

Caracterização e contaminação de águas associadas à mina da Fonte Santa (Bragança, Portugal) *Characterization and contamination of waters related Fonte Santa mine, (Bragança, Portugal)*

RESUMO

Na região da mina de Fonte Santa ocorrem filões de quartzo mineralizados em W, com scheelite, que cortam quartzitos do Ordovícico Inferior aflorantes nas imediações de granitos Variscos, e que se relacionam com a zona de cisalhamento de Moncorvo-Bemposta. Alguns filões com scheelite têm quartzo recristalizado e brechificado e sulfuretos associados, tendo sido explorados para volfrâmio (W) entre 1942 e 1982. As águas relacionadas com a mina da Fonte Santa são pouco mineralizadas, com condutividade eléctrica

I.M.H.R. Antunes
*Escola Superior Agrária.
Instituto Politécnico
de Castelo Branco.
Portugal
imantunes@ipcb.pt*

M.E.P.Gomes
*Dep. de Geologia.
Universidade de Trás-
os-Montes e Alto
Douro. Portugal*

A.M.R.Neiva
*Departamento de
Ciências da Terra.
Universidade de
Coimbra. Portugal.*

< 965 μ S/cm, e classificadas como de tipo misto. A maioria dos valores de pH (pH = 5.0 - 8.5) indicam que não há drenagem ácida significativa associada às actividades mineiras e os valores mais ácidos (pH = 3.4) foram obtidos numa lagoa da mina. Nas águas associadas com os filões mineralizados e antigas explorações foram encontradas concentrações elevadas de Fe e Mn que proíbem o seu consumo humano e utilização na agricultura.

Palavras-chave: Águas, Contaminação, Fonte Santa, Mineralizações, Scheelite.

Abstract

At Fonte Santa mine area, W-bearing quartz veins containing scheelite cut the Lower Ordovician quartzites and Variscan granites, which are related to the Moncorvo - Bemposta shear zone. Some quartz veins containing scheelite have recrystallized and brecciated quartz and sulphide and were exploited for tungsten (W), between 1942 and 1982. The waters related to Fonte Santa mine are of mixed type and poorly mineralized with electrical conductivity of < 965 μ S / cm. Most pH values (5.0 and 8.5) indicate

no significant acid drainage associated with the mining activities. The most acid water has pH = 3.4 and belongs to a mine lagoon. Waters associated with the mineralized quartz veins and old mining activities have high Fe and Mn concentrations that forbid their use for human consumption and agriculture.

Keywords: Contamination, Fonte Santa, Mineralizations, Scheelite, Waters

1. INTRODUÇÃO

Em Portugal, a indústria mineira constituiu uma das mais importantes actividades económicas ao longo de várias décadas; sendo mesmo a actividade económica dominante. Contudo, a extração de materiais era processada com o objectivo predominantemente económico pelo que foi gerado um passivo ambiental bastante significativo. Atualmente, a sua maioria encontra-se encerrada e sem qualquer plano de recuperação ambiental implementado. Cerca de noventa áreas mineiras abandonadas, com diferentes dimensões, revelam diversos níveis de contaminação e apenas algumas foram submetidas a recuperação ambiental (Antunes e Albuquerque, 2013).

Os sulfuretos são estáveis e muito insolúveis em condições redutoras, mas a oxidação resultante da exposição a condições atmosféricas, produz águas ácidas e um elevado teor de metais dissolvidos associado (Navarro et al., 2008). A extensão e o grau de contaminação em metais pesados, nas imediações das minas, depende da granulometria e dos minerais das escombrelas. Os sulfuretos libertados pela oxidação são atenuados pela precipitação, co-precipitação e reacções de absorção com outros minerais. No entanto, a ocorrência destes elementos no meio ambiente depende da sua mobilidade e solubilidade.

As minas abandonadas localizam-se frequentemente em zonas rurais e, por vezes, as águas e os solos são utilizados para agricultura ou consumo humano, sem qualquer avaliação de riscos ambientais e de saúde humana (Abreu et al., 2008).

Na avaliação da contaminação ambiental associada às actividades mineiras abandonadas da mina de Fonte Santa, é necessária a identificação de anomalias geoquímicas nas águas superficiais e subsuperficiais a partir da caracterização dos minerais dos filões de quartzo mineralizados e consequente distribuição e mobilidade dos elementos químicos para as águas e ambiente envolvente. O principal objetivo deste trabalho é avaliar a contaminação das águas associadas às mineralizações e actividades mineiras abandonadas na área da Fonte Santa, tanto para consumo humano como em actividades agrícolas.

2. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO

A mina da Fonte Santa localiza-se na zona NE de Portugal, junto à aldeia da Quinta das Quebradas, no limite dos concelhos de Mogadouro e Freixo de Espada à Cinta, distrito de Bragança (Fig. 1). Situa-se a cerca de 1.5 km a SE da povoação de Quinta das Quebradas, numa região bastante acidentada, onde as cotas variam entre os 400 e os 1000m (400 e 550m). Em termos geológicos, situa-se nos Terrenos Autóctones do Domínio do Douro Inferior da Zona Centro-Ibérica (ZCI). A mineralização ocorre na formação do Quartzito do Ordovícico Inferior, atualmente designada Formação Marão. A mineralização foi controlada por fatores litológicos e estruturais (Silva, 2000) e ocorre no flanco setentrional do anticlinório de Carviçais-Fornos. Está relacionada com a zona de cisalhamento de Moncorvo-Bemposta e provavelmente associada ao granito Varisco da Fonte Santa (Gomes et al., 2010).

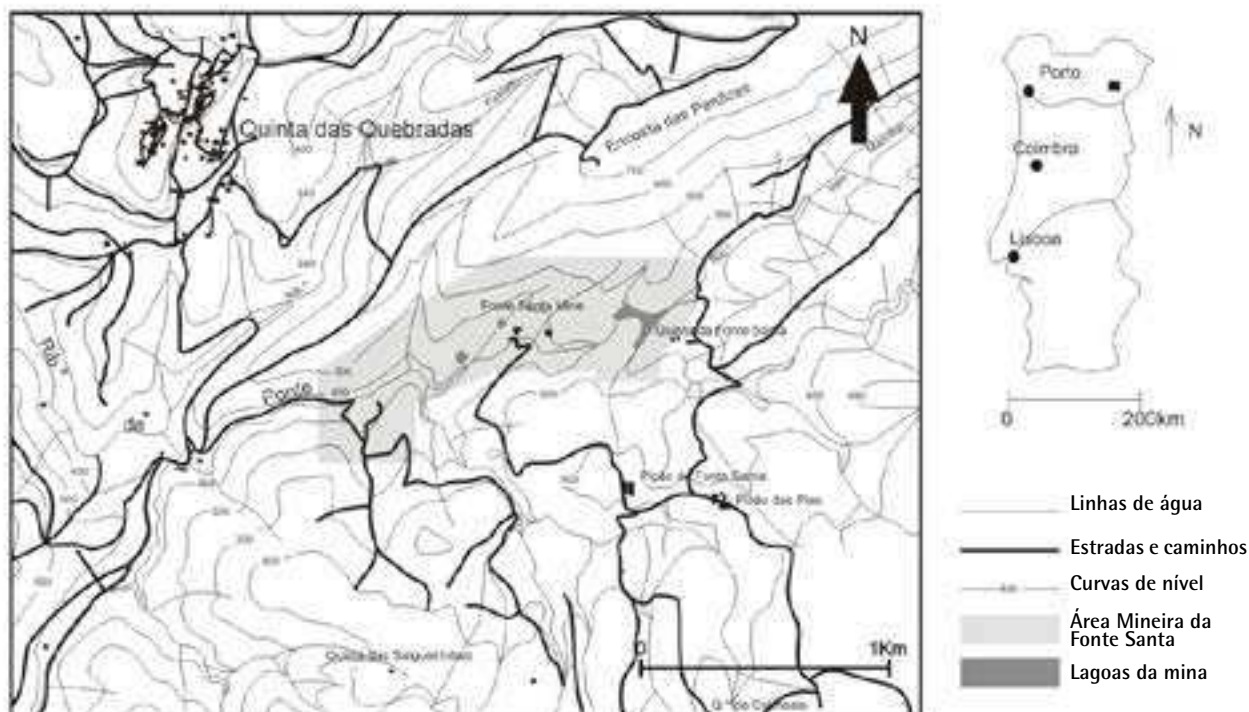


Fig. 1 - Localização e enquadramento da área da mina da Fonte Santa

3. MINA DE FONTE SANTA

Na área mineira da Fonte Santa foi explorado volfrâmio (W), entre 1942 e 1982, tendo produzido mais de 2800 toneladas de scheelite (CaWO_4), com franca atividade na década de 50 e um máximo de produção no ano de 1953 (Triede, 2002). Os filões mineralizados foram explorados em níveis subterrâneos e a céu aberto (Fig. 2a). A mineralização tem direção dominante ENE-WSW, com uma espessura média de 300 m e comprimento de 1100 m e profundidade máxima da zona explorável de 200 m. Atualmente, a área mineira ocupa cerca de 30 ha, com seis cortas, duas inundadas sob a forma de lagoas (Fig. 2b), uma albufeira com cerca de 1.4 ha criada por uma barragem no ribeiro da Ponte e diversas escombrelas com destaque para a escombrela de finos.

