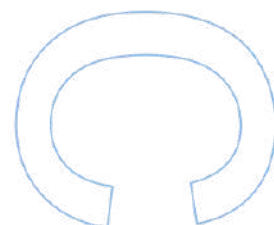
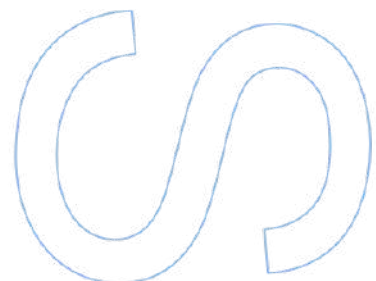
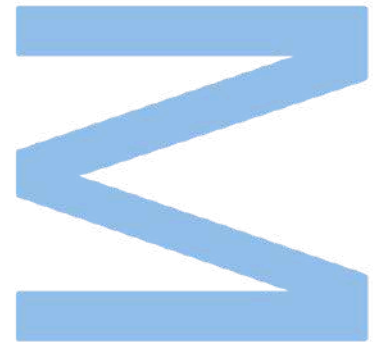


Avaliação da fração granulométrica fixadora de elementos metálicos no solo. Caso de estudo: As Minas de Regoufe e Rio de Frades - Arouca, Portugal.



Stefani de Almeida Fucitalo

Mestrado em Geologia

Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

2026

Avaliação da fração granulométrica fixadora de elementos metálicos no solo. Caso de estudo: As Minas de Regoufe e Rio de Frades - Arouca, Portugal.

Stefani de Almeida Fucitalo

Dissertação realizada no âmbito do Mestrado em geologia
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
2026

Orientador

Profº Dr. António José Guerner Dias, Professor Auxiliar
Faculdade de ciências da Universidade do Porto

"Não se trata de vencer, mas sim de não desistir. Se tem um sonho, lute por ele. Existe uma disciplina para a paixão. Não importa quantas vezes é rejeitado, cai ou é derrotado. Importa sim o número de vezes que se levanta, é corajoso e continua a caminhar."

– Lady Gaga, 2019

Agradecimentos

A realização desta dissertação representa o culminar de uma etapa académica marcada por desafios, aprendizagens e crescimento pessoal e profissional. A sua concretização não teria sido possível sem o apoio, a orientação e a presença de diversas pessoas, às quais expresso a minha sincera gratidão.

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador, o Prof^o Dr. António José Guerner Dias, por acreditar no meu potencial académico. Agradeço também pela dedicação, transmissão de informações e sugestões essenciais para essa investigação. Foi uma honra tê-lo como professor e orientador durante minha passagem pela Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Agradeço igualmente à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e a todos os docentes, técnicos e funcionários que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Aos meus colegas de classe, especialmente à Joana Dias Barreiro, por acompanharem no dia a dia, atividades de campo e atividades externas à faculdade.

Agradeço a minha mãe, Maria de Fátima de Almeida, por me apoiar em todos os momentos, mesmo em situações onde duvidei da minha capacidade ou queria desistir e voltar ao meu país de origem, me deu forças para seguir e concluir o meu sonho. Também agradeço ao restante da minha família, minha irmã, Natália de Almeida Fucitalo, e amigas, Larissa Neris Alcará e Ana Carolina Gomes Ribeiro, por mesmo de longe, se fazer presente.

Ao meu namorado, Felipe Estaban Opazo Gonzalez, imensa gratidão, porque sem você eu não teria saído do Brasil para dedicar-me ao meu grande sonho. Agradeço por nunca parar de acreditar no meu potencial, mesmo eu não acreditando e sempre me impulsionar para o melhor.

Aos meus colegas de casa, Hítalo Bicalho, Camila Moraes e Larissa Júlia, agradeço por ter se tornado família em um ambiente onde não havia ninguém conhecido, por me ajudar desde o momento que pisei em Portugal e por me acolher.

Por fim, agradeço a todas as experiências, desafios e pessoas que fizeram parte desta jornada. Levo comigo não apenas os conhecimentos adquiridos durante a realização deste trabalho, mas também as aprendizagens, as amizades e as memórias construídas ao longo deste percurso.

Resumo

A seguinte dissertação investigou a contaminação ambiental associada à mineração histórica de tungsténio (W) e estanho (Sn) nas minas de Regoufe e Rio de Frades, localizadas no concelho de Arouca, norte de Portugal. O estudo enquadra-se na geologia regional da Zona Centro-Ibérica, relacionando litologia, estruturas e mineralizações com processos de alteração e dispersão de contaminantes. A pesquisa foca-se na caracterização de solos em áreas influenciadas por escomboreiras e frentes mineiras, considerando a mobilização de elementos metálicos por escoamento superficial e transporte de partículas. O trabalho inclui campanha de campo com seleção de pontos representativos, registo fotográfico e georreferenciação, visando captar variações espaciais relacionadas com relevo e drenagem. A abordagem metodológica privilegia a separação granulométrica como ferramenta para avaliar a retenção de contaminantes em diferentes tamanhos de grão, reconhecendo o papel da área superficial, óxidos/hidróxidos e matéria orgânica na adsorção. Na etapa seguinte, análises físico-químicas e geoquímicas permitiram quantificar e comparar a distribuição elementar entre frações e entre as duas minas. Os resultados obtidos indicam contaminação principal de As, Cu, Mo, Pb, Sn, W e Zn em ambas as áreas, com retenção preferencial nas amostras < 250 µm (argila/silte).

Palavras-chave: Minas abandonadas, contaminação de solos, análise granulométrica, geoquímica ambiental, EPT.

Abstract

This report investigates environmental contamination associated with historical tungsten (W) and tin (Sn) mining at the Regoufe and Rio de Frades mines, located in the municipality of Arouca, northern Portugal. The study is framed within the regional geology of the Central Iberian Zone, linking lithology, structures, and mineralization to weathering processes and contaminant dispersal. The research focuses on soil characterization in areas influenced by waste dumps and former mining fronts, considering the mobilization of potentially toxic elements through surface runoff and particle transport. The work includes a field campaign with the selection of representative sampling points, photographic documentation, and georeferencing, aiming to capture spatial variations related to relief and drainage. The methodological approach emphasizes grain-size fractionation as a tool to assess contaminant retention across different particle-size classes, acknowledging the role of specific surface area, oxides/hydroxides, and organic matter in adsorption processes. In the next stage, physico-chemical and geochemical analyses will quantify and compare elemental distributions among fractions and between the two mines. The results obtained indicate the main contamination by As, Cu, Mo, Pb, Sn, W, and Zn in both areas, with preferential retention in the <250 µm samples (clay/silt fraction).

Keywords: Abandoned mines, soil contamination, grain-size analysis, environmental geochemistry, EPTs.

Índice

Lista de Tabelas.....	6
Lista de Figuras.....	10
Lista de Abreviaturas.....	13
1. Introdução.....	9
1.1 Objetivos.....	10
1.1.1 Objetivo geral.....	10
1.1.2 Objetivos específicos.....	11
1.2 Estrutura da dissertação.....	11
2. Contexto Geológico Regional.....	13
2.1 Localização da área.....	13
2.2 Contextualização histórica.....	14
2.3 Litologia e estratigrafia.....	15
2.3.1 Rochas Metassedimentares.....	17
2.3.2 Rochas granitoides Variscas.....	19
2.3.3 Rochas filonianas.....	20
2.4 Tipologia da mineralização da área de estudo.....	21
2.5 Geomorfologia e processos superficiais.....	21
2.6 Clima regional.....	22
2.7 Caracterização pedológica.....	23
2.7.1 Tipos de solo.....	23
2.7.2 Utilização da terra.....	24
3. Metodologia.....	25
3.1 Fase de Campo.....	25
3.1.1 Planeamento e seleção dos pontos de amostragem.....	25
3.1.2 Amostragem de solo.....	26
3.2 Fase laboratorial.....	38
3.2.1 Preparação das amostras.....	38
3.2.2 Separação granulométrica.....	40
3.2.3 Análise Laboratorial.....	41
4. Resultados.....	43
4.1 Caracterização geral dos dados geoquímicos.....	43
4.2 Resultados geoquímicos - Área Mineira de Rio de Frades.....	53
4.2.1 Elementos associados à mineralização W-Sn.....	55
4.2.2 Distribuição espacial dos Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT).....	58
4.3 Resultados geoquímicos - Área Mineira de Regoufe.....	62
4.3.1 Elementos associados à mineralização W-Sn.....	64
4.3.2 Distribuição espacial dos Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT).....	67
5. Discussão.....	72
5.1 Síntese dos principais resultados.....	72
5.1.1 Variabilidade geoquímica global.....	72

5.1.3 Influência da granulometria na distribuição dos elementos.....	73
5.1.4 Distribuição espacial dos elementos potencialmente tóxicos.....	73
5.2 Influência da granulometria na retenção de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT).....	74
5.2.1 Padrões granulométricos na distribuição dos EPT.....	74
5.2.2 Mecanismos de retenção nas frações finas.....	74
5.2.3 Mina de Rio de Frades.....	74
5.2.4 Mina de Regoufe.....	75
5.2.5 Implicações para a mobilidade dos contaminantes.....	75
5.3 Controlo geológico na distribuição dos Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT).....	76
5.3.1 Enquadramento geológico e controlo litológico.....	76
5.3.2 Mina de Rio de Frades: controlo associado a mineralizações sulfuretadas.	76
5.3.3 Mina de Regoufe: controlo associado a sistemas graníticos W-Sn.....	77
5.3.4 Interação entre controlo geológico e outros fatores.....	78
5.4 Influência da distribuição espacial e dos fatores geomorfológicos.....	78
5.4.1 Padrões espaciais de distribuição dos EPT.....	78
5.4.2 Influência do relevo e da topografia.....	79
5.4.3 Papel da rede de drenagem.....	80
5.4.4 Interação entre granulometria e fatores geomorfológicos.....	81
5.5 Implicações ambientais.....	82
6. Considerações Finais.....	86
Referências Bibliográficas.....	89

