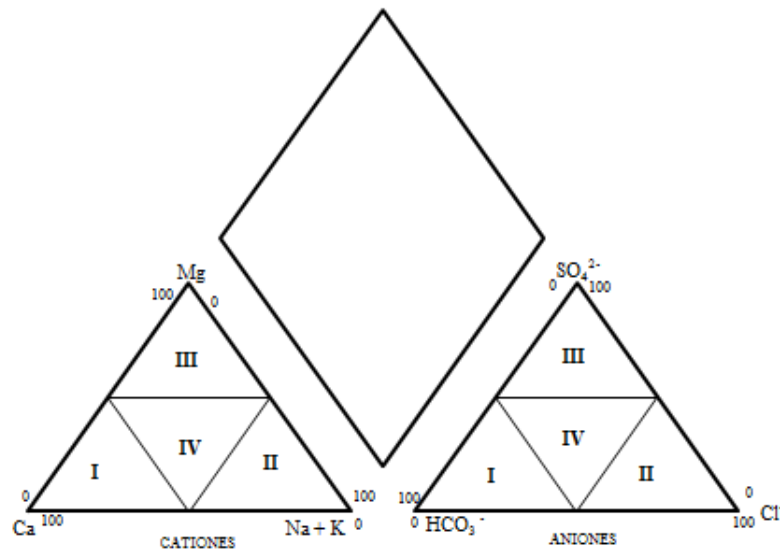
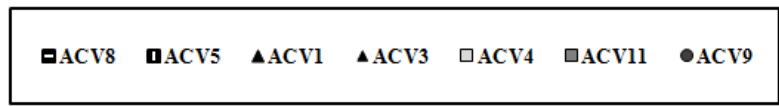
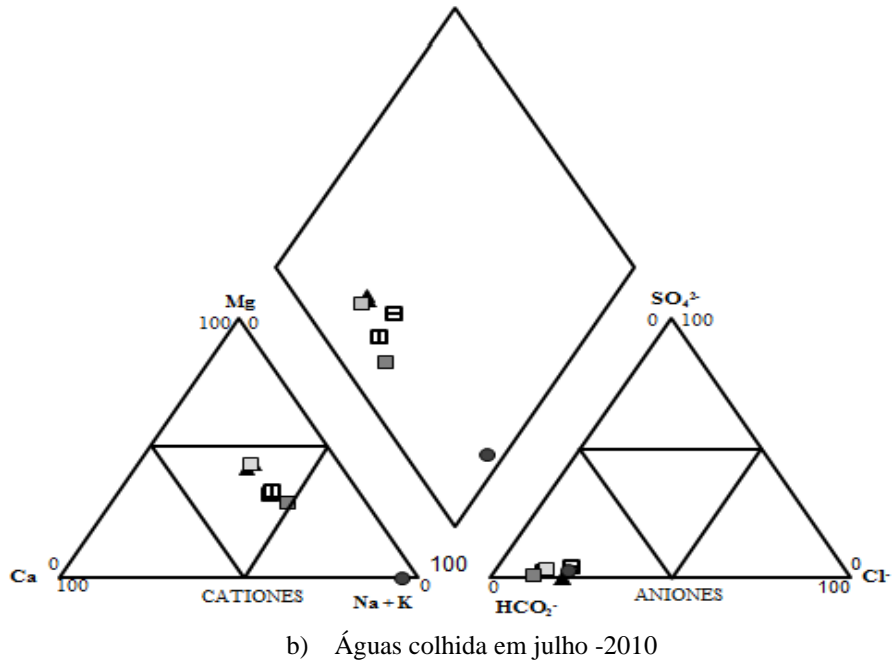
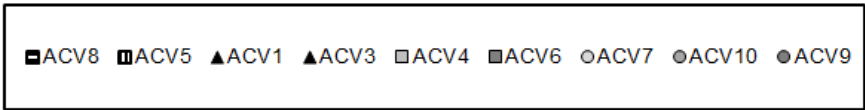
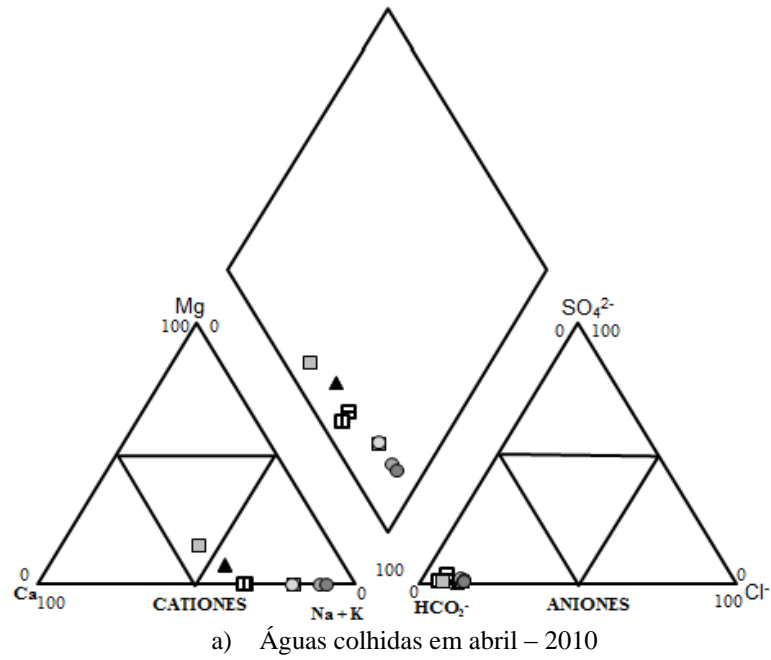


Fig. 14- Diagrama de Piper, campos: Catiões: I – Águas cálcicas; II - Águas sódico-potássicas; III – Águas magnesianas; IV – Águas do tipo indefinido. Aniões: I – Águas bicarbonatadas; II – Águas cloretadas; III – Águas sulfatadas; IV – Águas do tipo indefinido.

Nas colheitas de abril 2010 (Fig. 15a) e março, 2011 (Fig. 15d) verificou-se que as águas são na sua maioria de fácies bicarbonatada sódico-potássica. Na colheita realizada na época mais quente e seca as águas são na maioria bicarbonatadas de tipo indefinido (Fig. 15b). Na colheita de novembro de 2010 as amostras são classificadas de bicarbonatadas a tipo indefinido e de sódico-potássicas a tipo indefinido (Fig. 15c).



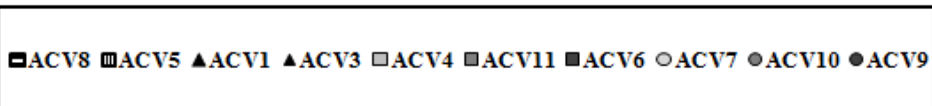
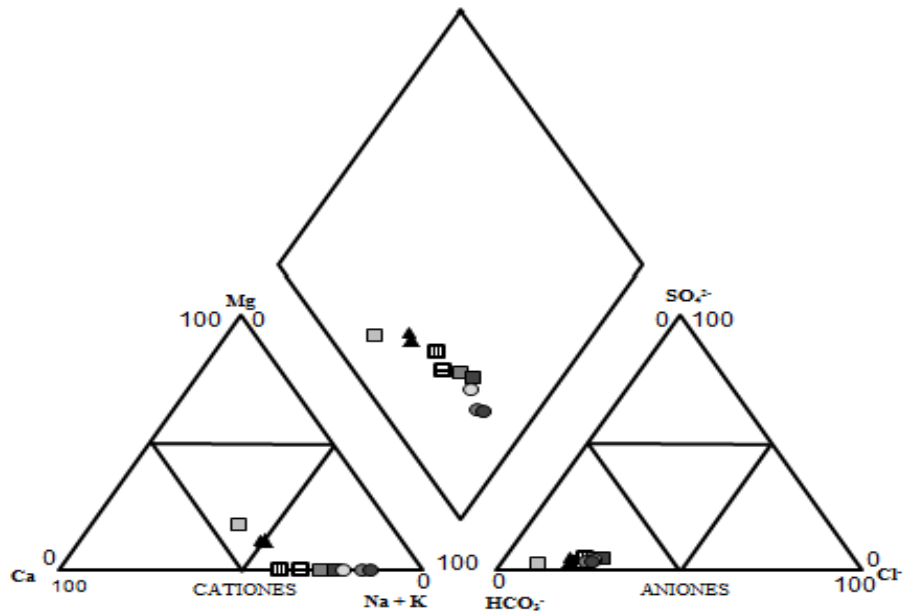
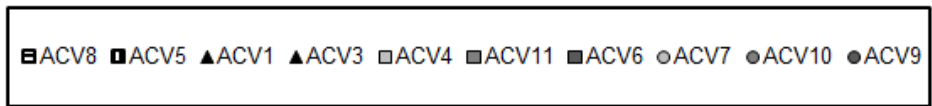
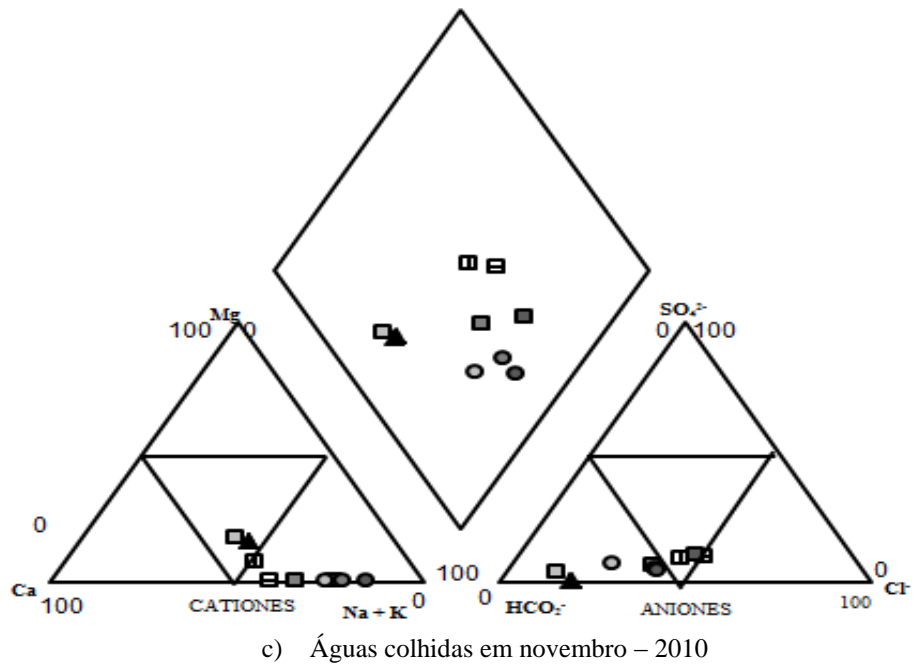


Fig. 15- Classificação das águas amostradas no diagrama de Piper. Símbolos: a) colheita de abril de 2010; b) colheita de julho 2010; c) colheita de novembro de 2010; d) colheita de março de 2011.

#### 4.3.2. Conteúdo aniónico das águas amostradas

O principal anião presente nas águas amostradas é o ião bicarbonato (Tabelas III a VI). Os seus teores variam de 7,8 a 37,8 mg/L. Na generalidade as amostras de água colhidas no céu aberto e num poço que se localiza no aterro possuem dos mais altos teores de bicarbonato, contudo o teor mais elevado foi medido numa água regional (ACV5), na campanha de julho de 2010 (Fig. 16). As amostras da Ribeira do Aldeão possuem dos mais baixos teores de bicarbonato, mas os mais baixos teores foram medidos na amostra ACV6. Na generalidade os teores mais elevados foram medidos nas amostras colhidas na campanha de julho de 2010 (Fig. 16).

Os teores de sulfatos são muito baixos e não ultrapassam 1,8 mg/L nas águas amostradas. Também os teores de nitratos, nitritos e fosfatos são muito baixos nas águas amostradas (Tabelas III a VI). Os teores de cloreto variam entre 1,3 e 7 mg/L (Tabelas III a VI).

