

Geologia e impactes ambientais na região de Segura

I. M. H. R. ANTUNES

Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco
Quinta da Senhora de Mércules. 6001-909 Castelo Branco

imantunes@esa.ipcb.pt

Resumo: Na região de Segura, filões pegmatíticos com lepidolite e cassiterite, filões hidrotermais de quartzo com cassiterite e volframite e com barite, galena e blenda intruíram o Complexo Xisto-Metagrauváquico e granitos de idade Hercínica. A cassiterite dos filões pegmatíticos apresenta alternância de zonas escuras com zonas claras e possui exsoluções de manganocolumbite e mangano-ferrocolumbite. A cassiterite dos filões de quartzo com cassiterite e volframite não é zonada e não possui produtos de exsolução. A volframite dos filões de quartzo com cassiterite e volframite é enriquecida na componente ferberite. Os filões de quartzo com cassiterite e volframite possuem pirrotite, arsenopirite, blenda, calcopirite, estanite, matildite e schapbachite, enquanto nos filões de quartzo com barite, galena e blenda ocorre cobaltite, pirite, blenda, calcopirite e galena. A barite tem composição homogénea. A área mineira abandonada foi explorada para Sn, W, Ba e Pb no período de 1942 a 1953. Anomalias de Sn, W, B, As e Cu encontradas em sedimentos de linhas de água e solos estão associadas com os filões de quartzo com cassiterite e volframite, enquanto anomalias de Ba, Pb e Zn em sedimentos de linhas de água e solos relacionam-se com os filões de quartzo com barite, galena e blenda. As anomalias de Sn, W, B, As, Cu, Ba, Pb e Zn nos sedimentos de linhas de água e nos solos estão, também, relacionadas com as antigas actividades mineiras. Os solos estão contaminados em Sn, B, As e Ba, pelo que não devem ser usados em actividades agrícolas nem para residências humanas. Os solos estão ainda contaminados em As se destinados a actividades industriais. As águas da área estão contaminadas em As, Fe e Mn e relacionam-se com os filões mineralizados. Estas águas não devem ser usadas para consumo humano nem para actividades agrícolas. Os elevados teores de As nas águas associam-se com os filões de quartzo com cassiterite e volframite, enquanto os elevados teores de Fe e Mn estão relacionados com os filões de quartzo com barite, galena e blenda.

Palavras-chave: mineralizações de Sn-W, Ba-Pb-Zn, contaminação, solos, águas

Abstract: At Segura, granitic pegmatite veins with lepidolite and cassiterite, hydrothermal quartz veins with cassiterite and wolframite and with barite, galena and sphalerite intruded the Cambrian schist-metagraywacke complex and Hercynian granites. Cassiterite from pegmatite veins shows darker zones alternating with lighter zones and has exsolutions of manganocolumbite and mangano-ferrocolumbite. Cassiterite from quartz veins with cassiterite and wolframite is unzoned and doesn't show any exsolutions. Wolframite from quartz veins with cassiterite and wolframite is enriched in ferberite component. The quartz veins with cassiterite and wolframite contain pyrrhotite, arsenopyrite, sphalerite, chalcopyrite, stannite, matildite and schapbachite, while the quartz veins with barite, galena and sphalerite have cobaltite, pyrite, sphalerite, chalcopyrite and galena. Barite has an homogeneous composition. The abandoned mining area was exploited for Sn, W, Ba and Pb between 1942 and 1953. Sn, W, B, As and Cu anomalies found in stream sediments and soils are associated with quartz veins with cassiterite and wolframite, while Ba, Pb and Zn anomalies in stream sediments and soils are related to quartz veins with barite, galena and sphalerite. Sn, W, B, As, Cu, Ba, Pb and Zn anomalies in stream sediments and soils are also related to the respective old mining activities. Soils are contaminated in Sn, B, As and Ba and they must not be used for agriculture or human residences. Soils are also contaminated in As and should not be used in industrial activities. The waters from the area are contaminated in As, Fe and Mn and are related to mineralized veins. These waters should not be used for human consumption and agricultural activities. The highest As values are associated with the quartz veins with cassiterite and wolframite, while the highest Fe and Mn values are related to the quartz veins with barite, galena and sphalerite.

Key-words: Sn-W, Ba-Pb-Zn mineralizations, contamination, soils, waters

Introdução

Os riscos ambientais associados à exploração mineira constituem um tema relativamente recente entre as comunidades científica e empresarial. A exploração mineira era dominada pelo melhor aproveitamento económico das jazidas minerais contudo, actualmente, assiste-se a uma exploração capaz de garantir a protecção ambiental das áreas envolventes susceptíveis de serem agredidas no futuro. Em Portugal, após várias décadas de exercício da actividade mineira verifica-se que esta gerou um passivo ambiental bastante significativo, agravado pelos riscos potenciais associados à falta de um adequado processo de recuperação ambiental, tanto para as populações como para os ecossistemas envolventes (Diário da República, 2001).

As actividades mineiras desenvolvem-se em áreas relativamente pequenas, mas podem modificar o meio ambiente ao longo de vastas extensões. Nas regiões mineiras é frequente a adição de elementos metálicos, relacionados com a ocorrência de mineralizações polimetálicas, ao ambiente natural em que se encontram inseridos (Marszalek & Wasik, 2000). Deste modo, na área envolvente de minas abandonadas, ocorrem anomalias geoquímicas diversas em sedimentos de linhas de água, solos e águas. Estas anomalias são de elementos metálicos associados às mineralizações existentes na área, bem como, às suas explorações mesmo quando abandonadas.

Nas explorações mineiras, a céu aberto, os materiais são extraídos e processados directamente, ficando os detritos mineiros, numa grande maioria das vezes, acumu-

lados em escombrelas sem qualquer protecção. Actualmente, a contaminação ambiental causada pela lixiviação de metais pesados tóxicos a partir de detritos mineiros abandonados, é alvo de estudo em praticamente todo o mundo (Zuddas & et al., 1998). Na região de Segura, ocorrem filões de quartzo mineralizados em Sn-W e Ba-Pb-Zn explorados no passado. As explorações mineiras terminaram em 1953 e nenhum trabalho de recuperação ou avaliação ambiental foi desenvolvido na área. Neste trabalho apresentam-se alguns aspectos relativos à caracterização geológica e geoquímica da área envolvente das explorações mineiras, actualmente abandonadas, na região de Segura.

