



## **CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO IMPACTO QUÍMICO CAUSADOS POR ANTIGAS MINAS ABANDONADAS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAIMA-PORTUGAL**

Nunes, M. L.<sup>(1)</sup>; Silva, E. F.<sup>(1)</sup>; & Almeida, S.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Departamento de Geociência. Universidade de Aveiro. Campus Universitário de Santiago. 3810-193 Aveiro – Portugal. (mnunes@geo.ua.pt)

<sup>(2)</sup>Departamento de Biologia. Universidade de Aveiro  
Recebido em 11/03; aprovado para publicação em 07/05

### **ABSTRACT**

The present study identifies and evaluates the possible environmental impacts on the Caima River watershed with emphasis on the surrounding environment of abandoned mines (Pb-Cd-Zn). Heavy metal concentrations in stream bottom sediments, in particular of Pb, Zn, Cd, Cu and Fe and in river waters (Pb and Zn during autumn), suggested that contaminated sites exist around abandoned mines and industrial plants. The association of geochemical indices (CI – Contamination Index) and biological indices (SPI – Sensitivity Pollution Index and DBI – diatomic Biological Index) allowed a better interpretation of the results and a more complete evaluation of water quality.

### **RESUMO**

Os objetivos do estudo geoquímico e biológico em curso foram identificar e avaliar os possíveis impactos ambientais na bacia hidrográfica do Rio Caima, com ênfase nas áreas envolventes de antigas minas (Pb-Cd-Zn) abandonadas. Os níveis de concentração de metais pesados verificados nos sedimentos de corrente (em particular Pb, Zn, Cd, Cu e Fe) e para as águas superficiais (Pb e Zn, apenas no período de Outono), permitiu concluir a existência de áreas contaminadas no entorno das áreas industriais e das minas abandonadas. A associação dos índices geoquímicos (IC – Índice de Contaminação) e biológicos (ISP – Poluossensibilidade Específica e IBD – Índice Biológico Diatómico) possibilitou uma melhor interpretação dos dados e uma avaliação mais completa da qualidade ambiental aquática.

### **INTRODUÇÃO**

A atividade de exploração mineira quando exercida sem um devido acompanhamento técnico e tecnológico pode originar situações de impacto ambiental, em particular de natureza química, para o meio envolvente devido às possibilidades de contaminação dos sedimentos de correntes, solos, água e biota (Ávila, 1999). Os metais pesados constituem a componente mais importante do grupo de contaminantes existentes na região do

Rio Caima, atingindo principalmente a porção sul da bacia. A aplicação de índices geoquímicos (IC), usados geralmente na avaliação do grau de contaminação por elementos vestigiais em solos, em plantas, em águas e sedimentos de corrente (Marrigton & Alloway, 1994; Pestana *et al.*, 1997) foram utilizados por vários investigadores em diferentes países. Os índices biológicos, utilizados em estudos de avaliação da qualidade das águas, sobretudo índices diatómicos (IPS e IBD) estão largamente difundidos na Europa (Prygiel & Coste, 2000). Estes índices são

baseados na correlação entre a concentração de nutrientes, a contaminação orgânica e a ocorrência de taxa de diatomáceas (Lange-Bertalot, 1979, Sládecek, 1986, Stevenson & Pan, 1999). No presente estudo, estes índices são utilizados conjuntamente para a avaliação da contaminação ambiental por metais pesados na área de influência de minas abandonadas na bacia do Rio Caima, Portugal.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Caracterização da área

A bacia do Rio Caima, está localizada na parte Centro-Norte de Portugal (Figura 1), compreendendo parcialmente, áreas de 4 municípios (Vale de Cambra, Oliveira de Azeméis, Sever do Vouga). Caracteriza-se principalmente pela existência de zonas com intensa urbanização e pelo predomínio de atividades econômicas do tipo agro-industrial. A geologia da bacia é constituída basicamente por formações do Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovício e por maciços graníticos e grano-dioríticos.

