



Instituto Politécnico de Castelo Branco  
Escola Superior Agrária

# Risco ambiental associado às explorações mineiras abandonadas da Mata da Rainha (Penamacor)

Ana Lúcia Caneiro Neves

Trabalho de Mestrado  
Monitorização de Riscos e Impactos Ambientais

Realizado sob a orientação científica da Doutora Isabel Margarida Horta Ribeiro Antunes, Professor adjunto do Departamento de Recursos Naturais e sustentabilidade da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco e a co-orientadora Doutora Paula Cristina Simões de Carvalho, Investigadora no Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra.

Maio 2011

## Agradecimentos

Ao concluir este trabalho, não posso deixar de expressar os meus agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para a sua realização.

À professora Doutora Isabel Margarida Horta Ribeiro Antunes, a minha orientadora, pela amizade, pelo apoio, pelo incentivo, preocupação, disponibilidade para esclarecer as mais diversas questões, leitura e crítica do trabalho.

À Doutora Paula Cristina Simões de Carvalho, a minha Co-orientadora, agradeço pela ajuda, pela leitura, crítica, preocupação, disponibilidade constante para qualquer esclarecimento.

Ao técnico do Laboratório do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, pelo tempo que disponibilizou para a realização das análises.

Ao meu colega André Ribeiro pela disponibilidade para esclarecimentos de softwares entre outras questões pertinentes.

Ao André Pereira um agradecimento especial, pela amizade, compreensão, e paciência para qualquer dúvida que me surgisse, e pela disponibilidade para a resolução de questões importantes.

À minha família pela compreensão, paciência nos momentos mais complicados, foram importantes para levar este trabalho adiante.

A todos, o meu muito obrigado!

**Palavras-chave:** Mata da Rainha, águas, contaminadas e recuperação.

## Resumo

Na região da Mata da Rainha (Penamacor, centro de Portugal) ocorreram diversas explorações mineiras de estanho e volfrâmio localizadas no seguimento da faixa de mineralizações de Sn-W de Góis - Segura. Esta área mineira é constituída por oito concessões, associadas a um jazigo mineral constituído por vários filões de quartzo mineralizados que ocorrem atravessando os xistos do complexo xisto-grauváquico e o granito, dominantes na área. São conhecidas explorações mineiras de cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) e volframite ( $\text{Fe,Mn(WO}_4$ )), com rara scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ) e, por vezes, pirite ( $\text{FeS}_2$ ) e arsenopirite ( $\text{FeAsS}_2$ ) associadas. Nestas explorações mineiras, actualmente abandonadas, nenhum trabalho de recuperação ambiental foi desenvolvido após o seu encerramento, sendo possível encontrar inúmeras galerias e algumas escombrelas dispersas pela área. É uma zona rural onde a agricultura constitui uma actividade presente e dispersa conjuntamente com a ocorrência de estruturas mineralizadas e antigas explorações mineiras.

Com este trabalho pretende-se avaliar o risco ambiental e para a saúde humana, associado a estas antigas explorações, nomeadamente através da mobilidade de elementos metálicos, desde as estruturas mineralizadas até às águas. Para tal, foram seleccionados dezoito pontos de amostragem, estando dois localizados fora da influência da exploração mineira. Estes pontos de água, distribuídos por linhas de água, albufeiras ou retenções de água, galerias de mina e poços foram analisados em quatro colheitas ao longo de um ano, de modo a estudar a variabilidade espacial e temporal. Na área de estudo predominam águas próximo da neutralidade ( $\text{pH} > 5,5$ ), sendo classificadas predominantemente como sódico-potássicas, bicarbonatadas, sulfatadas e de tipo indefinido.

A aplicação da Análise em Componentes Principais (ACP) permitiu verificar a separação em grupos de elementos de acordo com os seus comportamentos e interdependência. Deste modo, obtiveram-se as associações de variáveis constituídas por: Cu, Al, Zn, B, Sr, Li, Cd, Pb, Ni, Co, Cr,  $\text{NO}_2^-$ ; Na, K, Ca, Mg, Cl,  $\text{SO}_4^{2-}$ , condutividade eléctrica em oposição ao pH; Eh; Fe; As.

A maioria das águas da Mata da Rainha estão contaminadas em F,  $\text{NO}_2^-$ , Fe, Mn, Cu, Al, Pb e As pois ultrapassam o valor paramétrico para consumo humano definido na legislação portuguesa, pelo menos em uma das colheitas realizadas. De um modo geral, podem ser utilizadas para rega, excepto nalguns pontos de amostragem com teores de F, Mn, Cu e Co superiores ao valor máximo recomendado. Os teores elevados destes elementos podem constituir um potencial perigo para a saúde humana.

**Keywords:** Mata da Rainha, waters, contaminated and remediation

## Abstract

Several tin and tungsten closed mining exploitations in Mata da Rainha (Penamacor, central Portugal) are located in the tungsten and tin metallogenetic province of Gois - Segura. This area consists of eight mining concessions, associated with mineralized quartz veins that occur across the schist greywacke complex and granite, dominant in the area. Cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) and wolframite ( $\text{Fe, Mn (WO}_4$ ) were explored, with rare scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ) and locally pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) and arsenopyrite ( $\text{FeAsS}_2$ ) associated. Following its abandoned mineralization area no environmental remediation work was made. Along this rural area, many mine galleries and mining tailings remain together and mixed with agricultural activities.

The aim of this work was to study the environmental and human health risks due to abandoned mining, induced by the mobility of metallic and associated elements, from the mineralized structures and dumps mine to the waters. Therefore, eighteen water sampling points were selected; from these, two were located outside the mining influence area; the others were located on streams, ponds or water retentions, wells and mine galleries. Water samples, were analyzed four times in a year, to access temporal variability. Most waters were near neutral ( $\text{pH} > 5.5$ ) and dominantly classified as sodium-potassium bicarbonate, sodium-potassium sulphate.

Principal Component Analysis (PCA) of elements and physic-chemical parameters showed the associations: Cu, Al, Zn, B, Sr, Li, Cd, Pb, Ni, Co, Cr,  $\text{NO}_2^-$ , Na, K, Ca, Mg, Cl,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; electrical conductivity as opposed to pH and indepent variables Eh, Fe, As.

Most waters were F,  $\text{NO}_2^-$ , Fe, Mn, Cu, Al, Pb and As contaminated, exceeding the human consumption limit as defined by the Portuguese legislation, at least in one of the sampling period. In general, waters can be used for agricultural irrigation, except in some sampling points where F, Mn, Cu and Co concentrations exceed the recommended maximum value. Most likely, the high levels of these elements may represent a potential danger to human health.

# Índice Geral

1. Introdução .....	8
2. Caracterização da área de estudo .....	9
2.1 Localização Geográfica .....	9
2.2 Geologia e Geomorfologia .....	9
2.3 Clima .....	10
2.4 Flora .....	11
2.5 Uso e ocupação do solo .....	12
2.6. Génese da Mina de Mata da Rainha .....	14
3. Geoquímica das águas .....	15
3.1. Métodos de amostragem e analíticos .....	15
3.2. Erro de fecho .....	17
3.3 Parâmetros físico-químicos.....	24
3.3.1-Conductividade eléctrica e sólidos dissolvidos .....	24
3.3.2-Temperatura e Oxigénio Dissolvido .....	25
3.3.3- pH e Eh .....	27
3.3.4- Composição química das águas.....	28
3.3.5- Classificação química .....	39
3.4 Análise em componentes principais .....	44
4- Risco Ambiental.....	47
4.1- Avaliação da contaminação .....	47
4.2- Efeitos na saúde humana .....	48
5 - Conclusão .....	49
Bibliografia.....	50

## Índice de Figuras

Figura 1. Localização geográfica da área de estudo: a) mapa de Portugal; b) excerto da Carta Militar de Portugal n.º 257 de Pedrógão (Penamacor), 1/25000 (Instituto Geográfico do Exército, 1998).	9
Figura 2. Carta geológica simplificada da região da área mineira da Mata da Rainha (adaptado da Carta Geológica de Portugal, 1992).	10
Figura 3. Representação dos valores de precipitação na Estação do Ladoeiro, no ano de 2009/2010 (SNIRH, 2010).	11
Figura 4. Representação da área de estudo na carta de solos da Zona Interior Centro, escala 1/100 000 (Instituto de Desenvolvimento Rural e Hidráulica, 1998). Legenda: RG 2.5 - solos incipientes - Regossolos Psamíticos. Normais não húmidos; AT 1.2 - solos incipientes-Aluviossolos antigos, não calcários de textura mediana.	13
Figura 5. Localização dos pontos de amostragem de água na envolvente à mina da Mata da Rainha.	16
Figura 6 - Variação sazonal da condutividade eléctrica das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).	24
Figura 7 - Variação sazonal dos sólidos totais dissolvidos das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).	25
Figura 8 - Variação sazonal da temperatura das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).	26
Figura 9 - Variação sazonal do oxigénio dissolvido das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).	26
Figura 10 - Variação sazonal do pH das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).	27
Figura 11 - Variação sazonal do Eh das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).	27
Figura 12 - Variação sazonal dos fluoretos (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.	29
Figura 13 - Variação sazonal dos cloretos (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega.	29
Figura 14 - Variação sazonal dos nitritos (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano.	30
Figura 15 - Variação sazonal dos sulfatos (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega.	30
Figura 16 - Variação sazonal de nitratos (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano.	31
Figura 17 - Variação sazonal dos bicarbonatos (mg/L) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica.	32
Figura 18 - Variação sazonal de sódio (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano.	32
Figura 19 - Variação sazonal de potássio (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica.	33
Figura 20 - Variação sazonal de cálcio (mg/L) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica.	33
Figura 21 - Variação sazonal de magnésio (mg/L) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica.	34

Figura 22 - Variação sazonal do ferro ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega.....	34
Figura 23 - Variação sazonal do manganês ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.....	35
Figura 24 - Variação sazonal do cobre ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.....	36
Figura 25 - Variação sazonal do alumínio ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.....	36
Figura 26 - Variação sazonal do zinco ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível. ....	36
Figura 27 - Variação sazonal do bário ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VMR- valor máximo recomendável. ....	37
Figura 28 - Variação sazonal do estrôncio ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica.....	37
Figura 29 - Variação sazonal de chumbo ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.....	37
Figura 30 - Variação sazonal de cobalto ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega. ....	38
Figura 31 - Variação sazonal de crómio ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.....	38
Figura 32 - Variação sazonal do arsénio ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.....	39
Figura 33 - Projecção das amostras de água recolhidas na colheita de Março 2009 (a) e Julho 2009 (b). 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. Símbolos: ●-linhas de água a montante ○-linhas de água a jusante; ■- poços a montante □- poços a jusante; ^-albufeiras; ☆-galerias.....	41
Figura 34 - Projecção das amostras de água recolhidas na colheita de Outubro 2009 (c) e Março 2010 (d). 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. Símbolos: ●-linhas de água a montante ○-linhas de água a jusante; ■- poços a montante □- poços a jusante; ^-albufeiras; ☆-galerias.....	42
Figura 35- Diagrama de Stiff representativo das quatro colheitas de água da Mata da Rainha. ....	43
Figura 36 - Projecção das águas colhidas na Mata da Rainha no diagrama de Ficklin et al.(1992).....	44
Figura 37 - Distribuição dos valores próprios nos eixos factoriais na análise em componentes principais nas águas da Mata da Rainha. ....	45
Figura 38 - Representação nos planos factoriais das variáveis analisadas nas águas de Mata da Rainha. a) Primeiro plano factorial; b) Segundo plano factorial; c) Terceiro plano factorial; d) Quarto plano factorial .....	46

## Índice de Tabelas

Tabela I - Parâmetros físico-químicos e químicos, unidades de medida e respectivos métodos analíticos.....	17
Tabela II- Erros analíticos nas determinações “in situ” .....	18
Tabela III- Limites de detecção e erros analíticos na determinação dos aniões das águas .	18
Tabela IV - Resultados dos parâmetros físico-químicos e químicos das águas da Mata da Rainha na colheita de Março 2009 .....	19
Tabela V - Resultados dos parâmetros físico-químicos e químicos das águas da Mata da Rainha na colheita de Julho 2009.....	20
Tabela VI - Resultados dos parâmetros físico-químicos e químicos das águas da Mata da Rainha na colheita de Outubro 2009 .....	21
Tabela VII - Resultados dos parâmetros físico-químicos e químicos das águas da Mata da Rainha na colheita de Março 2010 .....	22
Tabela VIII. Valores de condutividade eléctrica e de erro de fecho admissíveis nas análises químicas de águas (adaptado de Custódio & Llamas, 1983) .....	23
Tabela IX - Coordenadas das variáveis nos eixos factoriais para as águas de Mata da Rainha. ....	44
Tabela X - Valores próprios, percentagem de explicação e percentagem de explicação acumulada dos eixos factoriais.....	45

# 1. Introdução

Em Portugal, estão identificadas 40 explorações mineiras do grupo de estanho - volfrâmio, das quais 15 estão integradas em projectos de recuperação de acordo com a Empresa de Desenvolvimento Mineiro (Empresa de Desenvolvimento Mineiro, 2010), nos quais está incluída a área mineira da Mata da Rainha.

A área mineira da Mata da Rainha localizada no Concelho de Penamacor, identificou-se uma importante reserva de Sn-W, com exploração dominante de cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ), presente nos filões de quartzo mineralizados. Actualmente, a exploração mineira encontra-se abandonada, e desde o seu encerramento, nenhum trabalho de recuperação ambiental foi desenvolvido, sendo possível encontrar inúmeras galerias e algumas escombrelas dispersas pela área.

A área de estudo corresponde a uma zona rural onde a agricultura é uma actividade presente e dispersa conjuntamente com a ocorrência de estruturas mineralizadas e antigas explorações mineiras. De acordo com a Empresa de Desenvolvimento Mineiro está prevista uma intervenção, sem data prevista para a instalação de uma vedação das cortas da exploração e a contenção de escombrela (Empresa de Desenvolvimento Mineiro, 2010).

As áreas mineiras abandonadas estão geralmente localizadas junto de actividades agrícolas, que podem conduzir a eventuais danos na saúde humana com o uso de solos e águas para rega.

Com este trabalho pretende-se avaliar a mobilidade de elementos químicos, particularmente metálicos, desde as estruturas mineralizadas enriquecidas em Sn-W até às águas superficiais e subsuperficiais.

Este trabalho tem como principal objectivo a avaliação de risco ambiental associado às actividades mineiras abandonadas. Para tal, procedeu-se à caracterização da área de estudo, à análise geoquímica das águas para posterior avaliação do risco ambiental da actividade mineira. Procedeu-se à recolha e análise química de amostras de água georreferenciadas, localizadas na área de influência das actividades mineiras em quatro colheitas realizadas ao longo de um ano, para avaliação espacial e temporal.

Os teores dos vários elementos químicos e parâmetros analíticos foram comparados com os valores vigentes no decreto de lei nº 236/98 de 1 de Agosto e decreto de lei nº 306/07 de 27 de Agosto, que estabelecem os limites máximos para águas de rega e para consumo humano, numa perspectiva de protecção da saúde pública, de gestão integrada dos recursos hídricos e de preservação do ambiente (Diário da República, 1998).

## 2. Caracterização da área de estudo

### 2.1 Localização Geográfica

A área mineira da Mata da Rainha situa-se na região centro de Portugal, distrito de Castelo Branco, no Concelho de Penamacor, freguesia de Mata da Rainha, cerca de 7 km a noroeste da aldeia de Santa Margarida (Fig. 1). Está representada na Carta Militar de Portugal n.º 257 de Pedrógão (Penamacor), do Instituto Geográfico do Exército, à escala 1:25000. O centro da área estudada tem coordenadas UTM próximas de M=202500 e P=373100 (Fig. 1).

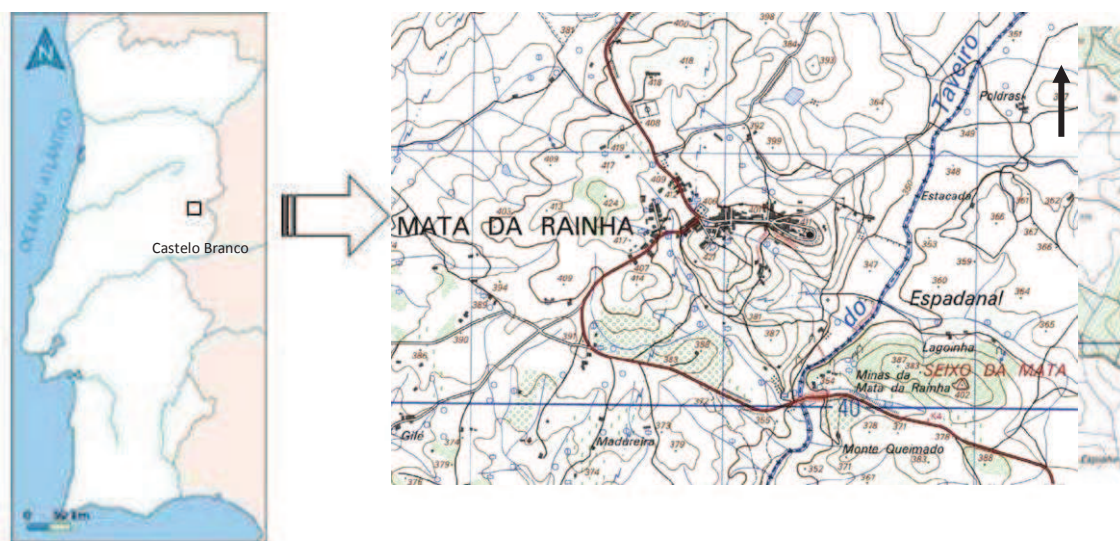


Figura 1. Localização geográfica da área de estudo: a) mapa de Portugal; b) excerto da Carta Militar de Portugal n.º 257 de Pedrógão (Penamacor), 1/25000 (Instituto Geográfico do Exército, 1998).

### 2.2 Geologia e Geomorfologia

O concelho de Penamacor é caracterizado por diversas unidades geomorfológicas. A norte e este, é ocupado pela superfície da Meseta Ibérica, representada pela Serra da Malcata e por uma sucessão de elevações de natureza xistosa e a oeste, pelo bordo oriental da Cova da Beira. Na zona sul, ocorre a superfície planáltica de Castelo Branco, pontuada por relevos graníticos residuais e cortada pela crista quartzítica de Penha Garcia, no extremo sudeste do concelho (Câmara Municipal de Penamacor, 1993).

A nível litológico ocorrem materiais diversificados desde quartzitos, rochas eruptivas que formam os granitos das Beiras, rochas filonianas, aluviões e depósitos de vertente sobre o complexo xisto-grauváquico ante-ordovícico (Câmara Municipal de Penamacor, 1993) (Fig. 2).



Figura 2. Carta geológica simplificada da região da área mineira da Mata da Rainha (adaptado da Carta Geológica de Portugal, 1992).

O complexo xisto-metagrauváquico foi intruído pelas rochas graníticas, originando um metamorfismo de contacto nos xistos das Beiras representado pela auréola de corneanas aluminosas, junto do contacto, e de micaxistos ao afastar desta zona de contacto. Localmente, junto ao contacto com os micaxistos desenvolveram-se duas bancadas de rochas anfibolíticas, passando a uma fácies mais fina de corneanas calcossilicatadas; originando skarns mineralizados em scheelite (Inverno, 1982; Ferreira Pinto & Barros, 1978). No afloramento granítico, foram identificados dois tipos de granitos, um porfiróide de duas micas com megacristais de feldspatos, e outro de grão médio biotítico-moscovítico (Cardoso Fonseca et al., 1984).

As formações rochosas que ocorrem na região, nomeadamente os granitos, xistos e quartzitos, apresentam uma permeabilidade reduzida a muito reduzida; predominando os materiais fissurados (Fig. 2).

Toda a área foi sujeita a duas fases tectónicas principais. A primeira fase de deformação, a fase sarda, afectou os xistos das Beiras; originando dobras. Da sobreposição conjugada desta fase com a actuação da fase Varisca, resultou a forte inclinação dos eixos das dobras (Inverno, 1982).

### 2.3 Clima

A região centro localizada numa zona transitória entre o Mar Mediterrâneo e o Oceano Atlântico, possui propriedades climatológicas específicas. De um modo geral, caracteriza-se por um clima de tipo temperado, com reduzida humidade ao longo do ano.

A temperatura pode ser considerada como um dos elementos climáticos mais importantes na descrição do clima de um local, pois condiciona fortemente todos os processos biológicos, mineralógicos e químicos. O concelho de Penamacor apresenta valores médios anuais de temperatura variando entre 12.5<sup>o</sup> e 15<sup>o</sup> (Câmara Municipal de Penamacor, 1993). A quantidade total de precipitação que ocorre na área de estudo é quantificada sob a forma de chuva, neve,

granizo e saraiva. Os valores médios anuais de precipitação variam entre os 700 e 800mm, com excepção da zona norte do concelho de cotas mais elevadas, variando entre 1000 e 1200mm (Câmara Municipal de Penamacor, 1993). Na estação udométrica do Ladoeiro, localizada próxima da área de estudo, no ano de 2009/10, a precipitação foi mais abundante e intensa nos meses de Inverno (Dezembro a Março), contrapondo com os meses de Verão sem registo significativo (Julho e Agosto) (Fig. 3). No concelho de Penamacor, a ocorrência de geada é frequente podendo ser registada entre cinco a seis meses ao longo do ano (Câmara Municipal de Penamacor, 1993).