Geologia e Petrografia

A região de Segura localiza-se na zona centro, extremidade Este de Portugal Continental, estando separada de Espanha pelo rio Erges (Fig. 1). As rochas graníticas, de idade hercínica, intruíram o Complexo Xisto-Metagrauváquico, formado por metapelitos e metagrauvaques com intercalações de metaconglomerados e mármore, de idade Câmbrica, e produziram uma auréola de meta-

morfismo de contacto com espessura superior a 500m, com corneanas na sua zona interna. O plutão granítico de Segura é constituído pelo granito de grão médio a grosseiro de duas micas, que domina, e passa lateralmente ao granito de grão médio a fino moscovítico. Os filões de pórfiro granodiorítico, NW-SE, subverticais, cortam apenas o Complexo Xisto-Metagrauváquico. Filões aplíticos, orientados NW-SE a WNW-ESE, atravessam o Complexo Xisto-Metagrauváquico e o granito, enquanto filões pegmatíticos, NE-SW, com lepidolite e cassiterite e filões de quartzo, NW-SE a NNW-SSE, subhorizontais, com cassiterite e volframite cortam apenas este complexo. Posteriores filões de quartzo com barite, galena e blenda, orientados preferencialmente ENE-WSW a NNE-SSW, atravessam o Complexo Xisto-Metagrauváquico e alguns deles o granito. Os filões de quartzo foram explorados entre 1942 e 1953, tendo-se produzido cerca de 100 toneladas de cassiterite, 12 toneladas de volframite, 525 toneladas de barite e 211 toneladas de galena (Instituto Geológico e Mineiro, 1988).

Dispersos pela área (Fig. 1) ocorrem depósitos arcósicos, terciários, que cobrem discordantemente o Complexo Xisto-Metagrauváquico.

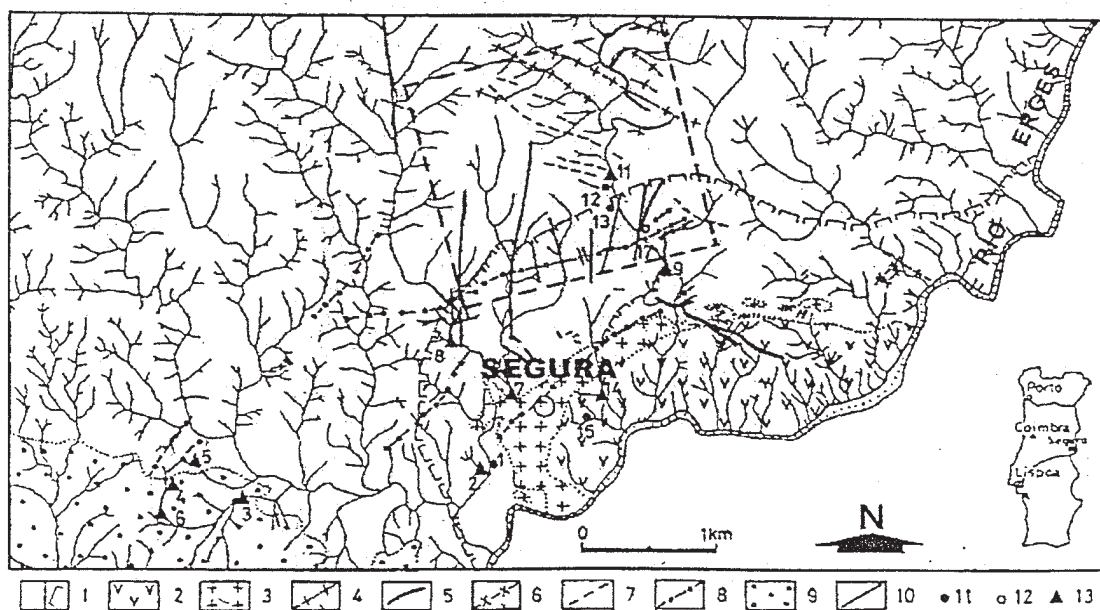


Fig. 1 – Mapa geológico da área de Segura, centro de Portugal.

1 – Complexo Xisto-Metagrauváquico, auréola de metamorfismo de contacto; 2 – granito de grão médio a grosseiro de duas micas; 3 – granito de grão médio a fino moscovítico; 4 – filões de pórfiro granodiorítico; 5 – filões aplíticos graníticos; 6 – filões pegmatíticos graníticos do Cabeço Queimado; 7 – filões de quartzo com cassiterite e volframite; 8 – filões de quartzo com barite, galena e blenda; 9 – arcóses; 10 – falhas. Localização dos pontos de água: 11 – nascentes; 12 – poço; 13 – linhas de água e pequenas retenções. - - - Zona das Tapadas, área seleccionada para prospeção de solos (Instituto Geológico e Mineiro, 1988).

Amostras dos filões mineralizados e suas escombreiras foram estudadas microscopicamente com luz transmitida e luz reflectida. Os filões pegmatíticos têm textura hipidiomórfica granular e possuem quartzo, microclina, albite, moscovite, apatite, zircão, rútilo, topázio, lepidolite, cassiterite, columbite e natromontebrasite (Antunes, 1999). A cassiterite do pegmatito granítico é euédrica a subédrica, geralmente, zonada com

zonas escuras pleocróicas e está associada à moscovite. A columbite é subédrica e ocorre preferencialmente nas fracturas das zonas escuras da cassiterite.

A associação mineralógica encontrada nos filões de quartzo com cassiterite e volframite e nos filões de quartzo com barite, galena e blenda é apresentada nas Tabelas I e II, respectivamente.

Tabela I – Petrografia dos filões de quartzo com cassiterite e volframite

Mineral	Tamanho do grão	forma	ocorrência	Relações paragenéticas e comentários
Zircão	fino	euédrica	rara	incluído na moscovite
Rútilo	fino	acicular	rara	incluído no quartzo
Apatite	fino	euédrica	rara	incluída na moscovite
Moscovite	fino a médio	subédrica a radial	frequente	duas gerações: 1) associada ao quartzo e cassiterite; 2) radial, tardia, associada à volframite
Quartzo	médio a fino	subédrico a anédrico	dominante	duas gerações: 1) associado à cassiterite e volframite; 2) associado aos sulfuretos
Cassiterite	médio a fino	subédrica a anédrica	frequente	em fracturas no quartzo; contém inclusões de quartzo
Volframite	médio a grosseiro	subédrica	rara	com inclusões de moscovite, quartzo e cassiterite
Pirrotite	fino	subédrica, raramente euédrica	pequena quantidade	incluída em arsenopirite e pirite
Arsenopirite	médio	euédrica a anédrica	abundante	incluída na blenda; quando tardia, atravessando a pirite
Pirite	médio a grosseiro	euédrica a subédrica	frequente	atravessada por arsenopirite
Blenda	médio	anédrica	frequente	duas gerações: 1) associada à volframite; 2) com inclusões de pirite e arsenopirite e intercrescida com calcopirite. É atravessada por filonetes de quartzo com pirrotite e pirite
Calcopirite	médio a fino	subédrica	rara	substituí a blenda
Matildite	fino	euédrica	muito rara	substituí a blenda
Schaphbachite	fino	euédrica	muito rara	substituí a blenda e a calcopirite
Estanite	fino	subédrica	muito rara	com blenda, calcopirite em filonetes de quartzo que atravessam a arsenopirite
Escorodite	fino a médio	anédrica	frequente	em aglomerados que rodeiam e atravessam arsenopirite e calcopirite (Fig. 2a); em filonetes na arsenopirite (Fig. 2b)