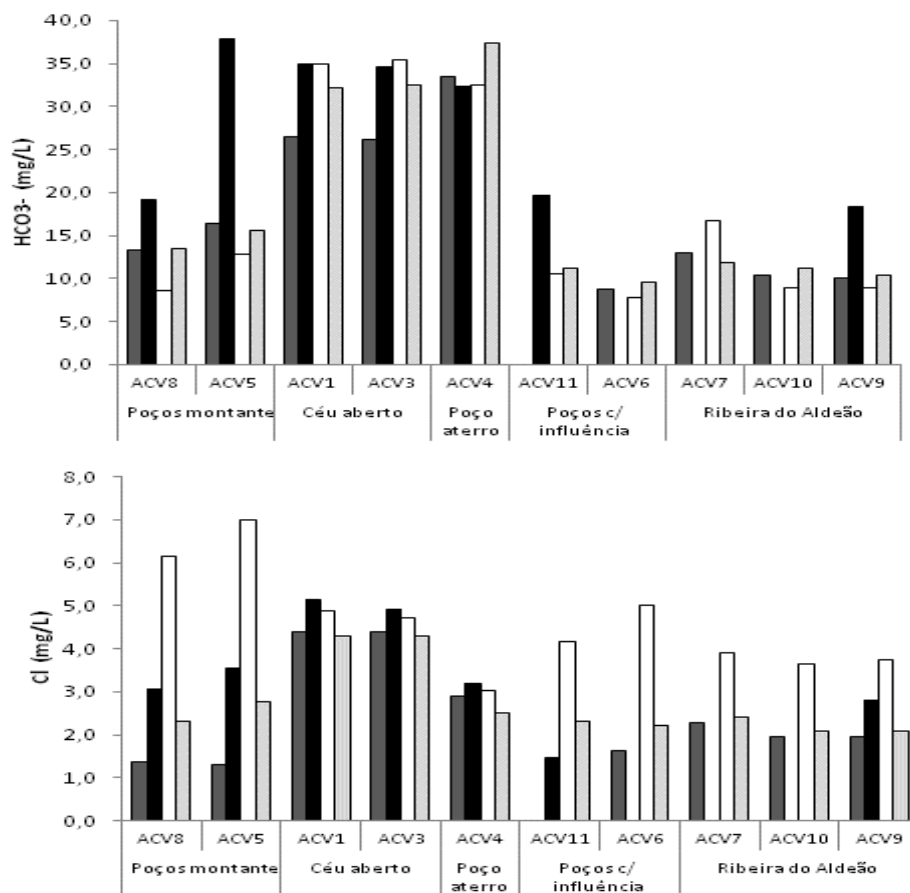


Fig. 16 – Variação espacial e sazonal dos teores de bicarbonato e cloreto nas águas amostradas.

As amostras com os teores de cloreto mais elevados foram as colhidas na campanha de novembro de 2010 (3 a 7 mg/L) e correspondem às águas superficiais (Ribeira do Aldeão) ou a poços pouco profundos, localizados a montante da área mineira (Fig. 16). Tal deve-se ao facto de ser a estação com mais quantidade de chuva e o cloreto ser adicionado às águas essencialmente pela precipitação atmosférica. Na estação mais seca (julho de 2010) os teores de cloreto são também dos mais elevados (1,5 a 5,1 mg/L), o que se deve à evaporação.

#### **4.3.3. Conteúdo catiónico das águas amostradas**

Os conteúdos catiónicos das águas estudadas são baixos, pois são águas muito pouco mineralizadas como referido atrás. De um modo geral, os mais elevados teores dos elementos maiores analisados foram encontrados nas águas do céu aberto e do poço no aterro do antigo céu aberto (Tabelas III a VI, Fig. 16). Para os elementos traço a variabilidade é maior (Fig. 17) e os teores de muitos deles estão abaixo do limite de deteção do método analítico (Tabelas III a VI).

Os teores de As variam entre 12,1 e 29,8 µg/L, e os teores mais elevados em qualquer época foram sempre medidos na água do poço localizado no aterro do antigo céu aberto (ACV4) e há uma tendência para que os teores de As sejam inferiores na campanha de verão em relação às outras campanhas (Fig. 16).

Os teores de Th variam entre 5,7 e 28,7 µm/L (Tabelas III a VI), os valores mais altos ocorrem na campanha de abril de 2010 nos pontos ACV10 e ACV4 e há tendência para que os teores determinados na campanha de julho sejam menores em relação aos analisados nas outras campanhas (Fig. 17).

Os teores de U variam entre 31,6 e 113,3 µg/L, sendo o valor mais elevado determinado na amostra ACV4, da água do poço localizado no aterro do antigo céu aberto (Tabelas III a VI). Não diferença entre os teores de U das águas regionais e os teores de U das águas com influência da mina (Fig. 17). Nas campanhas com maior precipitação (novembro e março) os teores de U nas águas são superiores aos determinados nas campanhas de abril e julho em que o tempo era mais seco, indicando mobilização do U pela lixiviação e infiltração.



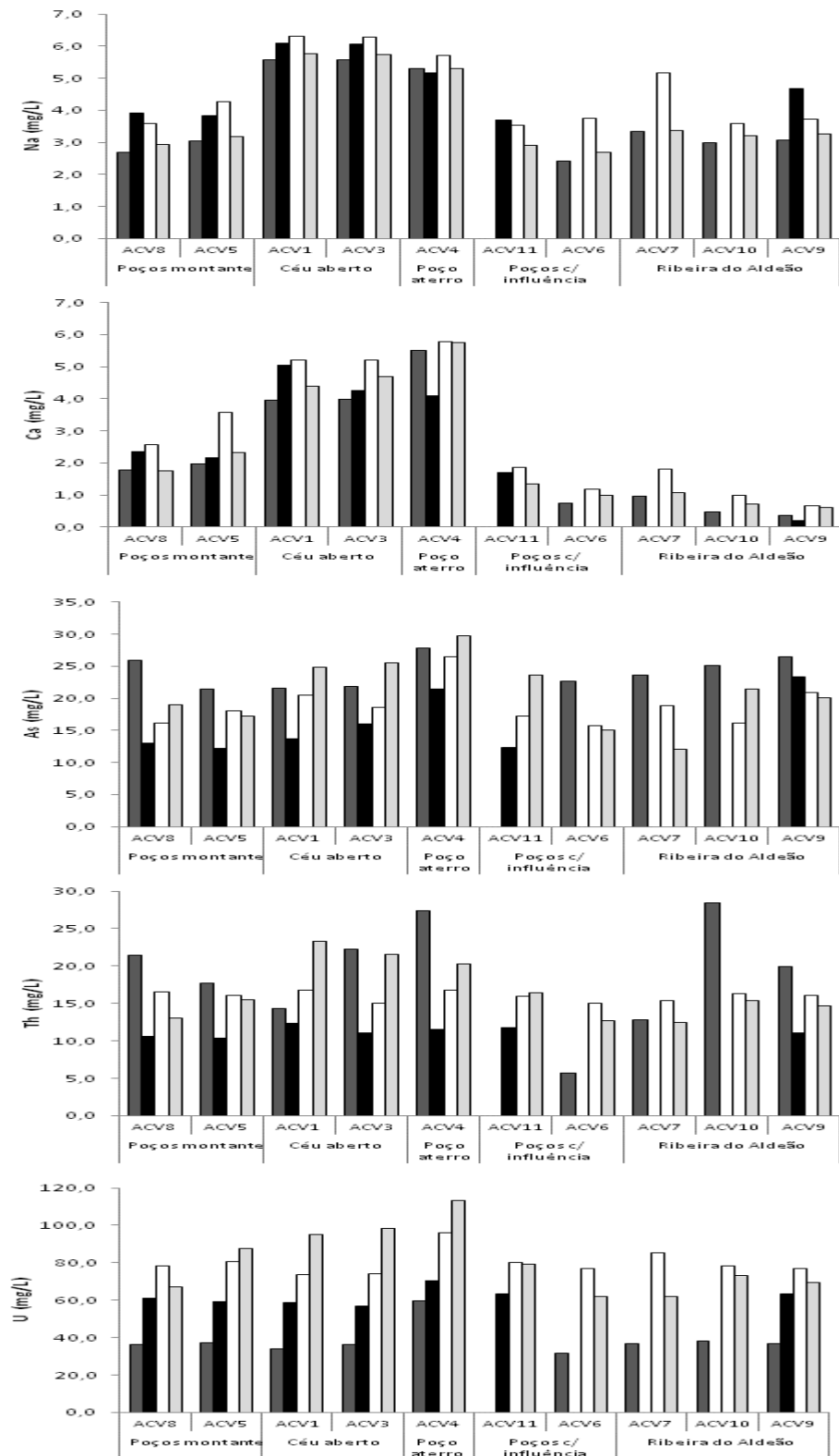


Fig. 17 – Variação espacial e sazonal dos teores de Na, Ca, As, Th e U nas águas amostradas. : ■ - 1ª colheita (abril 2010); ■ - 2ª colheita (julho 2010); □ - 3ª colheita (novembro 2010); □ - 4ª colheita (março 2011);

## 5. Discussão e impacte

Com o estudo e caracterização geoquímica dos solos, sedimentos de corrente e águas na região da mina de A-do-Cavalo, é possível avaliar o impacte ambiental que a exploração mineira provocou.

O facto de haver duas escombrelas e a consequente exposição dos materiais aos agentes externos facilita a sua dispersão e lixiviação, possibilitando a contaminação dos solos, sedimentos de corrente e águas. O aterro de um céu aberto com material estéril, pode também ter contribuído para alguma contaminação.

### 5.1. Tailings

As amostras retiradas da escombrela a este do céu aberto possuem baixos valores de condutividade eléctrica, os valores de pH são ligeiramente ácidos (Tabela I). Apresentam teores muito elevados de As (583 mg/kg), Fe (6,5 %), Sb (122 mg/kg), Th (377 mg/kg), U (2278 mg/kg), W (127 mg/kg), Cr (232 mg/kg) e Ni (144 mg/kg) (Tabela II). Estes altos teores podem ser explicados pelo facto dos tailings conterem nontronite, que possui uma alta capacidade adsorptiva. Como o pH dos tailings é ligeiramente ácido, durante as épocas de chuva pode haver libertação destes elementos da nontronite e a sua incorporação nos sedimentos de corrente e solos.

Os teores elevados de U, Th, As, Sb e W nos tailings são justificados pela mineralização que contém, enquanto os elevados valores de Fe, Cr, Sr e Ni são devidos ao facto de a mineralização estar relacionada com rochas básicas onde estes elementos ocorrem em concentrações elevadas.

Os tailings apresentam elevadas concentrações de U (até 2278 mg/kg) que tendem a ser cerca de 10 vezes mais elevadas que as maiores concentrações nos solos e sedimentos de corrente. Os teores de Th nos tailings são também mais elevados do que nos solos e sedimentos de corrente, mas apenas cerca de 6 a 3 vezes, pois ao serem mobilizáveis para solos e sedimentos podem aí ser adsorvidos por óxidos e hidróxidos de Fe se os valores de pH forem favoráveis (Lottermoser, 2010).

Por outro lado os tailings possuem teores de Zn e Pb, que são na generalidade mais baixos do que os determinados nos solos e sedimentos de corrente (Tabela II). Tal

pode dever-se a terem sido lixiviados ou a existirem em baixas concentrações na mineralização. Os elevados teores de Pb nos sedimentos de corrente regionais podem estar relacionados com a presença de minerais de urânio na rocha regional. Estudos recentes mostram a origem do Pb em linhas de água relacionada com a sua mobilidade a partir da uraninite (Santos e Tassinari, 2012). É a presença destes minerais de urânio na rocha regional que poderá também justificar os elevados teores de U e de Th nos sedimentos de corrente colhidos nos efluentes da Ribeira do Aldeão (Tabela II).

## 5.2. Solos

O solo é o produto de várias transformações químicas, físicas e biológicas das rochas meteorizadas, dando uma mistura complexa e heterogénea, constituída por quatro fases: sólida (partículas minerais do solo), líquida (água com sais dissolvidos), gasosa (gases do solo) e biótica (macro e microrganismos). Quando um solo é contaminado, o contaminante pode ficar associado a uma ou mais destas fases (Tarradelas et al., 1996). O transporte e comportamento de contaminantes/poluentes no solo, são afetados pelas características do solo e pelas propriedades físicas, químicas e biológicas dos poluentes (Leitão et al., 2002). Os principais fatores químicos que condicionam a mobilidade ou a retenção de metais pesados no solo relacionam-se com a composição do solo, a textura, e com as suas propriedades intrínsecas, nomeadamente, o potencial oxidação-redução (Eh) e o pH.

A composição do solo é determinante na capacidade que o mesmo tem de reter os metais pesados. Solos com elevada capacidade de troca catiónica têm elevado potencial de retenção de metais, contribuindo para esta capacidade o tipo de argila presente, o teor de matéria orgânica, a percentagem de carbonatos e de óxidos de Fe e Mn (Leitão et al., 2002).

A textura do solo determina a área de superfície específica disponível de contacto solo-água, pelo que é um fator importante que pode influenciar a retenção dos metais pesados. Estes são imobilizados mais facilmente por solos de texturas finas, pois estes solos têm uma maior capacidade de troca catiónica. O potencial oxidação-redução exprime o ambiente redutor ou oxidante do solo. Se o potencial redox no solo for baixo,

a mobilidade de metais pesados é mais elevada, pode conduzir em parte à dissolução de hidróxidos de Mn e de óxidos de Fe, facilitando a libertação dos metais e semi-metais co-precipitados para a solução do solo, devido às condições redutoras (Siegel, 2002; McLean e Bledsoe, 1992).