A exploração mineira (Pb-Cd-Zn) foi

uma importante atividade econômica na região (5 áreas mineiras). A falta de uma gestão adequada durante a exploração e após o encerramento das atividades, levou ao aparecimento de problemas ambientais sérios nas áreas circundantes, quer do tipo paisagístico quer do ponto de vista de contaminação/poluição dos solos e águas. Os principais minerais que ocorrem nos depósitos de escomboreiras das antigas minas, são pirrotita (FeS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), galena (PbS), blenda (ZnS) e pirita (FeS<sub>2</sub>).

### Amostragem e Métodos Analíticos

A campanha de colheita de sedimentos de corrente foi efetuada segundo uma malha irregular, num total de 303 amostras, representativas da área da bacia de aproximadamente 196 Km<sup>2</sup> (densidade da amostragem de 1.5 amostras/km<sup>2</sup>). Após a colheita, foram submetidas à secagem a uma temperatura constante de 40 °C sendo posteriormente peneiradas a - 80 mesh (177 mōm). As amostras foram submetidas a uma análise para 32 elementos (Zn, Pb, Cd, Cu, Fe entre outros) por ICP-ES OPTIMA. Relativamente às amostras de águas de superfície

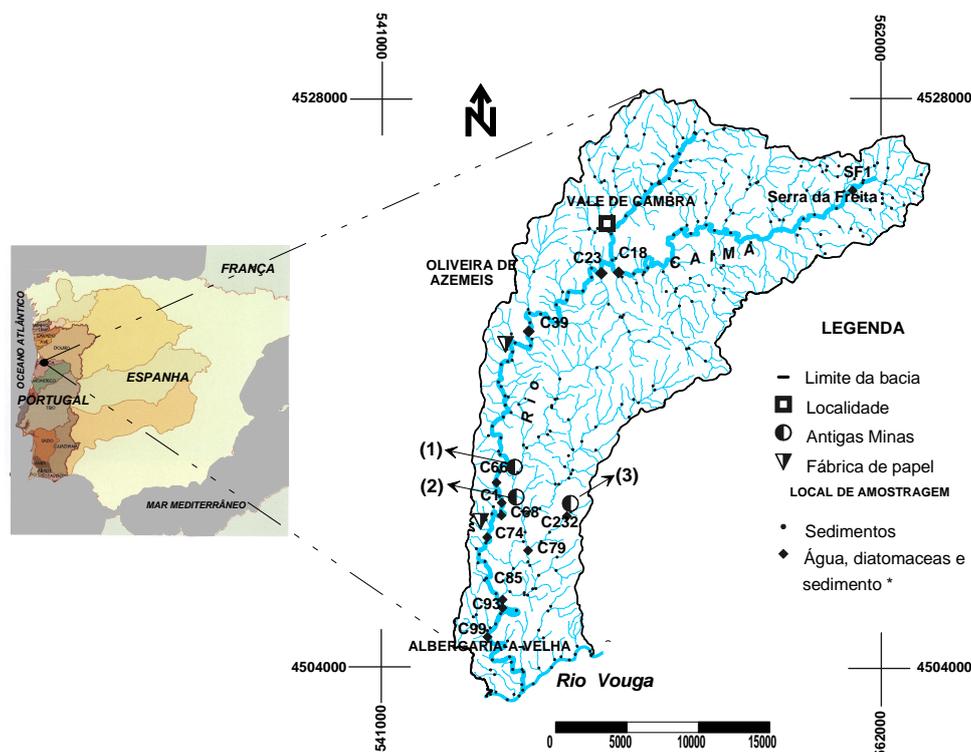


Figura 1- Localização da bacia hidrográfica do rio Caima. (1) Mina da Telhadela, (2) Mina do Palhal, (3) Mina do Coval da Mó.

**Tabela 1** – Valores totais encontrados para os elementos vestigiais (Zn, Pb, Cd, Cu e Fe) e fundo geoquímico (background), dos sedimentos de correntes das estações estudadas.

