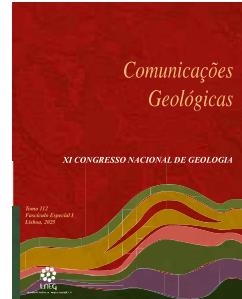


Avaliação do nível de contaminação nos sedimentos de cursos de água do Sistema Mineiro de Caveira (Grândola)

Evaluation of the level of contamination in sediments from watercourses of the Caveira Mining System (Grândola)

R. da Silva^{1,2*}, R. Fonseca^{1,2,3}, J. F. Araújo^{1,2}, N. Silva^{1,2}, T. Albuquerque^{2,4}



DOI: <https://doi.org/10.34637/yhz0-1q26>

Received on 01/10/2023 / Accepted on 06/03/2024

Published online in April 2025

© 2025 LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP

Artigo original
Original article

Resumo: O presente trabalho, inserido no Projeto GeoMatRe, visa o levantamento das condições mais atualizadas no que toca aos parâmetros físico-químicos numa mina de drenagem ácida. Uma situação crítica que ocorre na área mineira de Caveira, em Grândola, Portugal, abandonada desde a década de 60 do século passado. O objetivo passa por analisar as condições de contaminação de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) nos sedimentos que ocorrem quer em fases móveis e dissolvidas na água intersticial dos sedimentos, quer em fases mais imóveis. Neste trabalho é realizada uma caracterização geral da área do sistema mineiro, verificando-se um nível de contaminação da área, através da análise do Índice de Geoacumulação (IGEO) e do Fator de Enriquecimento (FE), onde os elementos Cu, Pb, Zn, As e Hg demonstram ser os principais EPT's na região, apresentando valores, em alguns dos casos, milhares de vezes acima dos estipulados pelas normas nacionais.

Palavras-chave: Mina de Caveira, sedimentos, meio ambiente, remediação, depósitos sulfuretos maciços.

Abstract: The following work is inserted in the GeoMatRe Project, in which the conditions of the most updated physical and chemical parameters of an Acid Mine Drainage are analysed. This study shows that the mining area of Caveira, in Grândola, Portugal, which was abandoned since the 60's, presents a critical situation of contamination, with high levels of Potentially Toxic Elements (PTE) present in the whole mining area and its surroundings. It is intended, within the scope of the project, and through geochemical analysis, to observe the conditions of contamination by PTE in native sediments from the mine tailing, which occur either in mobile phases, dissolved in the interstitial water of the sediments, or in more immobile phases. With that in mind, preparation of methodologies for geochemical studies were carried out, namely Fusion for further analysis of the element's total forms, and Partial Digestion with Aqua Regia, for quantification of the most easily extractable forms, which represent the most contaminating fraction. Ultimately, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) was used to analyse and quantify the previously prepared samples. It is herein presented a general characterization of the mining system, through analysis and understanding of the Geo-accumulation Index (IGEO) and the Enrichment Factor (EF), tools that improve the visualization of the previously obtained data on the ICP-OES, demonstrating the content and chemical nature of the contaminating elements (As, Cu, Zn, Pb and Hg) as main PTE's in the region, presenting values, in some cases, thousands of times higher than those stipulated by National standards.

Keywords: Caveira Mine, sediments, environment, remediation, massive sulfide deposits.

⁴ Instituto Politécnico de Castelo Branco, Av. Pedro Alvares Cabral 12, 6000-084, Castelo Branco, Portugal.

* Autor correspondente / Corresponding author: roberto.silva@uevora.pt

1. Introdução

Os recursos geológicos destacam-se, cada vez mais, pela sua importância para o nosso estilo de vida atual e moderno, progressivamente mais dependente da evolução tecnológica e dos benefícios que as suas ferramentas nos trazem. Para tal, a sua prospeção e exploração é essencial, ainda que o reconhecimento do impacto dessas ações nos ecossistemas envolventes, através do reconhecimento de *clusters* de maior vulnerabilidade, seja obrigatório. No século passado, esta preocupação não era reconhecida como se observa atualmente e, a prova disso, são os diversos estudos de impacto ecológico nas diversas explorações que se encontram atualmente inativas (Reis *et al.*, 2012; Pinho *et al.*, 2014; Grande *et al.*, 2017; Araújo *et al.*, 2023; Silva *et al.*, 2023).