O pH do solo desempenha um papel importante na retenção e mobilidade dos metais pesados. O pH é um dos parâmetros que controla as reações de adsorção-desadsorção, precipitação-dissolução, oxidação-redução e troca. As reações de precipitação são fortemente influenciadas pelo pH, ocorrendo a precipitação predominantemente quando os valores de pH variam de neutros a elevados e quando as concentrações são elevadas (Siegel, 2002).

A contaminação dos solos ocorre associada a fenómenos de escorrência superficial e à difusão de partículas por via atmosférica (Wennrich et al., 2004). Os elementos potencialmente tóxicos (PTE), que podem ocorrer nos solos são os metais pesados, (Siegel, 2002), mas também As e Sb e a sua toxicidade aumenta com a sua acumulação (Bradl, 2004).

As concentrações e a mobilidade dos elementos potencialmente tóxicos são a consequência de vários processos químicos entre a água e o solo, como: adsorção, troca iónica, precipitação/dissolução, reações ácido-base, hidrólise, oxidação/redução e complexação iónica. A adsorção-desadsorção é um mecanismo muito importante, pois afeta o transporte dos PTE ou não, em meio subterrâneo. A adsorção é o processo pelo qual os elementos em solução ficam atraídos na superfície da matriz sólida envolvente. Assim, a adsorção diminui as concentrações dos em solução e retarda a sua dispersão (Hamidi, 2000). A adsorção dos PTE deve-se à presença de minerais de argila, matéria orgânica e outras substâncias cristalinas e amorfas que constituem o meio poroso (Freeze e Cherry, 1979).

Um solo que tenha na sua constituição altos conteúdos de argilas, óxidos e hidróxidos metálicos e matéria orgânica possui alta capacidade adsorptiva de diversas espécies dissolvidas, podendo contribuir para a diminuição da contaminação no meio aquático. Os valores de pH dos solos analisados na região de A-do-Cavalo (6,3 e apenas uma amostra com 6,6, Tabela I e Fig. 10), são classificados como sub-ácidos na escala de Pratolongo e são solos arenosos, o que indica que poderão ter fraca capacidade para

adsorver PTE. Por outro lado possuem pouca quantidade de sais solúveis em água, pois as suas condutividades elétricas são baixas, geralmente entre 11 e 79  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

O urânio é um elemento não essencial, tóxico do ponto de vista químico e radiogénico. A sua mobilidade é alta em condições oxidantes e muito baixa em condições redutoras (Reimann e Caritat, 1998). O urânio é o radionuclídeo mais frequente a provocar contaminação em solos (Riley et al., 1992) e a sua origem está associada, em muitos casos, aos rejeitados em escombreliras de minas de urânio que depois de sofrerem alterações químicas representam fontes de poluição ambiental (Petrova, 2005).

A mobilidade dos elementos a partir das escombreliras mineiras depende de fatores como a dissolução oxidativa de sulfuretos, meteorização de filossilicatos e diagénese da matéria orgânica (Sinclair et al., 2005). O seu transporte pode ocorrer de diversas formas, percolação de água através dos poros, capaz de libertar radionuclídeos que irão ser adsorvidos por sedimentos, solos ou dissolvidos em água. Quando dissolvidos em água, estes contaminantes podem migrar através do solo e contaminar as águas subterrâneas e tornar-se acessíveis a humanos e outras formas de vida através do uso da água para rega ou ingestão (Dinis e Fiúza, 2005). Se estes radionuclídeos ficam adsorvidos nos solos, passam a atuar como foco de contaminação, não só pela exposição a radiação, como também pela entrada através da cadeia alimentar (Soudek et al., 2005). Quanto o pH é baixo o urânio ocorre como  $\text{UO}_2^{2+}$ , a forma mais tóxica (Suzuki e Banfield, 2004).

O valor de U mais elevado é de 121 mg/kg e encontra-se na amostra SI-5, poderá ser justificada por ser no aterro de uma das minas e pela proximidade das escombreliras, o valor mais baixo é de 12 mg/kg e encontra-se na amostra SI-2 (Tabela II) poderá ser justificado pela maior distância à mina e às escombreliras. Os teores de U nestes solos são altos comparativamente aos cambissolos portugueses (Ferreira, 2004) pois são solos desenvolvidos sobre granitos. Os granitos das Beiras são conhecidos pelos seus altos teores de U devidos à presença de minerais de urânio (Cotelo Neiva, 2003, Pitnto, 2009).

O Zn é considerado um elemento essencial para todos os organismos, apresentando baixa toxicidade (Csuros e Csuros, 2002). A mobilidade do zinco é

elevada sob condições oxidantes e muito baixa em ambiente redutor; é essencialmente imóvel em pH básico (Siegel, 2002). Os solos analisados possuem pH ácido e as condições são oxidantes, pelo que o Zn é nestes solos um elemento móvel. Nos solos de A-do-Cavalo, os maiores teores encontram-se nos pontos SI-2 (97 mg/kg) e SI-4 (74 mg/kg), mas não há distinção nos valores de pH destes solos.

O Pb é um elemento não essencial, tóxico, com baixa mobilidade em ambientes oxidantes e muito baixa em ambientes redutores. O Pb ocorre na natureza em dois estados de oxidação: Pb (II) e Pb (IV), sendo os compostos de Pb (II) mais comuns (Csuros e Csuros, 2002). Na componente húmica o Pb é fortemente imobilizado, provocando um enriquecimento nos primeiros centímetros de solo. O pH, a presença de sulfatos, sulfuretos, carbonatos e a adsorção pelos óxidos de Fe e Mn e pela matéria orgânica insolúvel são as principais barreiras geoquímicas (Reimann e Caritat, 1998). O teor mais elevado de Pb é de 47 mg/kg e está na amostra de solo SI-1 e o teor mais baixo é de 24 mg/kg esta na amostra SI-6, ambas de solos regionais.

O arsénio é um metalóide que ocorre na natureza na forma elementar e na forma de composto. Os estados de oxidação mais importantes são  $As^{3+}$ , em ambientes redutores, e o  $As^{5+}$  em ambientes oxidantes (Csuros e Csuros, 2002). Uma das fontes antropogénicas do As são as escombrelas mineiras (Reimann e Caritat, 1998) como se pode verificar em alguns estudos, um dos solos estudados no Mondego Sul (Almeida, 2009), mas também pode ser introduzido por pesticidas nos solos. O valor de As mais elevado é de 352 mg/kg na amostra SI-1, que é um solo regional.

Nos solos a distribuição do As é controlada pela adsorção na superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro e argilas (Siegel, 2002). O arsénio é um elemento tóxico para todos os seres vivos, principalmente quando ocorre sob a forma de compostos com  $As^{3+}$  (Reimann e Caritat, 1998; Csuros e Csuros, 2002).

O Cd é um metal de transição, sendo um elemento vestigial da crosta terrestre, (Csuros e Csuros, 2000). A mobilidade do Cd é média em ambientes oxidantes, sendo muito baixa em ambientes redutores, é muito solúvel a pH baixos, e pode substituir a  $Ca^{2+}$  e o  $Mn^{2+}$  (Reimann e Caritat, 1998). É um elemento tóxico e supostamente é cancerígeno. As plantas acumulam o cádmio através das raízes e alguns legumes, como o trigo, os espinafres, a alface e as cenouras concentram-no (Reimann e Caritat,

1998). Os teores de Cd nas amostras de solos analisadas estão abaixo do limite de deteção do método; o mesmo acontece com a maioria das amostras em relação aos teores de Co, Cr e Ni (Tabela I)

Por não haver Legislação Portuguesa para regulamentar os limites máximos para os elementos metálicos e metalóides presentes nos solos, recorreu-se à legislação Italiana, Decreto Ministerial nº 471 del 25/10/1999, que estabelece os limites máximos para elementos em solos públicos, privados e de residência humana e em solos comerciais e industriais. Recorreu-se também à legislação inglesa ICRL (1987) e à legislação holandesa (VROM, 2000). Para o urânio recorreu-se ao limite superior considerado na literatura (5mg/kg, Ribera et al., 1996).

Os elementos que possuem teores superiores aos referidos na literatura As, Sb e U são apresentados na Tabela VII, assim como os valores limites das legislações referidas.

Tabela VII- Teores de elementos tóxicos nos solos na envolvente da mina de A-do-Cavalo e valores máximos estabelecidos para diferentes ocupações.

Elemento (ppm)	Solos na zona de A-do-Cavalo						Valores máximos estabelecidos				
	SI-1	SI-2	SI-6	SI-3	SI-4	SI-5	A	B	C	D	E
As	352	20	185	166	212	177	20	50		40	55
Sb	66	66	34	49	53	43	10	30			15
U	16	12	48	36	46	212			5		

Valores máximos vigentes estabelecidos para: A- Solos públicos, privados e de residência humana; B- Solos para zonas comerciais e industriais de acordo com o Decreta Ministeriale (1999); C- Urânio (Ribera et al., 1996); D- Guidance on the assessment and redevelopment of contaminated land. ICRL Guidance note 59/83, 1987; E- Circular on target values and intervention values for soil remediation. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (2000).

As amostras SI-1, SI-2 e SI-6 são afastadas da mina; as amostras SI-3, SI-4 e SI-5 são próximas da mina

Todas as amostras de solos de A-do-Cavalo apresentam teores de As, Sb e U superiores aos valores máximos admitidos nas diferentes legislações (Fig.18). Não há distinção nos valores destes elementos nas amostras colhidas nas proximidades da mina e nas afastadas dela.

As amostras de solos colhidas possuem teores de Pb, Mn, Zn e Th superiores às medianas de cambissolos portugueses (Ferreira, 2004). Ou seja os solos analisados estão poluídos em As, Sb e U, tendo em conta as legislações a que se teve acesso e estão

contaminados em Pb, Mn, Zn e Th tomando como referência os cambissolos portugueses.

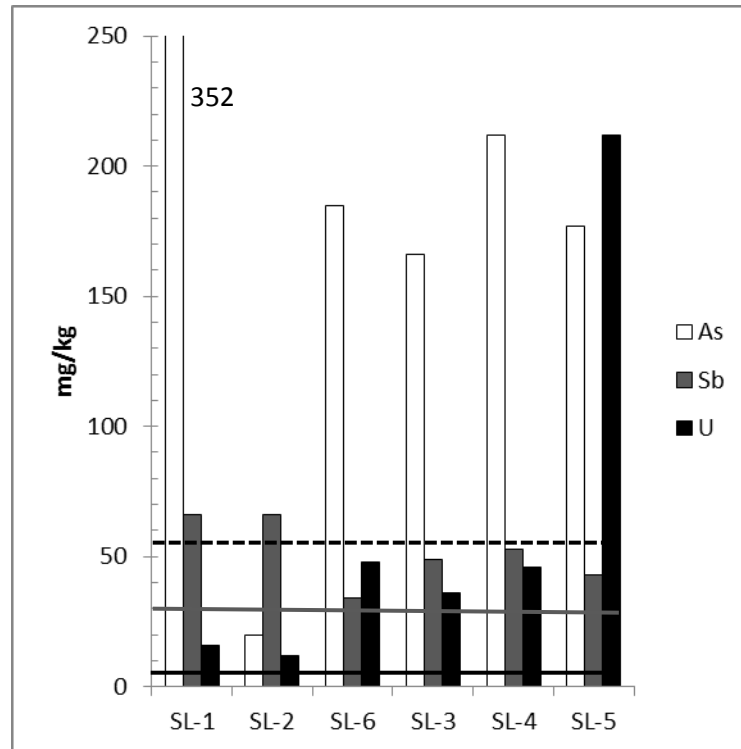


Fig. 18 - Concentrações de As, Sb e U nas amostras de solos analisados na região de A-do-Cavalo. Linhas : tracejado para As; cinzento para Sb; negro para U dos teores máximos admitidos em solos nas diferentes legislações consultadas.

### 5.3. Sedimentos de Corrente

Os sedimentos de corrente de zonas poluídas são de interesse na caracterização do grau de impactes antropogénicos e riscos ambientais, os quais podem ter resultado de remobilização de material de escombreira e filões mineralizados (Marques et al., 2001). Os sedimentos são importantes para que haja um equilíbrio dos ecossistemas, são origem de matéria orgânica e inorgânica (Wong et al., 1999), mas quando acontecem alterações, facilitam a libertação do urânio e de outros metais pesados para a água, podendo ser considerados focos de contaminação (Winde e Sandham, 2004).

Os baixos valores de pH contribuem para o aumento da velocidade de dissolução de elementos tóxicos, facilitando a sua mobilidade. Nestes locais os sedimentos finos



atuam como acumuladores de urânio e de metais (Coetzee e Rademeyer, 2005) que tendem a acumular-se formando complexos biologicamente indisponíveis, em equilíbrio com o ambiente aquático envolvente. Quando ocorrem períodos de vento forte e fortes chuvadas sobre os sedimentos, pode haver alteração desse equilíbrio e levar à libertação dos contaminantes para as linhas de água, promovendo um aumento da toxicidade, resultante da biodisponibilização dos contaminantes (Antunes et al., 2007).