As escombrelas foram depositadas à superfície, calculando-se um volume total de materiais, constituídos por xisto negro, quartzo e granito, superior a 100 000 m³ (Triede, 2002). As escombrelas apresentam dimensão e idade variável, em que as mais recentes são também as de maior dimensão, ocorrendo dispersas na área mineira sem qualquer plano de recuperação ou controle de mobilização, encontrando-se expostas ao ar e à chuva (Fig. 2c, d, e).

A sua suscetibilidade promoveu indícios de erosão e

dispersão mecânica, tendo ocorrido uma catástrofe natural em 2006, com desabamento de toneladas de inertes, após um período fortemente chuvoso. As fortes precipitações ocorridas danificaram a barragem de finos e a erosão de material que foi transportado numa distância superior a 2 km, ao longo do ribeiro da Ponte, um afluente do rio Sabor, que drena a área (Fig. 2f).

Os filões de quartzo mineralizados contêm quartzo, scheelite, pirrotite, esfalerite, calcopirite, pirite, galena e rara siderite. O quartzo está parcialmente recristalizado, localmente brechificado e impregnado por sulfuretos que preenchem fraturas e microfissuras (Gomes et al., 2010).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Na área em estudo foram selecionados dez pontos de amostragem, localizados dentro e fora da área de influência das atividades mineiras abandonadas, distribuídos por nascentes, linhas de água superficiais, barragens de retenção e lagoas de mina (Fig. 3).

Foram realizadas 4 colheitas no ano de 2007 (janeiro; abril; agosto e dezembro), tendo sido obtido um total de 38 pontos analisados pois o ponto de amostragem 1 (FS1; Fig. 3) estava seco nos meses de agosto e dezembro. O



Fig. 2 - Características da área mineira abandonada de Fonte Santa: a) exploração a céu aberto; b) lagoa de mina; c) escombreira de finos; d) ravinação nas escombreiras; e) escombreiras de grosseiros; f) desabamento de inertes, após um período fortemente chuvoso.

ano de 2007 foi considerado atípico com um clima seco e sem as estações características, tendo sido dezembro um mês seco.

Os parâmetros temperatura, pH, Eh, condutividade elétrica e alcalinidade foram determinados *in situ*. As águas, após recolhidas, foram filtradas, acidificadas e mantidas a 4°C. O total de sólidos dissolvidos foi determinado por evaporação a 105°C.

Os aniões foram determinados por cromatografia iónica, com o modelo Dionex ICS 3000, e os catiões por es-

pectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado ICP-OES, usando o modelo Horiba Jovin Hyvon JY 2000-2. O As foi obtido por espectrometria atómica de absorção de chama. O limite de deteção para a maioria dos elementos analisados é de 0.02 ppm e de 0.01 ppm para o As e K. As análises químicas das águas foram realizadas no Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, com uma precisão inferior a 5 % para a maioria dos elementos químicos e inferior a 15 % e 10 % para o Na e Al, respectivamente.