Tabela II – Petrografia dos filões de quartzo com barite, galena e blenda

Mineral	tamanho do grão	forma	ocorrência	Relações paragenéticas e comentários
Zircão	fino	euédrico	rara	incluso na moscovite
Apatite	fino a médio	euédrica	muito rara	inclusa na moscovite e quartzo e ao longo de fracturas no quartzo
Moscovite	fino a médio	subédrica	rara	associada ao quartzo e barite
Quartzo	grosseiro a médio	subédrico	dominante	fracturado e com extinção ondulante; preenche fracturas entre sulfuretos e barite
Clorite	fino a médio	subédrica	muito rara	associada à moscovite
Cobaltite	fino	subédrica	rara	inclusa na pirite
Pirite	médio	euédrica	frequente	inclusa na galena
Blenda	médio	anédrica a subédrica	abundante	com inclusões de pirite; atravessada por calcopirite e galena
Calcopirite	fino a médio	subédrica	pequena quantidade	inclusa no quartzo e barite; substitui a blenda
Barite	médio a grosseiro	subédrica	dominante	geralmente associada ao quartzo, em fracturas, substituindo a galena
Galena	médio a grosseiro	subédrica a anédrica	dominante	com inclusões de barite; em filonetes de quartzo e barite atravessando a blenda
Anglesite	médio a grosseiro	anédrica	abundante	em fracturas na galena
Mimetite	médio a grosseiro	anédrica	abundante	em fracturas na galena
Quintoreite	médio a grosseiro	anédrica	abundante	em fracturas na galena

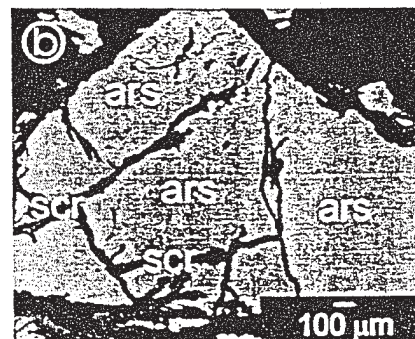
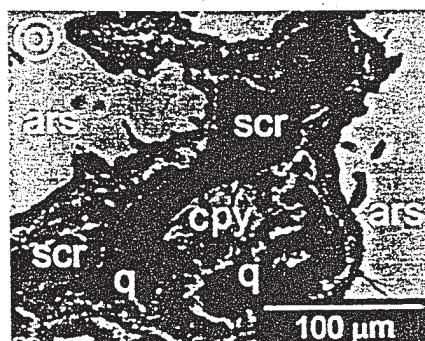


Fig. 2-a – Escorodite (scr) substituindo arsenopirite (ars) e calcopirite (cpy) rodeando cristais de quartzo (q) dos filões de quartzo com cassiterite e volframate; b. filonetes de escorodite (scr) atravessando a arsenopirite (ars) dos mesmos filões de quartzo.

Geoquímica dos Minérios

Os minérios foram analisados por microsonda electrónica usando uma Cameca Cambax, no Instituto Geológico e Mineiro (S. Mamede de Infesta) e uma Jeol JXA 8600, no Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Bristol (Reino Unido). As análises foram realizadas com uma intensidade de corrente de 20 nA e uma aceleração de voltagem de 15 Kv e 20 Kv, respectivamente. Cada elemento foi contado durante 20 s. Os padrões utilizados na análise de óxidos, sulfuretos e

sulfossais incluíram cassiterite (Sn L α), apatite (Ca K α), blenda (Zn K α e S K α), pirite (Fe K α), galena (Pb M α), barite (Ba L α e S K α), volastonite (Ca K α), ortoclase (Si K α), MnTiO₃ (Mn K α e Ti K α), Fe₂O₃ (Fe K α), MgO (Mg K α), Ta (L α), Nb (L α), W (L α), Mo (L α), Ni (K α), Cu (K α), As (L α), Ag (L α), Cd (L α) e Bi (M α).

Na cassiterite do pegmatito granítico, as zonas escuras tendem a possuir mais Nb e Ta do que as zonas claras do mesmo cristal (Neiva, 1996). A zona clara é quase SnO₂ puro. Nos filões de quartzo com cassiterite e volframate, a cassiterite é castanha clara não zonada

(Antunes, 1999). A cassiterite do pegmatito granítico e dos filões de quartzo com cassiterite e volframite projecta-se no campo da cassiterite, próximo do vértice (Sn,W,Ti) (Spilde & Shearer, 1992) (Fig. 3a).

ponente heubnerite. Nos cristais individuais de volframite há aumento de Mn, Mn/Fe e decréscimo de Fe do bordo para o núcleo (Fig. 4).