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tabela de identificação geográfica (Coordenadas UTM, Zona 29T) e elevação das amostras coletadas ao longo da mina de Rio de Frades.....	27
Tabela 2. Tabela de identificação geográfica (Coordenadas UTM, Zona 29T) e elevação das amostras coletadas ao longo da mina de Regoufe.....	31
Tabela 3. Massa de cada amostra (em gramas) após secagem das amostras referentes à mina de Rio de Frades.....	39
Tabela 4. Massa de cada amostra (em gramas) após secagem das amostras referentes à mina de Regoufe.....	40
Tabela 5. Resultados analíticos referentes à área mineira de Rio de Frades (amostras RGF-1A a RGF-3B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização.....	43
Tabela 6. Resultados analíticos referentes à área mineira de Rio de Frades (amostras RGF-4A a RGF-6B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização.....	44
Tabela 7. Resultados analíticos referentes à área mineira de Rio de Frades (amostras RGF-7A a RGF-9B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização.....	45
Tabela 8. Resultados analíticos referentes à área mineira de Rio de Frades (amostras RGF-10A a RGF-11B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo	

com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização.....46

Tabela 9. Resultados analíticos referentes à área mineira de Regoufe (amostras RGF-1A a RGF-3B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização.....47

Tabela 10. Resultados analíticos referentes à área mineira de Regoufe (amostras RGF-4A a RGF-6B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização.....48

Tabela 11. Resultados analíticos referentes à área mineira de Regoufe (amostras RGF-7A a RGF-9B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização.....49

Tabela 12. Resultados analíticos referentes à área mineira de Regoufe (amostras RGF-10A a RGF-12B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização.....50

Tabela 13. Resultados analíticos referentes à área mineira de Regoufe (amostras RGF-13A a RGF-15B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização.....51

Tabela 14. Estatística geral sobre os resultados obtidos das minas de Regoufe e Rio de Frades, incluindo valores de mínimo, máximo, média, mediana e desvio padrão, além do guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial).....52

Tabela 15. Estatística descritiva das concentrações elementares nas amostras de solo da área mineira de Rio de Frades (mg/kg matéria seca), além do guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial).....53

Tabela 16. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Rio de Frades, além do guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial).....55

Tabela 17. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Rio de Frades a partir das frações granulométricas 250 μm - 1000 μm (amostras com indicativo A) e < 250 μm (amostras com indicativo B), em relação ao guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial), mínimo, máximo e média.....56

Tabela 18. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Rio de Frades a partir das frações granulométricas 250 μm - 1000 μm (amostras com indicativo A) e < 250 μm (amostras com indicativo B), em relação ao guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial), mediana, desvio padrão e referência APA.....57

Tabela 19. Estatística descritiva das concentrações elementares nas amostras de solo da área mineira de Regoufe (mg/kg matéria seca), além do guia de contaminação de

solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial).....62

Tabela 20. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Regoufe, além do guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial).....64

Tabela 21. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Regoufe a partir das frações granulométricas 250 μm - 1000 μm (amostras com indicativo A) e < 250 μm (amostras com indicativo B), em relação ao guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial), mínimo, máximo e média.....66

Tabela 22. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Regoufe a partir das frações granulométricas 250 μm - 1000 μm (amostras com indicativo A) e < 250 μm (amostras com indicativo B), em relação ao guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial), mediana, desvio padrão e referência APA.....66

Lista de Figuras

Figura 1. Mapa de Localização da Área de Estudo. MR - Mina de Regoufe; MRF - Mina de Rio de Frades.....	13
Figura 2. Esquema do Maciço Ibérico (adaptado de Pérez-Estaún et al., 2004).....	15
Figura 3. Mapa geológico simplificado da região de Covelo de Paivó – Arouca (adaptado da Folha 10-D, Oliveira de Azeméis, da Carta Geológica de Portugal, à escala 1:50.000).....	17
Figura 4. Diagrama termopluviométrico de Gaussen (A) e hidrotermograma (B), relativos ao período de 1965 a 1995 (Correia, 2010).....	23
Figura 5. Visão aérea das antigas instalações mineiras da mina de Rio de Frades, concelho de Arouca, Portugal. (Arouca Geopark).....	25
Figura 6. Visão geral as antigas instalações mineiras da mina de Regoufe, concelho de Arouca, Portugal.....	26
Figura 7. Mapa de localização dos pontos de amostragem RF-1 a RF-11, Mina de Rio de Frades, concelho de Arouca, Portugal.....	27
Figura 8. Pontos de amostragem de solo superficial (0-20cm) na mina de Rio de Frades referentes aos pontos: (a) RF-1; (b) RF-2; (c) RF-3; (d) RF-4.....	28
Figura 9. Pontos de amostragem de solo superficial (0-20cm) na mina de Rio de Frades referentes aos pontos: (a) RF-5; (b) RF-6; (c) RF-7; (d) RF-8.....	29
Figura 10. Pontos de amostragem de solo superficial (0-20cm) na mina de Rio de Frades referentes aos pontos: (a) RF-9; (b) RF-10.....	29
Figura 11. Pontos de amostragem de solo superficial (0-20cm) na mina de Rio de Frades referentes ao ponto RF-11, local fora da zona de influência.....	30
Figura 12. Mapa de localização dos pontos de amostragem RGF-1 a RGF-15, Mina de Regoufe, concelho de Arouca, Portugal.....	31
Figura 13. Pontos de amostragem de solo (0-20cm) na mina de Regoufe, referentes aos pontos: (a) RGF-1; (b) RGF-2; (c) RGF-3; (d) RGF-4.....	33
Figura 14. Pontos de amostragem de solo (0-20cm) na mina de Regoufe, referentes aos pontos: (a) RGF-5; (b) RGF-6; (c) RGF-7; (d) RGF-8.....	34
Figura 15. Pontos de amostragem de solo (0-20cm) na mina de Regoufe, referentes aos pontos: (a) RGF-9; (b) RGF-10; (c) RGF-11; (d) RGF-12.....	35
Figura 16. Pontos de amostragem de solo (0-20cm) na mina de Regoufe, referentes aos pontos: (a) RGF-13; (b) RGF-14.....	36

Figura 17. Pontos de amostragem de solo superficial (0-20cm) na mina de Regoufe referentes ao ponto RGF-15, local fora da zona de influência.....	37
Figura 18. Disposição das amostras devidamente secas e identificadas de acordo com o código de identificação proposto. (a) Amostras da mina de Rio de Frades; (b) Amostras da mina de Regoufe.....	38
Figura 19. Estufa, disposta no laboratório de solos, na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.....	39
Figura 20. Frasco de vidro fornecido pelo laboratório Eurofins para transporte das amostras até sua sede para análises.....	41
Figura 21. Concentrações médias dos elementos analisados (mg/kg).....	53
Figura 22. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Rio de Frades (mg/kg).....	54
Figura 23. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Rio de Frades com foco nos elementos associados à mineralização W-Sn: W, Sn, As, Cu, Pb, Zn e Mo (mg/kg).....	56
Figura 24. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Rio de Frades com foco nos elementos associados à mineralização W-Sn: W, Sn, As, Cu, Pb, Zn e Mo (mg/kg), por fração granulométrica: 250 μ m - 1000 μ m (Azul) e < 250 μ m (Vermelho).....	58
Figura 25. Mapa de distribuição espacial do elemento arsénio (As) na fração 250 μ m - 1000 μ m (mg/kg) e <250 μ m (mg/kg) para a área mineira de Rio de Frades.....	59
Figura 26. Mapa de distribuição espacial do elemento volfrâmio (W) na fração 250 μ m - 1000 μ m (mg/kg) e <250 μ m (mg/kg) para a área mineira de Rio de Frades.....	60
Figura 27. Mapa de distribuição espacial do elemento chumbo (Pb) na fração 250 μ m - 1000 μ m (mg/kg) e <250 μ m (mg/kg) para a área mineira de Rio de Frades.....	61
Figura 28. Mapa de distribuição espacial do elemento zinco (Zn) na fração 250 μ m - 1000 μ m (mg/kg) e <250 μ m (mg/kg) para a área mineira de Rio de Frades.....	62
Figura 29. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Regoufe (mg/kg).....	64