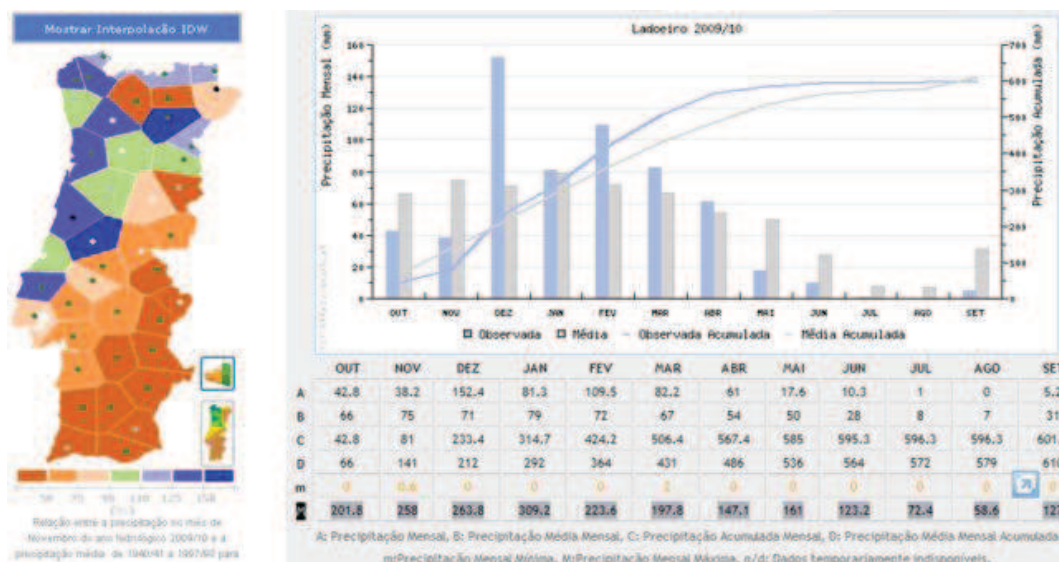


Figura 3. Representação dos valores de precipitação na Estação do Ladoeiro, no ano de 2009/2010 (SNIRH, 2010).

A humidade relativa do ar, representa a massa de vapor de água, expressa em percentagem, influenciando directamente a ocorrência natural da flora e da fauna de um local. Este parâmetro é inversamente proporcional à temperatura do ar. Na região em estudo, os valores médios de humidade relativa do ar variam entre 65 e 70%; podendo ser classificada como uma zona seca pois não atinge os 75% de humidade relativa média anual (Câmara Municipal de Penamacor, 1993).

Os valores médios anuais de evapotranspiração real, representando a quantidade de água cedida à atmosfera através da evaporação directa e transpiração das plantas, variam entre 500 e os 600 mm/ano. O número médio de horas de sol ao longo do ano, por sua vez, assume valores entre 2500 a 2600 horas/ano, numa amplitude de 1800 a 3000 horas/ano de insolação registada em Portugal (Câmara Municipal de Penamacor, 1993).

## 2.4 Flora

O concelho de Penamacor apresenta uma vasta biodiversidade de flora, sendo dominado por um substrato arbóreo de quercíneas e eucaliptos, acompanhado de matorrais e um subcoberto bastante variado (Instituto da Conservação da Natureza e Biodiversidade, 2010). A nível local, predomina um subcoberto vegetal de rosmaninho (*Lavandula luisieri* (Rozeira) Rivas-

*Martínez*), perpétua das areias (*Helichrysum stoechas*), *Cistus crispus*, *Caleostephus myconis*, *Echium plantaginium*, *Geranium molle*, *Lithodora fruticosa*, *Lupinus angustifolius*, *Medicago nigra*, *Raphanus raphanistrum*, *Rumex bucephalopharus*, *Rumex scutatus* e *Paronychia argêntea*. São frequentes, ainda, a giesta amarela (*Cytisus scoparius*), esteva (*Cistus lanadifer*), pilrriteiro (*Crataegus monogyna*), tojo (*Ulex europaeus*) e um substrato arbóreo de pinheiros (*Pinus sp.*) e de Quercineas (*Quercus sp.*).

## 2.5 Uso e ocupação do solo

Os solos da área mineira da Mata da Rainha classificam-se como RG 2.5 e AT 1.2 na Carta de Solos da Zona Interior Centro (Fig. 4). De acordo com a classificação solos apresentada na memória descritiva da Elaboração da carta de solos e da aptidão das terras da Zona Interior Centro (World Reference Base for Soil Classification, 1998), foi obtida a seguinte classificação:

Q2goR2 RG.lep.dy (sk); CM.len.dy(sk),

em que:

Q2 - Terras quentes continentais (relativo ao clima)

G - Granitos e rochas afins (relativo a litologia)

o - em superfícies com ondulado forte e declives médios de 15 a 25/30% (relativo a formas de relevos e características topográficas)

R2 - afloramento rochoso

Apresenta como solo dominante, os Regossolos Epilépticos Dísticos (RG.lep.dy (sk)), com rocha contínua e dura entre 25 e 50 cm da superfície do solo. O solo sub-dominante (CM.len.dy(sk)), por sua vez, subdivide-se em: Cambissolos endolépticos dísticos (CM.len.dy) e Cambissolos esqueléticos dísticos (CM.sk.dy).

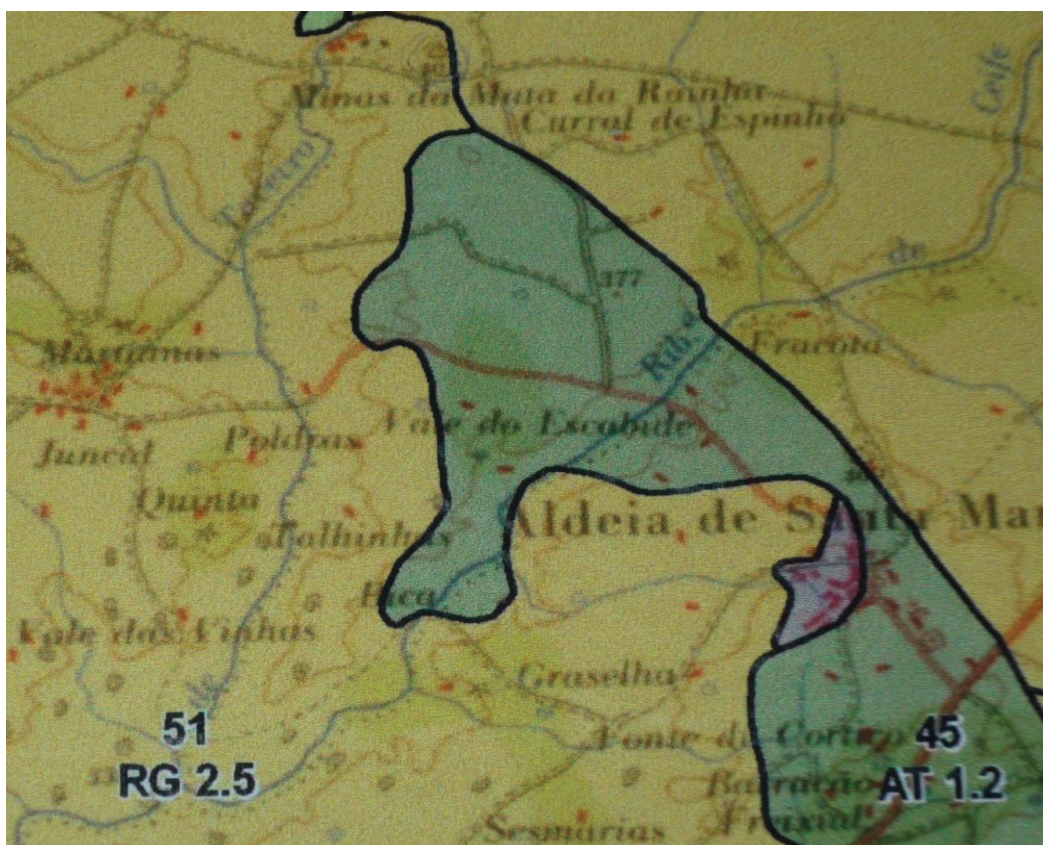


Figura 4. Representação da área de estudo na carta de solos da Zona Interior Centro, escala 1/100 000 (Instituto de Desenvolvimento Rural e Hidráulica, 1998). Legenda: RG 2.5 - solos incipientes - Regossolos Psamíticos. Normais não húmidos; AT 1.2 - solos incipientes- Aluviosolos antigos, não calcários de textura mediana.

A área de estudo é dominada por uma ocupação do tipo agro-silvo-pastoril. Junto às antigas explorações mineiras abandonadas da Mata da Rainha, particularmente nas zonas mais declivosas, ocorrem extractos arbóreos de *Pinus* e *Quercíneas*, com zonas de mato mediterrâneo de estevas, giestas e tojos associados. Nas zonas mais aplanadas, está rodeada de pequenas explorações agrícolas, manchas de olival (*Olea europea*) e por culturas arvenses com algumas herbáceas (Câmara Municipal de Penamacor, 1993).

Na região de estudo, a agricultura é de subsistência, com solos pouco férteis e com maior aptidão para a produção florestal; em que 50% da área agrícola é ocupada por matas, estevas e floresta. Dos solos agrícolas, apenas cerca de 6% são irrigados, enquanto que nos prados e pastagens permanentes, 3% são de regadio. No concelho, cerca de 75% da área agrícola era explorada por conta própria, o que se supõe que se mantenha actualmente ou possa ter diminuído, com o conseqüente abandono dos terrenos agrícolas. Nas áreas disponíveis não agricultadas, onde os solos apresentam fracas potencialidades desenvolvem-se actualmente pastagens espontâneas aproveitadas para pastorícia, predominando a exploração de caprinos, ovinos e bovinos. Relativamente à silvicultura, o pinheiro representa cerca de 50% da área florestal, sendo o sobreiro a segunda espécie dominante, seguida do pinheiro (Câmara Municipal de Penamacor, 1993).

Quanto ao sector secundário, pode ser feita referência a cinco empresas que laboravam na área de estudo, estando relacionadas com as áreas de: alimentação, bebidas e tabaco (3);

madeiras e cortiça (1); e produtos metálicos, máquinas equipamento e material de transporte (1). A Indústria extractiva mineira da Mata da Rainha e o termalismo em Fonte Santa, constituíram uma importante actividade económica, mas estão actualmente inactivas (Câmara Municipal de Penamacor, 1993).

## 2.6. Génese da Mina de Mata da Rainha

As minas da Mata da Rainha de estanho e volfrâmio ocorrem na faixa mineralizada em Sn-W de Góis-Segura (Inverno, 1982). Esta área mineira é constituída por um conjunto de oito concessões, associadas a um jazigo mineral constituído por vários filões quartzosos lenticulares que ocorrem atravessando os micaxistos do complexo xisto-grauváquico e granito grosseiro de duas micas (Ferreira Pinto & Barros, 1978).

Na área mineira são conhecidas mineralizações de scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ), volframite ( $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ ) e cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) (Cardoso Fonseca et al., 1984). É um jazigo do tipo “stockwork”, com disseminação no complexo xisto-grauváquico e no granito, de filões lenticulares de quartzo mineralizados predominantemente em cassiterite e volframite, por vezes, com pirite e arsenopirite associadas. A mineralização é predominantemente estanífera no endocontacto do granito com o complexo xisto-grauváquico, essencialmente tungstífera no exocontacto e tungstífera com aumento da quantidade de sulfuretos, nomeadamente de pirite, nos locais mais afastados do exocontacto (Cardoso Fonseca et al., 1984).

As mineralizações de scheelite, de reduzido interesse económico, estão relacionadas sobretudo com a ocorrência de corneanas calco-silicatadas, ocorrendo tanto em finos veios no interior da corneana como por ela disseminadas (Fonseca et al., 1984). A infiltração dos fluidos pneumatolítico - hidrotermais são os responsáveis pela formação dos veios quartzosos, na sua maioria constituídos por minerais de epítodo, calcite e agregados sericíticos, e pela presença de turmalina nos xistos encaixantes. O aparecimento de scheelite está associado à ocorrência de fluidos hidrotermais tardios (Ferreira Pinto & Barros, 1978).

A mineralização na Mata da Rainha ocorre em filões quartzosos, instalados em fendas de tracção, com cerca de 1,2 km de comprimento e largura média de 100m, a NW e a SE da Ribeira de Taveiro (Fig. 1). São conhecidos trabalhos subterrâneos com galerias de flanco de encosta acima da Ribeira de Taveiro, e alguns poços com 20-30 m de profundidade. Na superfície existem trabalhos a céu aberto, alguns de grandes dimensões (Inverno, 1982).

## 3. Geoquímica das águas

### 3.1. Métodos de amostragem e analíticos

O principal objectivo do estudo desenvolvido na área envolvente da mina da Mata da Rainha, centra-se na avaliação do risco ambiental associado a antigas explorações mineiras abandonadas de Sn-W, particularmente ao nível da qualidade físico-química das águas desta região. Esta avaliação tem particular importância, pois a exposição dos materiais rejeitados das explorações mineiras abandonadas aos agentes atmosféricos e a sua mobilização para as águas superficiais e subsuperficiais, pode colocar em risco ambiental envolvente e a saúde humana.

No estudo das águas superficiais e subsuperficiais na envolvente da mina da Mata da Rainha, foram seleccionados dezoito pontos de amostragem, dois localizados a montante da exploração mineira actualmente abandonada, caracterizando o teor de fundo da região (MR14 e MR18) e dezasseis localizados na envolvente da mina da Mata da Rainha, recebendo a sua influência (MR1, MR2, MR3, MR4, MR5, MR6, MR7, MR8, MR9, MR10, MR11, MR12, MR13, MR15, MR16, MR17) (Fig. 5).

Dos dezoito pontos de amostragem colhidos, cinco são em linhas de água (MR3; MR4; MR7; MR10 e MR14), três em albufeiras ou retenções de água (MR6; MR7 e MR11), quatro em galerias de mina (MR1; MR8; MR9 e MR15) e seis em poços (MR2; MR5; MR6; MR12; MR13 e MR18) (Fig. 5). Estas colheitas foram realizadas em quatro períodos ao longo de um ano, em época com chuva (1ª colheita - Março de 2009 e 4ª colheita - Março de 2010) e época seca, sem chuva (2ª colheita - Julho de 2009 e 3ª colheita - Outubro de 2009). As condições meteorológicas registadas no início do ano de 2010, nomeadamente os períodos consecutivos de chuva intensa e neve, não permitiram a recolha de águas num mês anterior ao de Março de 2010. Por outro lado, o clima seco característico desta zona impossibilitou a colheita dos dezoito pontos de amostragem em todas as colheitas, encontrando-se alguns deles totalmente secos e sem água.

No momento da colheita das amostras de água, efectuou-se um conjunto de determinações “in situ” relativas às propriedades físico-químicas das águas, pois são bastante sensíveis às modificações espaciais e temporais, alterando-se facilmente no processo de recolha e transporte para o laboratório. Estes parâmetros são: condutividade eléctrica, temperatura, concentração hidrogeniónica (pH), potencial de oxidação redução (Eh), oxigénio dissolvido e concentração de bicarbonatos.

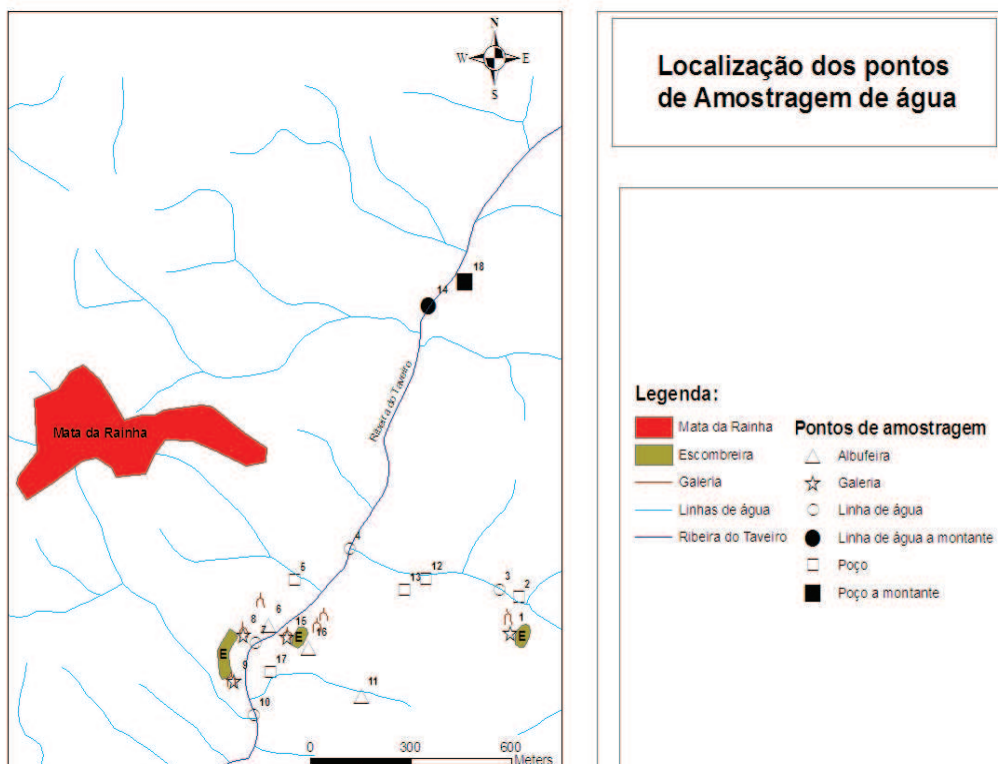


Figura 5. Localização dos pontos de amostragem de água na envolvente à mina da Mata da Rainha.

As águas foram colhidas em frascos de polietileno, previamente lavados com HCl e água desmineralizada e secos e antes da recolha foram passados com a água a amostrar. As amostras foram levadas para o laboratório, sempre a uma temperatura baixa para se preservarem e conservarem as características químicas das águas “in situ”, de acordo com a metodologia de Brown et al. (1970).

As composições químicas das águas, nomeadamente a concentração de catiões e aniões associados a este tipo de mineralizações, foram determinadas no laboratório químico do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra. A tabela I representa os parâmetros físico-químicos e químicos analisados nas águas amostradas, suas unidades de quantificação e respectivos métodos analíticos utilizados.

A quantificação do erro analítico envolvido nas determinações físico-químicas obteve-se repetindo cinco vezes a mesma determinação numa amostra escolhida aleatoriamente. A precisão, é inferior a 10% para todas as determinações efectuadas “in situ” (Tabela II).

Os limites de detecção e precisão analítica na determinação dos aniões analisados, fluoreto, cloreto, nitrito, nitrato, sulfato e fosfato são apresentados na tabela III.

A precisão tende a ser inferior a 5% excepto para o teor de nitratos pois a sua concentração é relativamente baixa, resultando num coeficiente de variação mais elevado (Tabela III). Os limites de detecção na determinação dos catiões foram de 1 µg/l, excepto os do As e Sb de 0,01 µg/l. A precisão é inferior a 5%.

Para a determinação dos sólidos totais dissolvidos, uma amostra homogénea foi filtrada através de um filtro de acetato de celulose de 0,45 mm e o filtrado foi evaporado em cápsula previamente pesada a uma temperatura entre 103-105 °C, sendo os sólidos dissolvidos correspondentes à diferença de pesos da cápsula antes e depois da amostra evaporada.

### 3.2. Erro de fecho

Os resultados químicos obtidos nas amostras de água colhidas na área de estudo são apresentados nas tabelas IV a VII (Tabela IV, Março/2009; Tabela V, Julho/2009; Tabela VI Outubro/2009 e Tabela VII Março/2010).