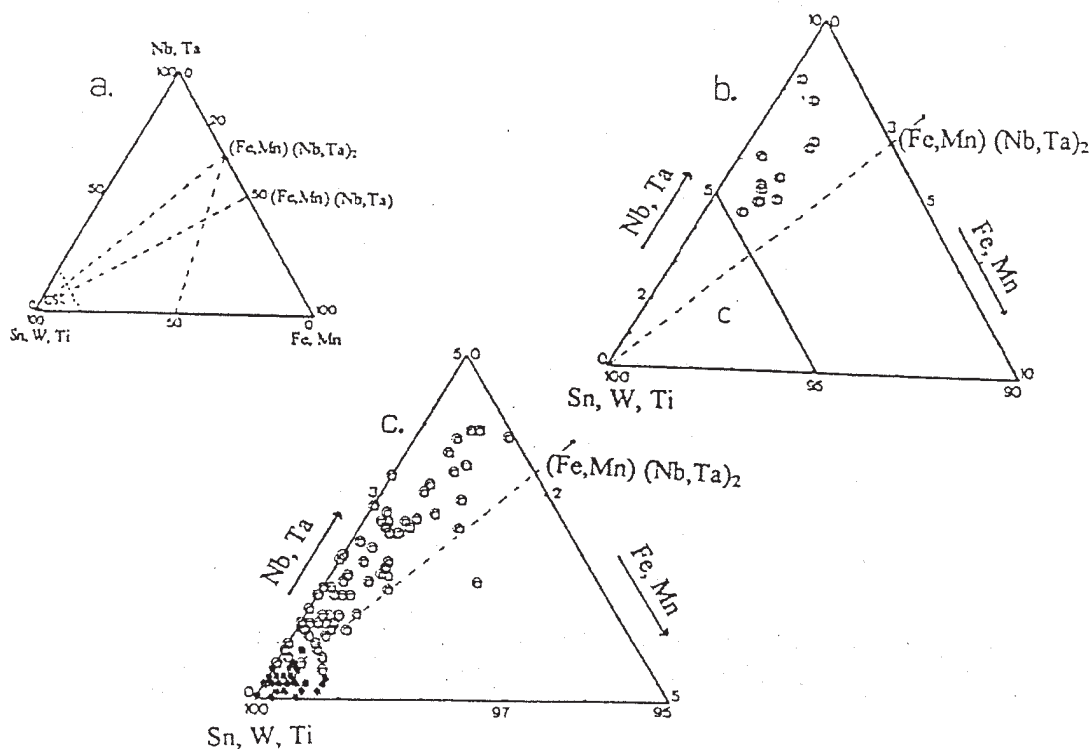


Fig. 3-a – Diagrama (Nb,Ta) – (Fe,Mn) – (Sn,W,Ti) mostrando a localização do diagrama triangular de composição de cassiterite (cst); b. composição das cassiterites do pegmatito granítico e dos filões de quartzo com cassiterite e volframite e localização do diagrama (c) ampliado na figura seguinte; c. ampliação de parte do campo da cassiterite de Segura. Símbolos: ○ – pegmatito granítico; ● – filões de quartzo com cassiterite e volframite.

A cassiterite do pegmatito granítico tende a possuir mais Nb+Ta, mas menos Sn+W+Ti do que a cassiterite do filão de quartzo com cassiterite e volframite (Fig. 3b, c).

Os teores de Nb e Ta obtidos para a cassiterite do pegmatito granítico são comuns na cassiterite de pegmatitos (Černý and Ercit, 1985; 1989) e revelam a presença de exsoluções de composição dominante de manganocolumbite embora ocorram, também, cristais de manganio-ferrocolumbite (Antunes, 1999). Na cassiterite dos filões de quartzo com cassiterite e volframite, os teores de Nb e Ta são baixos e não foram encontradas exsoluções.

A associação mineralógica encontrada no pegmatito granítico confere-lhe características de elevada diferenciação (Antunes *et al.*, 2001a).

A volframite dos filões de quartzo mineralizados em Sn-W é mais rica na componente ferberite do que na com-

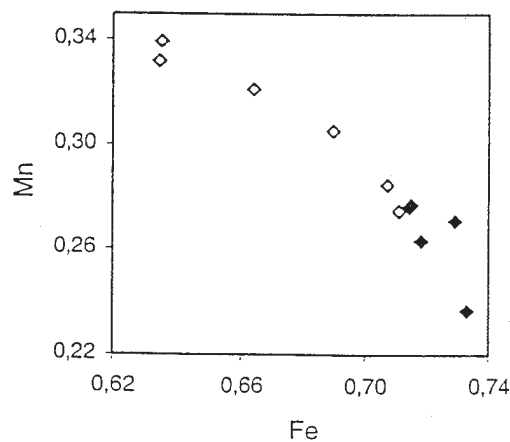


Fig. 4 – Diagrama de variação composicional das volframites do filão de quartzo com cassiterite e volframite. Símbolos: ◇ – núcleo do cristal; ♦ – bordo do cristal.

A pirrotite é monoclinica, tem composição média $(\text{Fe}_{0.82}\text{Zn}_{0.01})_{0.83}\text{S}_{1.00}$, sendo encontrada apenas nos filões de quartzo com cassiterite e volframite. Nestes filões, a arsenopirite não tem zonamento definido (Fig. 5a,b), embora o teor de S tenda a aumentar do bordo para o centro dos cristais (Antunes, 1999). A pirite dos filões de quartzo com cassiterite e volframite e dos filões de quartzo com barite, galena e blenda tem composição semelhante (Fig. 5a,c). Há blenda de duas gerações nos filões de quartzo com cassiterite e volframite. A mais recente está associada à volframite e é mais rica em Zn, mas mais pobre em Fe do que a blenda mais antiga (Fig. 5d,e). A blenda dos filões de quartzo com barite, galena e blenda é mais rica em Zn mas mais pobre em Fe do que a blenda dos filões de quartzo com cassiterite e volframite (Fig. 5d,e). O aumento de FeS do bordo para o núcleo registado na blenda dos filões de quartzo com barite, galena e blenda é semelhante ao encontrado nos filões de quartzo auríferos de Gralheira e Jales (Neiva, 1994). A calcopirite dos filões de quartzo mineralizados em Ba-Pb-Zn possui teores mais elevados de Cu do que a calcopirite dos filões de quartzo mineralizados em Sn-W, que é enriquecida em Fe (Fig. 5f,g). Os sulfossais ocorrem apenas nos filões de quartzo com cassiterite e volframite. A matildite é mais rica em Ag e Bi, sendo mais pobre em Pb do que a schapbachite coexistente (Fig. 5h,i). Nestes filões de quartzo existe estanite, em pequena quantidade, de composição média $\text{Cu}_{1.93}(\text{Fe}_{0.79}\text{Zn}_{0.21})_{1.00}\text{SnS}_4$. A galena foi encontrada apenas nos filões de quartzo mineralizados em Ba-Pb-Zn e tem composição homogénea nos diferentes filões (Antunes, 1999). A barite tem composição homogénea com mais de 1.82 % peso de SrO (Antunes *et al.*, in press).

Alguns minerais secundários são frequentes e resultam da alteração dos sulfuretos existentes nos filões de quartzo mineralizados. A escorodite associa-se à alteração da arsenopirite dos filões de quartzo com cassiterite e volframite (Tabela I; Figs. 2a,b). A galena dos filões de quartzo com barite, galena e blenda está localmente alterada para anglesite, mimetite e quintoreite (Tabela II).

Geoquímica de Sedimentos de Linhas de Água e Solos

Amostras de sedimentos de linhas de água, colhidas em xistos e em granitos, foram seleccionadas, numa área junto de Segura (Fig. 1), para estudos de prospecção geoquímica e mineralógica. Nestas amostras foram determinados os teores de Sn, W, B, As, Cu, Ba, Pb e Zn por fluorescência de raios-X e por emissão de plasma (Instituto Geológico e Mineiro, 1988).