Figura 30. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Regoufe com foco nos elementos associados à mineralização W-Sn: W, Sn, As, Cu, Pb, Zn e Mo (mg/kg).....	65
Figura 31. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Regoufe com foco nos elementos associados à mineralização W-Sn: W, Sn, As, Cu, Pb, Zn e Mo (mg/kg), por fração granulométrica: 250 μ m - 1000 μ m (Azul) e < 250 μ m (Vermelho).....	67
Figura 32. Mapa de distribuição espacial do elemento arsénio (As) na fração 250 μ m - 1000 μ m (mg/kg) (esquerda) e <250 μ m (mg/kg) (direita) para a área mineira de Regoufe.....	68
Figura 33. Mapa de distribuição espacial do elemento volfrâmio (W) nas frações 250 μ m - 1000 μ m (mg/kg) e <250 μ m (mg/kg) para a área mineira de Regoufe.....	69
Figura 34. Mapa de distribuição espacial do elemento chumbo (Pb) na fração 250 μ m - 1000 μ m (mg/kg) e <250 μ m (mg/kg) para a área mineira de Regoufe.....	70
Figura 35. Mapa de distribuição espacial do elemento zinco (Zn) na fração 250 μ m - 1000 μ m (mg/kg) e <250 μ m (mg/kg) para a área mineira de Regoufe.....	71
Figura 36. Mapa geológico com pontos de amostragem das minas de Regoufe e Rio de Frades, Arouca, Portugal (Folha 13-D).....	77

Lista de Abreviaturas

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DGES	Direção Geral do Ensino Superior
EM	Estrada Municipal
EN	Estrada Nacional
EPT	Elementos Potencialmente Tóxicos
FCT	Fundação para a Ciência e a Tecnologia
FCUP	Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
Ma	Milhão(s) de anos (Mega-Annum), usado em idades geológicas
MRF	Mina de Rio de Frades
MR	Mina de Regoufe
QGIS	Quantum Geographical Information System
RF	Código de Amostras/Pontos da Mina de Rio de Frades
RGF	Código de amostras/Pontos da Mina de Regoufe
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura
ZCI	Zona Centro-Ibérica

1.Introdução

Os designados elementos potencialmente tóxicos (EPT) correspondem, geralmente, a elementos inorgânicos como metais e metaloides altamente tóxicos, tanto para o meio ambiente como para os seres humanos. Muitos destes contaminantes são provenientes da ação antropogénica, mesmo nos casos em que haja influência de fatores naturais, em que um forte exemplo disso são as explorações mineiras. Estas atividades mineiras expõem superfícies ricas em ETP, facilitando a dispersão através de processos intempéricos, podendo alcançar locais anteriormente não contaminados (Durães et al., 2021).

A mobilização dos EPT ocorre principalmente por processos de dissolução, adsorção, troca iónica e complexação com matéria orgânica ou minerais secundários, sendo fortemente condicionada pelo pH, Eh e pela mineralogia do meio (Kabata-Pendias, 2011). A presença de sulfuretos metálicos, como a pirite (FeS_2) e a arsenopirite (FeAsS), constitui a principal fonte de metais e metaloides em sistemas de minérios oxidados, originando águas com elevado teor de sulfatos, ferro dissolvido e acidez.

Para o caso de minas abandonadas, estes contaminantes provêm, principalmente, da disposição irregular dos rejeitos facilmente mobilizáveis e da fiscalização precária de órgãos governamentais sobre a legislação ambiental vigente naquela zona (Durães et al., 2021). Segundo o inventário nacional conduzido pelo Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Portugal possui mais de 170 áreas mineiras abandonadas, das quais cerca de 60 representam risco significativo para o meio ambiente e para a saúde humana (Santos Oliveira et al., 2002).

As minas de Regoufe e Rio de Frades são exemplos de minas abandonadas que propagam poluentes e contaminantes remanescentes de suas explorações. Algumas propostas de remediação e recuperação destas áreas foram sugeridas, contudo não foram suficientes ou adequadas para solucioná-las (Durães et al., 2021).

A mina de Regoufe, localizada na freguesia de Covêlo de Paivó, e a mina de Rio de Frades, localizada na freguesia de Cabreiros, ambas no concelho de Arouca, norte de Portugal, correspondem a explorações de Volfrâmio (W) e Estanho (Sn). Suas explorações estiveram ativas desde o final do século XIX/início do século XX e encerraram atividades por volta de 1970, apresentando intensos trabalhos de

exploração no período da Segunda Guerra Mundial devido ao seu alto valor económico e estratégico na época.

Após encerramento, suas escombreyras ficaram expostas à degradação. Esses resíduos ricos em sulfuretos metálicos, ao entrarem em contacto com o oxigénio e a água, promovem reações de oxidação e geração de drenagens ácidas de mina (DAM), responsáveis pela mobilização de ETP como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e outros (Correia, 2010; Fonseca et al., 2020; Durães et al., 2021). A dispersão destes contaminantes afetam diretamente, não somente o meio ambiente, mas também a saúde pública, visto que a população desta região utiliza estas águas e solos para agricultura, além de abastecimentos para consumo próprio (Durães et al., 2021).

Desse modo, o estudo conjunto destas duas minas possibilita comparar a influência do contexto geológico na retenção e mobilização dos contaminantes, contribuindo para o planeamento de medidas de remediação eficazes. Adicionalmente, compará-las possibilita a avaliação das diferentes fácies litológicas, granítica para Regoufe e metassedimentar para Rio de Frades, além do comportamento hidrogeoquímico dos EPT. Este tipo de abordagem comparativa é essencial para compreender os mecanismos de atenuação natural e de risco ecológico, fornecendo subsídios técnicos a modelos de previsão de contaminação e de transporte de metais.

No âmbito regional, a preservação do património ambiental e cultural das minas gera relevância no contexto do Arouca Geoparque Mundial da UNESCO, devido à valorização do desenvolvimento sustentável de conservação de espaços geológicos (Correia, 2010). Por conseguinte, a investigação das minas de Regoufe e Rio de Frades desempenha um papel determinante para a hidrogeoquímica de antigas áreas mineiras portuguesas e, de igual modo, fornece subsídios técnicos para avaliação de riscos ambientais e projeções para remediações futuras adaptadas ao contexto estudado (Correia, 2010; Fonseca et al., 2015; Durães et al., 2021).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho apresenta como objetivo geral avaliar em qual fração granulométrica ficam retidos os contaminantes metálicos e os processos de mobilidade dos mesmos nas minas abandonadas de Regoufe e de Rio de Frades (Arouca, norte de Portugal).

1.1.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, o estudo abrange:

- Caracterizar a geologia, geomorfologia e condições ambientais das áreas das minas de Regoufe e Rio de Frades, caracterizando as unidades litológicas e os principais meios de dispersão de contaminantes, assim como a sua retenção geoquímica.
- Realizar análises geoquímicas dos EPT, com foco nos elementos presentes na mineralização W-Sn e aos elementos com alto valor de concentração, tomando como base o guia de solos da APA.
- Mapear a distribuição espacial dos metais nas duas minas, a partir dos dados de concentração e interpolação geoespacial (QGIS), destacando zonas críticas de contaminação;

1.2 Estrutura da dissertação

A seguir, será abordado nos próximos capítulos, o contexto geológico regional, metodologia, resultados, discussão e, por fim, as considerações finais.

O contexto geológico regional aborda a sequência geológica e histórica presente na área de estudo, passando pela localização da área, as estruturas litológicas, e estratigráficas, estruturais, pedológicas e climatológicas. O foco principal deste capítulo é contextualizar o leitor sobre onde está situada geologicamente a área, desde a sua formação até os dias de hoje, além dos seus processos geológicos essenciais.

A metodologia diz respeito a maneira que efetuou-se o trabalho, desde sua fase pré laboratorial, laboratorial e pós, abordando a fase de redação da dissertação e os métodos científicos para obter tais resultados. Inicialmente foi realizada visitas de campo para coleta de amostras, logo após foram feitas as etapas laboratoriais de preparações de amostras, laboratório da FCUP, e análises dos elementos contaminantes pelo laboratório EUROFINS SCIENTIFIC.

Os resultados foram elaborados com base nos resultados analíticos. Foram propostos gráficos comparativos, tabelas demonstrativas e mapas conceituais da área contaminada, tanto de modo geral com todos os elementos analisados, como dando foco aos EPT presentes no contexto da mineralização e os que, a partir do guia de solos da APA, constam valores superiores, mostrando a contaminação local e regional.

Com base nos resultados, foi proposto uma discussão para definirmos o grau de contaminação da área, assim como em qual fração granulométrica estão mais retidos os contaminantes. É possível observar que a fração $< 250 \mu\text{m}$ apresenta maior concentração em comparação a fração $1000 \mu\text{m} - 2050 \mu\text{m}$.

2. Contexto Geológico Regional

2.1 Localização da área

As minas de Regoufe e de Rio de Frades estão localizadas no concelho de Arouca, distrito de Aveiro, Norte de Portugal (Figura 1). As minas em questão estão inseridas na área do Arouca Geoparque da UNESCO, local que visa a preservação patrimonial, ambiental e geológica.



Figura 1. Mapa de Localização da Área de Estudo. MR - Mina de Regoufe; MRF - Mina de Rio de Frades. Fonte: Elaborado pela autora.

A mina de Rio de Frades localiza-se na freguesia de Cabreiros, aproximadamente 8 km a sudoeste da mina de Regoufe e 8 km a sul-sudeste (SSE) de Arouca, com as coordenadas 568468 E e 4525217 N (Fonseca et al., 2020). O principal acesso à mina é realizado através da Estrada Nacional EN326, que liga Arouca a Castro Daire, seguindo-se o desvio para Cabreiros e Rio de Frades, através da Estrada Municipal EM508. A parte final do trajeto até às antigas instalações mineiras é igualmente realizada por estradas estreitas e trilhos em meio montanhoso, muitas vezes delimitados por muros de xisto e cobertos por vegetação autóctone.