Tabela I - Parâmetros físico-químicos e químicos, unidades de medida e respectivos métodos analíticos

	Parâmetro (Unidade de medida)		Método Analítico
Parâmetros Físico-químicos	Condutividade eléctrica (µS/cm)		Electrometria com condutivímetro
	Oxigénio Dissolvido (mg/l)		Termometria com oxímetro
	Concentração hidrogeniónica pH (escala de Sörensen)		Electrometria
	Potencial Oxidação-redução Eh (mV)		Electrometria
	Temperatura (°C)		Electrometria com condutivímetro
Parâmetros Químicos	Aniões	Fluoreto (mg/L)	Cromatografia iónica
		Cloreto (mg/L)	
Nitrito (mg/L)			
Sulfato (mg/L)			
Nitrato (mg/L)			
Fosfato (mg/L)			
	Bicarbonatos (mg/L)	Titulação	
	Catiões	K (mg/L)	ICP-OES
		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)	
		Li (µg/L)	
		Cd (µg/L)	
		Pb (µg/L)	
		Ni (µg/L)	
		Co (µg/L)	
		Cr (µg/L)	
		As (µg/L)	
		Sb (µg/L)	
		Sn (µg/L)	
	W (µg/L)		

Tabela II- Erros analíticos nas determinações “in situ”

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Condutividade eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	66,20	66,40	66,36	0,09	0,13
$\text{O}_2$ (mg/l)	10,23	10,40	10,32	0,08	0,78
pH	5,14	5,75	5,49	0,24	4,41
Eh (mV)	183	217	199	15,89	7,99
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	11,70	11,70	11,70	-	-
$\text{HCO}_3^-$ (mg/l)	0,18	0,28	0,26	0,04	3,34

Tabela III- Limites de detecção e erros analíticos na determinação dos aniões das águas

	Limite de detecção (mg/l)	Mínimo (mg/l)	Máximo (mg/l)	Desvio Padrão	Média (mg/l)	Coefficiente de Variação (%)
$\text{F}^-$	0,096	0,64	0,71	0,03	0,68	3,68
$\text{Cl}^-$	0,065	11,20	12,32	0,43	11,92	3,64
$\text{NO}_2^-$	0,443	0,88	0,92	0,01	0,90	1,64
$\text{SO}_4^{2-}$	0,010	20,03	22,09	0,79	21,34	3,69
$\text{NO}_3^-$	0,059	0,12	0,16	0,02	0,13	14,95
$\text{PO}_4^{2-}$	0,253	-	-	-	-	-
$\text{HCO}_3^-$	0,2	10,40	20,48	0,38	11,92	0,03

- inferior ao limite de detecção

Tabela IV - Resultados dos parâmetros físico-químicos e químicos das águas da Mata da Rainha na colheita de Março 2009

	Linhas de água										Albufeiras					Galerias					Poços				
	MR14	MR3	MR4	MR7	MR10	MR6	MR16	MR11	MR1	MR15	MR8	MR9	MR18	MR2	MR13	MR12	MR17	MR5							
	78,43	76,00	80,00	85,00	82,00	170,00	b	48,00	112,00	b	331,00	101,00	b	169,00	115,86	136,05	b	256,00							
Cond. (µS/cm)	11,89	11,28	10,15	10,68	12,49	11,85	b	8,90	10,30	b	11,32	7,10	b	2,03	20,16	14,99	b	1,49							
O <sup>2</sup> (mg/L)	7,10	6,70	6,76	6,54	6,72	6,75	b	6,38	6,39	b	3,98	6,20	b	6,51	6,25	6,48	b	6,04							
pH	155,68	154,20	138,30	84,80	128,70	130,20	b	157,80	181,90	b	208,90	136,80	b	154,10	204,24	129,64	b	195,00							
Eh(mV)	11,52	10,40	11,83	11,21	11,96	13,13	b	12,54	10,77	b	13,14	13,16	b	12,77	12,03	12,82	b	10,43							
Temperatura (°C)	40,00	38,00	40,00	43,00	41,00	85,00	b	24,00	56,00	b	81,00	50,00	b	85,00	57,38	68,00	b	128,00							
Fluoreto (mg/L)	-	0,16	0,19	0,13	-	0,38	b	-	0,23	b	0,52	0,12	b	0,27	0,34	0,12	b	0,18							
Cloroeto (mg/L)	7,37	6,59	8,53	9,09	8,25	16,47	b	3,93	8,12	b	15,67	12,85	b	6,93	4,65	6,04	b	39,03							
Nitrato (mg/L)	0,61	0,50	0,59	0,59	0,56	-	b	0,47	0,56	b	-	-	b	1,09	1,47	1,11	b	0,84							
Nitrato (mg/L)	8,69	-	0,64	0,48	0,48	-	b	-	1,36	b	2,68	2,97	b	-	-	-	b	1,54							
Sulfato (mg/L)	9,28	8,88	8,33	9,46	8,25	40,26	b	4,46	20,12	b	55,68	11,00	b	18,99	6,86	9,86	b	21,75							
Fosfato (mg/L)	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-							
Bicarbonatos (mg/L)	13,70	15,40	15,60	17,80	16,40	17,60	b	10,80	20,00	b	11,60	10,80	b	55,20	29,97	49,29	b	38,00							
Na (mg/L)	4,01	6,84	6,42	7,11	6,86	9,93	b	3,71	8,66	b	10,10	7,41	b	11,79	8,31	9,42	b	18,82							
K (mg/L)	0,59	0,46	0,95	1,04	1,04	2,26	b	1,18	1,10	b	2,26	0,62	b	1,71	1,97	1,02	b	2,39							
Ca (mg/L)	0,46	1,90	2,16	2,39	2,32	6,46	b	1,13	2,79	b	7,21	3,57	b	5,72	1,05	3,82	b	11,09							
Mg (mg/L)	1,54	2,22	2,57	2,78	2,66	7,65	b	1,63	4,43	b	9,44	3,38	b	8,37	6,22	8,12	b	9,11							
Fe (µg/L)	118,20	111,60	198,94	275,52	231,59	46,32	b	485,88	12,63	b	-	24,34	b	6,71	54,00	15,10	b	34,08							
Mn (µg/L)	2,34	1,82	14,52	27,98	10,84	19,47	b	7,84	1,27	b	26,06	2,00	b	108,26	45,00	25,12	b	25,79							
Cu (µg/L)	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-							
Al (µg/L)	73,97	92,50	9,58	9,74	10,72	-	b	230,40	-	b	40,94	62,09	b	-	-	-	b	-							
Zn (µg/L)	-	-	-	2,84	1,38	100,26	b	1,62	4,42	b	272,58	4,21	b	-	-	-	b	8,02							
Ba (µg/L)	3,86	6,02	6,65	4,30	6,63	7,48	b	7,02	4,69	b	5,50	9,17	b	3,96	3,37	4,56	b	12,65							
B (µg/L)	3,57	3,64	5,32	6,06	6,30	8,64	b	2,03	2,47	b	6,26	10,05	b	2,86	2,51	2,57	b	10,87							
Sr (µg/L)	16,20	13,26	16,63	17,37	17,12	28,46	b	7,82	17,98	b	20,55	21,35	b	65,60	42,46	48,51	b	70,90							
Li (µg/L)	-	-	-	-	-	18,58	b	-	18,53	b	34,63	1,25	b	34,37	27,30	23,56	b	1,07							
Cd (µg/L)	-	-	-	-	-	0,87	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-							
Pb (µg/L)	-	-	-	4,66	5,93	13,45	b	-	10,33	b	-	9,10	b	-	-	-	b	22,14							
Ni (µg/L)	-	4,18	-	4,89	3,46	22,44	b	3,70	2,28	b	49,64	1,20	b	-	-	-	b	1,26							
Co (µg/L)	2,78	-	2,32	2,49	-	2,76	b	2,43	3,68	b	-	-	b	1,17	1,12	1,17	b	1,67							
Cr (µg/L)	-	-	2,36	-	-	1,99	b	-	1,94	b	-	4,27	b	3,03	2,52	1,92	b	2,53							
As (µg/L)	14,90	2,47	6,87	8,09	11,25	10,91	b	8,99	223,57	b	15,97	7,37	b	6,06	26,99	32,42	b	16,80							
Sb (µg/L)	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-							
Sn (µg/L)	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-							
W (µg/L)	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-							

a - ponto de água seco; b - ponto de água sem colheita; - valor inferior ao limite de detecção; Cond-conductividade eléctrica; SDT- sólidos dissolvidos totais

Tabela V - Resultados dos parâmetros físico-químicos e químicos das águas da Mata da Rainha na colheita de Julho 2009

	Linhas de água				Albufeiras				Galerias				Poços					
	MR14	MR3	MR4	MR7	MR10	MR6	MR16	MR11	MR1	MR15	MR8	MR9	MR18	MR2	MR13	MR12	MR17	MR5
Cond. (µS/cm)	a	a	a	202,00	a	193,00	b	a	107,50	b	194,00	96,00	b	162,00	111,06	130,42	b	208,00
O <sup>2</sup> (mg/L)	a	a	a	1,24	a	4,94	b	a	8,75	b	2,42	6,37	b	3,00	29,80	22,16	b	2,32
pH	a	a	a	6,22	a	6,54	b	a	6,93	b	6,23	7,18	b	6,62	6,35	6,59	b	6,19
Eh(mV)	a	a	a	-112,00	a	76,90	b	a	132,05	b	76,00	29,00	b	128,70	170,58	108,27	b	130,40
Temperatura (°C)	a	a	a	18,29	a	23,64	b	a	20,80	b	17,91	15,97	b	17,83	13,60	15,94	b	16,36
SDT(ppm)	a	a	a	101,00	a	96,00	b	a	54,00	b	97,00	48,00	b	81,00	54,68	64,80	b	104,00
Fluoreto (mg/L)	a	a	a	0,16	a	0,55	b	a	0,35	b	0,58	0,13	b	0,28	0,38	0,13	b	0,23
Cloreto (mg/L)	a	a	a	13,49	a	17,08	b	a	7,93	b	15,88	8,09	b	5,81	3,90	5,07	b	24,50
Nitrito (mg/L)	a	a	a	0,50	a	1,50	b	a	-	b	1,16	-	b	0,74	0,99	0,75	b	0,75
Nitrato (mg/L)	a	a	a	-	a	0,49	b	a	-	b	1,43	4,49	b	-	0,50	-	b	-
Sulfato (mg/L)	a	a	a	20,85	a	64,01	b	a	23,00	b	78,16	7,69	b	22,91	8,27	11,89	b	21,30
Fosfato (mg/L)	a	a	a	-	a	0,32	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Bicarbonatos (mg/L)	a	a	a	39,01	a	17,17	b	a	23,32	b	11,45	13,78	b	56,60	30,73	50,54	b	44,52
Na (mg/L)	a	a	a	10,68	a	7,65	b	a	6,63	b	7,69	6,03	b	9,15	6,31	7,31	b	9,57
K (mg/L)	a	a	a	4,22	a	4,36	b	a	3,54	b	4,33	0,76	b	3,83	4,22	3,32	b	4,31
Ca (mg/L)	a	a	a	17,43	a	14,84	b	a	3,96	b	17,87	2,57	b	5,67	4,06	3,76	b	23,91
Mg (mg/L)	a	a	a	5,63	a	6,54	b	a	4,67	b	6,11	3,95	b	6,31	4,12	6,14	b	5,83
Fe (µg/L)	a	a	a	914,45	a	240,41	b	a	44,83	b	70,73	11,40	b	65,70	201,30	165,00	b	17,84
Mn (µg/L)	a	a	a	299,83	a	48,69	b	a	6,28	b	80,30	3,35	b	24,36	12,56	5,98	b	183,58
Cu (µg/L)	a	a	a	15,42	a	31,68	b	a	15,12	b	23,01	16,89	b	30,55	28,97	25,43	b	60,70
Al (µg/L)	a	a	a	33,92	a	32,18	b	a	26,50	b	67,12	56,40	b	54,39	162,25	209,43	b	25,20
Zn (µg/L)	a	a	a	9,37	a	69,58	b	a	10,81	b	130,10	11,99	b	13,83	9,52	9,86	b	15,26
Ba (µg/L)	a	a	a	17,43	a	14,84	b	a	6,70	b	17,87	20,27	b	17,75	15,13	20,44	b	23,91
B (µg/L)	a	a	a	20,77	a	10,26	b	a	7,66	b	6,49	10,69	b	9,81	8,63	8,82	b	26,93
Sr (µg/L)	a	a	a	37,05	a	30,90	b	a	21,83	b	22,63	21,31	b	64,97	42,05	48,04	b	57,66
Li (µg/L)	a	a	a	12,34	a	48,89	b	a	32,02	b	80,10	17,51	b	49,93	39,67	34,23	b	16,31
Cd (µg/L)	a	a	a	1,29	a	3,98	b	a	3,96	b	4,27	3,35	b	3,49	3,60	3,61	b	1,13
Pb (µg/L)	a	a	a	20,86	a	6,04	b	a	24,24	b	6,34	9,22	b	21,50	16,45	15,57	b	29,45
Ni (µg/L)	a	a	a	6,97	a	25,96	b	a	11,79	b	32,65	6,82	b	3,12	3,51	3,18	b	10,98
Co (µg/L)	a	a	a	4,46	a	7,37	b	a	8,02	b	7,34	6,13	b	4,55	4,37	4,55	b	9,86
Cr (µg/L)	a	a	a	-	a	-	b	a	1,93	b	-	-	b	0,96	0,80	0,61	b	0,58
As (µg/L)	a	a	a	7,83	a	27,20	b	a	209,49	b	39,83	21,78	b	9,59	42,66	51,24	b	35,81
Sb (µg/L)	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Sn (µg/L)	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
W (µg/L)	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-

a - ponto de água seco; b - ponto de água sem colheita; - valor inferior ao limite de detecção; Cond- condutividade eléctrica; SDT- sólidos dissolvidos totais

Tabela VI - Resultados dos parâmetros físico-químicos e químicos das águas da Mata da Rainha na colheita de Outubro 2009

	Linhas de água				Albufeiras				Galerias				Poços					
	MR14	MR3	MR4	MR7	MR10	MR6	MR16	MR11	MR1	MR15	MR8	MR9	MR18	MR2	MR13	MR12	MR17	MR5
Cond. (µS/cm)	a	a	a	544,00	a	196,00	b	87,00	102,00	b	254,00	92,00	b	175,00	119,97	140,88	b	213,00
O <sup>2</sup> (mg/L)	a	a	a	1,47	a	5,83	b	1,66	3,13	b	3,75	9,56	b	1,20	11,92	8,86	b	4,06
pH	a	a	a	7,60	a	6,30	b	5,83	6,82	b	6,30	6,82	b	7,11	6,82	7,08	b	6,54
Eh(mV)	a	a	a	22,20	a	171,60	b	116,40	95,70	b	82,70	62,20	b	50,40	66,80	42,40	b	140,40
Temperatura (°C)	a	a	a	15,54	a	17,86	b	12,77	14,34	b	15,78	13,37	b	15,41	11,75	13,78	b	16,23
SDI(ppm)	a	a	a	272,00	a	98,00	b	43,00	51,00	b	127,00	46,00	b	87,00	58,73	69,60	b	107,00
Fluoreto (mg/L)	a	a	a	0,28	a	0,52	b	6,39	0,46	b	0,70	0,15	b	0,34	0,47	0,25	b	0,28
Cloreto (mg/L)	a	a	a	48,92	a	15,60	b	2,74	7,71	b	15,46	11,24	b	7,18	4,82	6,26	b	27,69
Nitrato (mg/L)	a	a	a	1,54	a	-	b	-	0,47	b	-	-	b	0,90	1,21	0,92	b	0,79
Nitrato (mg/L)	a	a	a	-	a	0,60	b	0,15	-	b	0,09	14,82	b	-	0,50	0,19	b	0,10
Sulfato (mg/L)	a	a	a	43,90	a	78,83	b	2,74	13,98	b	121,37	10,68	b	22,95	8,29	11,91	b	21,03
Fosfato (mg/L)	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	0,72	b	-	-	-	b	-
Bicarbonatos (mg/L)	a	a	a	131,44	a	14,20	b	33,92	26,50	b	11,87	7,00	b	62,75	34,07	56,03	b	44,52
Na (mg/L)	a	a	a	26,04	a	7,80	b	2,63	6,44	b	9,20	6,17	b	9,04	6,12	7,02	b	12,27
K (mg/L)	a	a	a	10,08	a	2,56	b	6,47	1,37	b	2,14	0,94	b	1,94	2,08	1,25	b	2,59
Ca (mg/L)	a	a	a	8,90	a	6,96	b	2,66	1,54	b	11,89	2,97	b	5,82	2,12	3,93	b	8,80
Mg (mg/L)	a	a	a	6,54	a	6,44	b	2,69	2,84	b	9,72	2,70	b	6,03	4,01	6,02	b	5,15
Fe (µg/L)	a	a	a	368,26	a	134,87	b	3001,08	343,00	b	58,22	55,26	b	14,99	106,78	32,00	b	25,19
Mn (µg/L)	a	a	a	238,71	a	53,64	b	316,80	21,90	b	149,24	12,23	b	360,93	103,40	153,00	b	192,75
Cu (µg/L)	a	a	a	39,83	a	28,58	b	37,09	35,77	b	28,36	21,60	b	31,38	30,05	27,12	b	43,43
Al (µg/L)	a	a	a	90,00	a	59,50	b	110,68	35,36	b	84,71	151,95	b	36,83	109,86	141,81	b	38,31
Zn (µg/L)	a	a	a	104,56	a	270,01	b	40,43	12,34	b	158,48	40,76	b	19,00	13,07	13,55	b	28,62
Ba (µg/L)	a	a	a	33,09	a	17,63	b	33,66	20,35	b	19,16	25,99	b	32,88	28,04	37,88	b	27,14
B (µg/L)	a	a	a	25,37	a	7,89	b	10,18	2,68	b	5,06	13,98	b	6,91	6,08	6,21	b	17,35
Sr (µg/L)	a	a	a	53,47	a	39,69	b	37,21	28,74	b	45,01	35,20	b	80,06	51,82	59,21	b	69,62
Li (µg/L)	a	a	a	43,64	a	68,75	b	24,64	40,05	b	88,93	30,94	b	68,43	54,36	46,91	b	29,52
Cd (µg/L)	a	a	a	5,65	a	4,34	b	5,88	6,79	b	3,76	4,34	b	1,92	1,98	1,98	b	1,74
Pb (µg/L)	a	a	a	36,28	a	30,10	b	20,04	6,35	b	25,63	14,15	b	21,94	16,78	15,89	b	11,79
Ni (µg/L)	a	a	a	30,02	a	49,92	b	12,68	9,19	b	45,75	11,71	b	12,60	14,18	12,87	b	15,77
Co (µg/L)	a	a	a	14,49	a	12,91	b	15,66	9,50	b	21,94	11,23	b	5,99	5,75	5,99	b	13,75
Cr (µg/L)	a	a	a	-	a	6,91	b	7,77	-	b	2,18	3,56	b	19,06	15,89	12,08	b	-
As (µg/L)	a	a	a	33,67	a	21,15	b	32,35	208,93	b	11,63	31,19	b	9,38	41,74	50,14	b	33,15
Sb (µg/L)	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Sn (µg/L)	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
W (µg/L)	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-

a - ponto de água seco; b - ponto de água sem colheita; - valor inferior ao limite de detecção; Cond - condutividade eléctrica; SDT- sólidos dissolvidos totais



A verificação dos resultados pode ser obtida através do balanço iónico para cada amostra (Domenico & Schwartz, 1997). Esta é uma forma simples de testar a qualidade dos resultados químicos nas águas comparando a soma dos catiões com a soma dos aniões, em miliequivalentes por litro (American Public Health Association, 2005):

**Balanço iónico (%) =**

Considerando que a água é electricamente neutra, pressupõe-se que deverá existir um equilíbrio químico entre a proporção de catiões e aniões presentes, quando o pH tende a ser neutro. No entanto, este método do balanço iónico pode não se aplicar a águas contaminadas, de alguns elementos químicos em excesso (Murray & Wade, 1996). A determinação dos teores de bicarbonato, por sua vez, pode induzir a um erro na qualidade das análises químicas, podendo ser determinada uma espécie bicarbonatada com uma carga diferente de  $\text{HCO}_3^-$ .

A existência de ácidos carbónicos nas águas pode levar à determinação de valores de pH superiores aos reais (Murray & Wade, 1996). Contudo, o decréscimo do valor de pH associado ao aumento da concentração de iões  $\text{H}^+$ , aumenta a contribuição de cargas positivas, promovendo a formação de complexos com os metais e metalóides presentes na água (Murray & Wade, 1996). Nas águas contaminadas o balanço iónico nem sempre se verifica porque um dos elementos na amostra pode apresentar uma concentração muito elevada, provocando um desequilíbrio entre as cargas positivas e negativas.

Os valores de erros de fecho obtidos nas amostras de água da área de estudo são em 75% das amostras das quatro colheitas, inferiores ou iguais a 10% (Anexo I). Com valores de erro de fecho superior a 10% podem ser referidas as amostras: MR8 (10.83%), MR3 (11.56%), MR7 (12.46%), MR4 (12.87%) e MR14 (13.18%) de Março 2009; MR6 (11.23%), MR8 (11.28%), MR12 (12.91%), MR9 (13.46%), MR11 (14.33%) e MR7 (15.70%) de Outubro 2009; MR12 (10.60%) e MR16 (11.91%) de Março 2010 (Anexo I).

É possível estabelecer uma relação entre os erros de fecho admissíveis em amostras de água em função dos valores de condutividade eléctrica (Custódio & Llamas, 1983). As amostras MR3, MR4, MR7 e MR14 de Março 2009; MR6, MR9, MR11 e MR12 de Outubro 2009; MR12 e MR16 de Março 2010 apresentam valores de condutividade eléctrica inferiores a 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pelo que são admissíveis valores de erro de fecho entre 10 e 30% (Anexo I e Tabela VIII).

Tabela VIII. Valores de condutividade eléctrica e de erro de fecho admissíveis nas análises químicas de águas (adaptado de Custódio & Llamas, 1983)

Condutividade eléctrica (	50	200	500	2000	>2000
Erro admissível (%)	30	10	8	4	4

As amostras MR8 de Março 2009 e MR8 e MR7 de Outubro 2009, apresentam erros de fecho superiores a 10% (Anexo I), pois são amostras localizadas próximo da escombreira, sendo mais

mineralizadas (condutividade eléctrica  $\geq 254 \mu\text{S}/\text{cm}$ ; Tabelas IV e VI) e apresentando grandes concentrações de alguns elementos, explicando um desequilíbrio iónico (por exemplo, MR8 em Março 2009 apresentam elevados teores de  $\text{SO}_4^{2-}$  e Zn; Tabela IV).

Em resumo, pode-se dizer que os erros de fecho obtidos nas amostras de água da Mata da Rainha são admissíveis, estando na maioria das amostras abaixo de 10%, podendo os erros superiores ser justificados pela contaminação das amostras de água pela escombreira ou pelas baixas condutividades de algumas amostras de água.