Os sedimentos de linhas de água apresentam elevados teores de Sn, W, B, As, Cu, Ba, Pb e Zn particular-

mente junto dos filões mineralizados, que são maiores nos sedimentos colhidos em linhas de água de xistos do que nos sedimentos de linhas de água graníticas (Tabela III).

Os filões mineralizados serão os principais responsáveis pela composição química dos sedimentos de linhas de água, solos e águas. Os teores mais elevados de Sn, W e B encontrados em sedimentos de linhas de água associam-se com os filões de quartzo com cassiterite e volframite, enquanto os de Ba, Pb e Zn estão associados com os filões de quartzo com barite, galena e blenda. Os elevados teores de As e Cu, por sua vez, relacionam-se tanto com as mineralizações em Sn-W como em Ba-Pb-Zn. As concentrações mais elevadas encontram-se em sedimentos de linhas de água colhidos numa zona a norte de Segura – Zona das Tapadas (Fig. 1), onde ocorrem diversos filões de quartzo mineralizados e que foi seleccionada para estudos de prospecção geoquímica, tendo sido colhidas amostras de solos e determinadas as concentrações de Sn, W, B, As, Cu, Ba, Pb e Zn, com as mesmas técnicas analíticas referidas para os sedimentos de linhas de água (Instituto Geológico e Mineiro, 1988). Os intervalos de variação dos teores dos elementos metálicos nos solos são apresentados na Tabela IV.

Anomalias de Sn, W e B em solos estão relacionadas com os filões de quartzo com cassiterite e volframite. As anomalias dos solos em As e Cu estão, também, relacionadas com estes veios, pois possuem arsenopirite e calcopirite. Os teores anómalos de Ba, Pb e Zn encontrados nos solos associam-se com os filões de quartzo com barite, galena e blenda. As anomalias em Sn e B em sedimentos de linhas de água e em solos podem, ainda, estar associadas com os filões pegmatíticos com cassiterite e lepidolite (Antunes *et al.*, 2001b).

A inexistência de legislação nacional relativa a teores contaminantes em solos, leva a comparar os resultados obtidos em Segura com os padrões de qualidade definidos pela Norma Canadiana. Os solos de Segura estão contaminados, não devendo ser utilizados na agricultura, pois possuem teores de Sn, B, As e Ba acima dos teores máximos admitidos para este tipo de ocupação (Tabela IV). Os solos desenvolvidos próximo das zonas mineralizadas ($\pm 700\text{m}$) possuem teores de Sn, As e Ba que os impossibilita, também, para o uso residencial e alguns mesmo para uso industrial, pois contém teores de As acima do proposto para este tipo de ocupação (Tabela IV). A contaminação em As é bastante problemática face à sua toxicidade. Os solos não se encontram contaminados em Cu, Pb e Zn para os três tipos de ocupação contemplados pela Norma Canadiana (Tabela IV). Embora não existam limites quantificados para os teores de W, os solos de Segura possuem concentrações superiores aos valores médios encontrados nos solos de 1ppm (Brooks, 1972).