Com exceção de duas amostras de sedimentos regionais que possuem pH 7,6 e 8,7 todas as outras amostras de sedimentos de corrente possuem pH ligeiramente ácidos (Fig. 10). A condutividade elétrica das amostras de sedimentos de corrente é geralmente baixa (Tabela I e Fig. 10), indicando que possuem poucos sais solúveis em água.

A amostra de sedimento localizada mais próximo do céu aberto é a mais enriquecida em Al (4,97%), As (304 mg/kg), Fe (4,96%), Sb (50 mg/kg) e das mais ricas em Th (142 mg/kg) e U (203 mg/kg) e observa-se um decréscimo gradual dos teores destes elementos ao longo da Ribeira do Aldeão (Fig. 11). Os teores máximos de U e Th nos sedimentos de corrente são 207 e 147 ppm, respetivamente.

Por não existir legislação portuguesa que apresente valores de referência para os sedimentos de corrente, recorre-se à utilização do Índice de Geoacumulação proposto por Müller (1979). Este índice quantifica o enriquecimento de um dado elemento em relação aos valores de fundo geoquímico definido. O índice é definido por:

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{1.5 \times B_n}\right)$$

Onde  $C_n$  é a concentração de um dado elemento, 1.5 o factor de multiplicação resultante de possíveis variações do fundo geoquímico atribuídas a efeitos geológicos Müller (1979) e  $B_n$  o valor do fundo geoquímico.

O índice de geocumulação ( $I_{geo}$ ) está associado com uma escala qualitativa de intensidade de contaminação. Na Tabela VIII encontra-se esta correspondência que consiste numa classificação em 7 classes distintas de 0 a 6 e estão relacionadas com um grau crescente de enriquecimento relativamente ao fundo geoquímico da área.

Ferreira et al. (2001) realizaram um mapeamento geoquímico de baixa densidade onde constam valores de referência para o fundo geoquímico de Portugal continental. No entanto de acordo com Martínez et al. (2007), quando ocorreram processos mineralizadores numa área, as unidades geológicas apresentam uma assinatura geoquímica particular. Por essa razão para definir o fundo geoquímico numa zona alvo de exploração mineira o fundo geoquímico de referência deve ser determinado localmente.

Tabela VIII- Correspondência entre os Igeo e as Classes propostas por Müller (1979)

Classificação do índice de geocumulação em função do grau de poluição		
Classificação	Classe do Igeo	I geo
Extremamente poluído	6	> 5
Fortemente a extremamente poluído	5	>4 a 5
Fortemente poluído	4	>3 a 4
Moderadamente a fortemente poluído	3	>2 a 3
Moderadamente a poluído	2	>1 a 2
Não poluído a moderadamente poluído	1	> 0 a 1
Praticamente não poluído	0	<0

No caso da Mina de A-do-Cavalo considerou-se a média das amostras Sed-8, Sed-22, Sed-25, Sed-28, Sed-6 e Sed-30 (sedimento regional da Tabela-II), por se encontrarem fora da influência da área mineira para representar o fundo da região. Contudo este fundo regional é muito elevado, pois os granitos das Beiras e concretamente da região da Guarda são muito ricos em U e Th.

No cálculo do índice de Geoacumulação usando esta média foram encontrados valores negativos, pois os sedimentos da Ribeira do Aldeão são periodicamente submersos em água corrente, o que provoca uma lixiviação dos elementos. Deste modo procedeu-se ao cálculo do (Igeo) usando os valores de Ferreira (2000) e obtêm-se deste modo uma classificação dos sedimentos analisados, tomando como referência o resto do país.

Na Tabela IX podemos observar a classe atribuída a cada um dos índices de geocumulação calculados para cada um dos elementos das amostras. Os sedimentos de corrente são, na generalidade, poluídos em As, Cd, Pb, Sb, Th, U e W de acordo com o

índice de Müller (1979) e tomando os valores de Ferreira (2000), (Tabela IX), pois possuem  $I_{geo} > 2$ . Ou seja em relação média do país os sedimentos estão poluídos, mas em relação ao fundo geoquímico regional os sedimentos não estão poluídos.

Os sedimentos de corrente são poluídos até uma distância de 1 km a jusante do céu aberto, sendo que a 2,5 km a jusante do céu aberto ainda se verifica que são moderadamente poluídos nos elementos As, Sb e U (Fig. 19).

Tabela IX- Índices de geoacumulação dos sedimentos de corrente, com influência da mina, usando os teores de fundo de Ferreira (2000)										
	Sed.	Sed.	Sed.	Sed.	Sed.	Sed.	Sed.	Sed.	Sed.	Sed.
	ACV-24	ACV-26	ACV-27	ACV-29	ACV-21	ACV-20	ACV-9	ACV-32	ACV-23	ACV-31
As	<u>4,2</u>	<u>3,6</u>	<u>3,8</u>	<u>3,5</u>	<u>3,8</u>	<u>3,7</u>	<u>3,4</u>	<u>3,1</u>	<u>3,2</u>	<u>2,6</u>
Cd	<u>3,9</u>	<u>5,1</u>	<u>4,3</u>	<u>7,1</u>	<u>3,5</u>	<u>3,2</u>				0,9
Ni	1,5	0,2	-1,5	-1,9	0,3	<u>5,7</u>	1,7	-1,2	-0,3	-0,9
Pb	<u>2,8</u>	<u>2,8</u>	0,8	0,6	<u>2,8</u>	<u>2,7</u>	-0,3	-0,6	<u>2,3</u>	-0,8
Sb	<u>4,1</u>	<u>3,6</u>	<u>3,8</u>	<u>3,8</u>	<u>3,6</u>	<u>3,4</u>	<u>3,0</u>	<u>2,8</u>	<u>2,8</u>	<u>2,3</u>
Th	<u>3,2</u>	<u>3,3</u>	<u>3,2</u>	<u>3,1</u>	1,9	1,7	1,4	1,0	1,9	1,2
U	<u>4,8</u>	<u>3,4</u>	<u>3,7</u>	<u>3,4</u>	<u>4,8</u>	<u>3,9</u>	<u>3,4</u>	<u>2,1</u>	<u>3,6</u>	<u>3,1</u>
W	<u>4,7</u>	<u>5,6</u>	<u>5,0</u>	<u>5,0</u>	<u>5,6</u>	<u>4,2</u>	<u>4,7</u>	<u>4,4</u>	<u>7,4</u>	1,0

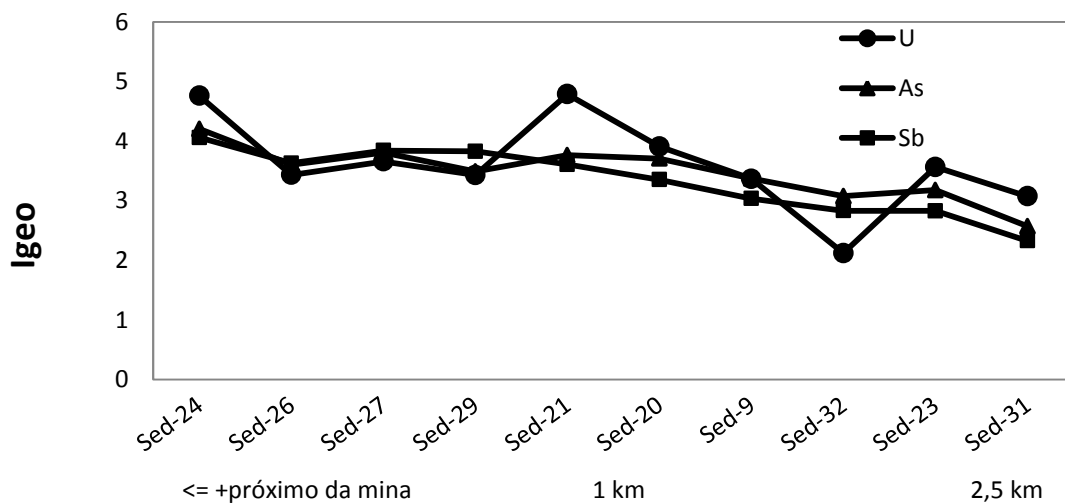


Fig. 19- Índices de geoacumulação ( $I_{geo}$ ) para U, As e Sb nos sedimentos de corrente a jusante do céu aberto

Os sedimentos de corrente, ao longo da Ribeira do Aldeão, apresentam teores baixos, tendo em conta que a cabeceira da ribeira é uma represa de água onde ocorreu a

exploração mineira, este facto deve ser porque no céu aberto foi construída uma represa e não há escorrência direta de água do céu aberto para a Ribeira do Aldeão. Além disso, toda a mineralização foi retirada, não dando qualquer escorrência dos elementos ao longo da linha de água.

## 5.4. Águas

A água é uma substância química, com uma composição variável dependendo de vários fatores, sendo um deles o tipo de rocha que atravessa e associada a esta a sua composição mineralógica. Podem observar-se em alguns casos que há elementos introduzidos por ação do homem, com maior ou menor influencia. As atividades mineiras podem ser um dos casos.

As águas amostradas são pouco mineralizadas e são classificadas na sua maioria como bicarbonatadas, sódico-potássicas (Fig. 15), mas a sua tipologia muda para tipo indefinido na época mais quente (Fig. 15). Tal pode dever-se ao aumento de temperatura, pois a solubilidade de vários sais, aumenta com o aumento de temperatura.

A temperatura da água dos poços na colheita de novembro é sempre superior à temperatura da água das linhas de água (Tabelas III a VI); já em julho a temperatura da água nos poços é inferior á temperatura da água superficial. Este facto está relacionado com a área de superfície com contacto com a atmosfera e mostra que as águas subterrâneas são menos susceptíveis às mudanças de temperatura do ar.

As águas colhidas no céu aberto ou no poço localizado no aterro do antigo céu aberto são as mais mineralizadas (Fig. 12). Tal pode dever-se à existência da mineralização, mas também ao facto da água do céu aberto receber poucas adições e estar sujeita a evaporação.

Pelos valores de pH obtidos nas águas de A-do-Cavalo (Tabelas III-VI) pode concluir-se que estas águas não são ácidas, o afastamento máximo da neutralidade é de 1,34, o que indica que não existe drenagem ácida. Os pontos (ACV 11 e 6) localizados respetivamente, num poço e numa linha de água são os que apresentam os valores mais baixos de pH. Estes pontos localizam-se em terrenos agrícolas, pelo que a existência de matéria orgânica pode ser responsável por estes valores mais baixos de pH.

Em qualquer das quatro colheitas os valores de pH registados na água do céu aberto variam pouco e estão sempre entre os 7 e 8. A inexistência de sulfuretos na mineralização faz com que os valores de pH não são ácidos.

As melhores correlações encontradas entre os elementos analisados nas águas são apresentadas nas Fig. 19 e 20. Entre os vários elementos verificam-se correlações positivas entre o Ca e o K, o Ca e o Na e o Sr e o Ca, em todas as colheitas (Fig. 20), também há correlação positiva entre o Na e o K mas apenas nas colheitas de abril de 2010 e de março de 2011. Estas correlações justificam-se porque estes elementos derivam da alteração dos feldspatos presentes nos granitos, e a composição química das águas ser controlada pela meteorização das rochas, se não houver adições significativas destes elementos.