| Metal             | Estação |     |             |            |            |            |             |             |             |            |             | Valor de Fundo |
|-------------------|---------|-----|-------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|----------------|
|                   | SF1     | C23 | C66         | C1         | C68        | C74        | C232        | C79         | C85         | C99        | V14         |                |
| Zn <sup>(1)</sup> | 91      | 88  | 123         | 83         | 101        | 182        | <b>935</b>  | <b>935</b>  | 274         | 215        | 90          | 280            |
| Pb <sup>(1)</sup> | 5       | 30  | <b>2997</b> | <b>63</b>  | <b>86</b>  | <b>151</b> | <b>9285</b> | <b>2532</b> | <b>179</b>  | <b>132</b> | <b>91</b>   | 55             |
| Cd <sup>(1)</sup> | 0,1     | 1,0 | <b>0,7</b>  | 0,1        | 0,3        | <b>0,6</b> | <b>5,2</b>  | <b>7,9</b>  | <b>1,9</b>  | <b>0,9</b> | 0,4         | 0,45           |
| Cu <sup>(1)</sup> | 10      | 28  | <b>2318</b> | <b>154</b> | <b>620</b> | <b>205</b> | <b>170</b>  | <b>97</b>   | 31          | <b>131</b> | <b>70</b>   | 37             |
| Fe <sup>(2)</sup> | 1,7     | 1,3 | <b>2,76</b> | 1,75       | <b>32</b>  | 2,06       | <b>7,15</b> | <b>5,79</b> | <b>3,34</b> | 2,1        | <b>2,07</b> | 2,6*           |

(1) - Valores em ppm; (2) valores em porcentagem (%)

e às comunidades de diatomáceas epilíticas, foram realizadas 4 campanhas de amostragem (Verão – Outono/2001; Inverno – Primavera/

2002) em 10 locais estratégicos (SF1, C23, C66, C1, C68, C74, C99 – Linha principal do Rio Caima; C232, C79, C85 – afluente do Rio Caima;

**Tabela 2** – Teores totais encontrados para os parâmetros físico e químicos das águas superficiais, nas estações do rio Caima e afluente (em cinza) e rio Vouga.