### 3.3 Parâmetros físico-químicos

#### 3.3.1-Conductividade eléctrica e sólidos dissolvidos

A condutividade eléctrica é a propriedade que mede a facilidade da água conduzir corrente eléctrica, aumentando com o aumento da quantidade de sais dissolvidos sob a forma de iões. A condutividade eléctrica das águas aumenta com a temperatura, devendo por isso ser registada a temperatura da água quando se fazem medições de condutividade eléctrica (Feitosa & Filho, 1997). As amostras de água apresentam valores de condutividade eléctrica que variam entre 48 e 544  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Tabelas IV, V, VI e VII). Não existe uma tendência sazonal na condutividade eléctrica entre os diferentes pontos de amostragem, embora nas águas dos poços tenda a assumir valores mais elevados do que nas águas superficiais como seria de esperar. No entanto, as amostras MR7 e MR8 e MR15 apresentam os valores mais elevados pois estão localizadas próximo da escombreira (Fig. 6). Na época de seca não foi encontrada água nos pontos MR3, MR4, MR10, MR11 e MR14. As amostras com condutividade eléctrica mais elevada são as águas MR7 (linha de água, Outubro 2009), MR15 (galeria, Março 2010) e MR8 (galeria, Março 2010), com valores de 544  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 308  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 331  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectivamente (Fig. 6; Tabelas VI e VII).

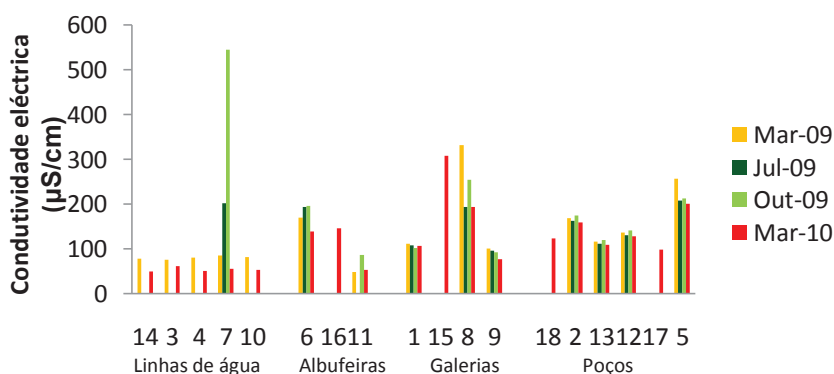


Figura 6 - Variação sazonal da condutividade eléctrica das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).

Os valores de condutividade eléctrica mais elevados são obtidos no ponto MR7 (544  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) na colheita de Outubro 2009, colhido na linha de água perto da mina abandonada, e em particular no ponto de amostragem MR15 (308  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), de Março 2010 na galeria de mina,

podendo ser justificado pelos valores mais elevados de alumínio, zinco, lítio, cádmio, níquel e chumbo que apresenta, obtidos na influência directa das explorações mineiras da área.

O resíduo seco ou sólidos totais dissolvidos corresponde ao peso do material resultante da evaporação de um litro de água, pelo que, está directamente relacionado com as substâncias dissolvidas na água. A condutividade eléctrica depende da quantidade de iões dissolvidos estando relacionada com o resíduo seco, o que pode ser observado na semelhante variação destes dois parâmetros nas amostras ao longo das quatro colheitas realizadas (Figs. 6 e 7; Tabelas IV, V, VI e VII). Não se regista uma variação sazonal regular nos diversos pontos de amostragem embora tendem a ocorrer valores de sólidos totais dissolvidos mais elevados em Outubro 2009, pois corresponde a uma época de seca em que se faz sentir o efeito de concentração sazonal (Fig. 7).

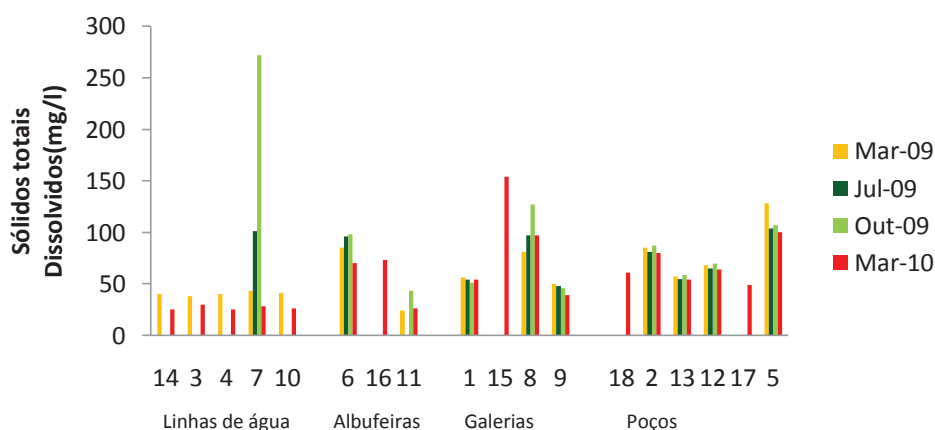


Figura 7 - Variação sazonal dos sólidos totais dissolvidos das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).

### 3.3.2-Temperatura e Oxigénio Dissolvido

A temperatura é um parâmetro que varia em função da época do ano e da hora do dia. A temperatura da água afecta a viscosidade, capacidade de absorção de gases e de outras substâncias físico-químicas (Custodio & Llamas, 1983). Na área de estudo, a temperatura das águas variam entre 9,28 e 23,64<sup>o</sup>C, sendo as mais elevadas registadas no mês de Julho de 2009 por ser o mês mais quente, e também nas águas de baixo fluxo, como em MR6 (albufeira), com um valor de 23,64 <sup>o</sup>C (Fig. 8). As temperaturas mais elevadas promovem um aumento das substâncias dissolvidas, registando-se, em consequência, um aumento da condutividade eléctrica e do resíduo seco (Figs. 6 e 7). As temperaturas mais elevadas obtidas na colheita de Outubro 2009 foram registadas nas águas dos poços por apresentarem menores interacções com a atmosfera devido à maior profundidade das águas (Fig. 8). Os pontos de linhas de água MR14, MR3, MR4 e MR10, nas colheitas de Julho e Outubro 2009, apresentavam-se secos (Fig. 8).

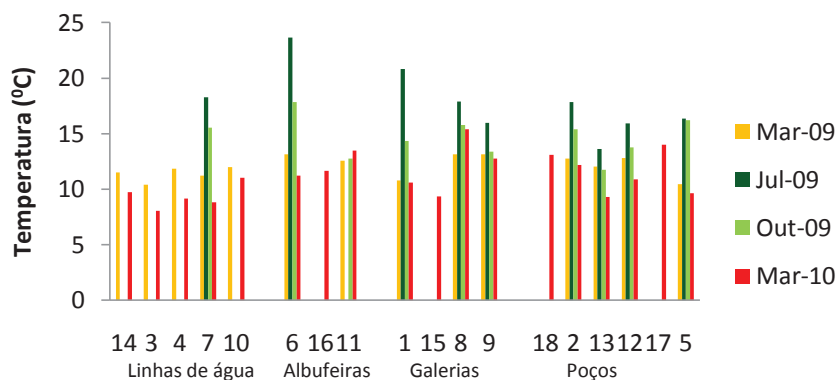


Figura 8 - Variação sazonal da temperatura das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).

A presença de oxigénio na água produz um meio oxidante, sendo de extrema importância na solubilização e insolubilização de iões, bem como, na actividade de microorganismos (Custodio & Llamas, 1983). Na generalidade das amostras, os teores de oxigénio dissolvido obtidos nas colheitas de chuva são superiores aos das de seca, pois o O<sub>2</sub> é um gás e a sua solubilidade diminui com o aumento da temperatura, embora a presença de plantas verdes possa alterar este comportamento. A maioria das águas subterrâneas possui entre 0 a 5 mg/L de O<sub>2</sub> dissolvido (Feitosa & Filho, 1997). Os valores de O<sub>2</sub> dissolvido mais baixos tendem a ocorrer nas águas mais paradas e menos agitadas, em que as trocas de O<sub>2</sub> com a atmosfera são pequenas (pontos de água MR2, MR5, MR8; Fig. 9). Nas águas superficiais dos pontos MR7 em Julho e Outubro 2009 e MR11 em Outubro de 2009 foi encontrada elevada quantidade de matéria vegetal, sugerindo presença de matéria orgânica. A matéria orgânica na presença de oxigénio, oxida-se, havendo redução da quantidade de O<sub>2</sub> dissolvido nas águas e aumento do CO<sub>2</sub> (Custódio & Llamas, 1983).

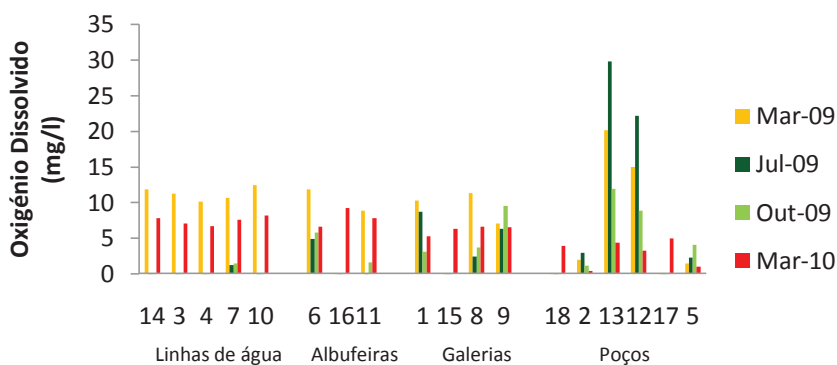


Figura 9 - Variação sazonal do oxigénio dissolvido das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).

### 3.3.3- pH e Eh

O pH é uma medida de concentração hidrogeniónica da água, sendo controlada pelas reacções químicas e pelo equilíbrio químico entre os iões presentes (Feitosa & Filho, 1997). O pH das águas superficiais varia entre 6,5 e 8,0 e com mais frequência entre 5,5 e 8,5 (Custodio & Llamas, 1983). O aumento do pH tende a ocorrer a uma taxa de 8% com o aumento de 1°C na temperatura da água (Custodio & Llamas, 1983).

O pH das águas amostradas indica que são águas moderadamente ácidas a neutras, com valores entre 3,98 a 7,60, com excepção da amostra MR16, na colheita de Março 2010, em que o pH é alcalino (pH = 8,84; Tabelas IV, V, VI e VII). O baixo valor de pH da amostra MR8 (3,98), na colheita de Março 2009, justifica-se por ser uma água colhida em galeria de mina, sendo que a oxidação de sulfuretos dos filões de quartzo provoca uma diminuição do pH (Fig. 10).

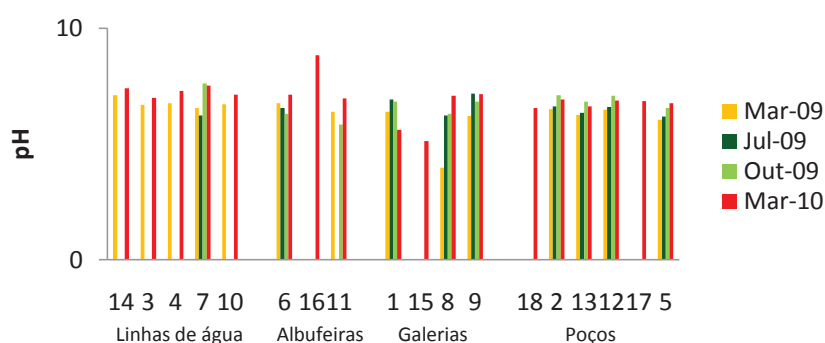


Figura 10 - Variação sazonal do pH das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).

O pH tende a ser inferior na colheita de Março 2009 e na colheita de Julho 2009 (Fig. 10), mas mantêm-se no geral próximo da neutralidade, excepto em MR8 como referido anteriormente (Tabela IV, V, VI e VII).

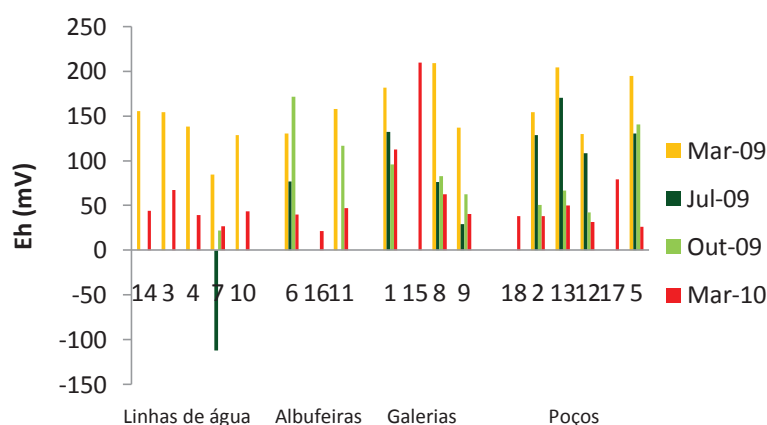


Figura 11 - Variação sazonal do Eh das amostras de água da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010).

O Eh mede o potencial de oxidação-redução de um meio químico (potencial redox) em mV. As reacções de oxidação-redução, que envolvem a transferência de electrões de um átomo para

outro, exercem um importante controlo na distribuição das espécies, tais como  $O_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H_2S$  e  $CH_4$ . Estas reacções têm uma função importante em problemas relacionados com a poluição de aquíferos e de águas superficiais, tais como na concentração de nitratos resultantes de fertilizantes agrícolas, na formação de águas ácidas de drenagem de mina e na mobilidade de metais pesados (Appelo & Postma, 1996). Os valores de Eh, para ambientes em contacto com a atmosfera, podem variar entre cerca de 0 e 450 mV, sendo as amostras de águas subterrâneas as que apresentam valores mais baixos de Eh de acordo com os campos pH-Eh definidos por Garrels & Christ (1965). Os valores de Eh das águas amostradas variam entre -112 mV e 209,4 mV (Fig. 11). O Eh na generalidade assume valores mais elevados na colheita de Março 2009. Os valores mais elevados são normalmente encontrados nos pontos de amostragem (MR8 e MR15) associados às escombreiras, que possivelmente são águas mais contaminadas, pois com maior quantidade de sais em solução (Fig. 11; Tabelas IV, V, VI e VII).

### 3.3.4- Composição química das águas

Os **fluoretos** são encontrados em pequenas quantidades nas águas, pois possuem solubilidade limitada, hidrolisam-se facilmente e geralmente apresentam concentrações entre 0,1 e 1,5 mg/L nas águas naturais (Feitosa & Filho, 1997). Nas águas da área da mina da Mata da Rainha, as concentrações de  $F^-$  variam entre 0,12 e 6,39 mg/L (Fig. 12). Não se regista uma variação regular entre as amostras analisadas sendo o teor mais elevado encontrado na amostra MR 11, em Outubro 2009. Este ponto corresponde à albufeira de finos da exploração mineira (Fig. 12).

De um modo geral, os teores mais elevados ocorrem na colheita de Outubro 2009, provavelmente devido ao efeito de concentração que se regista neste período do ano.

A concentração de **cloretos** varia entre 0,20 e 48,92 mg/l (Fig. 13; Tabelas IV, V, VI e VII) não apresentando uma variação regular em todas as colheitas, embora na última colheita se verifique uma diminuição regular dos seus valores, provavelmente devido ao efeito de diluição (Fig. 13). A presença de cloretos nas águas pode estar associada à precipitação atmosférica, às actividades antrópicas, e também, à erosão dos xistos (Drever, 1982). Os valores mais elevados observam-se no ponto de amostragem MR7, na colheita de Outubro 2009 (Fig. 13; Tabelas IV, V, VI e VII) correspondente à linha de água que se encontra a jusante de uma exploração agrícola (pastagem) podendo ser justificados pela ocorrência das primeiras chuvas, que promovem uma dispersão dos cloretos. Acompanhado com o aumento dos cloretos, registaram-se também valores elevados de temperatura, condutividade eléctrica e bicarbonatos (Tabelas IV, V, VI e VII).

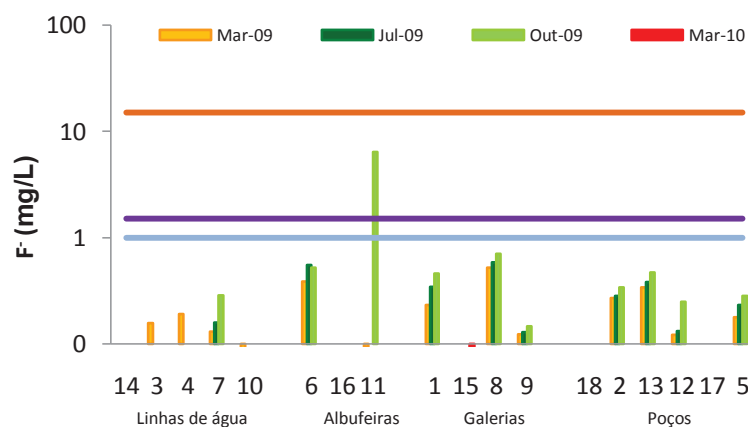


Figura 12 - Variação sazonal dos fluoretos (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.

No ponto de amostragem MR5, sendo um poço localizado a jusante da exploração agrícola anteriormente referida, os elevados valores de cloretos podem ser atribuídos a infiltrações para águas subsuperficiais, embora em Outubro 2009 registe teores mais baixos do que o ponto de amostragem MR7 (Tabela VI). Relativamente às diferentes colheitas, pode verificar-se uma diminuição geral dos teores na estação de chuva provavelmente devido ao efeito de diluição e seu aumento na época seca (Julho e Outubro 2009) (Fig. 13; Tabelas V e VI).

Os teores de nitritos nas águas amostradas variam entre 0,47 e 62,97 mg/L (Fig. 14; Tabelas IV, V, VI e VII). Nas três primeiras colheitas, a variação não é significativa, enquanto que na última colheita (Março 2010), verifica-se um aumento significativo nos teores de  $\text{NO}_2^-$  nos vários pontos amostrados. A diminuição do Eh pode ter causado a redução de nitratos a nitritos, que justifica o aumento de nitritos na colheita de Março de 2010 (Fig. 14).

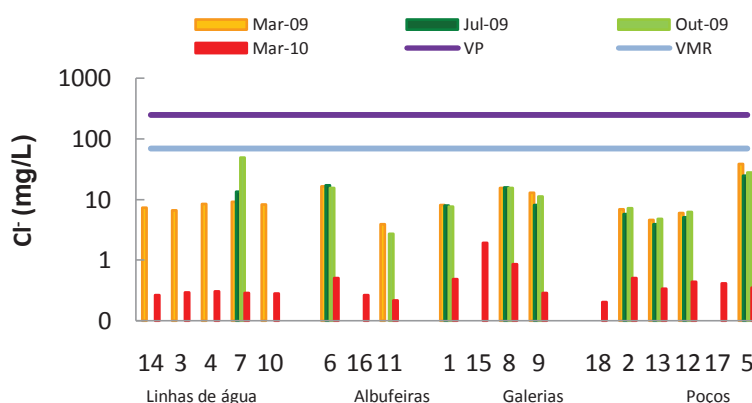


Figura 13 - Variação sazonal dos cloretos (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega.

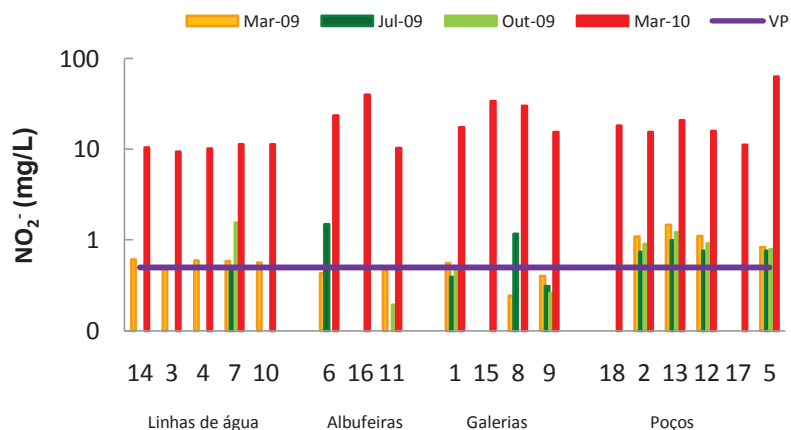


Figura 14 - Variação sazonal dos nitritos (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano.

Os teores de **sulfato** variam entre 2,74 e 121,37 mg/L (Fig. 15; Tabelas IV, V, VI e VII). De um modo geral, verificam-se valores mais baixos nas linhas de água em relação aos outros locais de recolha e um aumento nas colheitas de Julho e Outubro 2009 nos pontos de amostragem MR1, MR2, MR7, MR8, MR12, MR13 e MR15 que são pontos associados à actividade mineira, sendo na sua maioria poços e galerias (Fig. 15; Tabelas IV, V, VI e VII).

A oxidação de sulfuretos promove a formação de  $SO_4^{2-}$  e  $H^+$  conseqüente diminuição do pH (Blowes et al., 2005). As águas mais ácidas das minas resultam da oxidação de sulfuretos metálicos quer superficialmente quer a nível subterrâneo, produzindo-se iões sulfato que uma vez libertados para as águas têm a tendência para se manter em solução (Ashley et al., 2003).

No entanto, o pH por vezes apresenta-se próximo de neutralidade, como obtido na área de estudo (Fig. 10) devido à existência de material carbonatado no substrato envolvente, como é o Complexo Xisto-Metagrauváquico, que neutraliza a acidez do meio; como encontrado noutras áreas mineiras de Portugal (e.g., Antunes et al., 2002; Carvalho et al., 2009; Gomes et al., 2010).

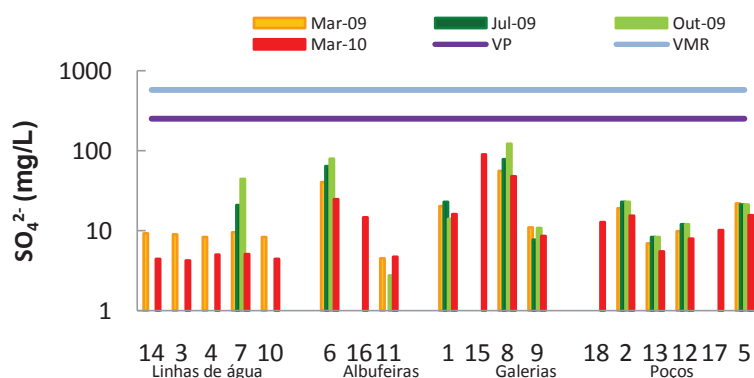


Figura 15 - Variação sazonal dos sulfatos (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega.