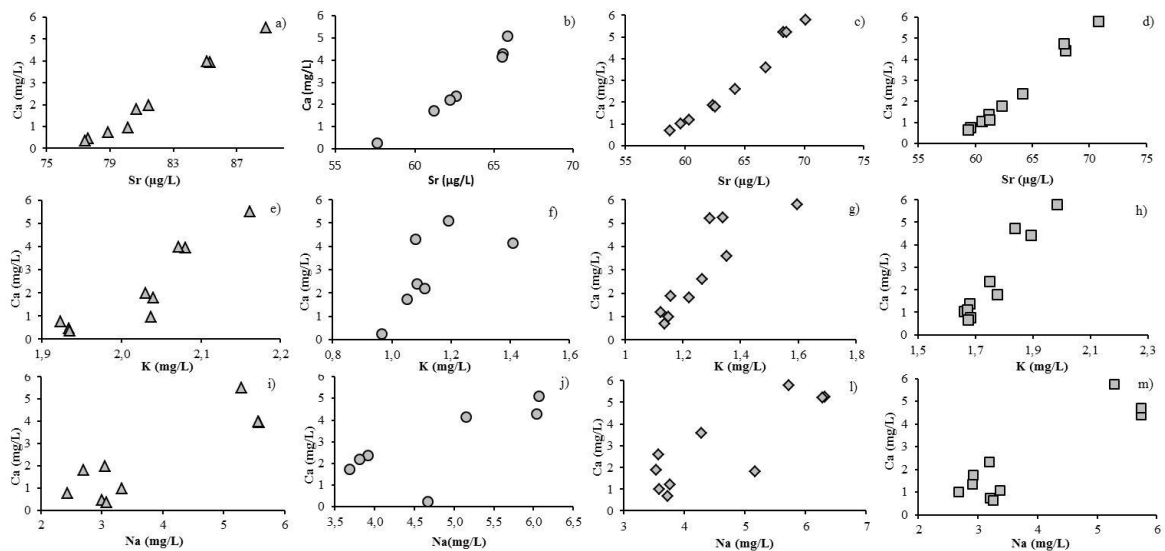


Fig. 20- Correlações entre elementos das águas de A-do-Cavalo.  $\blacktriangle$ -Colheita de abril;  $\bullet$  - Colheita de julho;  $\blacklozenge$  - Colheita de novembro;  $\blacksquare$  - Colheita de março; a), b), c) e d) Ca/Sr ; e), f), g) e h) Ca/K e i), j), l) e m) Ca/Na

Em relação ao elemento que constitui a mineralização (U) ou que com ele está relacionado (Th) e em relação a outros elementos potencialmente tóxicos, verifica-se uma correlação positiva na colheita de março de 2011 entre o U e o As, U e o Sr e o U e o Th (Fig. 21), esta relaciona-se com a meteorização da mineralização.

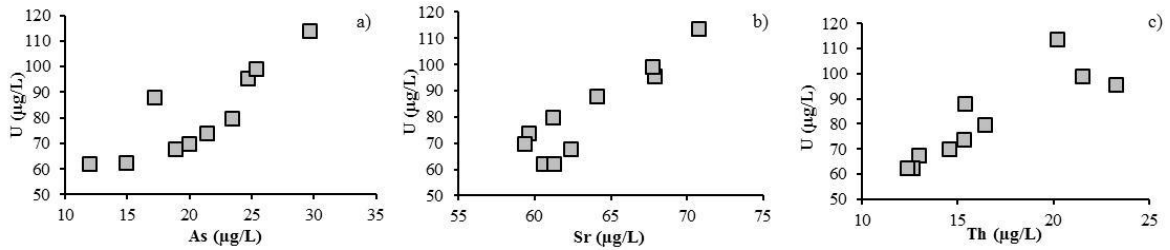


Fig. 21- Correlações entre elementos das águas de A-do-Cavalo. ■ –Colheita de março; a) Correlação U/As; b) Correlação U/Sr e c) Correlação U/Th;

Como referido atrás e observado nas tabelas as águas analisadas são muito pouco mineralizadas, contudo poderão possuir elementos potencialmente tóxicos que as contaminem. A avaliação da qualidade das águas depende do fim a que a mesma se destina. Assim, as águas da região de A-do-Cavalo serão caracterizadas tendo em conta os diferentes usos, com base na legislação a que se teve acesso.

A qualidade da água destinada ao consumo humano é estabelecida pelo Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto, que estabelece os valores paramétricos para os diferentes parâmetros químicos e indicadores, com o objetivo de proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação dessa água e assegurar a disponibilização tendencialmente universal de água salubre, limpa e desejavelmente equilibrada na sua composição (Diário da República, 2007). Na falta de limites legislados para o urânio, recorreu-se aos estabelecidos na WHO (World Health Organization, 2008).

A qualidade da água destinada à rega é definida pelo Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto. Este decreto estabelece também os valores máximos recomendados (VMR) e, admitidos (VMA), em águas usadas para a produção de água para consumo, numa perspetiva de proteção da saúde pública, de gestão integrada dos recursos hídricos e de preservação do ambiente (Diário da República, 1998). Na ausência de limites legislados para o urânio na Europa, recorreu-se ao valor máximo admitido estabelecido na Norma

Canadiana (Canadian Council of Ministers of the Environment 1991). Na tabela X estão representados os valores estabelecidos nas legislações vigentes.

Com base nos valores estabelecidos pelo Decreto-Lei 306/ 2007 e pela WHO (2008), os principais problemas de contaminação das águas destinadas ao consumo humano, estão relacionadas com o excesso de U, As, Pb, Ni e NO<sub>2</sub> (Fig. 20 e Fig. 21). O teor U excede o valor estabelecido pela WHO em todas as colheitas e em todos os pontos. O U provavelmente tem origem na mineralização, mas não é de excluir a contribuição de fosfatos agrícolas, que por vezes possuem altos teores de U.

Tabela X-Teores estabelecidos nas legislações a que se teve acesso

Parâmetros	Consumo Humano	Rega	
		VMR	VMA
pH	≥6,5 e ≤9,5	6,5-8,4	4,5-9
Cond. (µS/cm)	2500		
SDT (mg/L)		640	
As (µg/L)	10	100	10000
Pb (µg/L)	25		
Ni (µg/L)	20	500	2000
Mn (µg/L)	50	200	10000
U (µg/L)	15		10
NO <sub>2</sub> (mg/L)	0,5		

Os teores de As ultrapassam os valores estabelecidos por lei para água para consumo humano em todos os pontos e nas quatro companhas, atingindo os valores mais altos na campanha de novembro de 2010. Os teores elevados de As, U e as correlações indicam que os dois se associam pelo que poderão estar relacionados com a mineralização.

Os teores de Pb ultrapassam os valores legislados na maioria das águas analisadas nas campanhas de novembro e março (Fig. 21). O Ni só foi detetado nas companhas de novembro de 2010 e março de 2011, ultrapassando os valores permitidos por lei em todas as amostras da colheita de março. Apesar de nas campanhas de abril e julho a evaporação ser mais intensa não há efeito na concentração. Nas campanhas de maior chuva há maior drenagem e maior lixiviação de Pb e Ni dos solos e sedimentos para as águas.

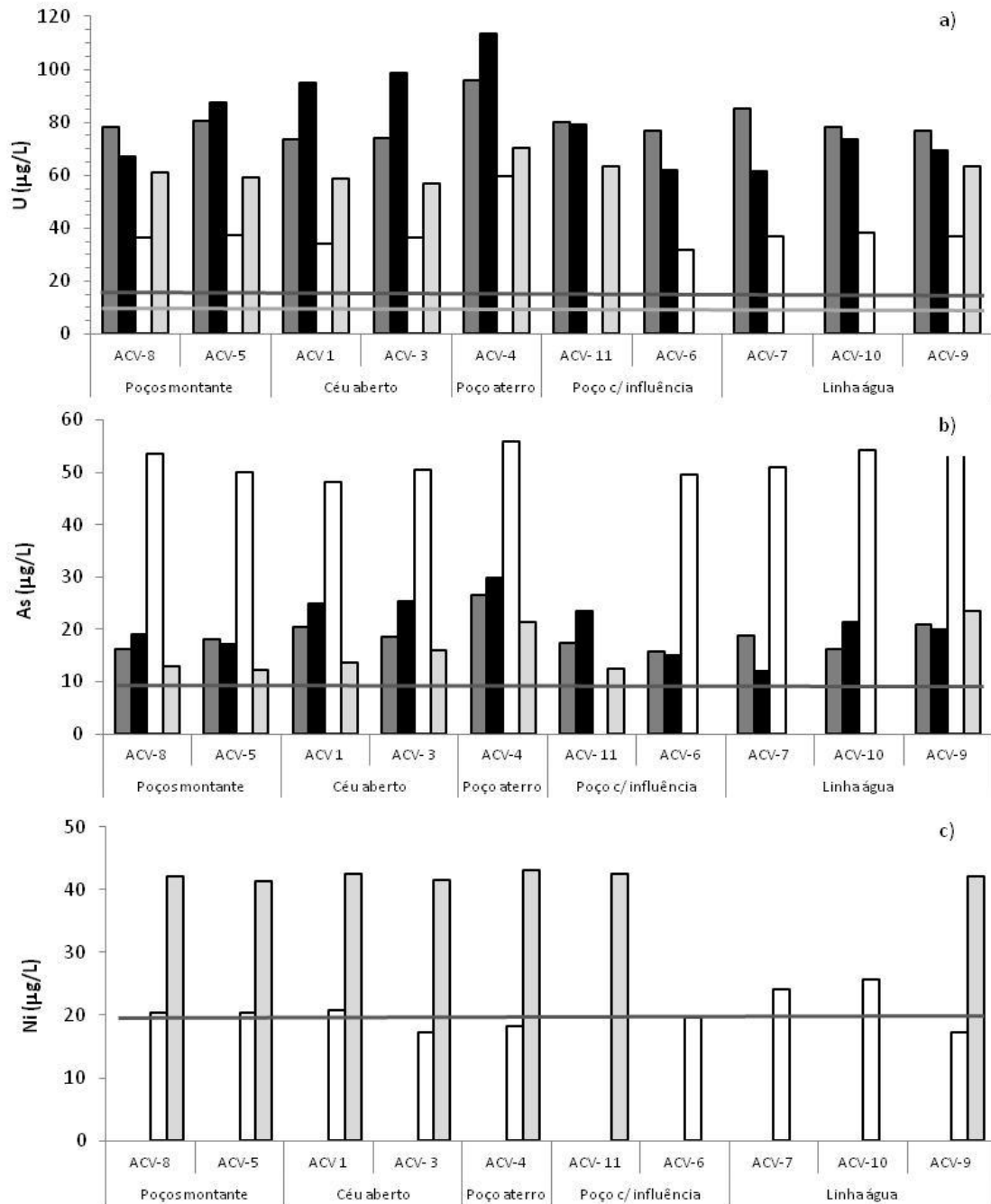


Fig. 22- Variação dos teores de elementos nas águas de A-do-Cavalo nas quatro colheitas realizadas a) urânio; b) arsénio; c) níquel. Símbolos:  - 1ª colheita (abril 2010);  - 2ª colheita (julho 2010);  - 3ª colheita (novembro 2010);  - 4ª colheita (março 2011);  - Valor paramétrico estabelecido para águas destinadas ao consumo humano;  - Valor paramétrico estabelecido para águas destinadas à rega.



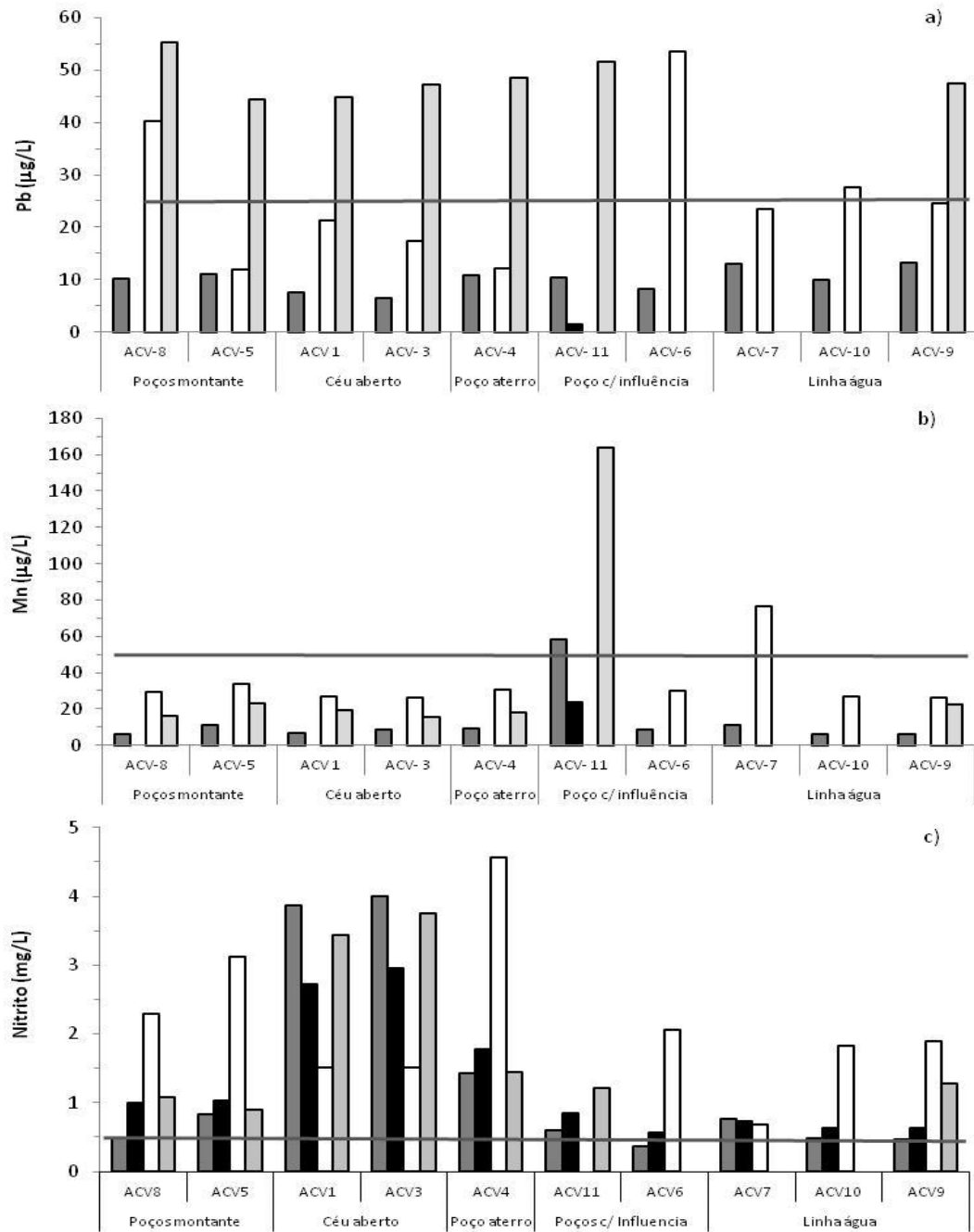


Fig. 23- Variação dos teores de elementos nas águas de A-do-Cavalo nas quatro colheitas realizadas a) chumbo; b) manganês; c) nitrito . Símbolos: ■ - 1ª colheita (abril 2010); ■ - 2ª colheita (julho 2010); □ - 3ª colheita (novembro 2010); □ - 4ª colheita (março 2011); — Valor paramétrico estabelecido para águas destinadas ao consumo humano; — Valor paramétrico estabelecido para águas destinadas à rega.