| Época                                     | Estação | pH    | CE (20°C) | CQO (Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) | Zn          | Pb          | Cd  | Cu    | Fe    |
|---|---------|-------|-----------|---------------------------------------|-------------|-------------|-----|-------|-------|
|   |         |       | μS/cm     | mg L <sup>-1</sup>                    | ppb         | ppb         | ppb | ppb   | Ppm   |
| V<br>E<br>R<br>Ã<br>O                     | SF1     | 7,2   | 33        | 5,0                                   | 2,5         | 5           | 1   | 1     | 0,005 |
|   | C23     | 7,0   | 98        | 2,3                                   | 10          | 5           | 1   | 1     | 0,005 |
|   | C66     | 7,1   | 96        | l.d                                   | 10          | 5           | 1   | 1     | 0,01  |
|   | C1      | 7,1   | 96        | l.d                                   | 6           | 5           | 1   | 1     | 0,005 |
|   | C68     | 7,2   | 99        | 4,8                                   | 8           | 5           | 1   | 2     | 0,02  |
|   | C74     | 7,2   | 105       | l.d                                   | 6           | 5           | 1   | 1     | 0,005 |
|   | C232    | 6,5   | 200       | 9,3                                   | <b>177</b>  | <b>5</b>    | 1   | 1     | 0,005 |
|   | C79     | 7,2   | 130       | 9,3                                   | 74          | 5           | 2   | 6     | 0,005 |
|   | C85     | 7,2   | 96        | l.d                                   | 5           | 5           | 1   | 1     | 0,005 |
|   | C99     | 7,1   | 101       | 1,0                                   | 9,0         | 5,0         | 2,0 | 1,0   | 0,005 |
| V14                                       | 7,4     | 81    | 6,3       | 2,5                                   | 5           | 1           | 1   | 0,005 |       |
| O<br>U<br>T<br>O<br>O<br>N<br>O           | SF1     | 7,7   | 19        | 4,5                                   | 6           | 10          | 1   | 1     | 0,03  |
|   | C23     | 7,0   | 71        | l.d                                   | 20          | 5           | 1   | 2     | 0,07  |
|   | C66     | 7,3   | 96        | 7,5                                   | 7           | 5           | 1   | 4     | 0,07  |
|   | C1      | 7,5   | 95        | 8,0                                   | 10          | 11          | 1   | 2     | 0,05  |
|   | C68     | 7,3   | 86        | l.d                                   | 22          | 5           | 1   | 15    | 0,09  |
|   | C74     | 7,5   | 84        | l.d                                   | 90          | 5           | 1   | 2     | 0,03  |
|   | C232    | 5,7   | 144       | <b>98,5</b>                           | <b>1127</b> | <b>1734</b> | 10  | 10    | 0,02  |
|   | C79     | 7,5   | 135       | 4,5                                   | 16          | 5           | 1   | 4     | 0,07  |
|   | C85     | 7,0   | 93        | 4,7                                   | 34          | 5           | 1   | 4     | 0,09  |
|   | C99     | 7,3   | 93        | 8,5                                   | 10          | 5,0         | 1,0 | 4,0   | 0,14  |
| V14                                       | 7,1     | 82    | 5,0       | 27                                    | 5           | 1           | 4   | 0,07  |       |
| I<br>N<br>V<br>E<br>R<br>N<br>O           | SF1     | 7,6   | 24,5      | l.d                                   | 13          | 5           | 1   | 1     | 0,02  |
|   | C23     | 7,1   | 82,0      | 2,0                                   | 24          | 5           | 1   | 5     | 0,03  |
|   | C66     | 7,4   | 95,7      | 4,0                                   | 7           | 5           | 1   | 3     | 0,03  |
|   | C1      | 7,4   | 96,0      | 7,0                                   | 7           | 5           | 1   | 4     | 0,03  |
|   | C68     | 7,3   | 112,0     | 5,7                                   | 10          | 5           | 1   | 8     | 0,01  |
|   | C74     | 7,4   | 105,0     | 12,7                                  | 5           | 5           | 1   | 2     | 0,02  |
|   | C232    | 6,5   | 147,0     | 9,7                                   | <b>695</b>  | <b>43</b>   | 5   | 2     | 0,08  |
|   | C79     | 7,4   | 151,0     | 5,3                                   | 9           | 5           | 1   | 3     | 0,1   |
|   | C85     | 7,5   | 103,0     | 8,3                                   | 12          | 5           | 1   | 2     | 0,02  |
|   | C99     | 5,9   | 108       | 21,0                                  | 15          | 5,0         | 1,0 | 3,0   | 0,08  |
| V14                                       | 7,0     | 104,0 | 11,5      | 16                                    | 5           | 1           | 3   | 0,17  |       |
| P<br>R<br>I<br>M<br>A<br>V<br>E<br>R<br>A | SF1     | 6,2   | 18        | 12,3                                  | 6           | 5           | 1   | 3     | 0,03  |
|   | C23     | 6,7   | 76        | 12,8                                  | 12          | 5           | 1   | 4     | 0,08  |
|   | C66     | 6,9   | 85        | l.d                                   | 7           | 5           | 1   | 4     | 0,09  |
|   | C1      | 7,1   | 86        | 9                                     | 6           | 5           | 1   | 5     | 0,08  |
|   | C68     | 7,1   | 90        | l.d                                   | 5           | 5           | 1   | 16    | 0,11  |
|   | C74     | 7,1   | 112       | 10                                    | 5           | 5           | 1   | 6     | 0,13  |
|   | C232    | 6,0   | 212       | 9,3                                   | <b>157</b>  | 5           | 1   | 5     | 0,1   |
|   | C79     | 6,8   | 155       | 10,3                                  | 5           | 5           | 1   | 11    | 0,02  |
|   | C85     | 6,7   | 90        | 13,7                                  | 5           | 5           | 1   | 14    | 0,02  |
|   | C99     | 6,9   | 105       | 16,8                                  | 12          | 5           | 1,0 | 9,0   | 0,13  |
| V14                                       | 7,1     | 75    | l.d       | 5                                     | 5           | 1           | 5   | 0,09  |       |