A concentração de **nitratos** nas águas estudadas varia entre 0,07 e 17,79 mg/L (Fig. 16; Tabelas IV, V, VI e VII). Na generalidade, verifica-se que os valores mais elevados foram encontrados nas galerias de mina, principalmente no ponto MR8 e MR9 que se encontram localizados junto às explorações agrícolas, neste caso de pastagens. A nível sazonal, verifica-se que há geralmente um aumento significativo nas colheitas da época de chuva, exceptuando o ponto MR9 (galeria) na época seca, podendo este aumento estar associado à aplicação de fertilizantes com nitratos nestas pastagens.

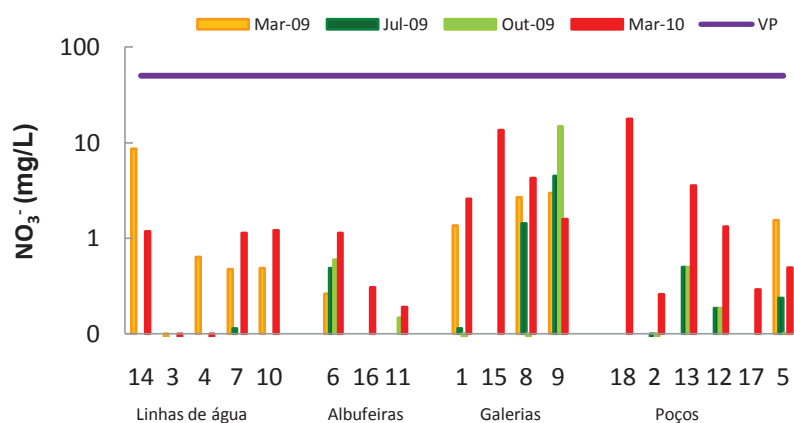


Figura 16 - Variação sazonal de nitratos (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano.

A concentração de **fosfatos** varia entre 0,32 e 1,01 mg/L. Não se verificam valores elevados relativamente a este anião, sendo que, as concentrações mais elevadas são as das amostras MR3 (Março 2010) e MR9 (Outubro 2009) (Tabelas VI e VII).

A concentração de **bicarbonatos** varia entre 6,99 e 131,44 mg/L. Verificam-se os valores mais elevados nas águas de poços, e também na amostra MR7 que se trata de uma linha de água a jusante da albufeira de finos (Fig. 17). Não se verificam diferenças significativas no pH entre as diferentes colheitas, à excepção da amostra MR7, em relação à qual se verifica um aumento da concentração de  $\text{HCO}_3^-$  na colheita de Outubro 2009 com consequente aumento do pH (Figs. 10 e 17; Tabelas IV, V, VI e VII).

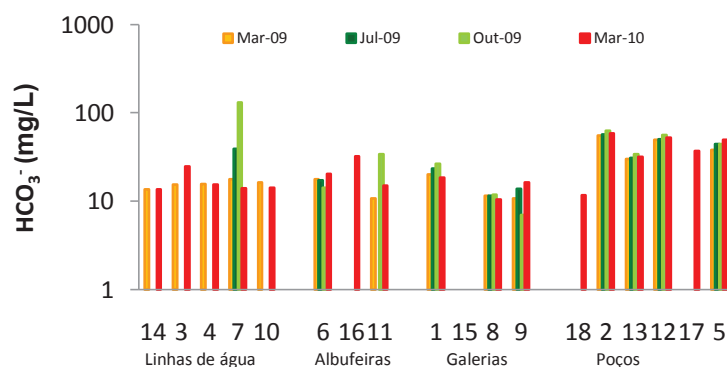


Figura 17 - Variação sazonal dos bicarbonatos (mg/L) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica.

A concentração de **sódio** varia entre 2,63 e 26,04 mg/L (Fig. 18; Tabelas IV, V, VI e VII). De um modo geral, tendem a verificar-se valores mais elevados nas águas dos poços, que correspondem a águas subterrâneas e provavelmente associados ao substrato rochoso. A nível sazonal não há variações significativas, pois os teores tendem a manter-se constantes ao longo das quatro colheitas (Fig.18). Na amostra MR7, há um aumento da concentração de sódio na colheita de Outubro 2009, pois trata-se de uma amostra localizada próxima da escombreira, em que se regista um aumento da mineralização na época mais seca face ao efeito de concentração (Fig.18, Tabelas IV, V, VI e VII).

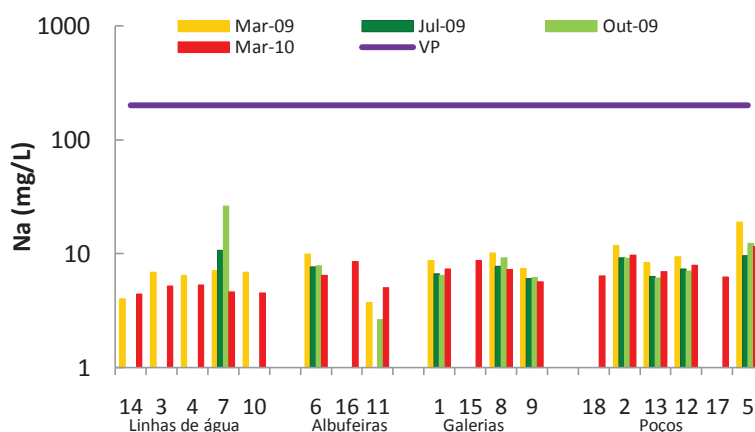


Figura 18 - Variação sazonal de sódio (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano.

As concentrações de **potássio** variam entre 0,463 e 10,084 mg/L (Fig. 19). A concentração de potássio tende a ser superior em algumas amostras nas colheitas de Julho e Outubro de 2009, ou seja, nas épocas mais quentes e sem chuva (Fig. 19). A concentração de potássio é geralmente mais baixa nas amostras de linhas de água, com excepção para a amostra MR7 (Fig. 19).

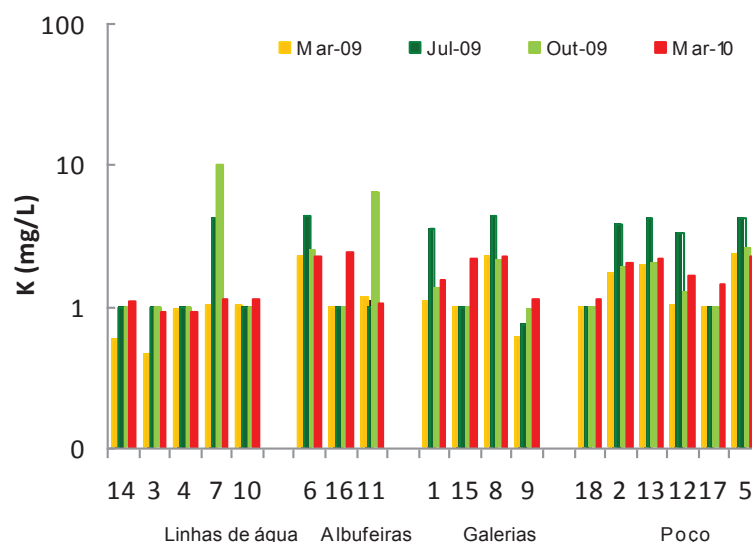


Figura 19 - Variação sazonal de potássio (mg/L) das águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica.

As concentrações de **cálcio** variam entre 0,460 e 23,906 mg/L (Fig. 20; Tabelas IV, V, VI e VII). Verificam-se concentrações mais elevadas nas águas subsuperficiais que correspondem às colheitas de águas em galerias e poços, com excepção do ponto de amostragem MR7 e MR6 que corresponde a uma linha de água junto à exploração mineira que apresentam valores mais elevados (Fig. 20). A concentração de cálcio não apresenta variação sazonal, apesar de se registarem valores mais elevados em Julho 2009, provavelmente devido do efeito de concentração dos catiões (Fig. 20).

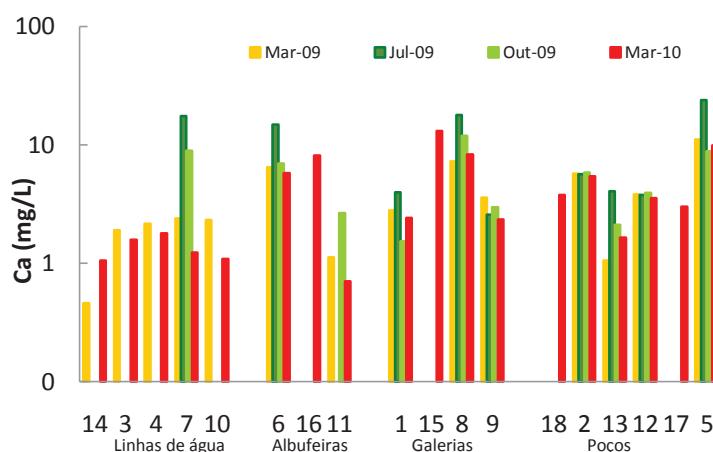


Figura 20 - Variação sazonal de cálcio (mg/L) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica.

A concentração de **magnésio** varia entre 1,54 e 11,007 mg/L (Fig. 21, Tabelas IV, V, VI e VII). Os valores mais elevados de magnésio são encontrados nas galerias e poços pois são águas em contacto directo com o substrato rochoso, ocorrendo a mobilização destes elementos. A

amostra MR7 apresenta as mais elevadas concentrações de magnésio nas colheitas mais secas, Julho 2009 e Outubro 2009 (Fig. 21). As amostras MR 8 e MR 15 apresentam as maiores concentrações de Mg, em galerias associadas à exploração de filões de quartzo com Sn e W (Fig. 21) Verifica-se, ainda, um aumento dos valores de magnésio nas colheitas da época seca comparativamente com as de época de chuvas.

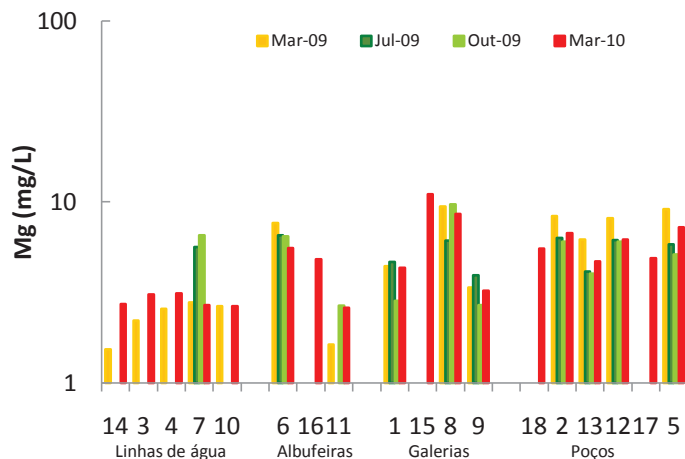


Figura 21 - Variação sazonal de magnésio (mg/L) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica.

A concentração de ferro varia entre 6,707 e 3001,081 µg/L (Fig. 22, Tabelas IV, V, VI e VII). O ferro contido nas águas superficiais, provém frequentemente da lixiviação de escombrelas e resíduos associados a actividades mineiras e metalúrgica, sendo um elemento persistente e presente nas águas subterrâneas. Na colheita de Março 2010, existe um aumento da concentração de ferro em relação às outras colheitas acompanhado de uma diminuição do Eh, pois este pode ter sido reduzido de Fe<sup>3+</sup> para a Fe<sup>2+</sup>, pode entrar em solução em vez de estar na forma coloidal de precipitado, o que por ter sido promovido pela queda de neve e posterior degelo que ocorreu nos dois meses anteriores (Krauskopf, 1972).

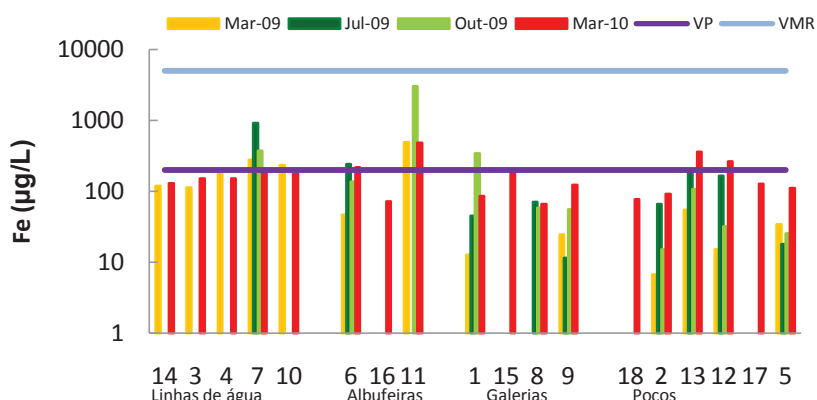


Figura 22 - Variação sazonal do ferro (µg/L) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega.

A concentração de **manganês** varia entre 1,270 e 368,251  $\mu\text{g/L}$  (Fig. 23, Tabelas IV, V, VI e VII). A nível espacial verificam-se valores elevados nos pontos de amostragem MR5, MR7, MR8 e MR11, dos quais alguns apresentam valores de pH baixos (3,98 (MR8) e 5,83 (MR11)), pois o pH influencia os valores de Mn. As maiores concentrações ocorrem geralmente nas colheitas de Julho e Outubro de 2009, pois são as épocas mais quentes e secas. Há, no entanto, um aumento na concentração de manganês de Março de 2010 em relação à mesma época sazonal em 2009, que pode ser explicada pela redução do Mn e sua entrada em solução como consequência da diminuição de Eh (Thorner, 1985; Mckenzie, 1980) (Tabelas IV, V, VI e VII, Figs. 11 e 23).

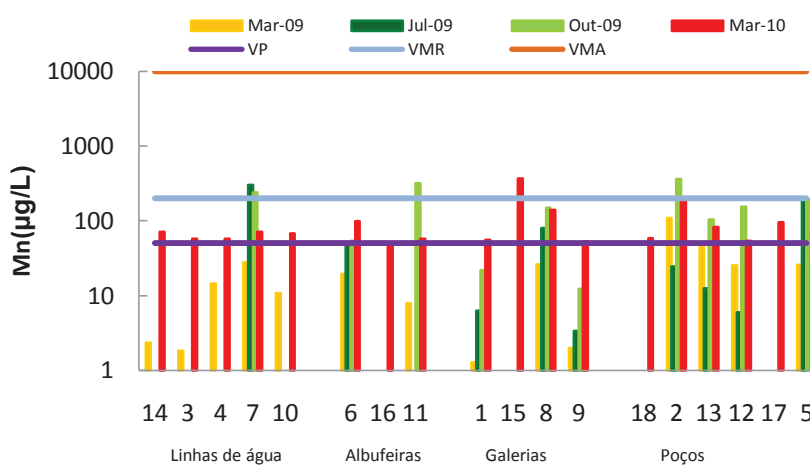


Figura 23 - Variação sazonal do manganês ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.

As concentrações de **cobre, alumínio, zinco, bário, boro, estrôncio, lítio, cádmio, chumbo, níquel, cobalto e crómio**, de um modo geral, apresentam semelhante comportamento, tanto a nível sazonal como a nível espacial (Figs. 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30 e 31, Tabelas IV, V, VI e VII). A nível espacial tende a ocorrer um aumento destes elementos nas águas subsuperficiais (galerias e poços), pois estão directamente associados às actividades mineiras. De um modo geral, verificou-se um aumento nítido da concentração de Cu, Al, Zn, Ba, B, Sr, Li, Cd, Pb, Ni, Co e Cr na colheita de Março 2010 e a diminuição do Eh na mesma colheita, pressupõe-se que isto se deva ao degelo da neve que teria ocorrido nos dois meses anteriores, que teria resultado na mobilização por degelo dos elementos para as águas, acompanhado pelo baixo potencial de oxidação-redução.

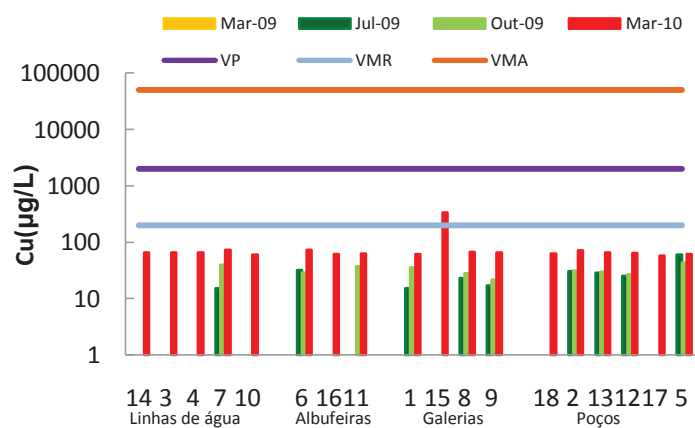


Figura 24 - Variação sazonal do cobre ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.

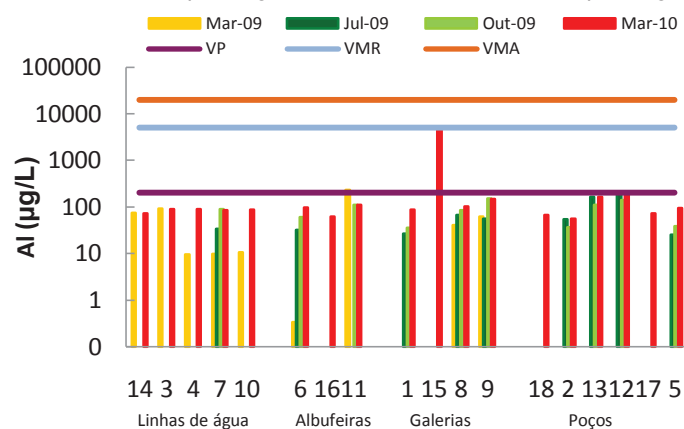


Figura 25 - Variação sazonal do alumínio ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.

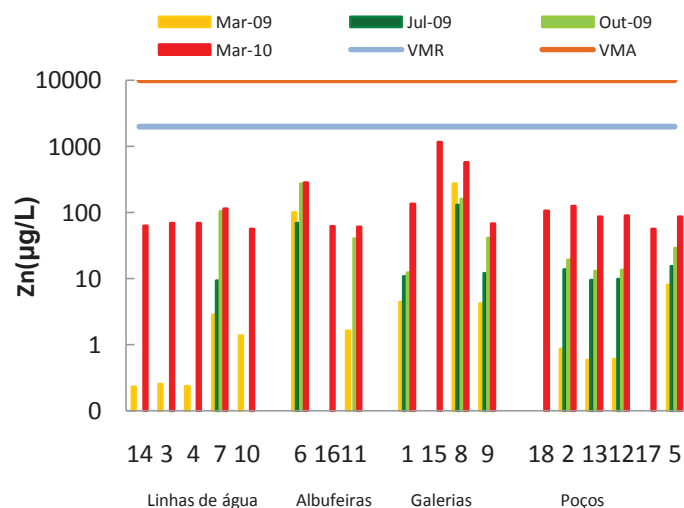


Figura 26 - Variação sazonal do zinco ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível.

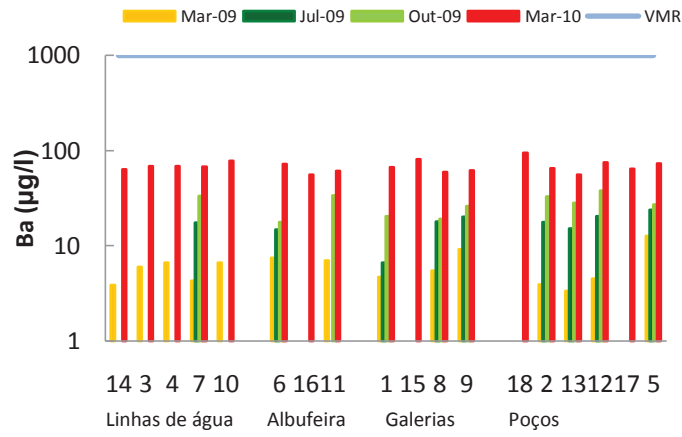


Figura 27 - Variação sazonal do bário ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VMR- valor máximo recomendável.

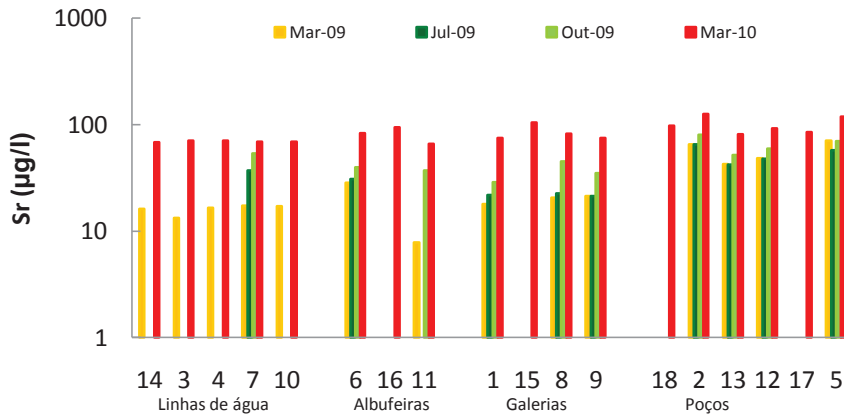


Figura 28 - Variação sazonal do estrôncio ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica.