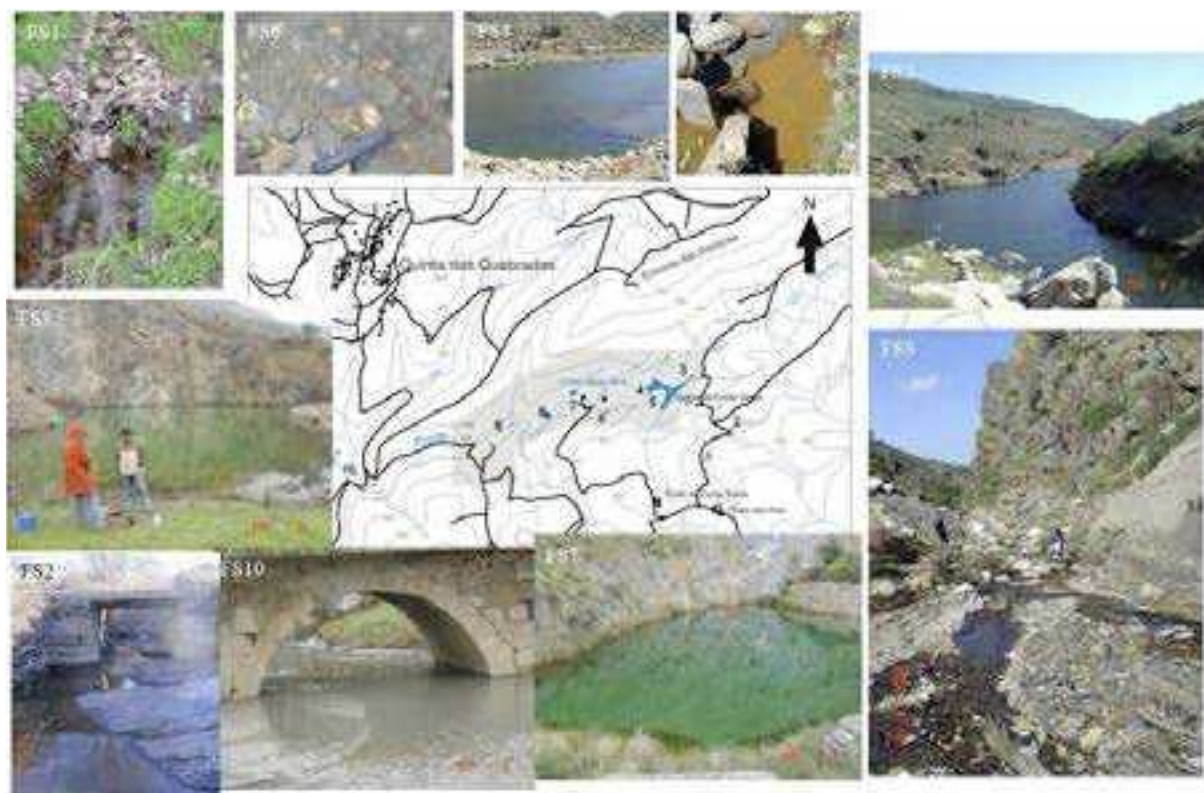


Fig. 3 - Pontos de amostragem de água na área da mina de Fonte Santa (FS# = número da amostra).

5. CARACTERIZAÇÃO E CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS

5.1. Geoquímica das águas superficiais e subsuperficiais

27

Para a avaliação da contaminação das águas associadas às atividades mineiras abandonadas da mina de Fonte Santa, e com o objetivo de obter os valores de referência do fundo geoquímico da área, foram colhidos dois pontos de água fora da zona de influência das atividades mineiras, localizados numa nascente (FS1) e numa linha de água superficial (FS2) (Fig. 3; Tab. 1).

Na área de influência das atividades mineiras, colheram-se águas em linhas superficiais (FS5, FS6, FS9 e FS10) e em lagoas da mina (FS3, FS4, FS7 e FS8) (Fig. 3).

Nos diagramas de classificação de Piper, as águas da mina da Fonte Santa, apresentam uma dispersão acentuada, tanto nos aniões como nos catiões, e em qualquer época do ano. A maioria das águas corresponde a fácies mistas, projetando-se no tipo não dominante e sendo classificadas como de tipo não definido na maioria dos pontos

de água analisados (Fig. 4). Nos catiões não é possível definir nenhum íão dominante, enquanto que nos aniões distribuem-se pelo tipo indefinido, bicarbonatada e sulfatada, em qualquer dos pontos amostrados. Não foi encontrada uma variação sazonal regular (Fig. 4). Contudo algumas águas são enriquecidas em Na ou Mg.

As águas na envolvente da mina da Fonte Santa são, de um modo geral, pouco mineralizadas, e com valores de condutividade específica inferiores a 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tab. 1). A água colhida na lagoa da mina (FS 7; Fig. 5) é a mais mineralizada, com valores mais elevados de Eh e de condutividade elétrica (950 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Tab. 1).