Neste trabalho é apresentado o estudo dos sistemas hídricos impactados pelo complexo mineiro de Caveira (Grândola), onde é analisado o nível de contaminação nos sedimentos depositados nos cursos de água sob influência da mina. Os valores de contaminação devem-se, essencialmente, à exploração de sulfuretos maciços polimetálicos ocorrida neste local, tal como em toda a FPI de uma forma generalizada, desde o período da ocupação romana e com particular incidência nos últimos 200 anos, até ao encerramento da mina durante a década de 60 (Oliveira e Matos, 2002).

Com este estudo pretende-se propor alternativas eficazes de remediação a implementar nas áreas contaminadas, de forma a minimizar os níveis de contaminação atualmente observados e os seus impactos ambientais associados. É visada a implementação do uso de geomateriais, com capacidades únicas de retenção de elementos potencialmente tóxicos, presentes nos efluentes mineiros, como futura ferramenta em projetos de mitigação de áreas contaminadas por antiga atividade mineira.

2. Enquadramento geológico

Este caso de estudo incide na área mineira de Caveira, que se situa na região NW da Faixa Piritosa Ibérica (FPI), a cerca de 10 km a SE do município de Grândola (Figura 1). Encontra-se encaixada em formações do Paleozóico português, ao longo de um alinhamento

¹ Laboratório AmbiTerra, Universidade de Évora, Pólo Colégio Pedro da Fonseca, Rua da Barba Rala nº1, PITE – Parque Industrial e Tecnológico, 7005-554, Évora, Portugal.

² Instituto de Ciências da Terra, Pólo de Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671, Évora, Portugal.

³ Departamento de Geociências, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671, Évora, Portugal.