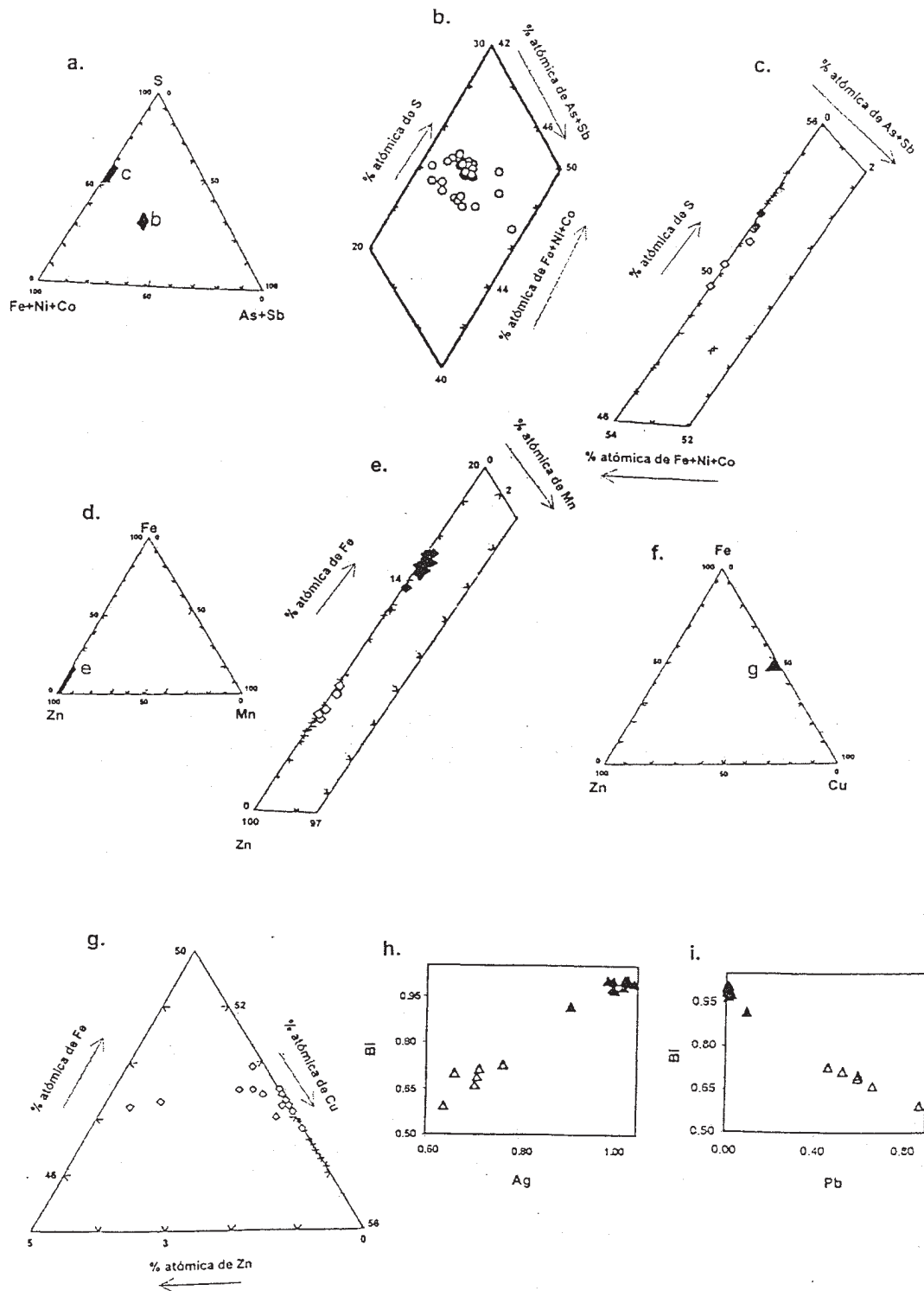


Fig. 5 – Composição química dos sulfuretos e sulfossais dos filões de quartzo com cassiterite e volframite e dos filões de quartzo com barite, galena e blenda. a. Diagrama S-As+Sb-Fe+Ni+Co mostrando a localização dos diagramas b e c; b. composição das arsenopirites dos filões de quartzo com cassiterite e volframite; c. composição das pirites dos filões de quartzo com: \diamond – cassiterite e volframite e +- barite, galena e blenda. d. Diagrama Fe-Mn-Zn mostrando a posição do diagrama e; e. composição das blendas: \blacklozenge – tardia, \diamond – recente dos filões de quartzo com cassiterite e volframite e +- filões de quartzo com barite, galena e blenda. f. Diagrama Fe-Cu-Zn mostrando a posição do diagrama g; g. calcopirites dos filões de quartzo: \diamond – com cassiterite e volframite e +- com barite, galena e blenda. h., i. sulfossais dos filões de quartzo com cassiterite e volframite: \blacktriangle – matildite e \triangle – schapbachite.

Tabela III – Intervalos de variação de teores de elementos metálicos nos sedimentos de linhas de água de Segura

	Sedimentos de linhas de água			
	xistos		granitos	
	mínimo	máximo	mínimo	máximo
Sn	2.5	20	2	12.5
W	10	50	18	70
B	46	175	40	60
As	20	175	20	45
Cu	39	60	24	50
Ba	625	1100	500	840
Pb	27	75	40	75
Zn	125	225	125	165
N	617		46	

Todos os teores são expressos em ppm. N – número de amostras.

águas da região. Os pontos de amostragem de água distribuem-se pelas diferentes litologias e pelos locais onde a contaminação pudesse assumir valores mais elevados (Fig. 1). Para cada ponto de água foram determinados os principais parâmetros físico-químicos e doseados diferentes iões. Temperatura, pH, Eh, oxigénio dissolvido e condutividade específica foram determinados "in situ". As águas foram acidificadas e mantidas a 4°C. Sódio, K, Ca, Mg, As, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, K e Ca foram determinados, por absorção atómica, com o Espectrómetro Perkin Elmer 303, enquanto que NO_3^- e PO_4^{3-} foram doseados por espectrometria de absorção molecular. Alcalinidade e Cl foram determinados por titulação e sulfato analisado por gravimetria. Todas estas análises foram efectuadas no Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra. Estanho, B e Ba foram analisados por emissão de plasma, com o Espectrómetro PU 7000 ICP, no Instituto Geológico e Mineiro, S. Mamede de Infesta.

Tabela IV – Intervalos de variação de teores de elementos metálicos nos solos de Segura e valores máximos propostos pela Norma Canadiana (1991) para diferentes tipos de ocupação do solo

	SEGURA		NORMA CANADIANA		
	mínimo	máximo	Solo agrícola*	Solo residencial*	Solo industrial*
Sn	4	75	5	50	300
W	10	45	–	–	–
B	55	300	2	–	–
As	20	375	20	30	50
Cu	40	100	150	100	500
Ba	675	1500	750	500	2000
Pb	20	120	375	500	1000
Zn	125	290	600	500	1500
N	1008				

Todos os teores são expressos em ppm. * – valores propostos pela Norma Canadiana (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1991). – valor não definido. N – número de amostras.

Geoquímica das Águas

Na região de Segura, as linhas de água são de pequeno curso, tributárias de pequenos afluentes da margem direita do rio Erges. No estudo da geoquímica das águas, procedeu-se à selecção de 15 pontos de amostragem, distribuídos por nascentes, poços e linhas de água e pequenas retenções (Fig. 1). Foram analisadas 60 amostras de água, no decurso de quatro colheitas, ao longo de um ano, em dois períodos de seca (Outubro/1996; Julho/1997) e de chuva (Março/1997; Dezembro/1996); de modo a avaliar a variabilidade espacial e temporal das

As águas distribuídas pela área apresentam variação de composição química, tanto espacial como temporal. São, geralmente, pouco mineralizadas dominando as águas bicarbonatadas magneso-sódicas (Antunes, 1999). Os teores mais elevados de As são encontrados nas águas associadas com os filões de quartzo com cassiterite e volframite e com as anomalias de As nos sedimentos de linhas de água e solos (Fig. 6a,b). De um modo geral, nas águas associadas com estes filões mineralizados, os teores de As decrescem desde as nascentes, para os poços e linhas de água (Fig. 6a). Esta variação pode ser justificada pela adsorção do As por óxidos e hidróxidos de Fe