As águas da mina da Fonte Santa projetam-se principalmente no campo das águas quase neutras e de baixo teor em metais, de acordo com a classificação de Ficklin et al. (1992). Esta classificação considera que Zn, Cu, Cd, Ni, Pb e Co são os principais metais pesados encontrados nas águas de drenagem de minas. As águas localizadas na área de influência da mina são mais ricas em Zn + Cu + Cd + Ni + Co + Pb do que as localizadas fora da mina, mostrando o efeito das mineralizações e das atividades mineiras abandonadas na qualidade da água. As águas da mina da Fonte Santa projetam-se principalmente no campo das águas

Tab. 1 - Intervalos de valores de parâmetros e iões selecionados obtidos nas águas da mina de Fonte Santa

	pH	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	RS (mg/L)
Ponto 1	5,7-5,9	90-117	3,4-4,3	7,8-10,1	3,9-4,1	3,2-3,4	3,0-3,1	1,1-1,2	38-40	43-45	62-67
Ponto 2	6,5-7,9	10,8-32,1	1,8-2,5	0,1-1,2	2,7-7,5	0,6-2,7	1,7-4,9	1,0-2,5	41-226	4-40,8	41-69
Ponto 3	5,0-8,0	17,5-30,1	3,2-5,9	0,1-4,5	4,8-7,5	1,0-2,9	3,2-4,1	1,2-2,4	129-195	12-49	51-67
Ponto 4	6,4-8,5	16,7-31,6	3,3-5,9	0,1-15,3	4,6-6,0	1,1-2,9	2,9-4,2	1,3-2,4	116-203	7,0-49	56-71
Ponto 5	6,2-7,9	13,5-21,3	5,9-84,3	0,2-2,5	4,7-7,5	1,1-3,1	4,2-12,9	2,5-7,2	191-5551	122-995	75-2734
Ponto 6	5,9-7,8	15,8-23,1	2,6-28,5	0,6-1,5	3,7-14,8	1,6-2,8	1,6-6,2	0,1-3,2	70-1306	39-778	68-389
Ponto 7	3,4-3,5	-	192,8-423,4	<1,0	11,3-14,7	6,6-10,8	33,7-50,7	33,2-48,4	1399-3325	5706-9290	511-678
Ponto 8	5,2-6,3	7,0-15,7	91,6-172,3	<1,2	6,2-13,1	4,5-7,6	16,4-25,0	14,9-24,3	158-270	787-928	206-261
Ponto 9	5,8-6,3	8,3-15,5	3,7-120,4	0,3-1,6	4,0-9,5	2,7-3,5	8,8-25,8	0,7-15,9	23-3523	50-491	76-633
Ponto 10	6,4-7,8	9,7-17,5	11,5-99,2	0,1-2,2	4,2-9,1	2,4-3,2	3,3-14,7	1,7-10,8	190-2284	79-153	57-241