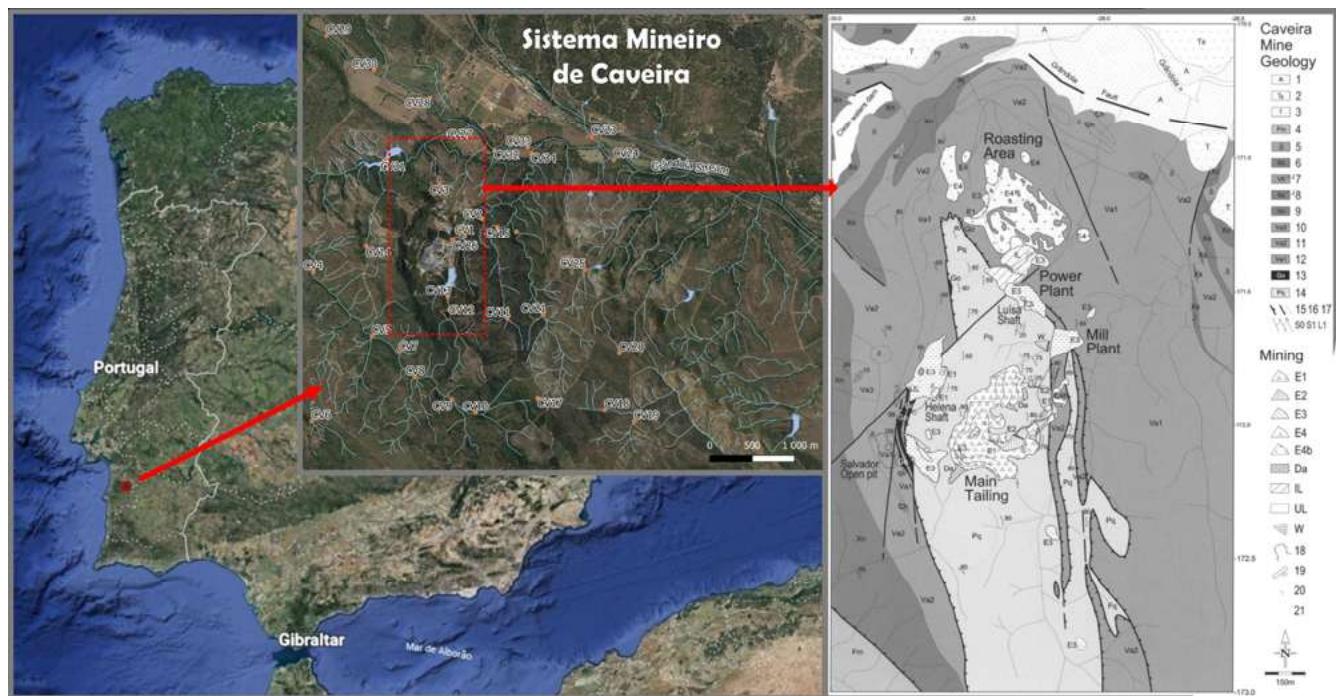


Figura 1. Localização geográfica do Sistema Mineiro de Caveira, com representação da localização dos pontos das amostragens realizadas (imagem central) e representação da localização de áreas de foco no sistema mineiro (imagem à direita); Escombeira de Rejeitos (laranja), Drenagem Ácida de Mina (vermelho), Depósitos aluvionares (amarelo), "Open Pit" (verde) e Aterro Industrial (rosa). Adaptado de Matos, 2006.

Figure 1. Geographic location of the Caveira Mining System, with representation of the location of the sampling points carried out (central image) and representation of the location of focus areas in the mining system (image on the right); Tailings Dump (orange), Acid Mine Drainage (red), Alluvial Deposits (yellow), Open Pit (green) and Industrial Landfill (pink). Adapted from Matos, 2006.

de rochas do Complexo Vulcano-Sedimentar e do Grupo Filítico-Quartzítico (Mateus, et al., 2008; Reis, et al., 2012).

3. Metodologia

Foi realizada uma campanha de amostragem em fevereiro de 2022, correspondente a um inverno excepcionalmente quente e com baixa taxa de precipitação, nos sistemas hídricos superficiais envolventes da área mineira. Para este estudo de caso foi recolhido um total de 32 amostras de sedimentos depositados na proximidade de cursos de água, com recurso a draga e trado manual. Posteriormente, as amostras foram transportadas em recipientes de teflon para análise em laboratório, onde cada amostra foi submetida a fusão e digestão parcial com *Aqua Regia* para análise geoquímica, para quantificação e caracterização do nível de contaminação da área em estudo. Foram usados, como ferramenta de cálculo, o Fator de Enriquecimento (FE) e o Índice de Geoacumulação (IGEO).

Para a análise geoquímica das formas totais dos elementos, foi adicionado fundente (tetraborato de lítio) às amostras de sedimentos antes da fusão a 1000°C, e digeridos parcialmente com *Aqua Regia* através de um digestor de micro-ondas de alta pressão, para quantificação das formas mais facilmente extraíveis que representam a fração mais contaminante. A análise foi efetuada através de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-OES). Foram também efetuadas análises, através de um Analisador de Mercúrio, em sedimentos recolhidos e mantidos em estado de congelação e abrigados da luz solar.

A caracterização granulométrica dos sedimentos foi realizada, numa 1ª etapa, através de crivagem por via húmida, de forma a separar as frações mais grosseiras das mais finas (>2 mm, 2 mm - 63 µm e <63 µm). De seguida foi realizada crivagem por via seca nas frações entre 2 mm e 63 µm de forma a realizar as diversas separações granulométricas com base

na escala de Udden-Wentworth (1922). Por fim, a análise dos materiais finos, abaixo de 63 µm, foi realizada com recurso a um sedimentógrafo de raios-X.