## 6. Conclusões

- A antiga mina de urânio de A-do-Cavalo está localizada na região norte de Portugal, onde predominam rochas graníticas. O granito encaixante da mineralização, de idade provável 320 Ma, é um granito porfiroide de grão médio a grosseiro, de duas micas, por vezes gnaissoso.
- A mineralização, está relacionada com a existência de diques doleríticos alterados, que funcionaram como armadilhas estruturais, onde os fluidos mineralizantes depositaram a mineralização uranífera, que é constituída por autunite, torbernite e fosforalinite.
- A região de A-do-Cavalo está localizada a uma altitude máxima de 780 m, é uma região pouco povoada e com baixo desenvolvimento agrícola, de clima temperado mas com invernos rigorosos, com queda de neve frequente. Os solos pouco desenvolvidos são usados para agricultura de subsistência e pastagens. A antiga mina localiza-se na cabeceira de uma linha de água (Ribeira do Aldeão), inserida na bacia de drenagem do Côa.
- A antiga mina foi explorada em dois céu-abertos, estando o primeiro transformado num lago, pois foi construída uma represa e o segundo foi aterrado com material estéril, coberto de terra e vegetado, sendo usado para hortas. Não há escorrência superficial da água do céu aberto para a Ribeira do Aldeão e esta só possui água corrente depois das chuvas.
- Os tailings possuem valores de pH de 4,5 a 6,3, baixas condutividades elétricas e teores muito elevados de As (583 mg/kg), Fe (6,5 %), Sb (122 mg/kg), Th (377 mg/kg), U (2278 mg/kg), W (127 mg/kg), Cr (232 mg/kg) e Ni (144 mg/kg).
- Os solos da região são arenosos e classificados como sub-ácidos, com pH a variar entre 6,3-6,6, sendo característicos de rochas graníticas e possuem poucos sais solúveis em água.
- Os solos estão poluídos em As, Sb e U, de acordo com as diferentes legislações a que se teve acesso, mas não há distinção nos valores destes elementos nas amostras colhidas nas proximidades da mina e nas afastadas dela. Os solos

analisados estão contaminados em Pb, Mn, Zn e Th tomando como referência os cambissolos portugueses.

- Os sedimentos de corrente possuem valores de pH ligeiramente ácidos e possuem poucos sais solúveis em água. Os teores máximos de U e Th nos sedimentos de corrente são 207 e 147 ppm, respetivamente.
- O sedimento de corrente localizado mais próximo do céu aberto, na cabeceira da Ribeira do Aldeão, é o mais enriquecido em Al (4,97%), As (304 mg/kg), Fe (4,96%), Sb (50 mg/kg) e dos mais ricos em Th (142 mg/kg) e U (203 mg/kg), devido a receber drenagem subterrânea da antiga mina e observa-se um decréscimo gradual dos teores de U, Th, As e Sb ao longo da Ribeira do Aldeão.
- Os sedimentos de corrente estão poluídos em As, Cd, Pb, Sb, Th, U e W tomando como referência a mediana dos sedimentos portugueses, mas não estão poluídos tomando como referência o fundo geoquímico local.
- As águas analisadas são bicarbonatadas sódico-potássicas a tipo indefinido na estação mais seca. A sua composição química é determinada pela meteorização das rochas graníticas mas também pela existência da mineralização.
- As águas analisadas estão contaminadas em U, As e  $\text{NO}_2^-$  em todas as campanhas e estão contaminadas em Pb e Ni nos períodos de maior precipitação atmosférica.

## 7. Bibliografia

- Almeida, C. A. F.; (2009) – “Impacte Ambiental de Antigas Explorações Mineiras de Urânio na Região Centro de Portugal.” Tese para a obtenção do grau de mestre, no Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, pp 127.
- Antunes, S. C.; Pereira, R.; Gonçalves, F. (2007) – “Evaluation of the Potential Toxicity (acute and chronic) of Sediments from Abandoned Uranium Mine Ponds.” *J Soils Sediments* 7 (6) 368-376.
- Antunes, I. M. H. R.; Neiva, A. M. R. ; Silva, M. M. V. G. (2002)- “The mineralized veins and the impact of old mine workings on the environment at Segura, central Portugal” *Chem. Geol.* 190: 417-431.
- Bradl, H.B. (2004) – “Adsorption of heavy metals ions on soils and soils constituents.” *J. of Colloid Interface Sci.* 277:1-18.
- Cabral, J. (1995) -“Neotectónica em Portugal Continental. Memórias do Instituto Geológico e Mineiro, Memórias 31. Lisboa, 265 p.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (1991) – “Interim Canadian Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites”. CCME EPC – CS34, Manitoba: 1-20
- Carta dos Solos (1978). Atlas do Ambiente. Comissão Nacional do Ambiente. Serviço de Reconhecimento e de Ordenamento Agrário.
- Carta Militar de Portugal, nº 160, Instituto Geográfico do Exército.
- Coetzee, H.; Rademeyer, M. (2005) – “Lead isotope ratios as a tracer for contaminated waters from uranium mining and milling” In Merkel, B.J.; HascheBerger (eds) – “Uranium in the Environment: mining impact and consequences.” Springer-Verlang. Berlin, pp. 663-670.
- Costa, M.M.C.P. (2011). Geoquímica dos granitoides de Aguiar da Beira, Norte de Portugal. Tese de Doutoramento não publicada. Universidade de Aveiro., pp 346
- Cotelos Neiva, J.M. (2003) – “Jazigos portugueses de minérios de urânio e sua génese.” In: Ferreira, M.R.P.V. (ed): “A Geologia de Engenharia e os Recursos

Geológicos” Livro em Honra do Prof. J.M. Cotelo Neiva. Imprensa da Universidade de Coimbra 1:15-76 pp.

- Csusos, M.; Csuros, C. (2002) – “Environmental sampling and analysis for metals”. Lewis Publisher, 372 pp.
- Custodio, E., e Llamas, M. R. (1983) – “Hidrografia Subterrânea” 2ª Edición. Edições Ómega, Barcelona. Tomo I: 1157
- Decreto Ministeriale nº 471 del 25/10/1999, publicato su: Gazzeta Ufficiale, Supplemento Ordinário nº 293 del 15/12/1999.
- Diário da Republica (1998) – “Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto” Série I-A: N.º 155-1-7.
- Diário da República (2007) – “Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto” 1.ª Série- N.º 164-27
- Dinis, M.L., Fiúza, A. (2005) – “Simulation of liberation and transport of radium from uranium tailings” In Merkel, B. J., Hasche (eds) – “Uranium in the Environment: mining impact and consequences.” Springer- Verlag. Berlin, 609-618.
- Farias, P., Gallastegui, G., González Lodeiro, F., Marquínez, J., Martín-Parra, L.M., Martinez Catalán, J.R., Pablo Maciá, J.G. de; Rodríguez-Fernández, L.R. (1987) – Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central. Mem. Museo e Lab. Miner. Geol., Fac. Ciências, Univ. Porto, 1:411-431pp.
- Ferreira, A., Inácio, M.M., Morgado, P., Batista, M.J., Ferreira, L., Pereira, V., Pinto, M.S. (2001) – “Low-density geochemical mapping in Portugal. Applied Geochemistry, 16, 1323-1331pp.
- Ferreira, M.M.S.I. (2004). “Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade”. Tese de doutoramento não publicada. Universidade de Aveiro.
- Freeze, R. A.; Cherry, J.A. (1979) – “Groundwater” Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ07632, 604 pp.

- Hamidi, A. (2000) – “Groundwater and Surface Water Pollution. Subsurface Site Investigation in Groundwater and Surface Water Pollution” edited by David H.F. Liu e Béla G. Lipták. Lewis Publishers, U.S.A., 150pp.
- ICRL (1987) - Guidance on the assessment and redevelopment of contaminated land. ICRL Guidance note 59/83, 1987pp.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A., Conde, L.N. (1974) – Memória Explicativa del Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares (E. 1:1000000). IGME, 113pp.
- Langmuir, D (1997). Aqueous Environmental Geochemistry. Upper Saddle River: Prentice Hall, Inc.
- Leitão, T.E.; Barbasa, A.E.; Ikävalko, V., Menezes, T. e Zakharova, T. (2002) – “Avaliação e gestão ambiental das Águas de Escorrência de Estradas. 2.º Relatório” Estudo em desenvolvimento para o INAG. Relatório 205/02 GIAS/DH, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 61pp.
- Lottermoser, B. (2010): Mine wastes: Characterization, treatment, environmental Impacts. Springer, Berlin, 400pp.
- Macedo, C.A.R. (1988). “Granitóides, Granitóides, Complexo Xisto-Grauváquico e Ordovícico na Região entre Trancoso e Pinhel” Tese para a obtenção do grau de doutoramento, no Centro de Geociências da Universidade de Coimbra, 430pp.
- Marques, M.J., Martinez-Conde, E., Rovira, J.V., Ordenez, S. (2001) – “ Heavy metals pollution of aquatic ecosystems in the vicinity of a recently closed underground lead-zinc mine (Basque Country, Spain)” *Environ Geol*: 1125-1137pp.
- Martínez, J., Llamas, J., Miguel, E., Rey, J., Hidalgo, M.C. (2007). Determination of the geochemical background in a metal mining site: example of the mining district of Linares (South Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 94, p. 19-29.
- McLean, J.E. e Bledsoe, B.E. (1992) – “Behavior of Metals in Soils. Groundwater Issue” EPA, U.S. Environmental Protection Agency, Office of

Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, EPA/540/S-92/018, 25 pp.

- Müller, G., 1979. Schwermetalle in den Sedimenten de Rheins – Veränderungen seit (1971). Umschau 79, 778-783pp.
- Neves, O. e Abreu, M.M. (2011).- Uranium concentration on agricultural soils near Cunha Baixa mine (Portugal centre-north) after a seasonal period of irrigation. Book of Abstracts IV International Conference on Medical Geology, 20-25 Setembro 2011, Bari, Italia, 225pp.
- Oliveira, J.M.S.; Machado, M. J. C.; Pedrosa, M. Y.; Ávila, P.Fe Leite, M.R. M. (1999).- “Programas de investigação e controlo ambientais em áreas do país com minas abandonadas: Compilação de resultados” Estudos, Notas e Trabalhos, Tomo 41 Instituto geológico e Mineiro. 27pp.
- Petrova, R. (2005) – “Accumulation of natural radionuclides in wooden and grass vegetation from abandoned uranium mines. Opportunities for phytoremediation” In: Merkel, B.J.; Hasche-Berger (eds) – “Uranium in the Environment: mining impact and consequences. “Springer-Verlang. Berlin, pp.507-513pp.
- Pinto M.M.S.C. (2001) – “ Mineralizações Uraníferas do Vale de Abrutiga e estudo do impacto ambiental da sua exploração” Tese para a obtenção do grau de mestre, no Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 312pp.
- Pinto, M.M.S.C., Silva, M.M.V.G., Neiva, A.M.R. (2001) – “Uranium mineralization and water contamination in Central Portugal” Water-Rock Interaction, 2001, V. 2, Rosa Cidu (ed.), 1261-1264pp.
- Pinto, M.M.S.C., Silva, M.M.V. G., Neiva, A.M.R. (2004) – “Pollution of Water and Stream Sediments Associated with the Vale De Abrutiga Uranium Mine, Central Portugal” Mine Water and the Environment, 23, 66-75pp.
- Reimann, C. e Caritat P. (1998) – “Chemical elements in the environment” Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 397pp.