A mina de Regoufe situa-se na freguesia de Covêlo de Paivô, cerca de 10 km a sudeste (SE) da Vila de Arouca, com as coordenadas de um ponto central 572932 E e

4525703 N (Durães et al., 2021). O principal acesso à mina é feito pela Estrada Municipal EM565, ligando a região central de Arouca com a região de Regoufe. Outros possíveis acessos são através das vias rurais provenientes de Janarde e Cabaços. Para finalizar, o trajeto, de modo a adentrar-se na área mineira, apresenta vias não pavimentadas que acompanham o vale do rio Paivô, afluente do rio Douro.

2.2 Contextualização histórica

As minas de Regoufe e Rio de Frades iniciaram a prospeção de volfrâmio (W) e estanho (Sn) no final do século XIX devido à sua valorização económica (Correia, 2010). Estas minas foram fortemente dinamizadas durante a intensa atividade mineira de Portugal que perdurou entre a segunda metade do século XIX até meados do século XX. Este desenvolvimento intensificou-se pela crescente busca de metais para a indústria e pelo esforço bélico europeu (Durães et al., 2021).

Com a chegada da Segunda Guerra Mundial (1939 - 1945), a prospeção destes metais fez com que as minas de Regoufe e Rio de Frades atingissem o auge de sua produção, sendo o volfrâmio um elemento indispensável para a fabricação de ligas metálicas e para a indústria bélica (Fonseca et al., 2020). Nesta época, Portugal tornou-se um dos principais fornecedores de minério para as potências da guerra, destacando a região de Arouca como um polo mineiro produtivo do país. O volfrâmio extraído de Regoufe e Rio de Frades era enviado para refinarias nacionais e, posteriormente, exportado a Alemanha e Reino Unido, sendo esta dualidade comercial uma característica marcante da neutralidade portuguesa durante o conflito (Correia, 2010).

A mina de Regoufe, uma das principais minas de W-Sn de Portugal, primeiramente foi administrada pela Companhia Estanho e Volfrâmio de Portugal, Lda., posteriormente associada à Companhia das Minas de Estanho e Volfrâmio de Regoufe (Correia, 2010). A extração do minério foi feita, essencialmente, a partir de galerias subterrâneas, porém atividades superficiais também foram realizadas, por exemplo a extensa escombreira mantida até os dias atuais (Durães et al., 2021; Sant'Ovaia et al., 2023).

Já a mina de Rio de Frades teve menor intensidade na exploração quando comparada a Regoufe, com operações conduzidas por empresas mineiras locais. As suas frentes de exploração situavam-se principalmente em veios de quartzo alojados em rochas metassedimentares, com minério de volframite, cassiterite e arsenopirite

(Fonseca et al., 2020). Suas instalações, parcialmente preservadas até aos dias de hoje, eram compostas por galerias subterrâneas, lavarias, tanques de decantação e edifícios administrativos. Suas escombrelas foram dispostas de maneira inadequada, sem qualquer meio de prevenção de materiais contaminantes, ao longo dos vales e encostas, o que veio a favorecer a dispersão dos elementos potencialmente tóxicos (EPT) (Durães et al., 2021; Sant'Ovaia et al., 2023).

Após o fim da Segunda Guerra Mundial, houve o fim da procura exacerbada deste minério e também a exaustão das reservas, o que levou ao encerramento da lavra e à desativação das minas na década de 1970 (Durães et al., 2021). Posteriormente, ambas as áreas permaneceram sem intervenções e ações significativas, tornando-se foco de diversas pesquisas geológicas e ambientais. Pesquisas recentes mostraram que os solos e rejeitos de Regoufe e Rio de Frades apresentam níveis elevados de contaminação e que a drenagem pluvial e subterrânea continua a transportar metais dissolvidos para os cursos de água locais (Durães et al., 2021; Fonseca et al., 2020).

2.3 Litologia e estratigrafia

As minas de Rio de Frades e Regoufe, ambas no concelho de Arouca, estão inseridas na Zona Centro-Ibérica (ZCI) (Figura 2) do Maciço Ibérico, que inclui também as zonas Cantábrica, Asturo-Leonesa, Galiza-Trás-os-Montes, Ossa-Morena e Sul-Portuguesa (Ribeiro et al., 1979; Quesada, 1991; Martínez Catalán et al., 2007).

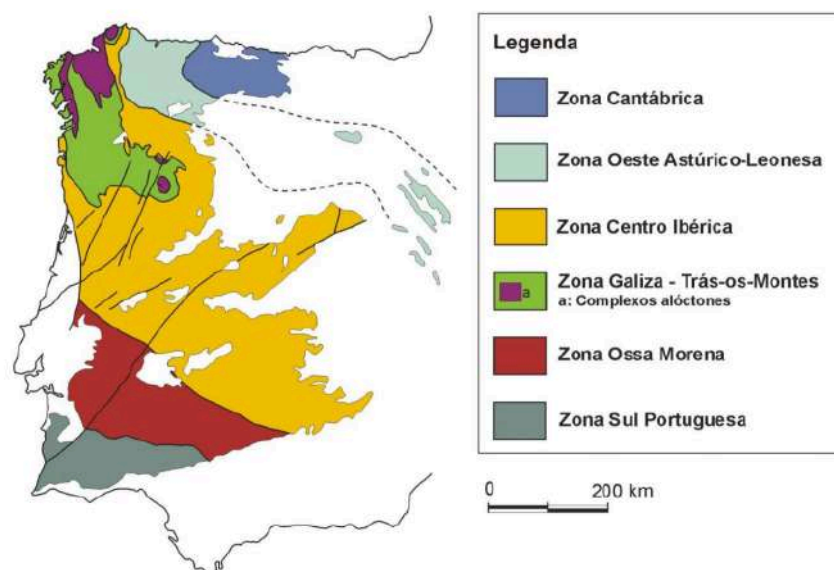


Figura 2. Esquema do Maciço Ibérico (adaptado de Pérez-Estaún et al., 2004).

A ZCI representa a porção autóctone do Maciço, composto por rochas metassedimentares pré-câmblicas e paleozoicas, apresentando intrusões graníticas variscas. Estes materiais foram amplamente deformados durante a Orogenia Varisca, um evento de colisão oblíqua entre os supercontinentes Laurásia e Gondwana durante o Devónico superior – Carbonífero inferior (ca. 370–310 Ma), responsável pela estruturação do território português (Dias et al., 2016; Chaminé et al., 2003; Noronha et al., 2015).

A mina de Rio de Frades situa-se a oeste-sudoeste (WSW) do Maciço Granítico de Regoufe, assim como a mina de Regoufe está inserida neste maciço granítico, em contacto direto com rochas metassedimentares do Grupo das Beiras (Fonseca et al., 2020; Durães et al., 2021). Esta configuração reflete a sobreposição de processos sedimentares, metamórficos e magmáticos, que resultaram numa sucessão estratigráfica complexa, marcada por intrusões graníticas tardi-orogénicas e mineralizações filonianas de W-Sn de origem hidrotermal.

A sequência estratigráfica da região de Arouca abrange essencialmente unidades Neoproterozoicas e Carboníferas, com destaque para as formações do Grupo das Beiras, sobre as quais se instalaram os granitos variscos sin- e pós-tectónicos.

A área de estudo está enquadrada na folha 13-D (Oliveira de Azeméis) da Carta Geológica de Portugal, à escala de 1:50.000, publicada pelos Serviços Geológicos de Portugal (Figura 3). Há ocorrências na área de rochas metassedimentares paleozoicas, rochas granitoides e rochas filonianas hercínicas, além dos depósitos recentes de cobertura (Pereira et al., 1980).

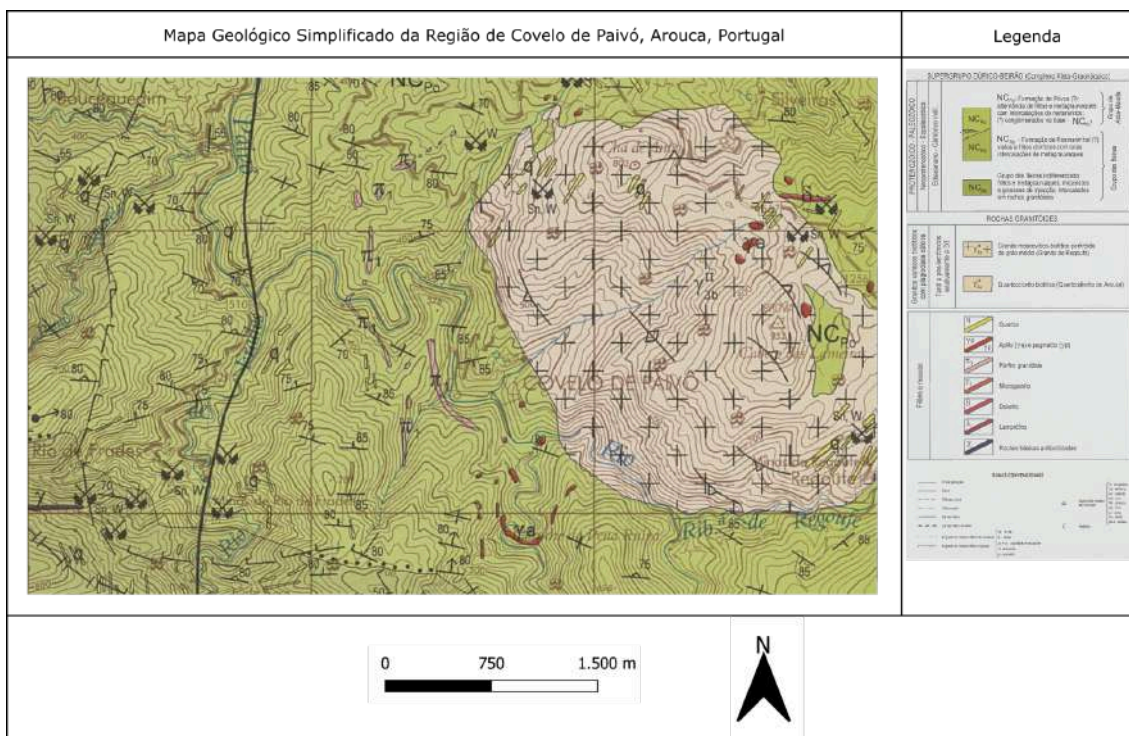


Figura 3. Mapa geológico simplificado da região de Covelo de Paivó – Arouca (adaptado da Folha 10-D, Oliveira de Azeméis, da Carta Geológica de Portugal, à escala 1:50.000). Fonte: Elaborada pela autora.