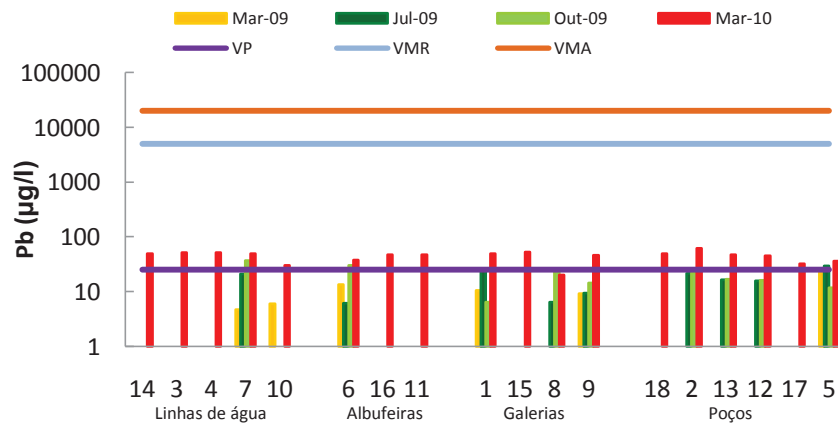


Figura 29 - Variação sazonal de chumbo ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.

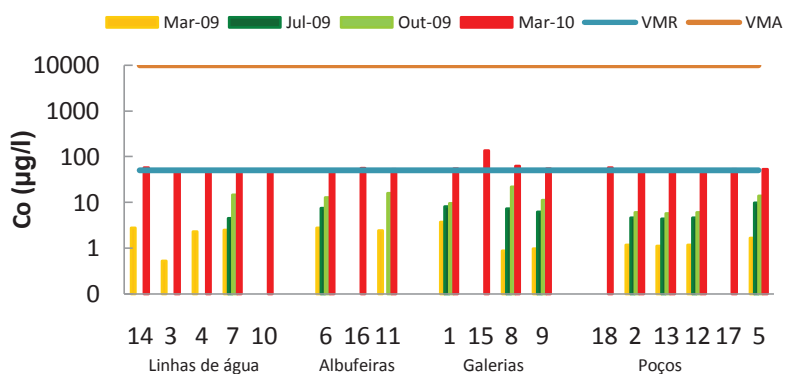


Figura 30 - Variação sazonal de cobalto (µg/L) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.

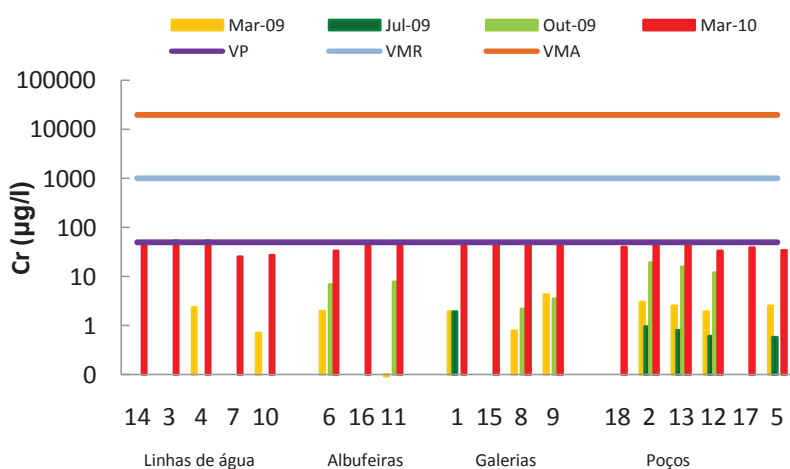


Figura 31 - Variação sazonal de crómio (µg/L) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.

A concentração de **arsénio** varia entre 2,465 e 223,572 µg/L (Fig.32, Tabelas IV, V, VI e VII). Verifica-se que os valores mais elevados são obtidos nas águas de galerias (MR1, MR8, MR9 e MR15) e de poços (MR12 e MR13), destacando-se a galeria de mina MR1 (Fig. 32). Estes valores elevados de As nas águas associadas às actividades mineiras deverão estar associados à oxidação de sulfuretos, tais como a arsenopirite, que promove a libertação de As para a solução (Bowel, 2002; Younger & Robins, 2002). A nível sazonal não se verifica uma variação regular tanto na época seca como na época de chuvas (Fig. 32). Contudo, há uma tendência para que o As apresente valores mais elevados nas colheitas sem chuva (Julho 2009 e Outubro 2009; Fig. 32). As concentrações de **antimónio**, **estanho** e **tungsténio** estão abaixo do limite de detecção em todas as amostras (Tabelas IV, V, VI e VII).

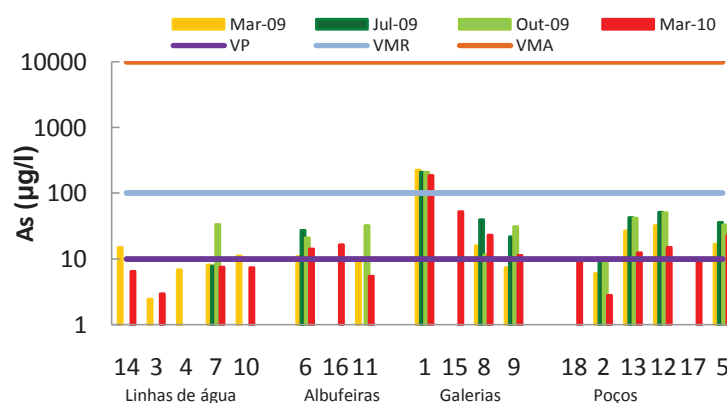


Figura 32 - Variação sazonal do arsénio ( $\mu\text{g/L}$ ) nas águas da Mata da Rainha (Mar-09 - Março 2009; Jul-09 - Julho 2009; Out-09 - Outubro 2009; Mar-10 - Março 2010). Concentrações em escala logarítmica. VP- valor paramétrico para consumo humano. VMR- valor máximo recomendável para rega. VMA- valor máximo admissível para rega.

### 3.3.5- Classificação química

#### 3.3.5.1-Diagrama de Piper

O diagrama de Piper constitui uma forma clara de classificar as águas em função dos principais aniões e catiões que as constituem. Os catiões: Ca, Na, K e Mg e os aniões:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , e  $\text{SO}_4^{2-}$ , em meq/L, são projectados num diagrama e as águas são classificadas de acordo com as espécies dominantes (Piper, 1944). Os diagramas de Piper obtidos nas quatro colheitas realizadas são apresentados nas figuras 33 e 34.

Relativamente ao campo dos catiões, predominam as águas sódico-potássicas e de tipo indefinido nas quatro colheitas realizadas (Figs. 33 e 34). Na colheita de Julho de 2009, uma amostra MR 5 é projectada no campo das águas cálcicas (Fig. 33 b).

Quanto aos aniões, a dispersão das amostras de água é mais acentuada em que se distribuem maioritariamente pelo tipo indefinido, bicarbonatadas e sulfatadas (Figs. 33 e 34). Na colheita de Março de 2009, uma amostra projecta-se no campo das águas cloretadas (Fig. 33 a). Em Março de 2010, por sua vez, as amostras de água assumem particular comportamento pois o ocorreu um decréscimo acentuado de cloretos e as amostras de água projectam-se exclusivamente no campo das águas bicarbonatadas e sulfatadas (Fig. 34 d).

De um modo geral pode verificar-se que não existe uma diferença significativa na variação da composição química relativamente às colheitas realizadas nem com o tipo de águas e com o local de recolha, mas existem duas amostras que são nitidamente sulfatadas nas várias colheitas e que são certamente aquelas que estão mais contaminadas pela mina, sendo estas a MR6 e a MR8. (Figs. 33 e 34).

#### 3.3.5.2-Diagrama de Stiff

O diagrama de Stiff permite projectar a composição química absoluta das águas em meq/L (Stiff, 1951). Neste diagrama representam-se por um lado, os catiões  $\text{K}^+\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e por

outro lado os aniões  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , permitindo uma visualização rápida e imediata da variação espacial e sazonal das águas analisadas.

De um modo geral, a maioria das águas são classificadas como sódico-potássicas nas quatro colheitas realizadas. Nos pontos de amostragem de água MR15, MR8 (Julho e Outubro 2009), MR7 (Outubro 2009), MR5 (Outubro 2009) e MR6 (Outubro 2009) classificam-se como águas cálcicas (Fig. 35). Nos aniões, predominam as águas bicarbonatadas nas quatro colheitas, embora também se encontrem águas sulfatadas nos pontos de amostragem MR15, MR8, MR7 (Março 2009), MR18, MR1 (Julho e Outubro 2009 e Março 2010) e MR6 (Fig. 35). Pontualmente, os pontos de amostragem MR5 (Março e Julho 2009) e MR9 (Março e Outubro 2009) apresentam águas cloretadas (Fig. 35).

A classificação dominante das águas não regista uma variação sazonal e espacial significativa na área em estudo. (Fig. 35). A maioria das águas são bicarbonatadas sódico-potássicas, à excepção das amostras MR6, MR15 e MR8 que são sulfatadas sódico-potássicas e cálcicas e que serão as amostras de água mais fortemente afectadas pela antiga exploração mineira (Fig. 35).

### 3.3.5.3- Diagrama de Ficklin

As classificações de Piper e Stiff baseiam-se nos aniões e catiões dominantes nas águas, o que pode constituir uma limitação, para a classificação deste tipo de águas (e.g., REES *et al.* (2002)), outros métodos têm sido propostos para a classificação de águas de minas, como sejam o de FICKLIN *et al.* (1992).

A classificação proposta por FICKLIN *et al.* (1992), utilizada para as águas de minas e de zonas mineralizadas, tem por base a variação dos teores de Zn, Cu, Cd, Ni, Co e Pb em solução em função do pH. As águas da área da Mata da Rainha na generalidade classificam-se como águas próximo da neutralidade pois possuem valores de pH superiores a 5,5 e pobre em metais face aos teores relativamente baixos destes metais (Fig. 36). De referir, a excepção a uma amostra que se enquadra dentro das águas ácidas ricas em metais, pois é a água da galeria de mina (MR 15) (Fig. 36).

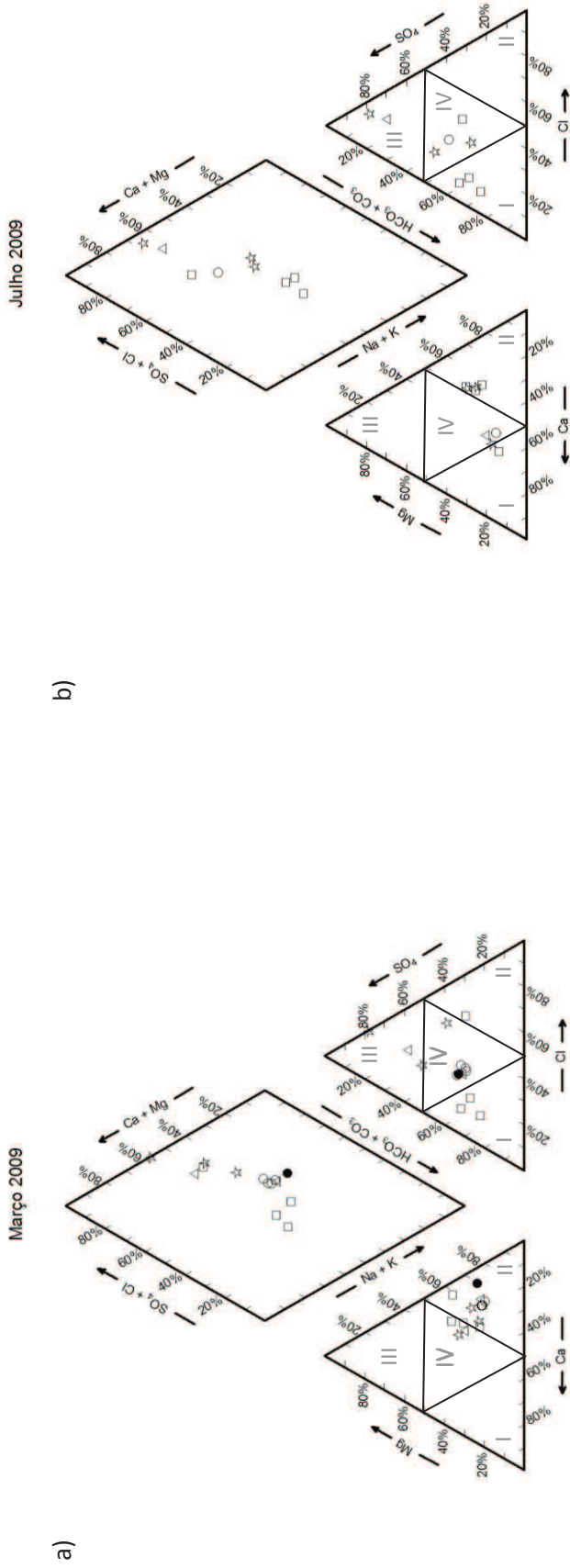


Figura 33 - Projecção das amostras de água recolhidas na colheita de Março 2009 (a) e Julho 2009 (b). Campos -catções: I- Águas cálcicas; II- Águas sódico-potássicas III-Águas magnesianas; IV- Águas do tipo indefinido. Aniões: I- Águas bicarbonatadas; II-Águas cloretadas; III-Águas sulfatadas; IV-Águas do tipo indefinido. Símbolos:●-linhas de água a montante ○-linhas de água a jusante; ■- poços a jusante; ◊-albufeiras; ☆-galerias.

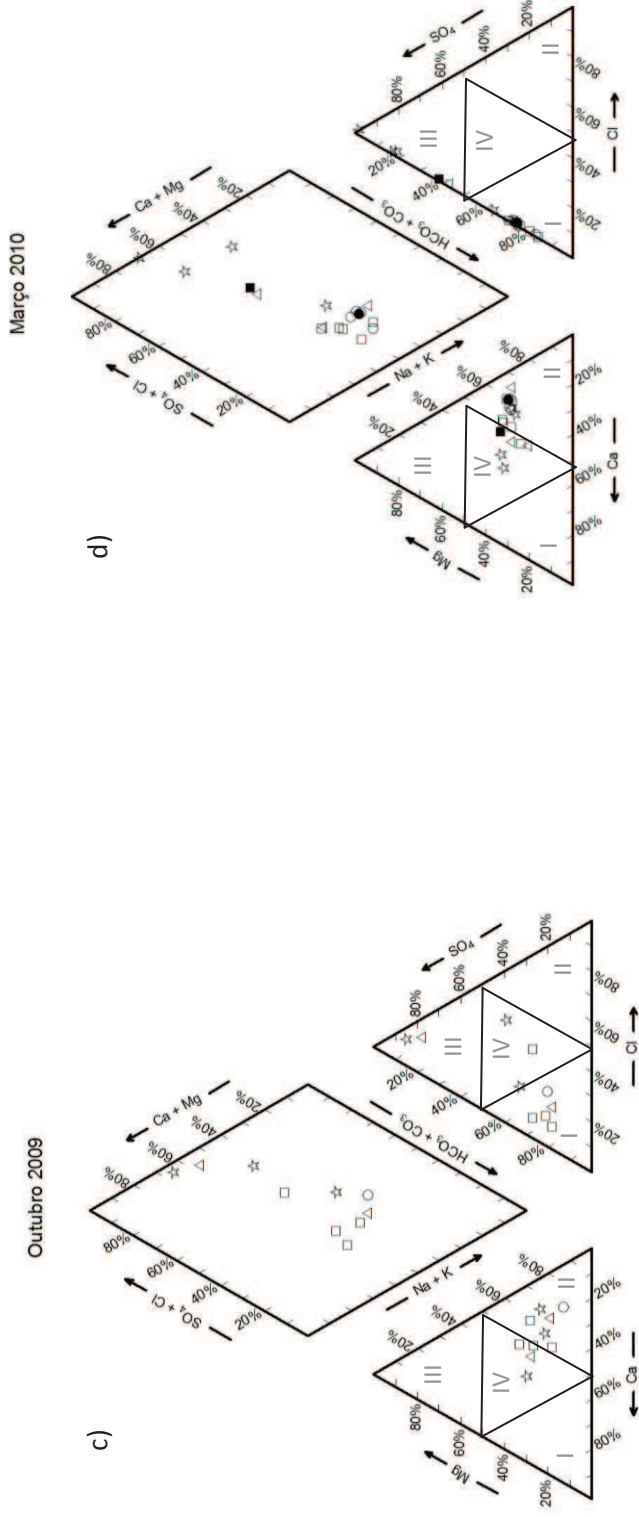


Figura 34 - Projecção das amostras de água recolhidas na colheita de Outubro 2009 (c) e Março 2010 (d). Campos-catiões: I- Águas cálcicas; II- Águas sódico-potássicas III-Águas magnesianas; IV-Águas do tipo indefinido. Ânions: I- Águas bicarbonatadas; II-Águas clorretadas; III-Águas sulfatadas; IV-Águas do tipo indefinido. Símbolos: ●-linhas de água a montante ○-linhas de água a jusante; ■- poços a jusante; ^- albufeiras; ☆-galerias.

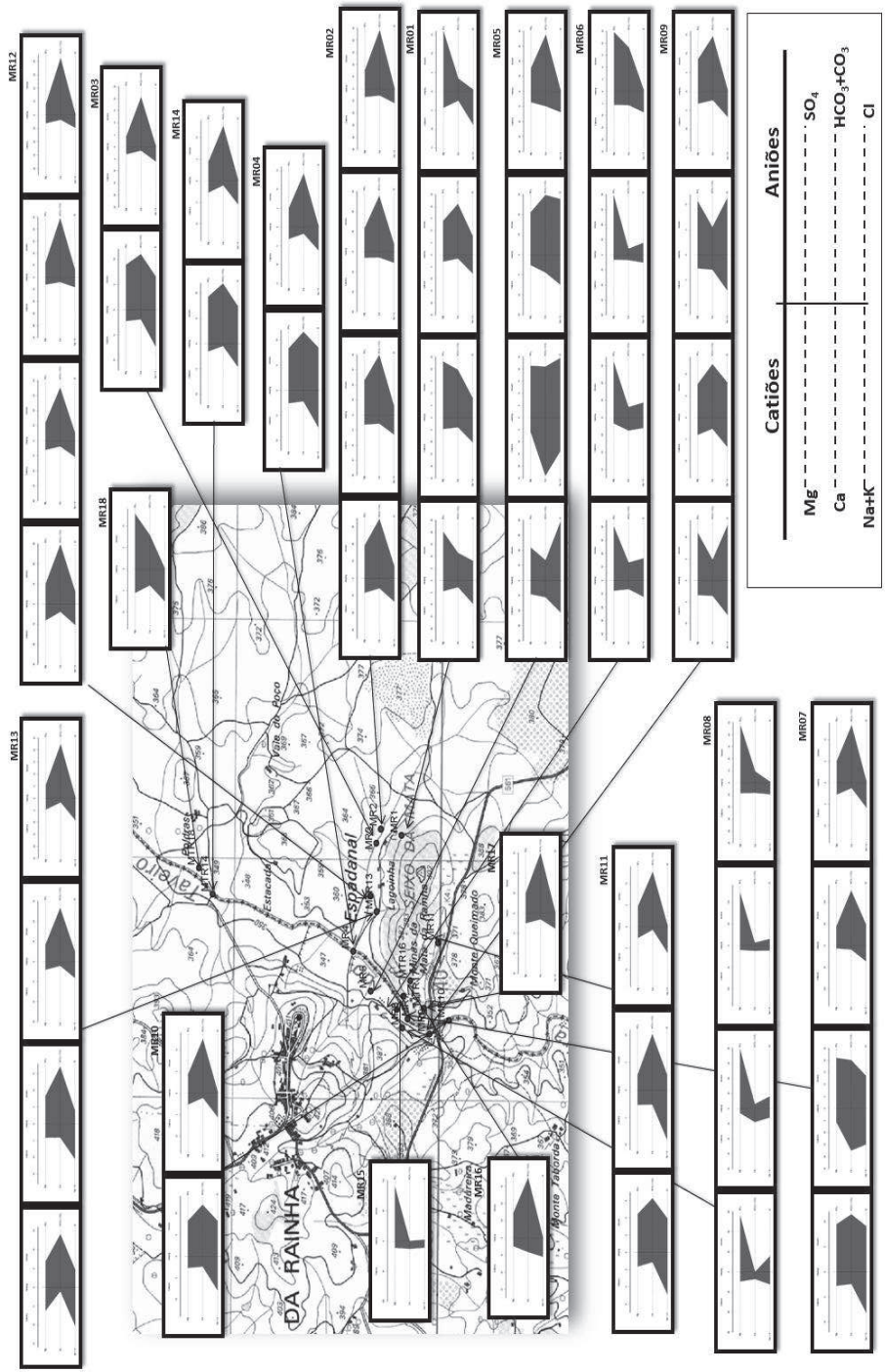


Figura 35- Diagrama de Stiff representativo das quatro colheitas de água da Mata da Rainha.