- Ribeiro A. (1988)- A Tectónica Alpina em Portugal, Geonovas, Vol. 10, pp 8-11, Lisboa.
- Ribera, D., Labrot, F., Tisnerat, G. , Narbonne, J.F. (1996) – “ Uranium in the Environment: Occurrence, Transfer and Biological Effects” Rev. Environ. Cont. Toxicology, 146, 53-80pp.
- Riley, R.J., Zachara, J. M.; Wobber. F.J (1992) – “Chemical contaminants on DOE lands and selection of contaminant mixtures for subsurface science research DOE/ER-05471.” DOE Office of Energie Research Report.
- Ruiz, F., (2001). Trace metals in estuarine sediments from southwestern Spanish Coast. Mar. Poll. Bull., 42, 482-490pp.
- Santos, R.M.P. e Tassinari, C.C.G. (2012). Different lead sources in an abandoned uranium mine (Urgeiriça – central Portugal) and its environmental impact - isotopic Evidence, Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 12, 241-252.
- Siegel, F. R. (2002) – “Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Heavy Metals.” Springer- Vealag, Heidelberg, 218pp.
- Sinclair, G.; Taylor, G.; Brown, P. (2005) – “The effects of weathering and diagenetic process on the geochemical stability of uranium mill tailings.” In: Merkel, B. J.; Hasche-Berger (eds) – “Uranium in the Environment: mining impactand consequences.” Springer- Verlag. Berlin, pp.27-46.
- Soudek, P.; Valenova, S.; Vanek, T. (2005) – “Study of radiophytoremediation on heavily polluted area in South Bohemia” In Merkel, B. J.; Hasche-Berger (eds) –“Uranium in the Environment: mining impact and consequences.” Springer- Verlag. Berlin, 519-524pp.
- Suzuki, Y.; Banfield, J. F. (2004) – “Resistance and accumulation of uranium by bacteria from a uranium-contaminated site” Geomicrobiol J 21(2): 133-121pp.
- Tarradellas, J.; Bitton, G.; Rossel, D. (1996) – “Soil ecotoxicology”. Lewis Publishers, 386pp.
- Wennrich, R., Mattusch, J., Morgenstern, P., Freyer, K., Treutler, H.C., Stärk, H.J., Brüggemann, L., Paschke, A., Daus, B., Weiss, H. (2004). –

“Characterization of the sediments in an abandoned mining area; a case study of Mansfeld region, Germany.” *Environm Geol* 45: 818-833pp.

- Winde, F. e Sandham, L. A (2004) – Uranium pollution of South African streams- Na overview of the situation in Gold mining áreas of the Witwatersrand *GeoJournal* 61: 131-149pp.
- Wong, C. K. C.; Cheung, R. Y. H.; Wong, M. H. (1999) – “Toxicological assessment of coastal sediments in Hong using a flagellate, *Dunaliella tertiolect*.” *Environ Pollut.* 105, 175-183pp.
- VROM (2000) - Circular on target values and intervention values for soil remediation. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (2000)

Anexo 1 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os elementos das águas da colheita de abril de 2010, da área da Mina de A-do-Cavalo

	Temp. (°C)	pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	O <sub>2</sub> dis. (mg/l)	SDT (ppm)	Cl (mg/l)	NO <sub>2</sub> (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	CO <sub>3</sub> (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Fe (µg/l)	Mn (µg/l)	Cu (µg/l)	Al (µg/l)	Zn (µg/l)	Ba (µg/l)	Sr (µg/l)	Pb (µg/l)	As (µg/l)	Th (µg/l)	
Temp. (°C)	1																							
pH	<b>0,7</b>	1,0																						
Eh (mV)	-0,4	-0,6	1,0																					
Cond. (mS/cm)	0,4	0,4	-0,3	1,0																				
O <sub>2</sub> dis. (mg/l)	0,6	<b>0,7</b>	-0,1	-0,2	1,0																			
SDT (ppm)	0,3	0,4	-0,3	<b>1,0</b>	-0,2	1,0																		
Resíd seco (mg/l)	0,3	0,4	-0,5	0,4	0,0	0,4																		
F (mg/l)	-0,6	-0,5	-0,2	<b>0,9</b>	<b>-0,9</b>	<b>0,9</b>																		
Cl (mg/l)	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	-0,3	<b>0,8</b>	0,3	<b>0,8</b>	1,0																	
NO <sub>2</sub> (mg/l)	<b>-0,7</b>	-0,3	0,2	0,3	-0,6	0,3	-0,2	1,0																
HCO <sub>3</sub> (mg/l)	0,2	0,3	-0,3	<b>1,0</b>	-0,3	<b>1,0</b>	<b>0,7</b>	0,5	0,2	1,0														
Na (mg/l)	0,5	0,6	-0,4	<b>1,0</b>	0,0	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	0,2	-0,1	<b>0,9</b>	1,0													
K (mg/l)	0,2	0,1	-0,4	<b>0,9</b>	-0,5	<b>0,9</b>	0,5	0,4	0,5	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	1,0												
Ca (mg/l)	0,2	0,2	-0,2	<b>1,0</b>	-0,3	<b>1,0</b>	0,7	0,5	0,2	1,0	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	1,0											
Fe (µg/l)	-0,3	<b>-0,8</b>	<b>0,7</b>	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	-0,2	0,0	-0,4	-0,4	-0,3	-0,3	1,0										
Mn (µg/l)	0,0	-0,4	-0,3	-0,1	-0,5	-0,1	-0,1	-0,4	0,2	-0,2	-0,2	0,1	-0,2	0,4	1,0									
Cu (µg/l)	-0,3	-0,5	1,0	-0,3	0,0	-0,3	-0,2	0,0	-0,3	-0,3	-0,4	-0,5	-0,3	<b>0,8</b>	-0,2	1,0								
Al (µg/l)	-0,1	-0,6	0,1	-0,6	-0,2	-0,6	-0,5	-0,5	0,1	<b>-0,6</b>	-0,7	-0,4	-0,6	0,7	<b>0,8</b>	0,2	1,0							
Zn (µg/l)	0,3	-0,2	0,1	0,2	-0,1	0,2	0,0	0,0	0,5	0,1	0,0	0,4	0,2	0,2	0,0	0,0	0,1	1,0						
Ba (µg/l)	-0,2	-0,5	-0,3	0,1	-0,6	0,1	-0,3	0,2	<b>0,7</b>	0,1	-0,2	0,5	0,1	0,2	0,6	-0,3	0,4	0,6	1,0					
Sr (µg/l)	0,2	0,2	-0,2	1,0	-0,4	<b>1,0</b>	<b>0,7</b>	0,5	0,3	1,0	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>1,0</b>	-0,2	-0,1	-0,3	-0,5	0,2	0,2	1,0				
Li (µg/l)	-0,7	-0,5	0,1	-0,6	-0,3	-0,5	<b>-0,7</b>	0,2	0,4	-0,5	-0,6	-0,4	-0,5	0,3	0,3	0,1	0,5	-0,4	0,1	-0,5				
Pb (µg/l)	-0,1	-0,4	<b>0,8</b>	-0,6	0,2	-0,6	-0,4	-0,3	0,0	-0,6	-0,6	-0,6	-0,5	0,7	-0,1	<b>0,8</b>	0,5	0,3	-0,1	-0,5	1,0			
Co (µg/l)	0,1	-0,4	-0,3	0,3	-0,6	0,2	0,1	-0,2	0,4	0,2	0,1	0,5	0,2	0,3	<b>0,7</b>	-0,2	0,5	0,4	<b>0,7</b>	0,3	-0,1			
As (µg/l)	-0,3	0,0	-0,1	0,0	-0,2	0,0	-0,3	0,5	<b>0,7</b>	0,0	-0,1	0,1	0,0	-0,2	-0,1	-0,2	-0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	1,0		
Th (µg/l)	0,0	0,5	-0,5	0,3	0,0	0,3	0,1	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	<b>-0,8</b>	-0,4	-0,6	-0,5	-0,1	0,0	0,3	-0,5	0,6	1,0	
U (µg/l)	-0,4	-0,1	-0,2	0,5	-0,6	0,6	0,1	<b>0,8</b>	0,6	0,6	0,4	0,6	0,6	-0,3	0,0	-0,3	-0,4	-0,1	0,2	0,6	-0,5	<b>0,7</b>	0,6	

Anexo 2 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os elementos das águas da colheita de julho de 2010, da área da Mina de A-do-Cavalo

	Temp.(°C)	pH	Eh(mV)	Cond.(mS/cm)	O <sub>2</sub> dir.(mg/l)	SDT(ppm)	Razídeca(mg/l)	Cl(mg/l)	NO <sub>2</sub> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> (mg/l)	F(mg/l)	Na(mg/l)	K(mg/l)	Ca(mg/l)	Mg(mg/l)	Fe(µg/l)	Mn(µg/l)	Cu(µg/l)	Al(µg/l)	Zn(µg/l)	Ba(µg/l)	B(µg/l)	Sr(µg/l)	Cd(µg/l)	Ni(µg/l)	Co(µg/l)		
Temp.(°C)	1,0																											
pH	<b>0,7</b>	1,0																										
Eh(mV)	-0,6	-0,2	1,0																									
Cond.(mS/cm)	0,6	<b>0,9</b>	-0,5	1,0																								
O <sub>2</sub> dir.(mg/l)	0,0	0,1	0,1	-0,1	1,0																							
SDT(ppm)	0,5	<b>0,8</b>	-0,4	<b>1,0</b>	-0,1	1,0																						
Razídeca(mg/l)	0,4	0,6	-0,1	0,7	-0,6	<b>0,7</b>	1,0																					
F(mg/l)	<b>-0,9</b>	0,3	-0,1	<b>0,8</b>	-0,6	0,9	0,6	1,0																				
Cl(mg/l)	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	-0,6	<b>0,8</b>	0,0	0,7	0,4	1,0	1,0																			
NO <sub>2</sub> (mg/l)	<b>0,9</b>	<b>0,7</b>	<b>-0,7</b>	<b>0,8</b>	-0,2	0,6	0,5	<b>0,8</b>	1,0	1,0																		
HCO <sub>3</sub> (mg/l)	0,3	0,4	-0,5	0,7	-0,4	<b>0,7</b>	0,6	<b>0,7</b>	0,5	1,0	1,0																	
Na(mg/l)	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	-0,4	<b>0,9</b>	-0,1	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	0,5	1,0	1,0																
K(mg/l)	-0,1	0,5	-0,1	<b>0,7</b>	0,0	<b>0,8</b>	0,5	0,2	0,1	0,5	0,5	0,3	1,0															
Ca(mg/l)	0,6	<b>0,7</b>	-0,7	<b>0,9</b>	-0,1	<b>0,9</b>	0,5	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	0,7	<b>0,9</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	1,0														
Mg(mg/l)	<b>0,7</b>	<b>1,0</b>	-0,4	<b>1,0</b>	-0,1	<b>1,0</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	0,6	1,0	<b>1,0</b>	0,5	<b>1,0</b>	1,0													
Fe(µg/l)	-0,3	-0,6	0,1	-0,4	-0,5	-0,4	-0,1	<b>-0,7</b>	-0,2	-0,4	-0,3	-0,4	-0,2	-0,3	-0,5	1,0												
Mn(µg/l)	-0,4	-0,6	0,1	-0,4	-0,5	-0,4	-0,1	<b>-0,7</b>	-0,3	-0,4	-0,4	-0,5	-0,2	-0,3	-0,5	<b>1,0</b>	1,0											
Cu(µg/l)	-0,3	-0,6	0,0	-0,4	-0,5	-0,4	-0,1	<b>-0,7</b>	-0,2	-0,4	-0,3	-0,4	-0,2	-0,2	-0,5	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	1,0										
Al(µg/l)	-0,5	-0,6	0,2	-0,5	-0,3	-0,4	-0,2	<b>-0,8</b>	-0,4	-0,6	-0,5	-0,6	-0,1	-0,4	-0,6	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	1,0									
Zn(µg/l)	0,0	0,0	-0,3	-0,1	<b>0,8</b>	0,0	<b>-0,7</b>	0,0	-0,2	-0,3	-0,1	-0,2	0,1	0,1	-0,2	-0,2	-0,2	-0,1	0,0	1,0								
Ba(µg/l)	-0,5	-0,5	0,2	-0,4	0,2	-0,3	-0,4	<b>-0,8</b>	-0,5	<b>-0,7</b>	-0,5	-0,6	0,1	-0,3	-0,6	0,7	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	0,5	1,0							
B(µg/l)	0,3	0,1	-0,9	0,5	-0,1	0,5	0,1	0,5	0,4	<b>0,7</b>	0,5	0,2	0,5	<b>0,8</b>	0,5	-0,1	-0,1	0,0	-0,2	0,3	-0,1	1,0						
Sr(µg/l)	0,5	0,6	-0,7	<b>0,9</b>	-0,1	<b>0,9</b>	0,4	<b>0,7</b>	0,6	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	0,6	<b>0,7</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	-0,2	-0,3	-0,2	-0,3	0,2	-0,2	<b>0,8</b>	1,0					
Li(µg/l)	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	-0,4	<b>1,0</b>	-0,1	<b>1,0</b>	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	0,6	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	0,6	<b>0,9</b>	<b>1,0</b>	-0,4	-0,4	-0,4	-0,5	-0,1	-0,4	0,4	<b>0,8</b>					
Cd(µg/l)	0,6	0,6	-0,4	0,6	-0,1	0,5	0,6	0,5	0,6	0,2	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	0,3	0,6	0,6	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,1	-0,1	0,2	0,4	1,0				
Ni(µg/l)	-0,1	0,3	0,2	0,2	0,0	0,3	0,4	-0,3	-0,1	-0,3	0,1	0,1	0,5	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	0,1	0,6	-0,2	0,1	0,6	1,0			
Pb(µg/l)	-0,3	-0,3	0,1	-0,4	0,6	-0,3	<b>-0,7</b>	-0,6	-0,4	<b>-0,7</b>	-0,5	-0,5	-0,1	-0,3	-0,5	0,3	0,3	0,4	0,5	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	-0,1	-0,2	-0,3	0,3			
Co(µg/l)	-0,3	-0,4	0,3	-0,4	-0,1	-0,4	-0,2	<b>-0,8</b>	-0,3	<b>-0,8</b>	-0,4	-0,4	-0,2	-0,4	-0,4	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	0,1	<b>0,8</b>	-0,4	-0,4	0,1	0,6	1,0		
Cr(µg/l)	-0,4	-0,6	0,1	-0,4	-0,5	-0,4	-0,1	<b>-0,7</b>	-0,3	-0,5	-0,4	-0,5	-0,3	-0,3	-0,6	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	1,0	<b>1,0</b>	-0,2	<b>0,7</b>	-0,1	-0,3	-0,2	0,3	<b>0,8</b>		
Ar(µg/l)	0,0	0,5	<b>0,7</b>	0,1	0,2	0,2	0,4	-0,1	-0,1	-0,2	0,1	0,3	0,2	-0,2	0,6	-0,3	-0,3	-0,4	-0,2	-0,3	-0,2	-0,7	-0,3	0,1	0,4	0,0		
Th(µg/l)	0,4	0,4	-0,3	0,5	-0,5	0,4	<b>0,7</b>	0,1	0,5	0,1	0,6	0,5	0,3	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	-0,2	0,2	0,1	0,4	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	0,4		
U(µg/l)	-0,6	0,0	<b>0,7</b>	0,0	0,1	0,1	0,1	-0,6	-0,5	-0,3	-0,2	-0,2	0,6	-0,2	0,0	0,2	0,2	0,1	0,4	0,0	0,5	-0,4	-0,1	0,0	<b>0,8</b>	0,5		