Com os dados obtidos nas amostras preparadas por digestão parcial, procedeu-se ao cálculo do IGEO e do FE. Para determinação dos padrões a serem aplicados nas fórmulas de IGEO e FE, foram utilizados pontos fora da área de influência da mina como *background* geoquímico (a montante da região afetada). Para o FE foi utilizado o elemento dominante, neste caso o ferro, para padronizar as amostras, tal como definido por Lee et al. (1997) e aplicada a seguinte fórmula, em que $(\text{Me}/\text{Fe})_{\text{amostra}}$ corresponde à razão entre o teor de um determinado elemento metálico e o de Fe na amostra, e $(\text{Me}/\text{Fe})_{\text{padrão}}$ corresponde à razão entre o metal e o Fe no padrão:

$$FE = \frac{(\text{Me}/\text{Fe})_{\text{amostra}}}{(\text{Me}/\text{Fe})_{\text{padrão}}}$$

Para o padrão do IGEO, foi usada a média de cada elemento das amostras do *background* geoquímico tal como definido por Kabata-Pendias (2001) e aplicada a seguinte fórmula, em que VM representa o valor medido num dado elemento e VP o valor padrão desse mesmo elemento:

$$IGEO = \log_2 \left(\frac{VM}{VP \times 1,5} \right)$$

4. Resultados

A quantificação das diversas frações granulométricas, evidencia uma natureza predominantemente arenosa dos sedimentos (Figura 2). Apesar de se verificar alguma predominância de fração siltosa e presença de argila nas amostras provenientes de regiões mais afastadas da área de exploração.

Tabela 1. Composição de elementos maiores, sob forma de óxidos, extraídos por fusão. Valores em percentagem do máximo, mínimo e médias de todas as amostragens realizadas.

Table 1. Composition of larger elements, in the form of oxides, extracted by fusion. Values in percentage of the maximum, minimum and averages of all samplings.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Máximo	88,41	20,81	1,24	12,13	3,8	1,57	1,83	1,05
Mínimo	46,66	2,75	0,04	1,4	0,65	0,11	0,14	0,27
Média	63,72	10,31	0,38	4,03	1,68	0,72	0,92	0,57

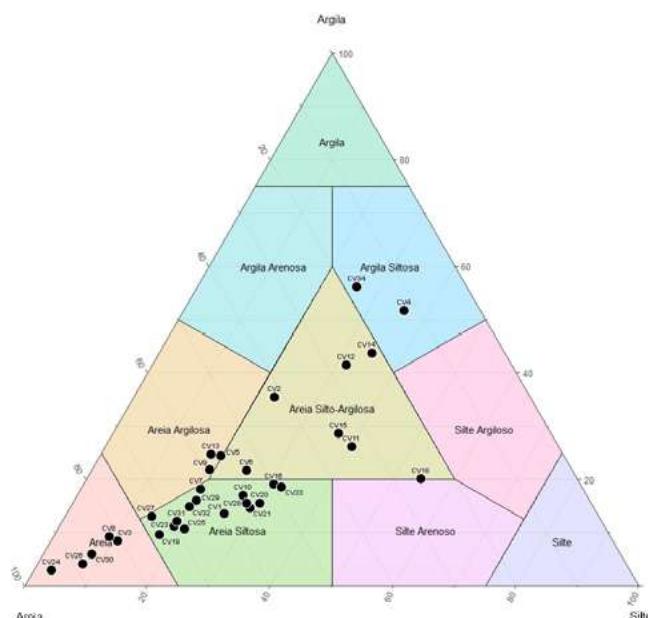


Figura 2. Diagrama triangular de Shepard, (Shepard, 1954). Representação dos resultados granulométricos para cada amostra realizada em toda a região de Caveira.

Figure 2. Shepard's triangular diagram, (Shepard, 1954). Representation of particle size results for each sample carried out throughout the Caveira region.