Do ponto de vista regional, segundo Correia (2010), a sequência estratigráfica é a que a seguir se apresenta.

2.3.1 Rochas Metassedimentares

Grande parte dos afloramentos presentes na região estudada são compostos por rochas metassedimentares, com sucessão estratigráfica estendendo-se desde o Neoproterozoico até ao final do Carbonífero. Com exceção à sucessão ordovícico-carbonífera, que aflora ao longo de um estreito e extenso sinclinal com direcção NW-SE; na região de Janarde, as rochas metassedimentares da região pertencem ao Grupo do Douro (Correia, 2010).

2.3.1.1 Rochas do Grupo Xisto-Granváquico do Douro

As rochas contidas no Grupo do Douro apresentam maior representatividade na área de estudo, com sua estratigrafia representada por xistos de idade pré-ordovícica, conglomerados, grauaques e rochas carbonatadas (Sousa, 1982; Valle Aguado & Martinez-Catalán, 1994; Medina, 1996; Sá et al., 2008).

Já a sequência Neoproterozoica-Cambriana, representativa desta região, é composta por xistos e quartzofiládios com intercalações milimétricas a centimétricas de metagrauvaques e, localmente, quartzitos (Valle Aguado & Martínez Catalán, 1994). Segundo estudos de Valle Aguado & Martínez Catalán (1994), a região dividiu-se em duas unidades: a unidade inferior e a unidade superior, seguindo a cartografia de estruturas variscas. A unidade inferior apresenta predominância de rochas pelíticas, bastante quartzosas, com intercalações centimétricas de metagrauvaques, apresentando maior frequência no topo da sequência. Contudo, a unidade superior inicia com níveis lenticulares de conglomerados, com espessuras muito variáveis (desde 10 cm até 15 m), intercalados com xistos argilosos, metagrauvaques e filitos, já o topo da unidade é composto por xistos argilosos com intercalações milimétricas a centimétricas de metagrauvaques de cor clara. Esta região também apresenta forte existência de filões de quartzo (Valle Aguado & Martínez Catalán, 1994).

2.3.1.2 Rochas da sucessão ordovícico-carboníferas

Na área de estudo (Arouca–Serra da Freita, incluindo o setor Regoufe/Rio de Frades), a sucessão ordovícico-carbonífera é constituída sobretudo por quartzitos e metapelitos, com ardósias e quartzitos compactos, e assenta em discordância sobre os materiais do Grupo do Douro (Medeiros *et al.*, 1964; Pereira *et al.*, 1980; Couto *et al.*, 1997; Sá & Gutiérrez-Marco, 2006; Sá *et al.*, 2008). Esta sucessão observa-se bem no contacto Carvoeiro–Alto da Tormenta (Janarde), no contexto do sinclinal de Janarde (sinclinal de Porto-Sátão), com plano axial a mergulhar ~70° para SW (Pereira *et al.*, 1980).

A base da sequência pode incluir níveis conglomeráticos (~20 m) dominados por clastos de quartzo, sobre os quais se instalaram os quartzitos da Formação Santa Justa (Ordovícico Inferior), interpretados como marcando fases iniciais da transgressão ordovícica e posicionados no Arenigiano (Pereira *et al.*, 1980; Sá & Gutiérrez-Marco, 2006; Rocha, 2008; Sá *et al.*, 2008). Estes quartzitos (até ~200 m de espessura) incluem níveis compactos, veios de quartzo e, para o topo, alternâncias com litologias mais fisséis e xistos negros, com orientação aproximada N40°W e mergulhos entre 45° e 85° para NE (Medeiros *et al.*, 1964; Pereira *et al.*, 1980).

Acima, destaca-se uma sequência de ardósias fossilíferas (espessura regional de ~425–800 m) cuja relevância paleontológica na região de Arouca aponta para idade

de ~465 Ma (Oretaniano, Ordovícico Médio) (Pereira *et al.*, 1980; Sá & Gutiérrez-Marco, 2006). Seguem-se os quartzitos estéreis da Formação de Sobrido (Hirnantiano) e depósitos finos com dropstones, atribuídos a condições glácio-marinhas (Romano & Diggens, 1974; Sá & Gutiérrez-Marco, 2006; Sá *et al.*, 2008), e, já no Silúrico, xistos carbonosos com graptólitos do Telychiano (Piçarra, 2006). O Devónico não aflora, sendo essa lacuna associada a constrangimentos tectónicos ligados à Bacia Carbonífera do Douro (Jesus & Gaspar, 1997), enquanto o Carbonífero aparece de forma descontínua e discordante, dominado por xistos argilosos e intercalações de grés/psamitos/conglomerados com clastos provenientes de unidades ordovícicas e do Super Grupo Dúrico-Beirão, além de granitos e granodioritos (Medeiros *et al.*, 1964; Schermerhorn, 1980).

2.3.2 Rochas granitoides Variscas

Afloram, em Arouca, diversos tipos de rochas granitoides, formadas a partir de intrusões em rochas metassedimentares do Grupo do Douro. As rochas magmáticas mais significativas da região são o granito da Serra da Freita, o quartzodiorito de Arouca e o granito de Regoufe (Pereira *et al.*, 1980).

2.3.2.1 Granito da Serra da Freita

O granito Serra da Freita apresenta textura geral de grão médio, de duas micas, sin-tectónico, não sendo contínuo, integrado na faixa granítica da serra da Arada-Chave (Correia, 2010).

De acordo com Reavy (1988), estima-se que a idade do plutão da Serra da Freita apresente uma idade de aproximadamente 324 ± 4 Ma, a partir de datações isotópicas de Rb-Sr, enquanto Dias *et al.*, (1998) diz que estas rochas apresentam idade aproximada de 320-313 Ma, baseando-se em datações U-Pb. Por fim, Aguado *et al.* (2004) apresenta, para o mesmo granito, uma idade de $307,8 \pm 0,7$ Ma, também baseando os seus estudos no método U-Pb. Este granito é caracterizado por, com base em análises mineralógicas e geoquímicas, grão médio equigranular, consistindo em 30-60% de quartzo, 22-27% de plagioclase (albite-ortoclase), 15-20% de feldspato potássico (microclina), 3-10% de biotite e mais de 8% de moscovite (Aguado *et al.*, 2004).

2.3.2.2 Quartzodiorito de Arouca

O quartzodiorito biotítico está representado na área central do Geoparque Arouca, com idade aproximada de 311-306 Ma (Dias et al., 1998). A classificação desta rocha é descrita por não conter ortoclase na sua composição, remetendo-a para o grupo dos granodioritos ou dioritos quartzíferos (Medeiros et al., 1964). A Sua mineralogia essencial apresenta quartzo, plagióclase zonada, com andesina no núcleo e oligóclase nos bordos, e biotite (Pereira et al., 1980).

2.3.2.3 Granito de Regoufe

O maciço granítico de Regoufe é caracterizado por se tratar de uma intrusão subcircular, discordante relativamente às rochas do Grupo do Douro, com cerca de 3 km de diâmetro e 6 km² de expressão superficial (Sluijk, 1963; Pereira et al., 1980). Apresenta auréola de metamorfismo de contacto assimétrico nas rochas encaixantes (Sluijk, 1963). A sua instalação ocorreu no período tardi a pós-D3 tendo por isso uma idade aproximada de 300 Ma (Dias et al., 1998).

De acordo com Tavares (2006), este granito corresponde a uma rocha de grão médio a grosseiro, essencialmente moscovítico, que contém megacristais idiomórficos e subidiomórficos de feldspato potássico dispersos na matriz, cristais estes que não ultrapassam os 10 cm de comprimento. A mineralogia desta rocha é descrita como apresentado megacristais de microclina, quartzo, feldspato potássico, plagióclase e moscovite. Segundo Vriend et al. (1985), este maciço revela uma forte variação composicional e textural.

2.3.3 Rochas filonianas

Em todo o concelho de Arouca, as rochas filonianas de composição quartzosa são bastante representativas, preenchendo múltiplas famílias de fraturas. Seu alinhamento segue a xistosidade das encaixantes ou aproveitando a fracturação modal NE-SW. Alguns filões de quartzo são encontrados sub-horizontais ocupando fendas de tração resultantes, certamente, do modelo de dobramento correspondente à 2ª fase hercínica (Pereira et al., 1980).

Os filões associados ao maciço de Regoufe, são mineralizados por volframite, cassiterite e sulfuretos diversos (Correia, 2010). Estas mineralizações resultaram na prospeção mineira na área de Regoufe e de Rio de Frades, os alvos deste trabalho.