Anexo 3 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os elementos das águas da colheita de novembro de 2010, da área da Mina de A-do-Cavalo

	Temp. (°C)	pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	O <sub>2</sub> dis. (mg/l)	SDT (ppm)	Resid. seco (mg/l)	F (mg/l)	Cl (mg/l)	NO <sub>2</sub> (mg/l)	NO <sub>3</sub> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> (mg/l)	F (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Cu (µg/l)	Sr (µg/l)	Pb (µg/l)	Co (µg/l)	As (µg/l)	Th (µg/l)	
Temp. (°C)	1,0																						
pH	-0,1	1,0																					
Eh (mV)	-0,3	<b>-0,9</b>	1,0																				
Cond. (mS/cm)	0,4	0,2	-0,3	1,0																			
O <sub>2</sub> dis. (mg/l)	-0,5	0,1	0,1	-0,6	1,0																		
SDT (ppm)	0,3	0,2	-0,3	<b>1,0</b>	-0,6	1,0																	
Resid. seco (mg/l)	0,6	0,3	-0,6	<b>0,7</b>	-0,4	0,7	1,0																
F (mg/l)	0,7	-0,5	0,2	<b>0,9</b>	<b>-0,8</b>	0,9	0,6	1,0															
Cl (mg/l)	-0,1	0,4	-0,2	-0,1	0,1	0,0	0,0	-0,3	1,0														
NO <sub>2</sub> (mg/l)	0,0	0,4	-0,2	<b>0,8</b>	-0,1	0,8	0,5	<b>1,0</b>	0,0	1,0													
SO <sub>4</sub> (mg/l)	0,0	0,3	-0,1	0,3	-0,4	0,3	-0,1	0,1	<b>0,8</b>	0,2													
NO <sub>3</sub> (mg/l)	0,5	0,3	-0,5	<b>1,0</b>	<b>-1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	-0,4	<b>0,9</b>	1,0												
HCO <sub>3</sub> (mg/l)	0,2	0,3	-0,3	<b>0,9</b>	-0,4	0,9	0,6	<b>0,9</b>	-0,2	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	1,0											
F (mg/l)	0,1	0,3	-0,3	<b>0,9</b>	-0,3	<b>0,9</b>	0,6	<b>0,9</b>	-0,2	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>1,0</b>	1,0										
Na (mg/l)	0,1	0,4	-0,3	<b>0,9</b>	-0,4	<b>0,9</b>	0,5	<b>0,8</b>	-0,2	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	1,0									
K (mg/l)	0,6	0,2	-0,4	<b>0,8</b>	<b>-0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	0,0	0,4	<b>1,0</b>	0,7	0,6	0,6	1,0								
Ca (mg/l)	0,4	0,3	-0,3	<b>1,0</b>	-0,6	<b>1,0</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	0,1	<b>0,8</b>	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	1,0							
Mn (µg/l)	0,3	<b>-0,7</b>	0,6	-0,2	0,1	-0,2	-0,2	0,3	-0,1	-0,2	-0,7	-0,2	-0,3	-0,3	-0,2	-0,2							
Al (µg/l)	-0,4	<b>-0,8</b>	<b>1,0</b>	-0,3	0,1	-0,3	-0,6	-0,1	0,0	-0,3	<b>-0,7</b>	-0,3	-0,4	-0,3	-0,4	-0,3	-0,2						
Zn (µg/l)	0,0	0,2	-0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	-0,4	-0,1	0,4	0,3	0,4	0,5	0,4	0,1	0,2	<b>0,9</b>						
B (µg/l)	0,4	0,5	<b>-0,7</b>	<b>0,7</b>	-0,6	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	0,1	0,4	<b>0,9</b>	0,6	0,5	0,5	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	0,2						
Sr (µg/l)	0,4	0,3	-0,3	<b>0,9</b>	-0,7	<b>0,9</b>	0,7	<b>0,8</b>	0,2	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	0,8	0,9	<b>1,0</b>	0,4	1,0					
Pb (µg/l)	0,3	-0,1	-0,2	-0,5	0,0	-0,5	-0,1	-0,3	-0,2	<b>-0,7</b>	0,4	-0,5	-0,6	-0,4	-0,1	-0,5	-0,2	-0,4	1,0				
Co (µg/l)	-0,2	-0,2	0,2	<b>-0,9</b>	0,5	<b>-0,9</b>	-0,5	-0,6	0,0	<b>-0,8</b>	<b>-0,9</b>	<b>-0,9</b>	<b>-0,9</b>	<b>-0,9</b>	-0,6	<b>-0,9</b>	-0,5	<b>-0,8</b>	0,6	1,0			
As (µg/l)	0,4	0,0	-0,3	0,7	-0,6	0,6	0,7	<b>0,8</b>	-0,5	0,3	<b>0,9</b>	0,6	0,6	0,6	<b>0,8</b>	0,6	0,3	0,6	0,2	-0,4	1,0		
Th (µg/l)	0,6	0,0	-0,4	0,3	-0,2	0,3	0,6	0,6	-0,1	0,0	<b>0,9</b>	0,2	0,2	0,0	0,5	0,3	0,3	0,3	0,2	0,0	0,5	1,0	
U (µg/l)	0,6	-0,3	-0,1	0,3	<b>-0,8</b>	0,2	0,2	<b>0,9</b>	-0,4	-0,3	<b>0,9</b>	0,1	0,0	0,1	0,6	0,2	-0,2	0,3	0,5	-0,1	0,7	0,3	

Anexo 4 Coeficientes de correlação de Pearson entre os elementos das águas da colheita de março da área da Mina de A-do-Cavalo

	Temp. (°C)	pH	Eh (mV)	Cond. Eléct. (µS/cm)	O <sub>2</sub> dis. (mg/l)	SDT (ppm)	Resíd. seco (mg/L)	F (mg/l)	Cl (mg/l)	NO <sub>2</sub> (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	NO <sub>3</sub> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> (mg/l)	F (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Al (µg/l)	B (µg/l)	Sr (µg/l)	Co (µg/l)	As (µg/l)	Th (µg/l)	U (µg/l)	
Temp. (°C)	1,0																								
pH	-0,1	1,0																							
Eh (mV)	<b>0,7</b>	-0,1	1,0																						
Cond. Eléct. (µS/cm)	0,2	<b>0,7</b>	-0,2	1,0																					
O <sub>2</sub> dis. (mg/l)	-0,3	0,5	-0,2	0,1	1,0																				
SDT (ppm)	0,2	<b>0,7</b>	-0,2	<b>1,0</b>	0,1	1,0																			
Resíd. seco (mg/l)	0,6	0,1	0,4	0,0	0,2	0,0	1,0																		
F (mg/l)	-0,2	<b>0,8</b>	-0,5	<b>0,9</b>	0,3	<b>0,9</b>	-0,1	1,0																	
Cl (mg/l)	-0,3	<b>0,7</b>	-0,7	<b>0,8</b>	0,4	<b>0,8</b>	0,0	<b>0,9</b>	1,0																
NO <sub>2</sub> (mg/l)	-0,1	<b>0,7</b>	-0,6	<b>0,9</b>	0,3	<b>0,9</b>	-0,1	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	1,0															
SO <sub>4</sub> (mg/l)	-0,2	<b>0,8</b>	-0,5	<b>0,9</b>	0,3	<b>0,9</b>	-0,1	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	1,0	1,0														
NO <sub>3</sub> (mg/l)	0,7	0,2	<b>0,7</b>	0,5	-0,3	0,5	0,1	0,1	-0,3	0,0	0,1	1,0													
HCO <sub>3</sub> (mg/l)	0,2	<b>0,7</b>	-0,2	<b>1,0</b>	0,1	<b>1,0</b>	0,0	<b>0,8</b>	0,7	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	0,6	1,0												
F (mg/l)	0,0	<b>0,8</b>	-0,4	<b>0,9</b>	0,3	<b>0,9</b>	0,0	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	0,2	<b>0,9</b>	1,0											
Na (mg/l)	0,1	<b>0,8</b>	-0,3	<b>1,0</b>	0,3	<b>1,0</b>	0,1	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	0,3	1,0	1,0	1,0										
K (mg/l)	0,3	0,5	-0,1	<b>0,9</b>	0,0	<b>0,9</b>	0,0	<b>0,7</b>	0,6	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>1,0</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	1,0									
Ca (mg/l)	0,2	<b>0,7</b>	-0,2	<b>1,0</b>	0,0	<b>1,0</b>	0,0	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	0,6	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>1,0</b>	1,0								
Al (µg/l)	0,2	0,1	0,4	-0,1	-0,5	-0,1	0,1	0,1	-0,1	-0,3	0,1	-0,5	-0,5	-0,6	0,0	-0,6	-0,4	1,0							
B (µg/l)	-0,1	<b>0,7</b>	-0,4	<b>0,9</b>	0,1	<b>0,9</b>	-0,2	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	0,3	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	-0,4	1,0						
Sr (µg/l)	0,2	0,6	-0,2	<b>1,0</b>	-0,1	<b>1,0</b>	0,0	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	-0,3	<b>0,9</b>	1,0					
Co (µg/l)	-0,4	0,0	-0,1	0,0	-0,3	0,0	<b>-0,8</b>	-0,1	-0,1	0,0	-0,1	0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	1,0				
As (µg/l)	0,1	0,5	-0,1	<b>0,7</b>	0,0	<b>0,7</b>	-0,4	0,6	0,4	0,6	0,6	0,5	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	0,0	0,6	<b>0,7</b>	0,5	1,0			
Th (µg/l)	-0,1	<b>0,8</b>	-0,3	<b>0,9</b>	0,3	0,9	-0,2	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	0,3	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	0,0	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	0,2	<b>0,8</b>	1,0		
U (µg/l)	0,1	0,6	-0,1	<b>0,9</b>	-0,1	<b>0,9</b>	-0,2	<b>0,8</b>	0,6	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	-0,2	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	0,2	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	1,0	