Tabela 2. Composição dos elementos passíveis de contaminar o meio ambiente, extraídos por digestão parcial com Aqua Regia. Sistema de classificação de acordo com o grau de contaminação presente na Portaria n.º 1450/2007 em Diário da República. Representação dos valores de máximo, mínimo e médias de todas as amostragens realizadas.

Table 2. Composition of elements likely to contaminate the environment, extracted by partial digestion with Aqua Regia. Classification system according to the degree of contamination present in Ordinance No. 1450/2007 in the "Diário da República". Representation of maximum, minimum and average values of all samplings.

	As (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)	Co (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	V (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Al (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)
Máximo	748,21	1,52	34,43	25,94	2034,69	903,05	21,81	39,16	165,77	46046,11	65825,82	46420,07	381,40
Mínimo	< 1,500	< 0,500	< 0,400	1,34	< 0,500	14,96	0,03	1,18	5,20	1014,68	3341,88	2,00	0,10
Média	1,82	1,50	3,48	10,42	15,56	177,53	8,70	13,24	37,26	11386,02	19055,66	36,56	24,41

Classe 1	Material Dragado Limpo		
Classe 2	Material Dragado com Contaminação Vestigária		
Classe 3	Material Dragado Ligeiramente Contaminado		
Classe 4	Material Dragado Contaminado		
Classe 5	Material Dragado Muito Contaminado		

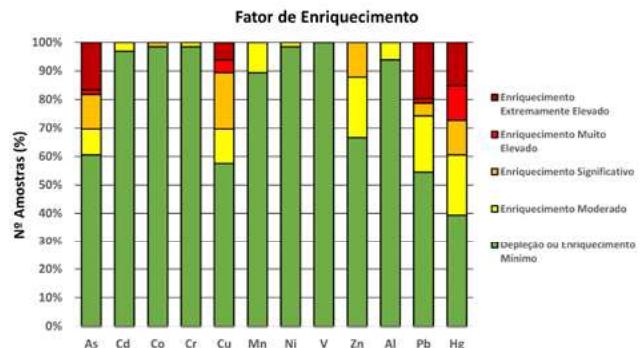


Figura 3. Somatório do número de ocorrências, em categorias do Fator de Enriquecimento, para os sedimentos da área em estudo, para cada elemento.

Figure 3. Sum of the number of occurrences, in categories of the Enrichment Factor, for the sediments in the studied area, for each element.

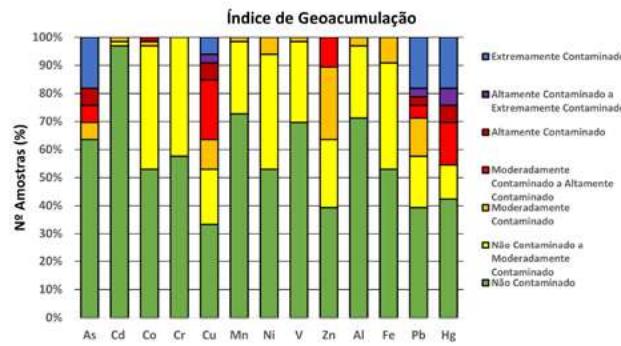


Figura 4. Somatório do número de ocorrências, em categorias do Índice de Geoacumulação, para os sedimentos da área em estudo, para cada elemento.

Figure 4. Sum of the number of occurrences, in categories of the Geo-accumulation Index, for the sediments in the studied area, for each element.

Após a realização da fusão e da digestão parcial das amostras, e da sua quantificação com recurso ao ICP-OES, os dados obtidos mostraram-nos, respetivamente, a composição dos elementos maiores (Tabela I), e a composição dos elementos passíveis de contaminar o meio envolvente, onde se verificaram teores pontuais elevados em metais pesados tais como o Cu, Pb, Zn, As e Hg (Tabela II).