**Tabela 3** – Classificação da qualidade da água, de acordo com o Instituto da Água - (INAG).

| Parâmetros | A            | B                  | C             | D             | E                    |
|------------|--------------|--------------------|---------------|---------------|----------------------|
|            | sem poluição | fracamente poluído | poluído       | muito poluído | extremamente poluído |
| pH         | 6,5 - 8,5    | -                  | 6,0 - 9,0     | 5,5 - 9,5     | 5,0 - 10             |
| CE ( 1)    | = 750        | 751 - 1000         | 1001 - 1500   | 1501 - 3000   | > 3000               |
| CQO( 2)    | = 10,0       | 10,1 - 20,0        | 20,1 - 40,0   | 40,1 - 80,0   | > 80,0               |
| Zn( 2)     | = 0,30       | 0,31 - 1,00        | 1,01 - 3,0    | 3,01 - 5,0    | > 5,0                |
| Cb( 2)     | = 0,05       | -                  | 0,051 - 0,10  | -             | > 0,1                |
| Cd( 3)     | = 1,0        | -                  | 1,1 - 5,0     | -             | > 5,0                |
| Cu( 2)     | = 0,02       | 0,021 - 0,05       | 0,051 - 0,200 | 0,0201 - 1,0  | > 1,0                |
| Fe( 2)     | = 0,50       | 0,51 - 1,00        | 1,10 - 1,50   | 1,51 - 2,00   | > 2,00               |

Classes de água: A - Aptas a todo o tipo de utilização; B - Ligeiramente inferior, mas satisfaz potencialmente todas as utilizações; C - Aceitável, suficiente para irrigação, usos industrial, para recreio sem contato, vida piscícola menos exigente e para consumo humano após tratamento; D - Qualidade medíocre. Aptas apenas para irrigação, arrefecimento e navegação; E - Totalmente inadequadas para a maioria dos usos e podem ser uma ameaça a saúde pública e ambiental.

1) CE - (  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 20 °C; ( 2)  $\text{mg L}^{-1}$ ; ( 3) -  $\mu\text{g L}^{-1}$

**Tabela 4** - Índices biológicos das estações amostradas na bacia do Rio Caima

| Estação | IC       | IPS   |        |         |           | IBD   |        |         |           |
|---------|----------|-------|--------|---------|-----------|-------|--------|---------|-----------|
|         |          | Verão | Outono | Inverno | Primavera | Verão | Outono | Inverno | Primavera |
| SF1     | 0,234046 | 16,7  | 17,3   | 19,9    | 19,9      | 17,12 | 14,8   | 19,34   | 18,19     |
| C23     | 0,532525 | 5,1   | 7,4    | 9,4     | 15,0      | 9,25  | 11,74  | 12,65   | 15,00     |
| C66     | 14,86715 | 9,8   | 14,5   | 15,3    | 15,1      | 13,17 | 13,12  | 14,96   | 15,73     |
| C1      | 1,353152 | 13,1  | 15,1   | 13,1    | 16        | 14,84 | 13,59  | 14,82   | 15,84     |
| C68     | 1,553781 | 9,6   | 14,6   | 18,0    | 17,1      | 13,52 | 15,35  | 17,34   | 16,94     |
| C74     | 2,255391 | 7     | 9,0    | 9,4     | 12,6      | 10,98 | 11,47  | 12,91   | 10,18     |
| C232    | 36,34609 | 10    | 17,9   | 10      | 10        | 0     | 17,1   | 0       | 0         |
| C79     | 13,99788 | 16,8  | 16,7   | 16,9    | 15,4      | 17,05 | 17,05  | 17,03   | 16,85     |
| C85     | 2,934466 | 16,8  | 18,1   | 15,7    | 14,1      | 16,5  | 16,86  | 17,79   | 15,37     |
| C99     | 1,931462 | 9,9   | 10,3   | 9,5     | 13,6      | 12,89 | 11,99  | 14,25   | 13,97     |
| V14     | 1,005308 | 14,8  | 15,8   | 9,5     | 15,1      | 13,47 | 14,23  | 14,3    | 15,06     |

V14 – Rio Vouga). Quando da colheita das amostras de água efetuou-se em simultâneo a recolha de diatomáceas de acordo com o procedimento proposto por Coste (2000). As amostras de água foram recolhidas em frasco de polietileno e transportados para o laboratório numa caixa térmica. No momento da colheita, procedeu-se a medição dos parâmetros físicos, pH e condutividade elétrica (20°C) utilizando um equipamento WTW P4 multiline. As amostras de água foram filtradas em filtros Millipore 0,45  $\mu\text{m}$  em unidades de filtração Sterifil “Millipore”. A matéria orgânica ou carência química de oxigênio foi determinada pelo processo colorimétrico ( $\text{CQO}_{\text{cr}}$ ).

## ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Os valores mais elevados do Índice de Contaminação (IC) (Tabela 1) foram obtidos nas amostras colhidas nas proximidades das zonas influenciadas pela actividade mineira e nas zonas onde existe uma forte componente industrial. Na definição do IC as variáveis Zn e Pb foram as que tiveram uma maior contribuição.

Tendo em conta os parâmetros físico-químicos analisados para água (Tabela 3) e considerando a classificação proposta pelo INAG conclui-se que as condições de qualidade da água se enquadram no geral, na classe “A” (Sem poluição). Exceção foi verificada apenas para a

estação C232 no período de Outono, em que os teores de CQO (98,0 mg L<sup>-1</sup>), Zn (1.127 µg L<sup>-1</sup>) e Pb (1.734 µg L<sup>-1</sup>), foram extremamente elevados enquadrando-se segundo a classificação do INAG, na Classe “E” (Extremamente poluída). No entanto, a análise destes parâmetros não é suficiente para se concluir das condições de qualidade da água nos diferentes locais, visto que estes parâmetros são pontuais no tempo e no espaço. Para melhor avaliar as condições do ambiente aquático, foram utilizados os índices diatómicos IPS e IBD. A interpretação conjunta dos resultados do índice IC com os índices IPS e IBD permitiu discriminar as estações que parecem ser semelhantes ao considerar um aspecto individual (Geoquímico-Biológico) já que ao considerar isoladamente os índices IPS e IBD podem conduzir a uma avaliação incompleta da qualidade ambiental aquática.

## CONCLUSÕES

O estudo desenvolvido neste trabalho permitiu caracterizar o estado da qualidade dos sedimentos de corrente como altamente contaminado nas zonas mineiras envolventes. Os metais pesados Zn, Pb, Cd, Cu e Fe em sedimentos, afiguram-se como os de periculosidade potencial mais acentuada pelas concentrações que atingem, parecendo, por isso, ser merecedor de maior atenção em estudos futuros neste âmbito. A qualidade físico-química da água, no geral, encontra-se sem poluição, enquanto que os parâmetros biológicos revelaram qualidade razoável no período de Verão e uma melhora acentuada até o período de primavera.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANUÁRIO DOS SERVIÇOS HIDRÁULICOS (1981). ‘Udometeorologia’, *Direcção Geral dos Recursos e Aproveitamentos Hidráulicos*, Ministério das Obras Públicas, Lisboa
- ASTM (1984). American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards. Water Environmental Technology, Vol. 11.01., Washinton.
- FREIRE, A.P.; SANTOS, J.M.O.; FONSECA E.C. (1999). Um caso de impacte ambiental relacionado com actividade mineira no país: Exemplo da mina do Vale das Gatas. VI Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente – Vol. I. Lisboa – UNL.
- LANGE-BERTALOT, H. (1979). Pollution tolerance of diatoms as a criterion for water quality estimation, *Nova Hedwigia*, **64**: 285-304.
- MERRINGTON, G. & ALLOWAY, B.J. (1994). The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK. *Appl. Geochem.* **9**: 677-687.
- PESTANA, M.H.D.; FORMOSO, M.L.L.; TEIXEIRA, E.C. (1997). Heavy metals in stream sediments from copper and gold mining areas in southern Brazil. *J. Explor. Geochem.* **58**: 133-143.
- PRYGIEL, J. & COSTE, M. (2000). Guide Méthodologique pour la mise en œuvre de l’Indice Biologique Diatomées. *NF T 90-354*, France, 134 pp.
- SLÁDECEK, V. (1986). Diatoms as indicators of organic pollution’, *Acta Hydrochi.. Hydrobio.* **14**: 555-566.
- STEVENSON R.J. & PAN Y.P. (1999). Assessing environmental conditions in rivers and streams with diatoms. *In: Stoermer, E.F. & Smol, J.P. (eds) The diatoms: Applications for the Environmental and Earth Sciences*, E. F. Stoermer and J. P. Smol, London, pp 11-40.