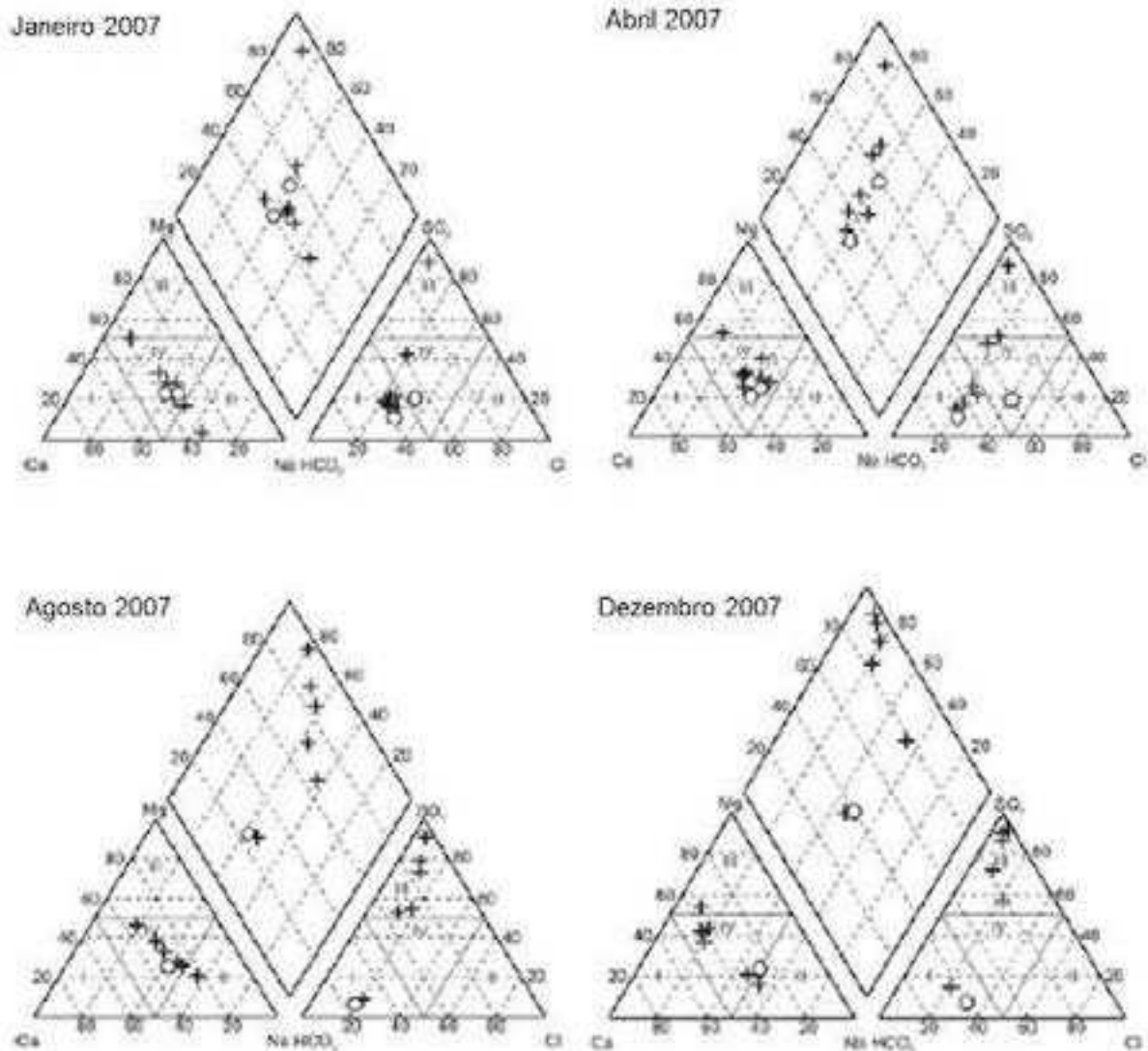


Fig. 4 - Projeção das águas da mina de Fonte Santa no diagrama de Piper.
 Campo dos cátions: I. cálcica; II. sódica; III. magnésiana; IV. Indefinido; campo dos aniões: I. bicarbonatada; II. cloretada; III. sulfatada; IV. Indefinido.

quase neutras e de baixo teor em metais (Fig. 5). Os valores de pH da maioria das águas analisadas variam entre 5.0 e 9.2, indicando que não existe significativa drenagem ácida associada a estas atividades mineiras abandonadas. Os valores mais ácidos (pH: 3.4 - 3.5) foram encontrados na lagoa da mina (Fig. 5). Estas águas possuem, também, os valores mais elevados de Eh, condutividade elétrica, SO_4^{2-} , K, Ca, Mg, Mn, Li, Sr e metais.

Baixos valores de pH promovem a dissolução de minerais metálicos e a concentração de metais nas águas. No entanto, se os sulfuretos forem não reactivos ou se as rochas contêm materiais para neutralizar a acidez, o pH será próximo da neutralidade. Na mina da Fonte Santa não há

drenagem ácida significativa, porque a área contém uma pequena quantidade de sulfuretos e os filões de quartzo com scheelite cortam xisto e quartzito regional, com possíveis intercalações de mármore, o que pode contribuir para a neutralização das águas e promover a diminuição dos teores de oligoelementos, como foi encontrada em outras antigas zonas mineiras (Antunes et al., 2002; Frau et al., 2009).

A precipitação de magnetite, Fe-tungstite, stolzite, sulfatos de Fe e fosfatos de Fe, Pb e Al encontrados nos filões poderá reter alguns elementos metálicos e tornar difícil a sua solubilidade para as águas. Sulfatos secundários desempenham um papel importante na drenagem ácida e