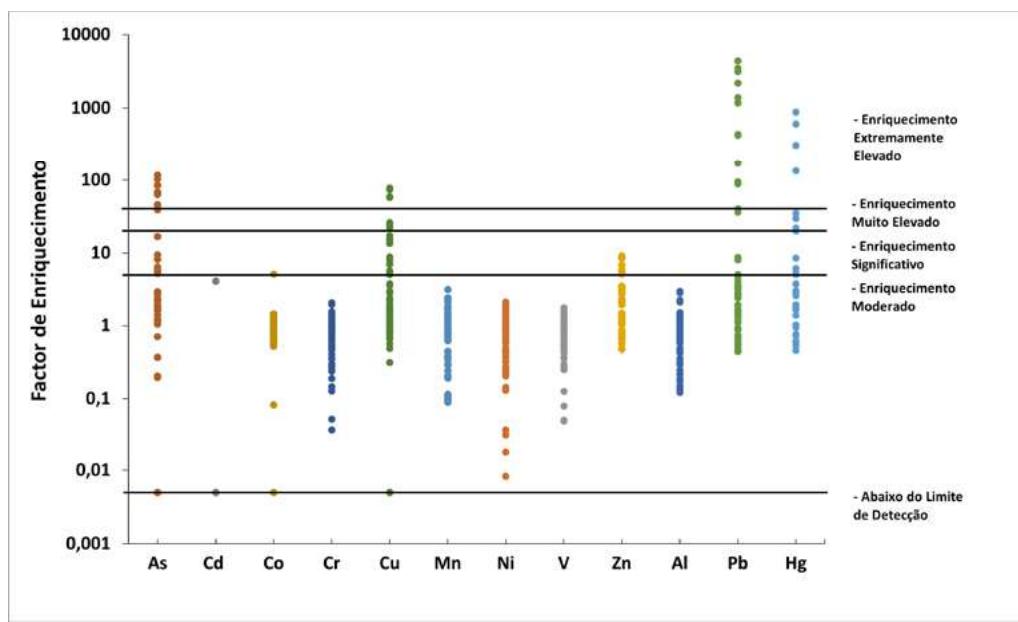


Figura 5. Fator de Enriquecimento para todas as amostras da área em estudo. Valores apresentados em escala logarítmica.

Figure 5. Enrichment Factor for all samples from the studied area. Values presented in logarithmic scale.