2.3.4 Paragênese mineral

Os jazigos de Rio de Frades e Regoufe apresentam mineralizações filonianas de W-Sn geneticamente relacionadas com a evolução magmático-hidrotermal do maciço granítico de Regoufe. Embora ambos os jazigos apresentem afinidade genética e tenham a volframite como principal mineral de minério, verificam-se diferenças na diversidade e na associação das fases minerais constituintes dos respetivos filões mineralizados (Sluijk, 1963; Correia, 2010; Fonseca et al., 2020).

Em Rio de Frades, a associação mineral apresenta a volframite como principal mineral de minério, acompanhada por cassiterite e scheelite. A paragênese sulfureta é dominada por arsenopirite, à qual se associam pirite, esfalerite, marcassite, pirrotite e estanita, além da ocorrência de bismuto nativo. A ganga é predominantemente quartzosa, ocorrendo ainda moscovite e turmalina. Apesar da afinidade genética entre os dois jazigos, os filões mineralizados de Rio de Frades apresentam menor variabilidade mineralógica comparativamente aos de Regoufe (Sluijk, 1963; Favas, 2008; Fonseca et al., 2020).

No jazigo de Regoufe, a paragênese primária é dominada pela volframite, principal mineral de minério de tungsténio, ocorrendo igualmente cassiterite como fase estanífera. A associação sulfureta é constituída principalmente por arsenopirite, acompanhada por esfalerite e, em menor proporção, pirite. São ainda descritas fases minerais subordinadas, como bismutinite, enquanto estudos petrográficos mais recentes confirmaram também a ocorrência de bismuto nativo. A ganga dos filões é essencialmente constituída por quartzo, acompanhada por moscovite, berilo e apatite (Sluijk, 1963; Correia, 2010; Sant'Ovaia et al., 2023).

Além das fases primárias, encontram-se em Regoufe minerais secundários associados à alteração supergênica da mineralização, nomeadamente limonite, scorodite, autunite e bindheimite. A presença de scorodite assume particular relevância geoambiental por representar uma fase secundária associada à alteração de minerais arsenicais, sobretudo da arsenopirite (Sluijk, 1963; Favas, 2008; Correia, 2010).

2.4 Tipologia da mineralização da área de estudo

Na área de estudo reconhecem-se jazigos estaníferos e volfrâmicos (Sn-W) associados ao maciço granítico de Regoufe, destacando-se, pela sua relevância, as minas de Regoufe e de Rio de Frades. O jazigo de Regoufe encontra-se implantado

no setor sudeste do plutonito homônimo, abrangendo domínios onde afloram (i) granito moscovítico com albite, de grão médio, (ii) granito porfiroide de duas micas, bem como a zona transicional entre ambos. Evidências petro-metalogenéticas indicam que estes granitos correspondem a granitos especializados, com afinidade para mineralizações de Sn e W (Vriend *et al.*, 1985; Van Gaans *et al.*, 1990).

O jazigo de Rio de Frades, por sua vez, desenvolve-se preferencialmente ao longo de fraturas que afetam os metassedimentos do Grupo do Douro, a oeste do plutonito de Regoufe. A mineralização em filões de quartzo (rica em volframite e com ocorrências de cassiterite e scheelite) é atribuída a efeitos metassomáticos associados à proximidade (em profundidade) de uma apófise granítica relacionada com o corpo de Regoufe, particularmente no extremo sudoeste da auréola de contacto com os xistos do Grupo do Douro (Sluijk, 1963; Van de Haar *et al.*, 1993).

2.5 Geomorfologia e processos superficiais

A área mineira de Regoufe e de Rio de Frades apresentam geomorfologia de relevo muito acidentado, com amplitude altimétrica marcada: ~400–750 m no couro mineiro de Regoufe e ~300–450 m na envoltória das minas de Rio de Frades (Correia, 2010). Em termos hidrográficos, a drenagem enquadra-se integralmente na bacia do Douro, sendo constituída por linhas de água afluentes do rio Paiva; para o recorte deste trabalho destacam-se a ribeira de Regoufe e o rio de Frades, que controlam o escoamento superficial e a conectividade hidrossedimentar entre as zonas mineiras e o sistema fluvial a jusante (Correia, 2010).

Especificamente em Rio de Frades, a morfologia local é caracterizada por vales muito encaixados e declives acentuados, o que favorece um escoamento concentrado, maior capacidade de arrastamento e transporte mecânico de partículas ao longo das vertentes e do fundo de vale (Fonseca *et al.*, 2020). O relevo influencia diretamente na dispersão superficial, apresentando, em cotas mais baixas, concentrações mais elevadas de As, isso reflete o papel do gradiente topográfico no transporte e deposição de partículas mineralizadas (Fonseca *et al.*, 2020).

Em Regoufe, a mina está inserida em relevo montanhoso e bastante dissecado da Serra da Freita e com a ribeira de Regoufe como eixo de drenagem local (Correia, 2010). As vertentes inclinadas e o encaixe do vale condicionam diretamente os processos superficiais: o escoamento tende a concentrar-se no fundo de vale, aumentando a capacidade de erosão, remobilização e transporte (sobretudo na fase

particulada, mas também por lixiviação) de materiais finos provenientes de escomboreiras e zonas mineiras expostas (Durães et al., 2021). Como resultado, observa-se uma dispersão espacial pontual e heterogénea dos elementos potencialmente tóxicos, com destaque para o arsénio (As), e a transferência de contaminantes para posições topográficas mais baixas (Durães et al., 2021).

2.6 Clima regional

Na região das minas de Regoufe e Rio de Frades verificou-se, com base nos dados da estação climatológica de Arouca, que a precipitação média anual acumula 1487 mm, sendo os meses de julho a agosto aqueles em que se registam os valores mínimos e os dezembro e janeiro aqueles onde ocorrem os máximos, a partir de uma base de dados de 30 anos. Na figura 4 estão representados os respetivos diagramas termopluviométricos de Gaussen e o hidrotermograma, para o período de 1965 a 1995.

Ao realizar uma breve comparação dos dois diagramas, nota-se que o período seco, relativo aos meses de Julho e Agosto, representado no diagrama termopluviométrico de Gaussen, corresponde ao período seco quente do hidrotermograma. Os restantes meses, excetuando Setembro e Junho, identificam-se com o período chuvoso frio, que corresponde ao período húmido da classificação de Gaussen.

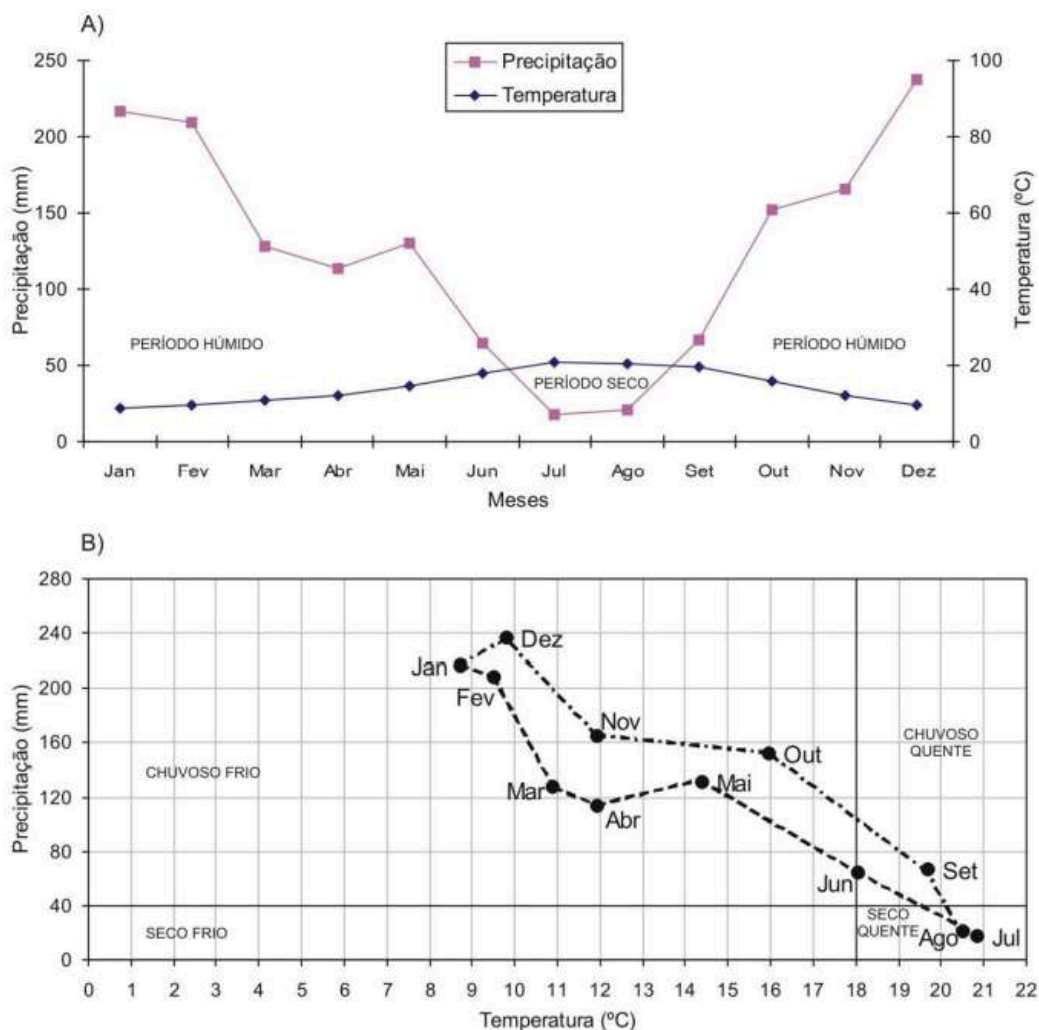


Figura 4. Diagrama termopluviométrico de Gaussen (A) e hidrotermograma (B), relativos ao período de 1965 a 1995. Fonte: Correia (2010).