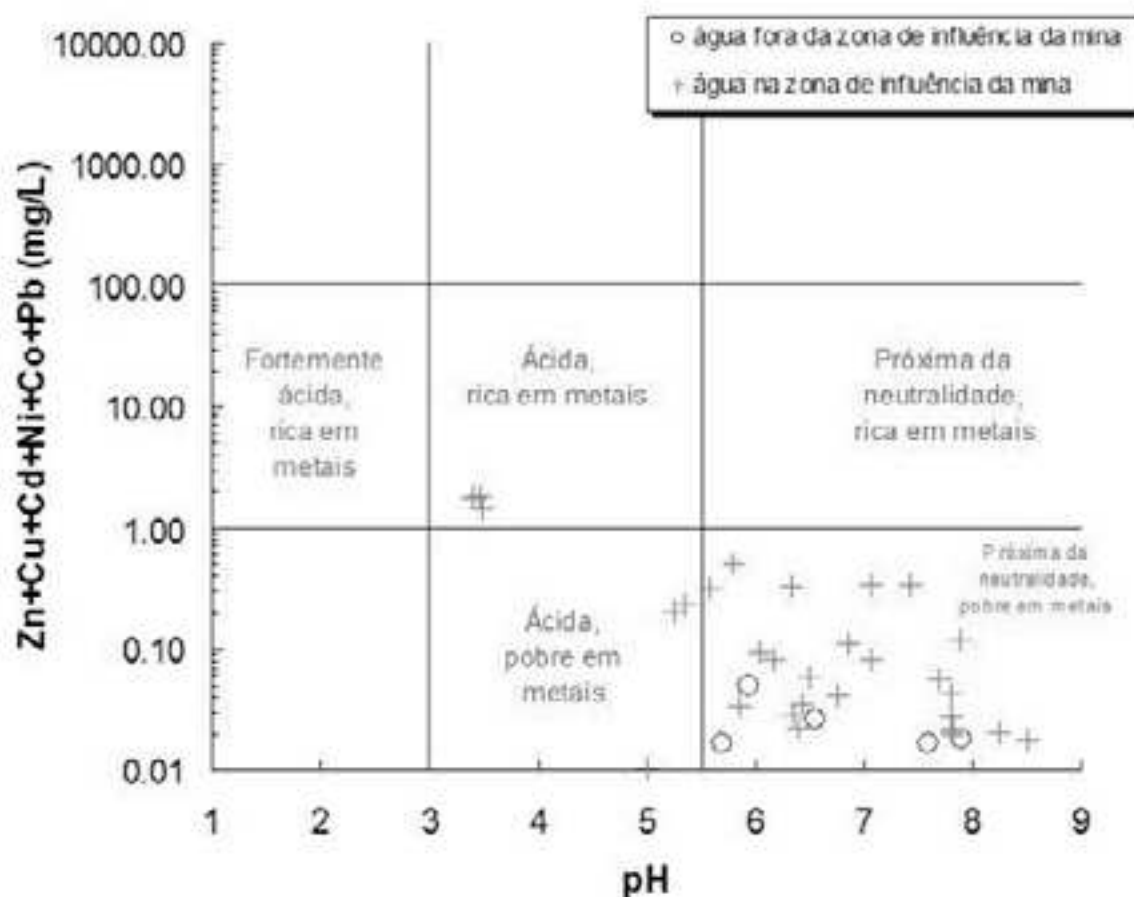


Fig. 5 - Projeção das águas da mina da Fonte Santa no diagrama pH - (Zn+Cu+Cd+Ni+Co+Pb) de Ficklin et al. (1992).

sequestro de metais em ambientes superficiais (Hammarstrom et al., 2005). Os fosfatos de Pb, Fe e Al irão remover o PO_4^{3-} da água, pelo que não foi detetado nas águas da mina da Fonte Santa (Gomes et al., 2010).

As águas com os teores mais elevados de SO_4^{2-} associam-se às lagoas receptoras dos materiais rejeitados da atividade mineira. As maiores concentrações SO_4^{2-} geralmente são encontradas nas águas com pH mais baixo e

podem estar associadas a oxidação e dissolução de sulfuretos como pirite, calcopirite, esfalerite, galena e pirrotite. O arsénio tem uma distribuição irregular nas águas da Fonte Santa e em geral abaixo do limite de deteção, o que pode ser atribuído à falta de arsenopirite, não identificada, ou ao carácter não-conservador do ião, que promove uma rápida eliminação durante o transporte (Gomes et al., 2010).

As variações sazonais nas águas da mina da Fonte

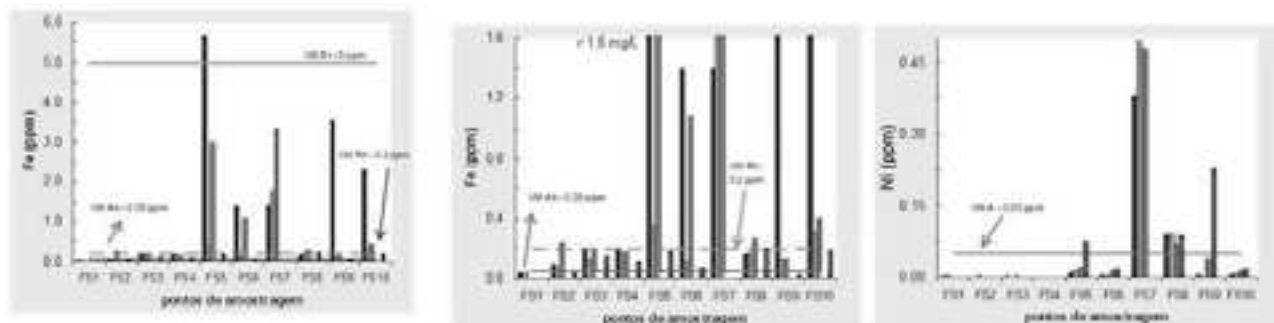


Fig. 6 - Comparação dos teores obtidos nas águas da mina da Fonte Santa com os valores paramétricos definidos na legislação portuguesa (Diário da República, 2001; 2007).