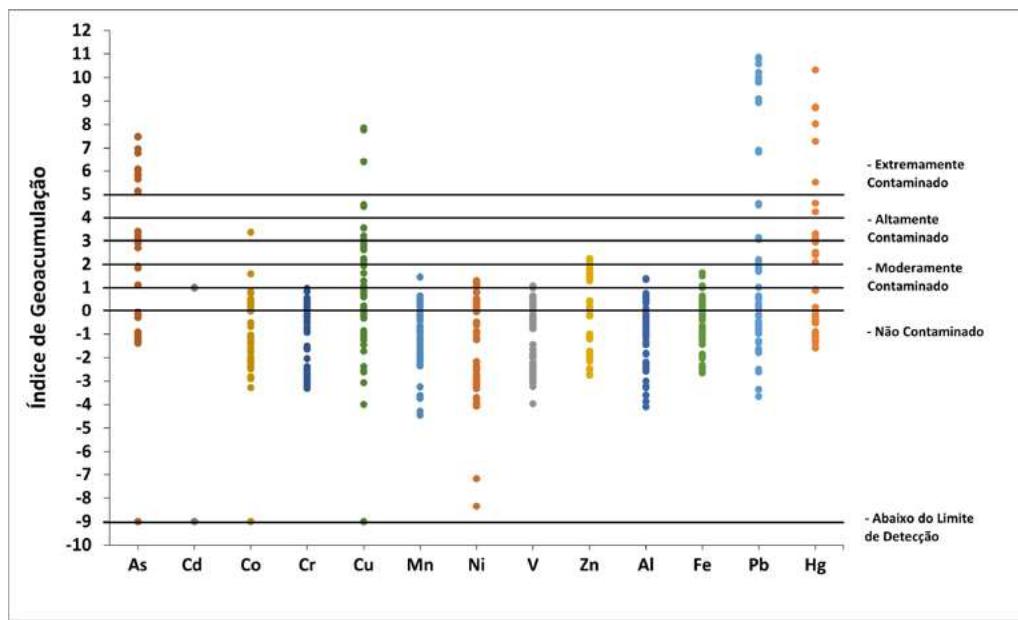


Figura 6. Índice de Geoacumulação para todas as amostras da área em estudo.

Figure 6. Geoaccumulation Index for all samples from the studied area.

Na análise de mercúrio, foram obtidos valores abaixo dos 5 ppm, associados a níveis de pH superiores a 6. Em níveis de acidez mais elevados (pH 2-5), foram obtidos resultados compreendidos entre 13,68-127,92 ppm, referente aos sedimentos presentes nos sectores das linhas de água mais próximos da pilha de rejeitos. De referir também um pico de 381,40 ppm na confluência com a ribeira de Grândola, associado aos registos de valores mais baixos de pH (2,13).

Os valores obtidos para o IGEO e o FE, foram representados graficamente para visualização. O impacto dos EPT considerados nas amostras em estudo, mostram 10-20% das amostras com níveis críticos de Cu, Pb, Zn, As e Hg (Figs. 3 e 4) e, noutra perspetiva, a quantidade de amostras acima dos valores máximos, por elemento (Figs. 5 e 6).

5. Discussão dos resultados

Com base nos valores estabelecidos na Portaria nº 1450/2007 do Ministério

do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, verifica-se que os sedimentos da área drenada pela mina de Caveira se apresentam essencialmente enriquecidos em Zn, com valores de Cu, Pb, As e Hg de muito elevados a extremamente elevados e, desta forma, críticos para o ecossistema envolvente.

Constatata-se uma contaminação extrema, com a observação de valores máximos Cu, Pb, Zn, As e Hg de, respetivamente, 2034,68 mg/kg; 46420,07 mg/kg; 165,76 mg/kg; 748,21 mg/kg e 381,40 mg/kg. Os valores são preocupantes, tendo em conta os máximos estabelecidos em Diário da República. Respetivamente, para Cu, Pb, Zn, As e Hg, os valores máximos são de 0,5 mg/kg; 1 mg/kg; 5 mg/kg; 0,5 mg/kg; 0,01 mg/kg.

A cresce o destaque que, para ser considerado como material limpo (Portaria nº 1450/2007), estes valores deveriam estar abaixo de 0,035 mg/kg; 0,05 mg/kg; 0,1 mg/kg; 0,02 mg/kg; 0,0005 mg/kg, para o Cu, Pb, Zn, As e Hg, respetivamente.

Uma quantidade significativa das amostras estudadas apresenta

valores preocupantes e um impacto difuso significativo na contaminação da área de estudo, onde cerca de 20% das amostras na região circundante do Sistema Mineiro de Caveira mostram valores que ultrapassam os valores estabelecidos como referência no nosso país.

6. Conclusões

Com este trabalho é mostrado que não estamos perante um caso pontual, mas sim o de um impacto de nível regional, que requer a máxima atenção. A elevada dispersão dos valores dos elementos maiores nos sedimentos acumulados nos cursos de água, na região da mina de Caveira, denota o impacto antrópico da antiga atividade mineira que se sobrepõem aos processos erosivos naturais e o efeito da precipitação sobre a pilha de rejeitos na área de exploração que influencia a mobilização e lixiviação dos materiais para as linhas de água.