2.7 Caracterização pedológica

2.7.1 Tipos de solo

Na área que abrange as minas de Regoufe e Rio de Frades dominam os Cambissolos Úmbricos, por vezes associados a Luvisolos, de acordo com a Carta de Solos de Portugal, à escala de 1:1.000.000 (Secretaria de Estado da Agricultura, 1971).

A mina de Regoufe apresenta os Cambissolos Úmbricos, derivados de granitos, que se caracterizam por um horizonte A espesso, com cerca de 10/13 cm, franco-arenoso ou arenoso-franco, com elevado teor de matéria orgânica e por vezes húmico. O horizonte B (Bw) é franco-arenoso e o C, devido à arenização profunda, é

frequentemente muito espesso e assenta sobre rocha (R), quase sempre alterada e desagregável.

Para a mina de Rio de Frades, os Cambissolos Úmbricos da área são derivados de xisto, possuem um horizonte superficial do tipo Ap (ou Ah), franco-arenoso ou franco, algumas vezes húmico. O horizonte B (Bw) é franco, franco-limoso ou franco-arenoso, frequentemente cascalhento. O horizonte C é constituído por material grosseiro e alguma terra resultante da alteração da rocha subjacente, assentando sobre rocha contínua e coerente (R). É nesta área que os Cambissolos Úmbricos podem ser associados a Luvissolos (Favas, 2008).

2.7.2 Utilização da terra

O uso do solo destas localidades visam a exploração agrícola e a pecuária bovina. A agricultura é fundamentada em culturas anuais, por exemplo, prado/forragem durante o inverno e milho, batata e hortícolas no Verão, e perenes, nomeadamente, vinha e fruteiras (macieiras, cerejeiras, citrinos). Já a pecuária, está localizada acima dos 600 m, baseando-se em pastagens de lameiros e de montanha (Pedrosa, 1988).

3. Metodologia

3.1 Fase de Campo

3.1.1 Planeamento e seleção dos pontos de amostragem

A área de estudo localiza-se no concelho de Arouca, especificamente na região das minas de Rio de Frades (figura 5) e mina de Regoufe (figura 6), com as seguintes coordenadas médias UTM X: 568469 m E e Y: 4525199 m N; X: 572927 m E e Y: 4525699 m N, respetivamente. O objetivo desta etapa consiste em recolher amostras de solo ao longo das zonas mineiras abandonadas e próximas às linhas d'água presentes na localidade. Este processo visa a caracterização físico-química e geoquímica dos materiais sob influência das zonas diretas da mina e também definições de pontos de controlo mais afastados da zona de influência.

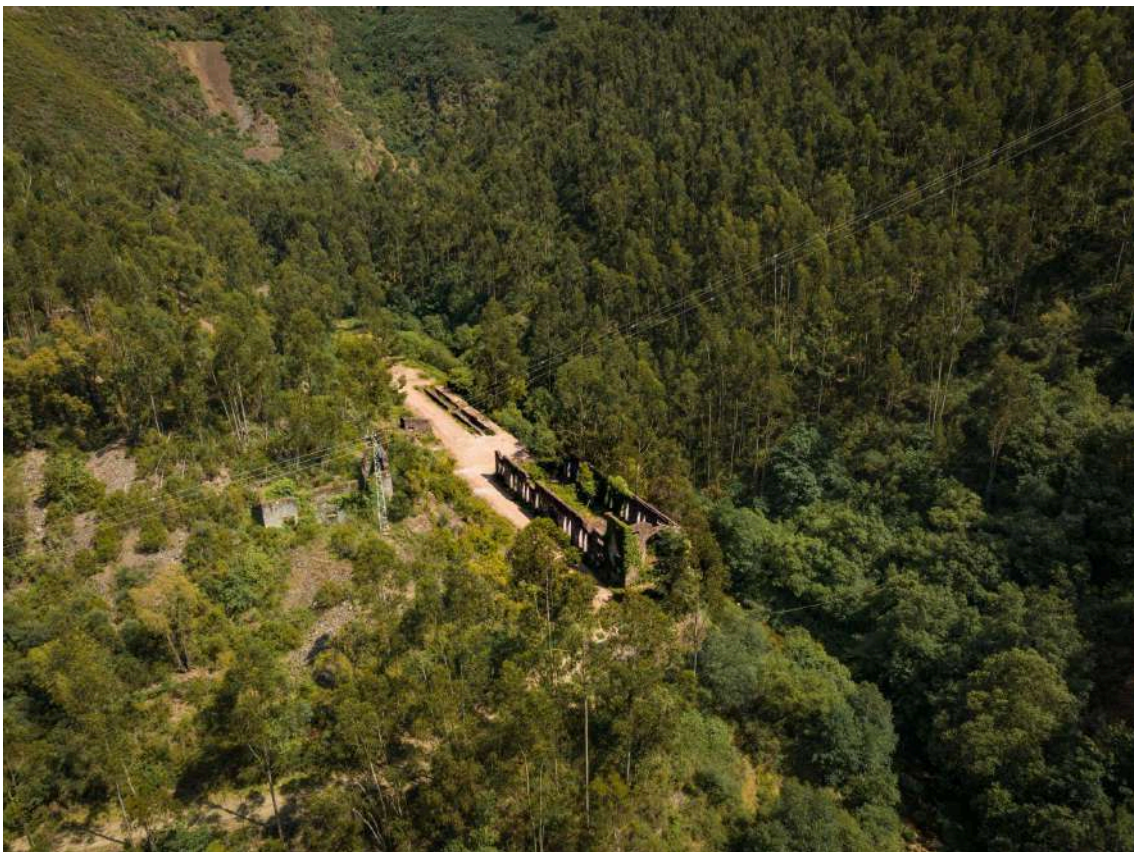


Figura 5. Visão aérea das antigas instalações mineiras da mina de Rio de Frades, concelho de Arouca, Portugal. Fonte: Arouca Geopark..

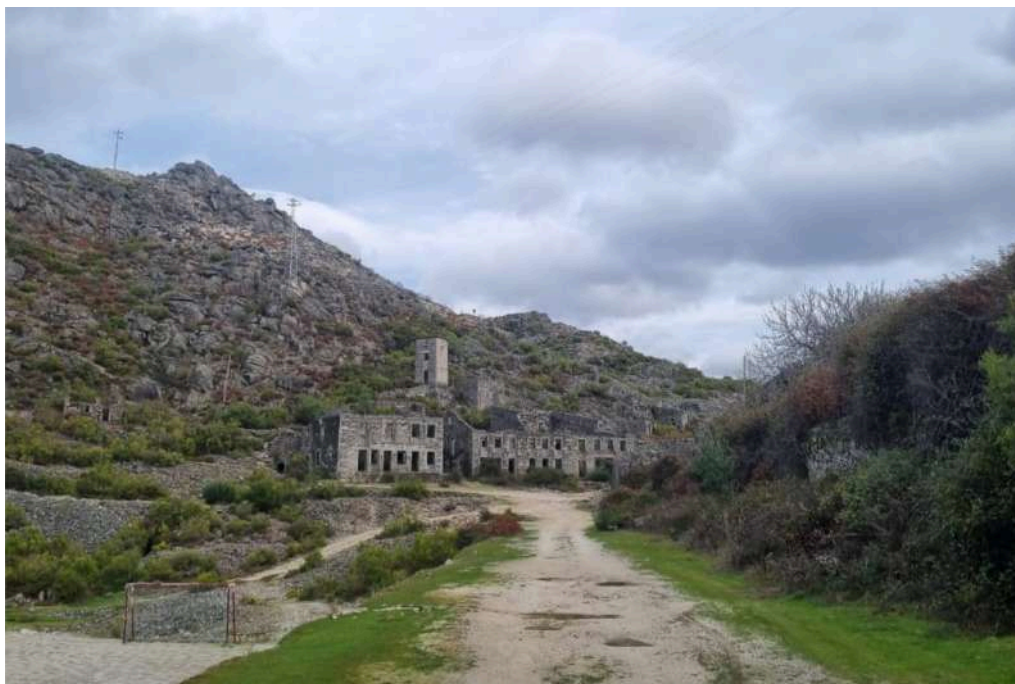


Figura 6. Visão geral as antigas instalações mineiras da mina de Regoufe, concelho de Arouca, Portugal.
Fonte: Acervo pessoal.

Foram realizadas duas campanhas de campo. A primeira campanha foi realizada no dia 03 de novembro de 2025 à mina de Rio de Frades com o objetivo de amostragem de solos no entorno da área mineira abandonada. No dia 18 de dezembro de 2025 foi realizada a segunda campanha de campo com foco direcionado à mina de Regoufe com o objetivo de coleta de amostras de solo ao longo das antigas instalações mineras, abrangendo parte da escombreira.