Santa são mais evidentes no ponto de amostragem FS7 pois, em períodos de seca, estas águas são mais ácidas e com concentrações dos elementos e condutividade elétrica mais elevadas do que no período chuvoso (Tab. 1).

5.2. Contaminação das águas superficiais e subsuperficiais

Embora o teor da maioria dos elementos nas águas da Fonte Santa seja baixo, alguns deles ultrapassam os valores aceites para consumo humano e/ou uso agrícola (Diário da República, 2001; 2007). A água da lagoa da mina, ponto FS7, é a mais contaminada da área e não deve ser utilizada para consumo humano devido à sua condutividade elétrica (> 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$), SO_4^{2-} (> 250 ppm), Mg (> 30 ppm), Fe (> 0.05 ppm), Mn (> 0,05 ppm), Zn (> 0.5 ppm) e Ni (> 0.05 ppm) (Tab. 1; Fig. 6).

Os teores de Fe, Mn e Ni nos pontos FS5 e FS10, são superiores aos valores paramétricos definidos para o consumo humano, pelo menos uma vez por ano (Fig. 6). Algumas destas águas não devem também ser utilizadas para a agricultura devido ao seu conteúdo Mn e Fe. A maioria das águas da mina da Fonte Santa tem NO_2^- (0.1 ppm) acima dos valores recomendados para consumo humano (Fig. 6). Nas águas mais mineralizadas, pontos FS7 e FS8, NO_2^- está abaixo dos valores recomendados, pois é consumido pelas algas presentes na lagoa da mina.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, M. M., Matias, M. J., Magalhães, M. C. F., Basto, M. J. 2008. Impacts on water, soil and plants from the abandoned Miguel Vacas copper mine, Portugal. *J. Geoch. Explor.* 96: 161-170.

Antunes, I. M. H. R., Albuquerque, M. T. D. 2013. Using indicator kriging for the evaluation of arsenic potential contamination in an abandoned mining area (Portugal). *Science of the Total Environment*, 442, 545-552.

Antunes, I. M. H. R., Neiva, A. M. R., Silva, M. M. V. G. 2002. The mineralized veins and the impact of old mine workings on the environment at Segura Central Portugal. *Chem. Geol.* 190 (1/4): 417-431.

Diário da República 2001. Decreto-Lei nº 243/2001, Legislação relativa à qualidade da água. Série I-A: 5754-5766.

Diário da República 2007. Decreto-Lei nº 306/2007, Legislação relativa à qualidade da água. Série I-A, 5747-5765.

Ficklin, W. H., Plumlee, G. S., Smith, K. S., McHugh, J.B. 1992. Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. In: Kharaka Y.K., Maest A.S. Eds., *Water-Rock Interaction*, Balkema, Rotterdam vol. 7: 81-384.

Frau, F., Ardaù, C., Fanfani, L. 2009. Environmental geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Baccu Locci (south-east Sardinia, Italy). *J. Geoch. Explor.* 100 (2/3): 105-115.

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 at Fonte Santa (NE of Portugal). *J. Geoch. Explor.* 105 (3): 153-165.

Hammarstrom, J. M., Seal, R. R., Meier, A. L., Komfeld, J. M. 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in superficial environments. *Chem. Geol.* 215: 407-431.

Navarro, M. C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., Vidal, J., Tovar, P.J., Bech, J. 2008. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone. *J. Geoch. Explor.* 96: 183-193.

Silva, P. J. A. B. A. 2000. Estudo petrográfico, mineralógico e geoquímico dos maciços graníticos de Bruçó e Fonte Santa (NE de Portugal). Tese de mestrado, FEUP (não publicado).

Triede (2002). Recuperação da área mineira de Fonte Santa. EDM. Relatório Interno (não publicado).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à EDM pelas informações cedidas sobre o estudo de impacte ambiental da Fonte Santa e ao Prof. João Serra Pratas da Univ. de Coimbra pela determinação do As das águas. A investigação foi realizada no âmbito do Centro de Geociências, Universidade de Coimbra.