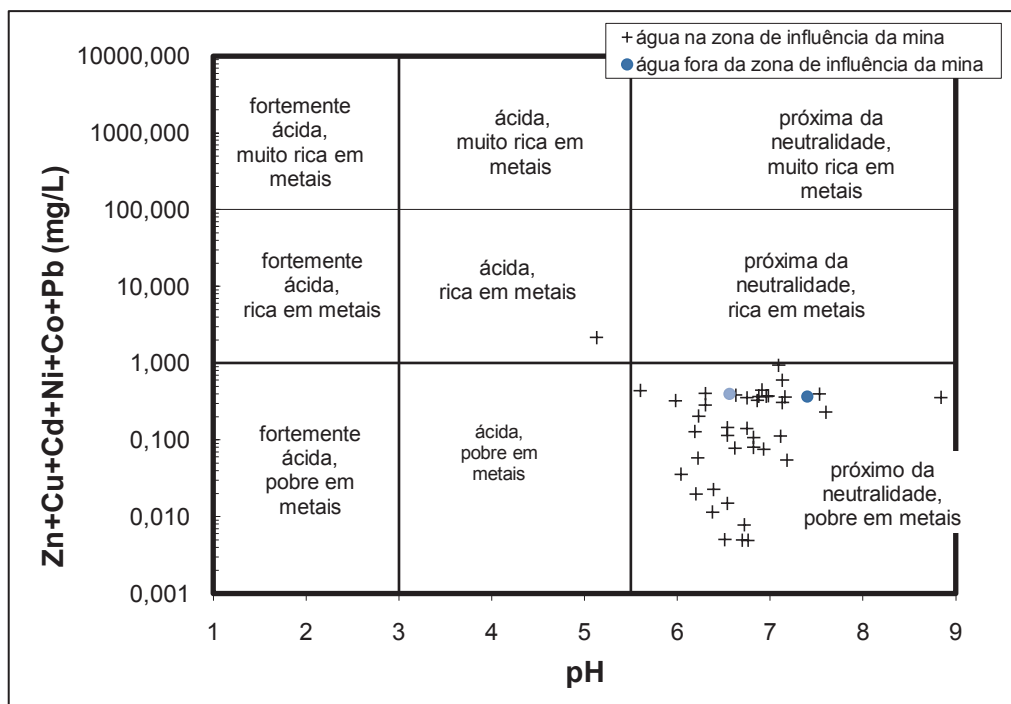


Figura 36 - Projeção das águas colhidas na Mata da Rainha no diagrama de Ficklin et al. (1992).

### 3.4 Análise em componentes principais

A análise em componentes principais permite, através do agrupamento estatístico de variáveis em eixos factoriais, explicar a variância de um vasto conjunto de dados. Este método estatístico foi aplicado nos resultados obtidos para 28 variáveis analisadas em 51 amostras de água colhidas na área da Mata da Rainha. Os resultados obtidos para o peso das variáveis em cada eixo factorial são apresentados na tabela VIII. Os valores próprios de cada eixo factorial e respectiva percentagem de explicação são apresentados na tabela IX e a projecção gráfica dos valores próprios dos eixos factoriais são apresentados na Fig. 37. Pela análise dos valores próprios dos eixos factoriais, seleccionaram-se apenas 5 eixos, pois apresentam valor próprio superior a 1 e ocorre a estabilização dos mesmos a partir do eixo 6 (Fig. 37; Tabela IX). Os cinco eixos factoriais explicam 80,35 % da variância dos dados. Apenas são consideradas as variáveis com um peso superior a 0,5 a serem explicadas num determinado eixo factorial (Tabela IX).

Tabela IX - Coordenadas das variáveis nos eixos factoriais para as águas de Mata da Rainha.

Variáveis	Eixos factoriais						
	1	2	3	4	5	6	7
Na	-0,069	<b>0,692</b>	0,499	-0,290	0,127	-0,261	-0,225
K	-0,052	<b>0,610</b>	0,498	0,404	0,214	-0,090	0,021
Ca	0,112	<b>0,731</b>	0,249	-0,008	-0,147	0,174	0,235
Mg	0,293	<b>0,758</b>	0,020	-0,309	-0,046	0,294	-0,161
Fe	-0,037	-0,024	0,101	<b>0,922</b>	0,032	0,029	-0,183
Mn	0,432	0,461	0,255	0,533	-0,122	0,047	0,011
Cu	<b>0,902</b>	0,182	-0,210	0,153	0,035	-0,124	0,053
Al	<b>0,626</b>	0,382	-0,512	0,168	-0,034	-0,197	0,013
Zn	<b>0,740</b>	0,448	-0,408	0,037	-0,048	-0,002	0,057
B	<b>0,844</b>	-0,310	0,304	-0,072	0,060	-0,036	-0,082
Sr	<b>0,814</b>	-0,070	0,363	-0,164	0,004	0,061	-0,249
Li	<b>0,890</b>	0,125	-0,033	-0,039	0,083	0,235	0,137

Cd	<b>0,911</b>	-0,342	0,088	-0,048	0,066	-0,007	-0,049
Pb	<b>0,809</b>	-0,206	0,336	0,011	0,145	-0,073	-0,025
Ni	<b>0,852</b>	0,312	-0,359	0,061	-0,029	-0,048	0,057
Co	<b>0,977</b>	-0,124	-0,052	0,012	0,045	-0,056	-0,004
Cr	<b>0,850</b>	-0,409	0,130	-0,058	0,054	0,060	-0,103
As	-0,114	0,052	-0,244	-0,005	<b>0,885</b>	-0,066	0,260
Cl <sup>-</sup>	-0,411	<b>0,713</b>	0,319	-0,116	0,017	-0,315	-0,015
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<b>0,778</b>	-0,143	0,147	-0,180	0,050	0,039	-0,097
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,201	<b>0,759</b>	-0,168	-0,116	-0,077	0,289	0,345
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,360	0,048	-0,428	-0,070	-0,270	-0,596	0,099
pH	0,086	<b>-0,506</b>	0,525	-0,149	-0,049	-0,186	0,392
Eh	-0,302	0,317	<b>-0,656</b>	-0,139	0,203	0,023	-0,402
CE	0,122	<b>0,897</b>	0,295	-0,117	0,042	-0,128	-0,063

Os valores a negrito representam o maior valor de cada variável em cada eixo.

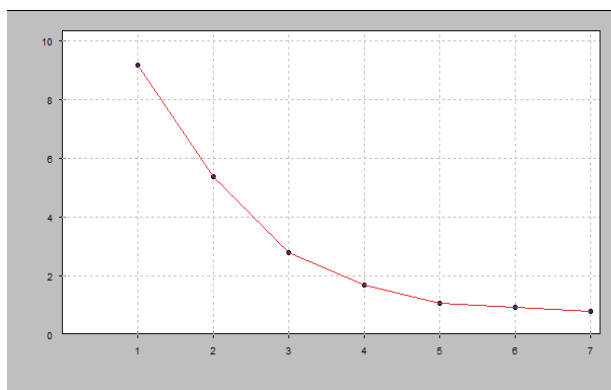


Figura 37 - Distribuição dos valores próprios nos eixos factoriais na análise em componentes principais nas águas da Mata da Rainha.

Tabela X - Valores próprios, percentagem de explicação e percentagem de explicação acumulada dos eixos factoriais.

Eixos factoriais	Valor Próprio	Explicação (%)	Explicação Acumulada (%)
1	9,17	36,68	36,68
2	5,38	21,52	58,20
3	2,79	11,15	69,36
4	1,69	6,76	76,12
5	1,06	4,23	80,35
6	0,92	3,68	84,04
7	0,80	3,21	87,24

Assim, no eixo factorial 1, que tem uma percentagem de explicação de 36,68 %, tem uma associação de variáveis constituída por Cu, Al, Zn, B, Sr, Li, Cd, Pb, Ni, Co, Cr, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Este grupo de variáveis mostra uma tendência clara para aumentar a sua concentração na colheita de Março de 2010, como mostraram os gráficos de variação (Figs. 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 31); Tabelas IV, V, VI e VII). O aumento de concentração destas variáveis está provavelmente relacionado com a acumulação de neve e posterior degelo no mês de Março, com conseqüente mobilização destes metais para as águas e redução de parte dos nitratos para nitritos, promovido também pela diminuição do potencial de oxidação redução, facilitando assim a entrada dos metais em solução (Behbehani et al. 1986).

O eixo factorial 2 é representado pelas variáveis Na, K, Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, condutividade eléctrica em oposição ao pH e explica 21,52 % da variância dos dados (Tabela VIII, Fig. 38a). A concentração das variáveis Na, K, Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aumenta quando o pH diminui levando a um

aumento mais evidente da condutividade eléctrica das amostras. Estas variáveis sofrem um aumento nas amostras MR5, MR6, MR7, MR8 e MR15 que são as amostras com maior influência da contaminação provocada pela antiga mina de Mata da Rainha (Figs. 13,15,18,19,20 e 21).

O eixo factorial 3, que explica 11,15 %, é representado pelo potencial de oxidação-redução (Eh), que apresenta uma nítida diminuição na colheita de Março de 2010, verificando-se igualmente uma tendência para a sua diminuição da primeira colheita para a última colheita, com excepção das amostras MR1, MR7 e MR9 (Fig. 11), o que isola em termos estatísticos esta variável no eixo factorial 3 (Tabela VIII, Fig. 38b).

O eixo factorial 4, que explica 6,76 % é representado pelo Fe. O Fe está relacionado com as maiores concentrações nas amostras MR7 e MR11, que são amostras com influência da antiga exploração mineira de que resulta a mobilização superficial e subterrânea de Fe a partir da pirite.

O eixo 5 que explica 4,23 % da variância dos dados, é representado pelo As (Tabela VIII) proveniente da arsenopirite dos filões de quartzo explorados na mina da Mata da Rainha e consequente deposição das escomboreiras. As concentrações de As são superiores nas galerias e poços, sobretudo devido ao maior potencial de oxidação redução (Eh) destas águas comparativamente com as águas superficiais (Fig. 11) que promove a oxidação da arsenopirite (Vink, 1996) e posterior libertação do arsénio para as águas subterrâneas.

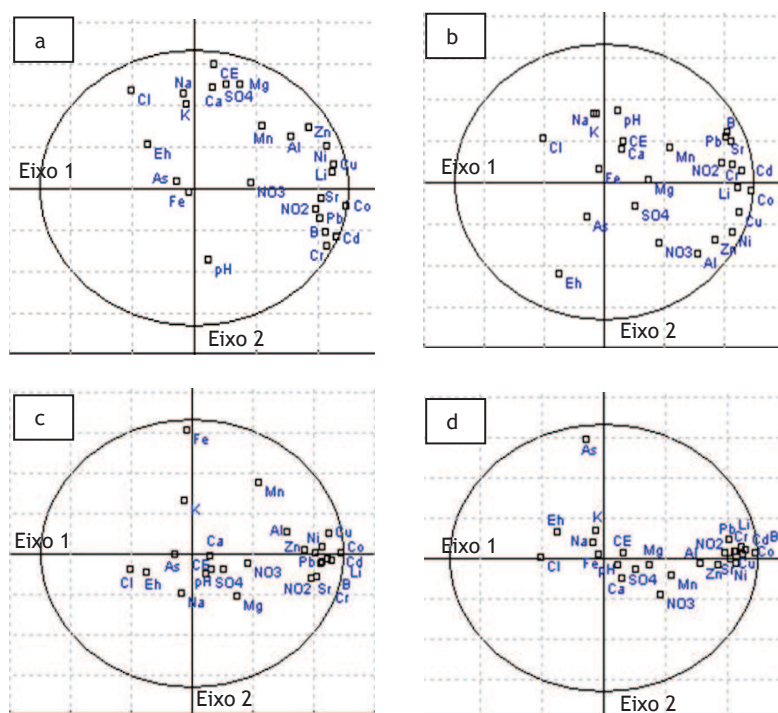


Figura 38 - Representação nos planos factoriais das variáveis analisadas nas águas de Mata da Rainha. a) Primeiro plano factorial; b) Segundo plano factorial; c) Terceiro plano factorial; d) Quarto plano factorial

## 4- Risco Ambiental

### 4.1- Avaliação da contaminação

A avaliação da qualidade das águas de Mata da Rainha é possível por comparação dos valores obtidos nos parâmetros físico e químicos com legislação adequada. A legislação portuguesa que estipula os limites para rega e consumo humano são o decreto-lei nº 236/1998 para várias finalidades (Diário da República, 1998) e mais recentemente o decreto-lei 306/2007 que regulamenta os valores paramétricos (VP) para consumo humano de vários parâmetros nos pontos de distribuição (redes de distribuição, fontanários, reservatórios, etc.) (Diário da República, 2007).

De acordo com a legislação nacional, as concentrações de fluoreto são superiores aos valores máximos recomendados (VMR) para rega e valor paramétrico (VP) para consumo humano na amostra MR11 em Outubro de 2009 (Fig. 12). Em todas as amostras, a concentração de nitritos é superior ao VP, excepto nalgumas colheitas (Fig. 14). Em relação às concentrações de ferro, as amostras que ultrapassam o VP são MR7, MR10, MR6, MR11, MR1, MR13 e MR12 em algumas colheitas (Fig. 22). As concentrações de manganês são superiores ao VP em quase todas as amostras na colheita de Março de 2010, à excepção das MR16 e MR9 (Fig. 23) e superior a VMR nas amostras MR7, MR11, MR15, MR2 em especial nas colheitas mais secas de Julho e Outubro de 2009 (Fig.23). A amostra MR15 apresenta uma concentração de cobre superior a VMR em Março de 2010 (Fig. 24). A concentração de alumínio é superior ao VP nas amostras MR11 e MR15 (Fig. 25). Em todas as amostras, a concentração de chumbo ultrapassa o VP na colheita de Março de 2010, à excepção da amostra MR8 (Fig. 29). O cobalto apresenta concentrações superiores a VMR nas amostras MR14, MR16, MR1, MR15, MR8 e MR18 (Fig. 30). A concentração de arsénio é superior a VP em todas as amostras, excepto nas amostras MR3, MR4, MR2 e MR17 e é também superior a VMR na amostra MR1 (Fig. 32).

Os elementos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Na, Zn, Ba e Cr apresentam teores inferiores aos limites da legislação, portanto as águas de Mata da Rainha apresentam-se contaminadas em  $\text{NO}_2^-$ , Fe, Mn, Al, Pb e As, sobretudo na colheita de Março de 2010 e não podem ser usadas para consumo humano. Na generalidade, as amostras podem ser usadas para rega, à excepção da amostra MR11 que apresenta concentrações de F- e Mn muito elevadas, bem como, a amostra MR15 com Mn, Cu e Co superiores ao VMR. As amostras MR7 e MR2 também não podem ser usadas para rega, pois apresentam concentrações de Mn superior a VMR.

## 4.2- Efeitos na saúde humana

De acordo com os estudos que têm sido feitos, o uso excessivo ou a presença de determinados elementos em excesso no ambiente podem pôr em risco a saúde pública. Alguns elementos na quantidade certa podem ser benéficos à saúde humana, mas se aumentarmos a sua concentração, estes poderão vir ser tóxicos (Bowman et al., 2003).

Os resultados obtidos para águas da Mata da Rainha, sugerem que alguns elementos podem estar a pôr em risco a saúde pública, nomeadamente os fluoretos, nitritos, ferro, manganês, cobre, alumínio, chumbo, cobalto e arsénio (Figs. 12, 14, 22, 23, 24, 25, 29, 30 e 31), uma vez que se verifica os valores obtidos ultrapassam os limites de VMR, VMA e VP estipulados pela lei.

A ausência de fluoretos no organismo humano tem sido associada à deterioração dos dentes. Contudo, estão também associados aos efeitos nocivos, a dose excessiva deste elemento, nomeadamente o consumo de água rica em flúor. O flúor causa fluorose dental ao danificar as células que formam o esmalte, chamadas de ameloblastos. O dano destas células resulta na desordem da mineralização dos dentes, pelo que a porosidade do esmalte aumenta e o conteúdo mineral diminui. Em casos extremos, o esqueleto é também afectado - fluorose esquelética. (Internacional year of planet earth, 2007-2009).

Para os nitritos e após estudos feitos à mortalidade de uma população (Freguesias de Apúlia, Fão, Fonte Boa, Gandra, Gemeses e Rio Tinto) que consumia água e alimentos ricos neste anião, muitos são os indicadores para doenças relacionadas com a ingestão de água poluída com nitratos. Seria difícil associar casos de cancro de estômago e o excesso de ingestão de nitratos, mas há uma maior probabilidade para casos de meta-hemoglobinémia. Assim seria necessário fazer análises às vias que mais são afectadas para dados mais concretos e explícitos (Vale et al., 2006).

No que diz respeito ao ferro, a sua deficiência compromete o desenvolvimento cognitivo, reduz a capacidade de trabalho e a resistência imunológica. Quando em excesso, este elemento pode ser letal (Siqueira et al., 2006).

Um outro elemento químico que interfere no desenvolvimento cognitivo, é o manganês (Filho, 2009).

No caso do alumínio, este provoca efeitos do foro neurológico, tais como: doenças neurodegenerativas, encefalopatia, alzheimer e alterações neuro comportamentais. O chumbo em excesso afecta as vias respiratórias, com efeitos maléficos a nível cardiovascular, renal, imunológico e reprodutivo. O arsénio está associado a doenças de pele, pulmão e fígado. O cobre em níveis elevados, pode ser tóxico, provocando alterações no mecanismo intracelular de proteínas. O cobalto interfere no crescimento de seres vivos, como na reprodução dos mesmos (Castro, 2007).

## 5 - Conclusão

O estudo do impacte ambiente da antiga exploração de Sn-W da Mata da Rainha, leva a concluir que as águas superficiais e subterrâneas foram afectadas por esta exploração, apresentando-se contaminadas em metais e metalóides. O estudo geoquímico destas águas mostra que não há variação sazonal da maioria dos parâmetros físico-químicos determinados, dadas as modificações climáticas invulgares que se fizeram sentir durante o período das colheitas, de Março de 2009 a Março de 2010. A acumulação de neve e degelo trouxe um aumento inesperado na colheita de Março de 2010 do grupo de variáveis Cu, Al, Zn, B, Sr, Li, Cd, Pb, Ni, Co, Cr e  $\text{NO}_2^-$ . O As mostra um comportamento distinto dos restantes metais, apresentando maiores concentrações nas épocas mais secas (Julho e Outubro de 2009), mostrando que a diminuição do Eh, na colheita de Março de 2010, pouco influenciou na sua mobilidade para as águas, comparativamente com o grupo de variáveis acima mencionado. Isto porque, a diminuição do Eh nas águas com pH neutro leva a uma diminuição da mobilidade do arsénio (Vink, 1996). As águas são na generalidade, bicarbonatadas sódico-potássicas, sendo algumas amostras (MR1, MR6, MR8 e MR15) tendencialmente sulfatadas sódico-potássicas, devido à influência da antiga mina de Mata da Rainha e da agricultura praticada na região.

Portanto, a médio e longo prazo, o consumo humano das águas da Mata da Rainha pode produzir, por efeito cumulativo, danos na saúde humana das populações que as consumirem, especialmente devido aos elevados teores de As, mas também de Fe, Mn e Pb (provenientes sobretudo da arsenopirite, pirite e galena) que a maioria das águas apresenta, consequência da ocorrência de poços e escombrelas resultantes da exploração mineira abandonada, apresentando igualmente concentrações elevadas de  $\text{NO}_2^-$  provenientes da agricultura da região. São águas que sem o tratamento adequado não deverão ser usadas para consumo humano. A utilização das águas contaminadas (MR7, MR11, MR15, MR2, MR14, MR16, MR1, MR8, MR18) para rega agrícola pode levar à absorção de metais e metalóides por parte das culturas agrícolas, que usadas na alimentação, poderão igualmente causar danos de saúde humana. As antigas explorações mineiras de Mata da Rainha contaminaram não só as águas superficiais, por transporte superficial a partir das escombrelas e escorrência de galerias de minas, mas também ao nível das águas subterrâneas. A drenagem subterrânea de metais a partir das galerias da mina levou à consequente poluição das águas de poços, que se traduziu, em especial, em concentrações elevadas de arsénio, conhecido na literatura científica actual, como um metalóide que pode ser muito tóxico e prejudicial à saúde pública.

A deposição de escombrelas contendo scheelite, cassiterite e volframite e também de possíveis sulfuretos contidos na mineralização de Mata da Rainha, como é o caso da pirite, arsenopirite, galena e blenda, levou à mobilização de metais e metalóides dos sulfuretos para as águas em quantidades significativas, afectando o seu uso para consumo humano e para irrigação de campos agrícolas. Sn e W, apesar de serem os metais explorados em Mata da Rainha, não foram detectados nas águas, porque a sua mobilidade é muito baixa.