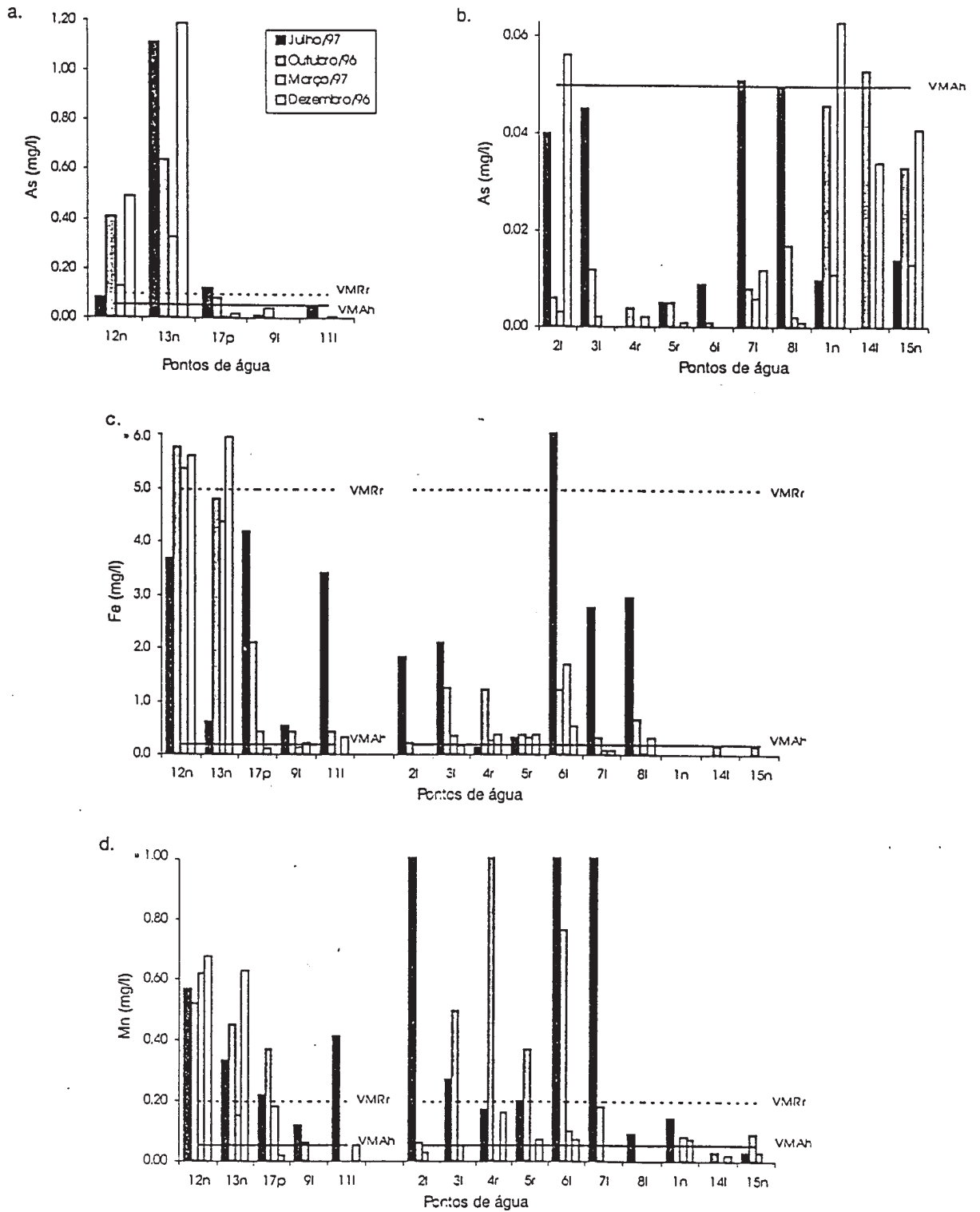


Fig. 6 – Variação dos teores de: As – a,b; Fe – c; Mn – d nas águas de Segura. VMAR – valor máximo admissível para água de consumo humano; VMRR – valor máximo recomendado para águas agrícolas (Diário da República, 1998). Localização dos pontos de água: n – nascentes; p – poço; l – linhas de água; r – pequenas retenções. Pontos de água associados com os filões de quartzo com: cassiterite e volframite – 12, 13, 17, 9, 11; barite, galena e blenda: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 1, 14, 15. Águas associadas com filões de quartzo com barite, galena e blenda (Fig. 6c,d). A fraca correlação entre As e Fe foi, também, encontrada por Nickson et al., 2000.

para valores de Eh relativamente elevados (Nickson *et al.*, 2000). As águas com os teores mais elevados de As possuem, também, elevados teores de Fe e Mn. Contudo, os teores mais elevados de Fe e Mn foram encontrados nas águas associadas com os filões de quartzo com barite, galena e blenda (Fig. 6c,d). A fraca correlação entre As e Fe foi, também, encontrada por Nickson *et al.*, 2000.

Os elementos Sn, B, Cu e Pb associados às mineralizações existentes na área não foram detectados nas águas de Segura (Antunes, 1999).

Na área estudada, os teores mais elevados de Ba (1.6 mg/l) foram encontrados nas pequenas retenções de água associadas com os filões de quartzo com barite, galena e blenda (Fig. 1, pontos de água 4 e 5). Estes dois pontos de água registam os valores mais baixos de pH, condutividade específica, resíduo seco e menor concentração de iões dissolvidos (Antunes, 1999).

Em Segura, não foi encontrada significativa drenagem ácida, pois as águas apresentam-se próximo da neutralidade com valores de pH entre 5 e 8 (Antunes, 1999). Deste modo, a contaminação em metais pesados é relativamente fraca tal como encontrado em outras regiões mineiras (Rahn *et al.*, 1996).

A concentração de elementos metálicos decresce desde os solos para os sedimentos de linhas de água e destes para as águas face à baixa mobilidade que apresentam (Antunes *et al.*, in press). Contudo, em geral, as águas associadas com os filões de quartzo com mineralizações em Sn-W e anomalias de As nos solos, estão contaminadas, pois possuem teores de As superiores ao máximo recomendado para águas de consumo humano e uso agrícola (Fig. 6a,b). O As é extremamente perigoso para a saúde humana (Williams *et al.*, 1996), sendo tóxico tanto para animais como para humanos (Carrillo & Drever, 1998). Estas águas estão, também, contaminadas em Fe e Mn, bem como, as relacionadas com os filões de quartzo com barite, galena e blenda (Fig. 6c,d). São impróprias para consumo humano e não devem ser usadas em práticas agrícolas face aos elevados teores de Mn que apresentam (Fig. 6d).

As águas de poços e linhas de água estão mais contaminadas em As, Fe e Mn durante a época mais seca (Fig. 6a,b,c,d), provavelmente devido ao efeito de diluição que se faz sentir na época de chuva. Contudo, nas águas de nascentes registam-se concentrações de As, Fe e Mn mais elevadas na época de chuva (Fig. 6a,b,c,d), o que pode ser associado às condições redutoras que se fazem sentir nestes pontos de água, promovendo a dissolução de óxidos e hidróxidos de Fe-Mn, e consequente libertação do As em solução (Nickson *et al.*, 2000).

As águas mais mineralizadas da área estão contaminadas em Cl, NO₃ e PO₄³⁻; não devendo ser usadas em actividades agrícolas nem para consumo humano (Fig. 1, pontos de água 1, 2 e 15). Destaca-se a água granítica do ponto de água 1 por estar, também, contaminada em K e Ca se destinada a consumo humano (Antunes, 1999). Estes pontos de água localizam-se em zonas de escorrência de água da povoação de Segura e dos seus solos agrícolas, tão comuns nesta região, com deficiente saneamento básico (Fig. 1).

Conclusões

– Pegmatitos graníticos com lepidolite e cassiterite, filões de quartzo com cassiterite e volframite e filões de quartzo com barite, galena e blenda atravessam o Complexo Xisto-Metagrauváquico e os granitos da região de Segura.

– A cassiterite do pegmatito granítico é zonada com zonas escuras alternando com zonas claras e possui exsoluções de manganocolumbite e mangano-ferro-columbite.

– A cassiterite dos filões de quartzo com cassiterite e volframite não é zonada e não apresenta exsoluções. Possui menores teores de Nb+Ta mas maiores teores de Sn+W+Ti do que a cassiterite do pegmatito granítico.