De momento, encontra-se em fase experimental, à escala laboratorial, a caracterização de diferentes protocolos laboratoriais a fim de se definir a melhor tecnologia de remediação a ser aplicada na região, permitindo a desejável minimização dos impactos ambientais observados atualmente. A aplicação de geomateriais a montante das descargas nas linhas de água por forma a reter elementos potencialmente tóxicos presentes nos efluentes mineiros e que são responsáveis pela contaminação dos cursos de água envolventes é o objetivo final. De entre um conjunto de geomateriais testados (óxidos de ferro de diversas naturezas, argilas (bentonite), terra rossa, pó de mármore, pó de calcário, lamas de celulose e carvão), serão selecionados os que apresentarem maior capacidade de adsorção dos contaminantes e as condições químicas mais adequadas à imobilização destes elementos.

Agradecimentos

Este trabalho é parte do Projeto “GeoMatRe – Avaliação de alternativas de remediação de massas de água afetadas por drenagem de mina, através da utilização de geomateriais”, financiado pela Fundação “La Caixa”, no âmbito do Programa Promove – Regiões Fronteiriças: La Caixa/FCT – Projeto nº PV20-0006. Os autores também agradecem o apoio do ICT, através do contrato com a FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia) - Projeto FCT—UIDB/04674/2020.

Referências

- Araújo, J., Fonseca, R., Silva, N., Silva, R., Albuquerque, T., 2023. Potential impacts of sediment dredging on a contaminated stream in an abandoned sulphide metal mining area in Southern Portugal. Eleventh International Conference on the Remediation and Management of Contaminated Sediments – Battelle, Austin.
- Grande, J., Santisteban, M., Valente, T., Torre, M., Gomes, P., 2017. Hydrochemical characterization of a river affected by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Water Science & Technology*, **75**: 2499-2507.
- Kabata-Pendias, A. 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press.
- Lee, P. K., Touray, J. C., Baillif, P., Ildefonse, J. P., 1997. Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *Science of The Total Environment*, **201**: 1-15.
- Mateus, A., Figueiras, J., Matos, J., Gonçalves, M., Lopes, R., Labaredas, J., Beleque, A., 2008. Condicionantes impostas à dispersão de metais acumulados em escombeiras mineiras: o exemplo de Caveira, Faixa Piritosa Ibérica. In.: P. M. Callapez, R.B. Rocha, J. F. Marques, L. S. Cunha, P. M. Dinis (Eds), *A Terra: Conflitos e Ordem, Homenagem ao Professor Ferreira Soares*. MMGUC, Coimbra, 373-382.
- Matos, J. X., 2006. Carta geológica e mineira da mina de Caveira, Escala 1:5000. INETI.
- Oliveira, M. L. F., Matos, J. X., 2002. The exploitation of copper ores and the settlements of Estremadura and south of Portugal during the calcolithic. *Ciências Históricas, Univ. Portucalense, Porto*, 123-138.
- Pinho, A., Fonseca, R., Martins, L., Dias, N., 2014. Avaliação geoquímica de ambientes contaminados pela extração mineira em duas distintas regiões geológicas e climáticas. *Comunicações Geológicas*, **101**: Especial II: 1043-1046.
- Portaria nº 1450/2007 do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, 2007. Diário da República: 1ª Série, nº 217. <https://tinyurl.com/275vmpbj>.
- Reis, A. P., Ferreira da Silva, E., Cardoso Fonseca, E., Patinha, C., Barrosinho, C., Matos, J., 2012. Environmental Assessment of the Caveira Abandoned Mine (Southern Portugal). Part 1: Characterization of Metal Contaminated Soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, **21**: 227-254.
- Shepard, F. P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, **24**: 151-158.
- Silva, R., Araújo, J., Silva, N., Fonseca, R., Albuquerque, T., 2023. A closer look at two cases of acid mine drainage (AMD) contamination: Canal Caveira (Portugal, NW of the Iberian Pyritic Belt) and Trimpancho (Spain, SE of the Iberian Pyritic Belt). *Jornadas do ICT, Braga*, 2-3 de fevereiro de 2023, Universidade do Minho.
- Wentworth, C. K., 1922. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, **30**: 377-392.