## Bibliografia

- American Public Health Association (2005). Standard Methods for the examination of water & wastewater. 21<sup>st</sup> edition.
- 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. *Chemical Geology* 190: 417-431.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. (1996). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A. A. Balkeman, Rotterdam. 536 pp.
- Ashley, P.M., Craw, D., Graham, B.P. (2003). Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New Zealand *Journal of Geology and Geophysics*, Vol.38:137-149.
- Ashley, P.M., Lottermoser, B.G. & Chubb, A.J. (2003). Environmental geochemistry of the Mt Perry copper mines area, SE Queensland, Australia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, Vol.3 2003, pp345-357.
- Behbehani, A., Müller, J., Schmidt, R., Schneider, J., Schröder, H., Strackenbrock, I., Sturm, M. (1986). Sediments and sedimentary history of lake Attersee. *Biomedical and life sciences*. vol.143.233-246pp.
- Blowes, D. W., Ptacek, C.Y., Jambor, J.L. & Weisener, C.G. (2005). The geochemistry of acid mine drainage. In: B. L. Lollar (Editor). *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*, 9, 149-203.
- Bowell, R.J. (2002). The hydrogeochemical dynamics of mine pit lakes. In: Younger, P.L. & Robins, N.S. (eds). *Mine Water Hydrogeology and Geochemistry*. 198:159-185.
- Bowman, C.A., Bobrowsky, P.T., Selinus, O. (2003). *Medical geology: new relevance in the earth sciences* 111. 270-278 pp.
- Brown E., Skougstad, M.W. & Fishman, M. J. (1970). *Methods for collection and analysis of water samples for dissolved minerals and gases. Techniques of water resources investigation U.S. Geological Survey, Book 5*, 160pp.
- Câmara Municipal de Penamacor (1993), Plano Director Municipal de Penamacor- Elementos anexos- Estudos de caracterização. vol II e vol III-Plural-Planeamento Urbano, Regional e de transportes lda. Oeiras.
- Cardoso Fonseca, E.; Viegas, L.; Pedroso Lima, L.; Soares, J. (1984). *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, t.70, fasc.1 pp.73-82.
- Carvalho, P. C. S., Neiva, A.M.R. Neiva, Silva, M.M.V.G. Silva (2009). Geochemistry of soils, steam sediments and waters close to abandoned W-Au-Sb mines at Sarzedas, Castelo Branco, central Portugal. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, Vol.9: 341-352.
- Castro, B.I.P.N., Silva, C.M.D., Vieira, A.R.D. (2007). Efeitos no homem e no ecossistema de alguns metais pesados: alumínio, mercúrio, chumbo, cádmio, arsénio, crómio, cobalto, cobre e zinco. *Ecologia Aplicada*. Universidade de Trás-os-Montes.
- Custódio, E. & Llamas, M.R. (1983). *Hidrologia Subterrânea*. 2ª Edición. Edições Ómega, Barcelona. Tomo I:1157.
- Diário da República (1998). Decreto-Lei n.º 236/98. D.R. n.º 176, Série I-A de 1998-08-01
- Diário da República (2007). Decreto-Lei n.º 306/2007. D.R. n.º 164, Série I de 2007-08-27
- Domenico, P.A. & Schwartz, F. W. (1997). *Physical and Chemical hydrogeology*. Second edition. John Wiley & Sons, Inc. 506 pp.
- Drever, J.I. (1982). *The geochemistry of natural waters*. 388 pp.
- Empresa de Desenvolvimento Mineiro (2010). Consultado em [www.edm.pt](http://www.edm.pt).
- Feitosa, F. A. C. & Filho, J. M. (1997). *Hidrogeologia- Conceitos e Aplicações*. Serviço Geológico do Brasil (CPRM), 390 pp.
- Ferreira Pinto, A.F.; Barros, A.F. (1978). Estudo Petrográfico de rochas calco-magnesianas com scheelite de Mata da Rainha (Penamacor). Congresso 78 da Ordem dos Engenheiros. Porto.
- Filho, J.A.M. (2009). Níveis elevados de manganês e déficit em crianças residentes nas proximidades de uma metalúrgica ferro-manganês na região Metropolitana de Salvador, Bahia. FioCruz. Fundação Oswaldo Cruz - Ministério da Saúde. Rio de Janeiro.
- Flicklin, W.H., Plumblee, G.S., Smith, K.S., Mchugh, J.B. (1992). Geochemical classification of mine drainage and natural drainage in mineralized areas. In: *Proceedings of the Seventh Water-Rock Conference*, Utah, A.A. Balkema, Rotterdam, 381-384.
- Garrels, R. & Christ, C. (1965). *Solutions, Minerals, and Equilibria*. Harper & Row. New York.

- Gomes, M.E.P., Antunes, I.M.H.R., Neiva, A.M.R., Silva, P.B., Rodrigues, A.M. (2010). Geochemistry of waters associated with the old mine workings in Fonte Santa (NE Portugal). *Journal of Geochemical Exploration*, 105, 153-165.
- Instituto da conservação da natureza e biodiversidade (2010). Consultado em [www.icnb.pt](http://www.icnb.pt).
- Instituto Geológico Mineiro (1992). Carta Geológica de Portugal, escala 1:500.000. 5ª edição. Coordenação de J.T.Oliveira; E.Pereira; M.Ramalho; M.T. Antunes & J.H. Monteiro), Lisboa
- Inverno, C.M.C. (1982). Minas da mata da Rainha (Região do Fundão). Relatório Interno dos Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa.
- Instituto de Desenvolvimento Rural e Hidráulica (1998). Carta de solos nº21, escala 1:100000.
- Instituto Geográfico do Exército (1998). Carta Militar de Portugal n.º 257, escala 1:25 000. Inverno, C.M.C. (1982). Minas da Mata da Rainha (Região do Fundão). Relatório Interno dos Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa.
- International year of planet earth (2007-2009). Terra e saúde - construir um ambiente mais seguro. Ciências da terra para a sociedade.
- Krauskopf, K. (1972). Introdução à Geoquímica. Editora Polígono. São Paulo.
- Mckenzie, R. (1980). The manganese oxides in soils. In: I.Varentsov & G.Grasselly (eds.). *Geology and Geochemistry of Manganese*. Akademiai Kiadó. Budapeste. 259 pp.
- Murray, K. & Wade, P. (1996). Checking anion-cation charge balance of water quality analyses: limitations of the traditional method for non-potable waters. *Water SA*. Vol.22, No 1:27-32.
- Piper, A. M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses, *AGU Trans.*, 25, 914-923.
- REES, S. B.; Bowell, RJ & Wiseman, I. (2002). Influence of mine hydrogeology on mine water discharge chemistry. In Younger, P.L. & Robins, N.S. (eds). *Mine water hydrogeology and Geochemistry* 379-390 pp. London: The geological Society, Special Publication 198.
- Reimann, C. & Caritat, P. (1998). *Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. 398 pp.
- Siqueira, E.M.A., Almeida, S.G., Arruda, S. (2006). Papel adverso do ferro no organismo. Departamento de biologia celular. Instituto de Ciências biológicas. Universidade de Brasília. Brasil.
- Sistema Nacional de Informação dos Recursos Hídricos. Consultado em [www.snirh.pt](http://www.snirh.pt)
- Stiff, H. A. (1951). The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. *J. Petrol. Technol.*, V.3, no. 10, p.15-17.
- Thornber, M.R. (1985). Supergene Alteration of Sulphides. VII- Distribution of Elements During the Gossan-Forming Process. *Chemical Geology*, 53 (3/4): 279-301.
- Vale, B.C.; Haie, N. (2006). Efeitos prejudiciais na saúde humana derivados por ingestão de nitratos na zona vulnerável nº1 (Freguesias: Apúlia, Fão) e zona não vulnerável (Freguesias: Fonte Boa; Gandra; Gemeses, Rio Tinto). *Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos*. pp 12-13.
- Vink, B.W. (1996). Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology* 130: 21-30.
- WorldReferenceBase for SoilClassification - FAO (1998). *WorldReferenceBase for SoilResources. WorldSoilResourcesReport84*. FAO, Rome.
- Younger, P. H. & Robins, N.S. (2002). *Mine water hydrogeology and geochemistry*. Geological Society of London. 396 pp.

# Anexo I

Tabela 1-Resultados dos erros de fecho das águas da Mata da Rainha na colheita de Março 2009

meq/l	Linhas de água						Albufeiras					Galerias					Poços				
	MR14	MR3	MR4	MR7	MR10	MR6	MR16	MR11	MR1	MR5	MR8	MR9	MR18	MR2	MR13	MR12	MR17	MR5			
Fluoreto	-	0,16	0,19	0,13	0,05	0,38	b	0,09	0,23	b	0,52	0,12	b	0,27	0,34	0,12	b	0,18			
Cloreto	0,21	0,19	0,24	0,26	0,23	0,46	b	0,11	0,23	b	0,44	0,36	b	0,20	0,13	0,17	b	1,10			
Nitrito	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	b	0,01	0,01	b	0,01	0,01	b	0,02	0,03	0,02	b	0,02			
Nitrato	0,14	-	0,01	0,01	0,01	-	b	-	0,02	b	0,04	0,05	b	-	-	-	b	0,02			
Sulfato	0,19	0,18	0,17	0,20	0,17	0,84	b	0,09	0,42	b	1,16	0,23	b	0,40	0,14	0,21	b	0,45			
Fosfato	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Bicarbonatos	0,22	0,25	0,26	0,29	0,27	0,29	b	0,18	0,33	b	0,19	0,18	b	0,90	0,49	0,81	b	0,62			
<b>Soma aniões</b>	<b>0,78</b>	<b>0,79</b>	<b>0,88</b>	<b>0,90</b>	<b>0,75</b>	<b>1,99</b>	<b>b</b>	<b>0,48</b>	<b>1,24</b>	<b>b</b>	<b>2,36</b>	<b>0,95</b>	<b>b</b>	<b>1,79</b>	<b>1,14</b>	<b>1,33</b>	<b>b</b>	<b>2,40</b>			
Sódio	0,26	0,30	0,29	0,31	0,30	0,48	b	0,16	0,39	b	0,53	0,32	b	0,51	0,36	0,41	b	0,82			
Potássio	0,04	0,01	0,03	0,03	0,03	0,08	b	0,03	0,04	b	0,08	0,02	b	0,04	0,05	0,03	b	0,06			
Cálcio	0,07	0,10	0,12	0,12	0,12	0,37	b	0,06	0,17	b	0,41	0,18	b	0,29	0,05	0,19	b	0,55			
Magnésio	0,21	0,20	0,24	0,23	0,22	0,71	b	0,13	0,41	b	0,86	0,28	b	0,69	0,51	0,67	b	0,75			
Ferro	-	-	0,01	0,01	0,01	-	b	0,02	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Manganés	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Cobre	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Alumínio	0,01	0,01	-	-	-	-	b	0,03	-	b	-	0,01	b	-	-	-	b	-			
Zinco	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	0,01	-	b	-	-	-	b	-			
Bário	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Boro	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Estrôncio	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Lítio	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Cádmio	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Chumbo	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Níquel	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Cobalto	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Crómio	-	-	-	-	-	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Arsénio	-	-	-	-	-	-	b	-	0,01	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
<b>Soma catiões</b>	<b>0,59</b>	<b>0,62</b>	<b>0,68</b>	<b>0,69</b>	<b>0,67</b>	<b>1,64</b>	<b>b</b>	<b>0,42</b>	<b>1,01</b>	<b>b</b>	<b>1,89</b>	<b>0,80</b>	<b>b</b>	<b>1,53</b>	<b>0,98</b>	<b>1,29</b>	<b>b</b>	<b>2,18</b>			
<b>Erro de fecho</b>	<b>-13,62</b>	<b>-11,87</b>	<b>-13,05</b>	<b>-12,68</b>	<b>5,58</b>	<b>-9,45</b>	<b>b</b>	<b>-6,44</b>	<b>-</b>	<b>b</b>	<b>-11,16</b>	<b>-8,38</b>	<b>b</b>	<b>-7,82</b>	<b>-7,61</b>	<b>-1,30</b>	<b>b</b>	<b>-4,69</b>			

b - ponto de água sem colheita; - valor inferior ao limite de detecção

Tabela 2 - Resultados dos erros de fecho das águas da Mata da Rainha na colheita de Julho 2009

meq/l	Linhas de água						Albufeiras					Galerias					Poços				
	MR14	MR3	MR4	MR7	MR10	MR6	MR16	MR11	MR1	MR15	MR8	MR9	MR18	MR2	MR13	MR12	MR17	MR5			
Fluoreto	a	a	a	0,02	a	0,03	b	a	0,02	b	0,03	0,01	b	0,01	0,02	0,01	b	0,01			
Cloroeto	a	a	a	0,44	a	0,48	b	a	0,22	b	0,45	0,23	b	0,16	0,11	0,14	b	0,69			
Nitrito	a	a	a	0,01	a	0,03	b	a	0,01	b	0,03	0,01	b	0,02	0,02	0,02	b	0,02			
Nitrato	a	a	a	0,01	a	0,01	b	a	-	b	0,02	0,07	b	-	0,01	-	b	-			
Sulfato	a	a	a	0,48	a	1,33	b	a	0,48	b	1,63	0,16	b	0,48	0,17	0,25	b	0,44			
Fosfato	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Bicarbonatos	a	a	a	0,64	a	0,28	b	a	0,38	b	0,19	0,23	b	0,93	0,50	0,83	b	0,73			
<b>Soma aniões</b>	a	a	a	<b>1,60</b>	a	<b>2,17</b>	b	a	<b>1,11</b>	b	<b>2,34</b>	<b>0,70</b>	b	<b>1,60</b>	<b>0,84</b>	<b>1,24</b>	b	<b>1,89</b>			
Sódio	a	a	a	0,46	a	0,34	b	a	0,29	b	0,35	0,26	b	0,40	0,27	0,32	b	0,42			
Potássio	a	a	a	0,11	a	0,11	b	a	0,09	b	0,12	0,02	b	0,10	0,11	0,08	b	0,11			
Cálcio	a	a	a	0,87	a	0,75	b	a	0,20	b	0,90	0,13	b	0,28	0,20	0,19	b	1,19			
Magnésio	a	a	a	0,46	a	0,55	b	a	0,38	b	0,53	0,32	b	0,52	0,34	0,51	b	0,48			
Ferro	a	a	a	0,03	a	0,01	b	a	-	b	-	-	b	-	0,01	0,01	b	-			
Manganés	a	a	a	0,01	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	0,01			
Cobre	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Alumínio	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	0,01	0,01	b	0,01	0,02	0,02	b	-			
Zinco	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Bário	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Boro	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Estrôncio	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Lítio	a	a	a	-	a	0,01	b	a	-	b	0,01	-	b	0,01	0,01	-	b	-			
Cádmio	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Chumbo	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Níquel	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Cobalto	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Crómio	a	a	a	-	a	-	b	a	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
Arsénio	a	a	a	-	a	-	b	a	0,01	b	-	-	b	-	-	-	b	-			
<b>Soma catiões</b>	a	a	a	<b>1,95</b>	a	<b>1,76</b>	b	a	<b>0,97</b>	b	<b>1,91</b>	<b>0,74</b>	b	<b>1,31</b>	<b>0,96</b>	<b>1,12</b>	b	<b>2,21</b>			
<b>Erro de fecho</b>	a	a	a	<b>9,73</b>	a	<b>-10,36</b>	b	a	<b>-6,81</b>	b	-	<b>2,82</b>	b	<b>-9,89</b>	<b>6,67</b>	<b>-4,96</b>	b	<b>7,63</b>			

a - ponto de água seco; b - ponto de água sem colheita; - valor inferior ao limite de detecção;

Tabela 3- Resultados dos erros de fecho das águas da Mata da Rainha na colheita de Outubro 2009

meq/l	Linhas de água				Albufeiras				Galerias				Poços					
	MR14	MR3	MR4	MR7	MR10	MR6	MR16	MR11	MR1	MR15	MR8	MR9	MR18	MR2	MR13	MR12	MR17	MR5
Fluoreto	a	a	a	0,02	a	0,03	b	0,34	0,02	b	0,04	0,01	b	0,02	0,02	0,01	b	0,01
Cloreto	a	a	a	1,38	a	0,44	b	0,08	0,22	b	0,44	0,32	b	0,20	0,14	0,18	b	0,78
Nitrito	a	a	a	0,03	a	-	b	-	0,01	b	-	0,01	b	0,02	0,03	0,02	b	0,02
Nitrato	a	a	a	-	a	0,01	b	-	-	b	-	0,24	b	-	0,01	-	b	-
Sulfato	a	a	a	0,91	a	1,64	b	0,06	0,29	b	2,53	0,22	b	0,48	0,17	0,25	b	0,44
Fosfato	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Bicarbonatos	a	a	a	2,15	a	0,23	b	0,56	0,43	b	0,19	0,11	b	1,03	0,56	0,92	b	0,73
<b>Soma aniões</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>4,50</b>	<b>a</b>	<b>2,35</b>	<b>b</b>	<b>1,03</b>	<b>0,98</b>	<b>b</b>	<b>3,19</b>	<b>0,91</b>	<b>b</b>	<b>1,75</b>	<b>0,93</b>	<b>1,38</b>	<b>b</b>	<b>1,98</b>
Sódio	a	a	a	1,57	a	0,47	b	0,11	0,31	b	0,54	0,27	b	0,45	0,27	0,31	b	0,56
Potássio	a	a	a	0,28	a	0,14	b	0,17	0,05	b	0,14	0,02	b	0,06	0,05	0,03	b	0,08
Cálcio	a	a	a	0,59	a	0,45	b	0,13	0,11	b	0,76	0,15	b	0,35	0,11	0,20	b	0,47
Magnésio	a	a	a	0,79	a	0,78	b	0,22	0,29	b	1,07	0,22	b	0,53	0,33	0,50	b	0,47
Ferro	a	a	a	0,01	a	-	b	0,11	0,01	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Manganês	a	a	a	0,01	a	-	b	0,01	-	b	0,01	-	b	0,01	-	0,01	b	0,01
Cobre	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Alumínio	a	a	a	0,01	a	0,01	b	0,01	-	b	0,01	0,02	b	-	0,01	0,02	b	-
Zinco	a	a	a	-	a	0,01	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Bário	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Boro	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Estrôncio	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Lítio	a	a	a	0,01	a	0,01	b	-	0,01	b	0,01	-	b	0,01	0,01	0,01	b	-
Cádmio	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Chumbo	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Níquel	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Cobalto	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Crómio	a	a	a	-	a	-	b	-	-	b	-	-	b	-	-	-	b	-
Arsénio	a	a	a	-	a	-	b	-	0,01	b	-	-	b	-	-	-	b	-
<b>Soma catiões</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>3,27</b>	<b>a</b>	<b>1,87</b>	<b>b</b>	<b>0,76</b>	<b>0,79</b>	<b>b</b>	<b>2,54</b>	<b>0,68</b>	<b>b</b>	<b>1,41</b>	<b>0,78</b>	<b>1,06</b>	<b>b</b>	<b>1,59</b>
<b>Erro de fecho</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>-15,82</b>	<b>a</b>	<b>-11,52</b>	<b>b</b>	<b>-14,61</b>	<b>-</b>	<b>b</b>	<b>-11,47</b>	<b>-14,31</b>	<b>b</b>	<b>-10,65</b>	<b>-8,86</b>	<b>-13,12</b>	<b>b</b>	<b>-10,85</b>

a - ponto de água seco; b - ponto de água sem colheita; - valor inferior ao limite de detecção;

Tabela 4 - Resultados dos erros de fecho das águas da Mata da Rainha na colheita de Março 2010

	Linhas de água				Albufeiras				Galerias				Poços					
	MR14	MR3	MR4	MR7	MR10	MR6	MR16	MR11	MR1	MR15	MR8	MR9	MR18	MR2	MR13	MR12	MR17	MR5
meq/l																		
Fluoreto	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cloreto	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
Nitrito	0,23	0,20	0,22	0,25	0,25	0,51	0,87	0,22	0,38	0,74	0,65	0,34	0,40	0,34	0,45	0,34	1,37	
Nitrato	0,02	-	-	0,02	0,02	0,02	-	-	0,04	0,22	0,07	0,03	0,29	0,00	0,06	0,02	0,01	
Sulfato	0,09	0,09	0,10	0,11	0,09	0,51	0,30	0,10	0,33	1,88	0,99	0,18	0,27	0,32	0,11	0,16	0,32	
Fosfato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Bicarbonatos	0,22	0,40	0,25	0,23	0,23	0,34	0,53	0,25	0,30	-	0,17	0,27	0,19	0,96	0,52	0,86	0,82	
<b>Soma aniões</b>	<b>0,57</b>	<b>0,70</b>	<b>0,59</b>	<b>0,61</b>	<b>0,60</b>	<b>1,39</b>	<b>1,70</b>	<b>0,57</b>	<b>1,07</b>	<b>2,89</b>	<b>1,91</b>	<b>0,81</b>	<b>1,15</b>	<b>1,63</b>	<b>1,16</b>	<b>1,40</b>	<b>2,53</b>	
Sódio	0,19	0,22	0,23	0,20	0,20	0,28	0,39	0,22	0,32	0,38	0,31	0,25	0,28	0,42	0,31	0,34	0,58	
Potássio	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,06	0,07	0,03	0,04	0,06	0,06	0,03	0,03	0,05	0,06	0,04	0,10	
Cálcio	0,05	0,08	0,09	0,06	0,05	0,29	0,43	0,04	0,12	0,65	0,41	0,12	0,19	0,27	0,10	0,18	0,59	
Magnésio	0,22	0,25	0,26	0,22	0,22	0,46	0,43	0,21	0,36	0,91	0,71	0,27	0,46	0,55	0,41	0,51	0,74	
Ferro	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-	0,02	-	0,01	-	-	-	-	0,01	0,01	-	
Manganês	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	-	-	0,01	-	-	-	
Cobre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	
Alumínio	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,49	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	
Zinco	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	0,04	0,02	-	-	-	-	-	-	
Bário	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Boro	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Estrôncio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Lítio	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	
Cádmio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Chumbo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Níquel	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	
Cobalto	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Crómio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Arsénio	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	
<b>Soma catiões</b>	<b>0,51</b>	<b>0,61</b>	<b>0,63</b>	<b>0,54</b>	<b>0,52</b>	<b>1,12</b>	<b>1,33</b>	<b>0,53</b>	<b>0,87</b>	<b>2,58</b>	<b>1,55</b>	<b>0,68</b>	<b>0,96</b>	<b>1,33</b>	<b>0,93</b>	<b>1,12</b>	<b>0,88</b>	<b>2,03</b>
<b>Erro de fecho</b>	<b>-4,98</b>	<b>-7,51</b>	<b>3,22</b>	<b>-5,90</b>	<b>-6,80</b>	<b>-10,72</b>	<b>-12,31</b>	<b>-3,78</b>	-	<b>-5,69</b>	<b>-10,47</b>	<b>-8,82</b>	<b>-8,71</b>	-	<b>-10,93</b>	<b>-11,18</b>	<b>-9,77</b>	<b>-10,96</b>

- valor inferior ao limite de detecção;