– A volframite dos filões de quartzo com cassiterite e volframite tem composição dominante de ferberite.

– Os filões de quartzo com cassiterite e volframite contêm diversos sulfuretos e sulfossais associados. Arsenopirite está alterada para escorodite, enquanto anglesite, mimetite e quintoreite resultam da alteração da galena.

– Anomalias de Sn, W, B, As e Cu encontradas em sedimentos de linhas de água e em solos estão associadas com os filões de quartzo com cassiterite e volframite e suas antigas explorações.

– Anomalias de Ba, Pb e Zn em sedimentos de linhas de água e em solos estão relacionadas com as mineralizações em Ba e Pb e suas antigas explorações.

– Os solos estão contaminados em Sn, B, As e Ba não devendo ser utilizados para a agricultura nem para residências humanas. Não devem, ainda, ser ocupados por actividades industriais face à sua contaminação em As.

– As águas associadas com os filões de quartzo com cassiterite e volframite e com as anomalias em As dos solos são as mais ricas em As. Nestas águas, os teores de

As decrescem desde as nascentes, para poços e linhas de água.

– Os teores mais elevados de Fe e Mn foram encontrados nas águas associadas com os filões de quartzo com barite, galena e blenda.

– As águas associadas com os filões mineralizados e com as actividades mineiras abandonadas estão contaminadas em As, Fe e Mn, pelo que são impróprias para consumo humano e não devem ser usadas na agricultura.

– As actividades agrícolas e antrópicas são as principais responsáveis pela contaminação das águas em Cl, NO₃⁻, K e Ca.

Agradecimentos

Um agradecimento muito especial à Professora Doutora Ana Neiva e Professora Doutora M. Manuela da Vinha pela revisão cuidada do texto, ajuda e disponibilidade constante ao longo de todo o trabalho desenvolvido. Agradece-se ao Prof. B. J. Wood pela bolsa de estudo com referência EUGF – Bristol facility contracts ERBFMGECT 980128 que possibilitou a utilização da microsonda electrónica no Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Bristol (Reino Unido) bem como, ao Prof. M. R. Machado Leite e Dr. J. M. Farinha Ramos pela utilização da microsonda electrónica no Instituto Geológico e Mineiro, S. Mamede de Infesta e ao IGM pela cedência de dados de sedimentos de linhas de água e de solos da área de Segura. Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do programa do Centro de Geociências, Universidade de Coimbra.

Referências Bibliográficas

- ANTUNES, I. M. H. R., 1999. Impacte ambiental de antigas explorações mineiras na região de Segura. Tese de Mestrado em Geociências. Universidade de Coimbra, Portugal, 162 pp.
- ANTUNES, I. M. H. R., Neiva, A. M. R., Silva, M. M. V. G. 2001a. O fósforo nos minerais das rochas graníticas e filões de quartzo mineralizados de Segura, centro de Portugal. Actas do III Congresso Ibérico de Geoquímica/VIII Reunião de Geoquímica de Espanha. Saragoça, Espanha, 317-320.
- ANTUNES, I.M.H.R., Neiva, A. M. R., Silva, M. M. V. G. 2001b. The mining impact on the environment at Segura, central Portugal. 10th Symposium on Water-Rock Interaction. Villasimius (Itália). Ed. Rosa Cidu. Vol. 2, 1169-1172.
- ANTUNES, I. M. H. R., Neiva, A. M. R., Silva, M. M. V. G. in press. The mineralized veins and the impact of old mine workings on the environment at Segura, central Portugal.
- BROOKS, R. R., 1972. Geobotany and biogeochemistry in mineral exploration. Harper and Row, New York, 290 pp.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, 1991. Interim Canadian environmental quality criteria for contaminated sites. CCME EPC – CS34, Manitoba, 1-20.
- CARRILLO, A., DREVER, J. I., 1998. Adsorption of arsenic by natural aquifer materials in the San Antonio – El Triunfo mining area, Baja California, Mexico. *Environ. Geol.* 35, 251-257.
- ČERNÝ, P., ERCIT, T. S., 1985. Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites. *Bull. Mineral.* 108, 449-532.
- ČERNÝ, P., ERCIT, T. S., 1989. Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. In: Möller, P., Černý, P., Saupé, F. (Eds), Lanthanides, Tantalum and Niobium. Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 27-29.
- Diário da República, 1998. Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto. I – A Série: 3676-3722.
- Diário da República, 2001. Decreto-Lei n.º 198 – A/2001 de 6 de Julho. Estabelece o regime jurídico de concessão do exercício da actividade de recuperação ambiental das áreas mineiras degradadas. I-A Série: 4084(2)-4084(7).
- Instituto Geológico e Mineiro, 1988. Relatórios internos do Projecto de Prospeção de volfrâmio, estanho e minerais associados no faixa de Góis-Segura. Divisão de Prospeção de Minérios Metálicos. Serviços de Fomento Mineiro. Porto. Portugal, 10 pp.
- MARSZALEK, H., Wasik, M., 2000. Influence of arsenic-bearing gold deposits on water quality in Zloty Stok mining area (SW Poland). *Environ. Geol.* 39, 888-892.
- NEIVA, A. M. R., 1994. Gold-quartz veins at Gralheira, northern Portugal: mineralogical and geochemical characteristics. *Appl. Earth Sci.* 103, B188-B196.
- NEIVA, A. M. R., 1996. Geochemistry of cassiterite and its inclusions and exsolutions products from tin and tungsten deposits in Portugal. *Can. Mineral.* 34, 745-768.
- NICKSON, R. T., McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Burgess, W. G., Ahmed, K.M., 2000. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Appl. Geochem.* 15, 403-413.
- RAHN, P. H., DAVIS, A. D., WEBB, C. J., NICHOLS, A. D., 1996. Water quality impacts from mining in the Black Hills, South Dakota, USA. *Environ. Geol.* 27, 38-53.
- SPILEDE, M.N., SHEARER, C. K., 1992. A comparison of tantalum-niobium oxides assemblages in two mineralogically distinct rare-element granitic pegmatites, Black Hills, South Dakota. *Can. Mineral.* 30, 719-737.
- WILLIAMS, M., FORDYCE, F., PAJITRAPAPON, A., CHAROENCHAISRI, P., 1996. Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand. *Environ. Geol.* 27, 16-33.
- ZUDDAS P., PODDA, F., LAY, A. 1998. Flocculation of metal-rich colloids in a stream affected by acid drainage. Proceedings of the 9th International Symposium on Water-rock Interaction. Aehart & Hulston (Eds). Balkema. 1009-1012.