3.1.2 Amostragem de solo

3.1.2.1 Mina de Rio de Frades

Durante a primeira campanha de campo, na mina de Rio de Frades, foram coletadas onze amostras de solo, das quais dez amostras foram localizadas ao longo da antiga zona de exploração e instalações mineiras, mas também ao longo do trilho que conecta a área mineira com a estrada principal. A outra amostra foi coletada fora da zona de influência para servir como ponto de controlo da contaminação, com a intenção de ser representativa do fundo geoquímico local/regional. Esta amostra foi colhida a aproximadamente 2,21 km da área mineira. A disposição dos pontos de amostragem é possível observar na Figura 7.

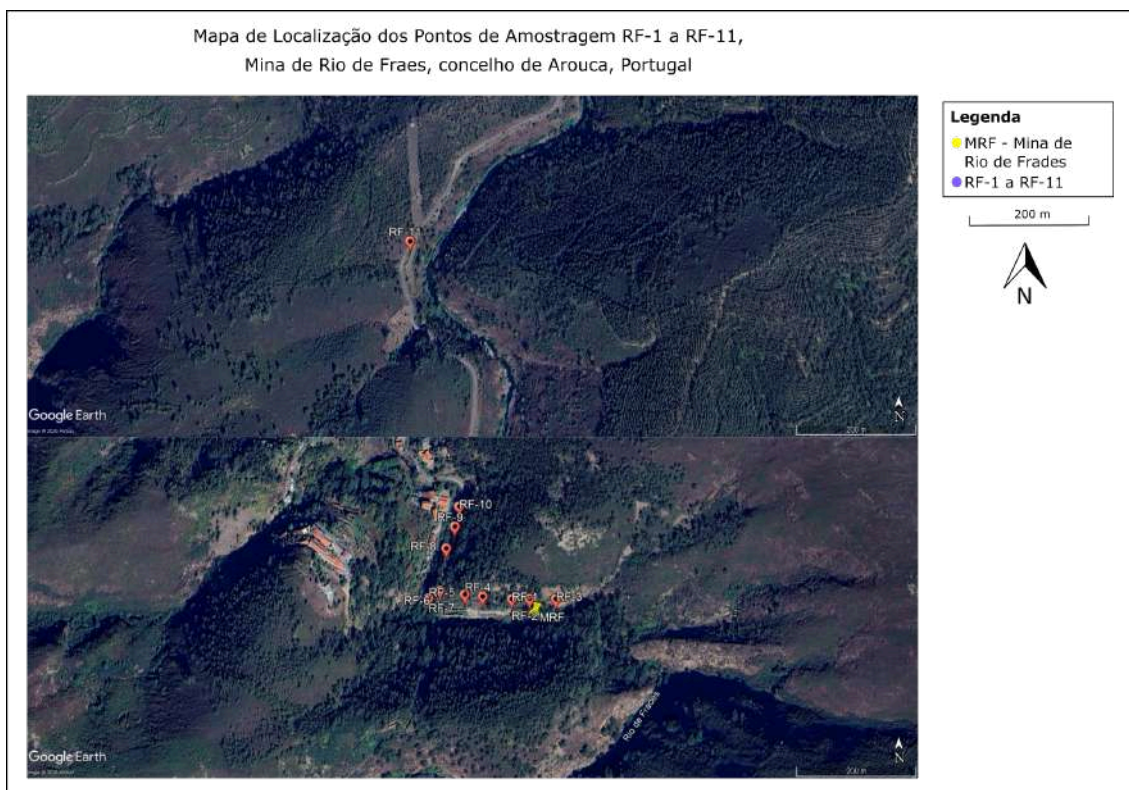


Figura 7. Mapa de localização dos pontos de amostragem RF-1 a RF-11, Mina de Rio de Frades, concelho de Arouca, Portugal. Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras apresentam as coordenadas e elevação altimétrica que se apresenta na tabela 1.

Tabela 1. Tabela com as coordenadas UTM, Zona 29T e elevação das amostras coletadas na área da mina de Rio de Frades. Fonte: Elaborado pela autora.

Código de Identificação	Coordenadas UTM	Cota (m)
RF - 1	X: 568435 m E; Y: 4525212 m N	333
RF - 2	X: 568465 m E; Y: 4525213 m N	340
RF - 3	X: 568509 m E; Y: 4525213 m N	335
RF - 4	X: 568386 m E; Y: 4525216 m N	333
RF - 5	X: 568356 m E; Y: 4525219 m N	329
RF - 6	X: 568314 m E; Y: 4525225 m N	325
RF - 7	X: 568295 m E; Y: 4525212 m N	327
RF - 8	X: 568324 m E; Y: 4525296 m N	327

RF - 9	X: 568338 m E; Y: 4525333 m N	329
RF - 10	X: 568345 m E; Y: 4525367 m N	329
RF - 11	X: 568203 m E; Y: 4527388 m N	264

Os materiais coletados foram designados de acordo com o código RF (Rio de Frades), seguido do número correspondente à ordem de coleta (RF-1 a RF-11). A sequência de amostragem foi realizada com início nas antigas instalações mineiras e seguiu rumo a jusante, acompanhando o trilho até à estrada.

As figuras 8-10, representam os locais de amostragem na área da Mina de Rio de Frades evidenciando os tipos de solo, coloração e textura, além de registrar a profundidade e os procedimentos de coleta. Por sua vez a figura 11, representa o local fora da zona de interferência da mina.



Figura 8. Pontos de amostragem de solo superficial (0 cm-20 cm) na mina de Rio de Frades referentes aos pontos: (a) RF-1; (b) RF-2; (c) RF-3; (d) RF-4. Fonte: Acervo pessoal.



Figura 9. Pontos de amostragem de solo superficial (0 cm-20 cm) na mina de Rio de Frades referentes aos pontos: (a) RF-5; (b) RF-6; (c) RF-7; (d) RF-8. Fonte: Acervo pessoal.



Figura 10. Pontos de amostragem de solo superficial (0 cm-20 cm) na mina de Rio de Frades referentes aos pontos: (a) RF-9; (b) RF-10. Fonte: Acervo pessoal.



Figura 11. Ponto de amostragem de solo superficial (0 cm-20 cm) na envolvente da mina de Rio de Frades referente ao ponto RF-11, local fora da zona de influência. Fonte: Acervo pessoal.

3.1.2.2 Mina de Regoufe

Durante a segunda campanha de campo, realizada na mina de Regoufe, foram coletadas quinze amostras de solo no total, sendo que catorze amostras situadas ao redor das antigas instalações mineiras, com uma amostra fora da zona de influência a cerca de 1,06 km de distância dos demais pontos. É possível observar a disposição dos pontos de amostragem na figura 12.

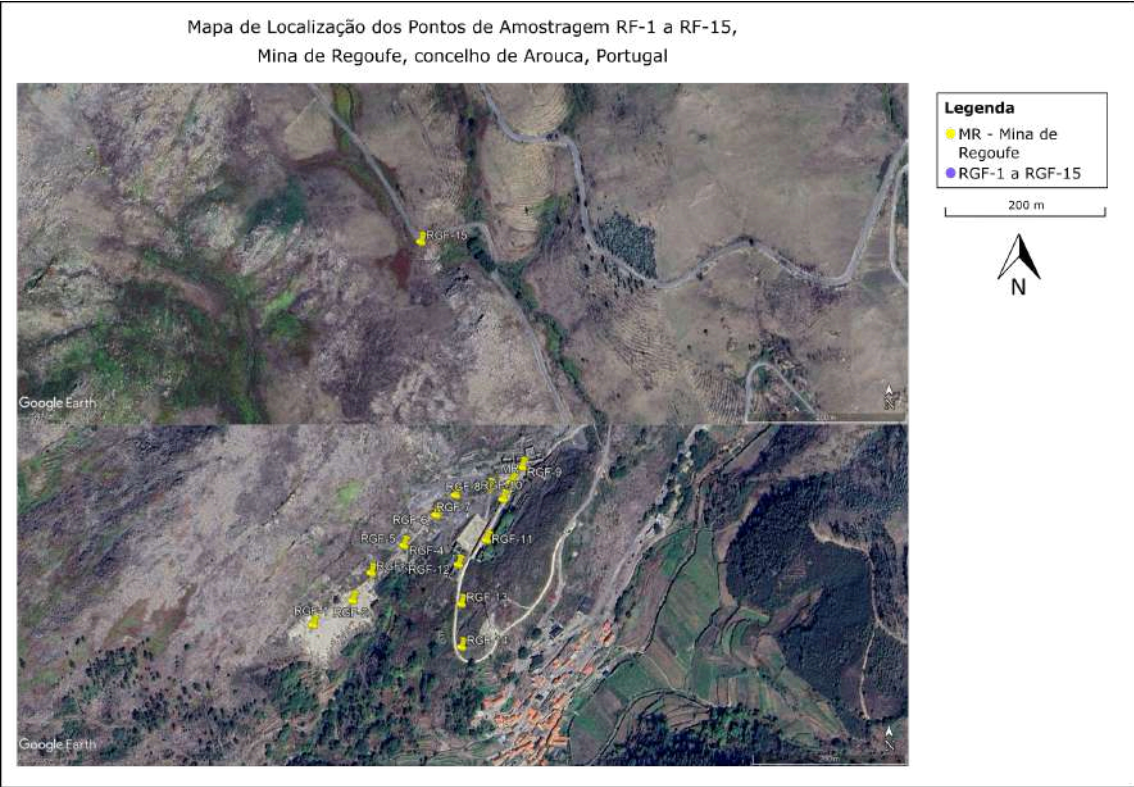


Figura 12. Mapa de localização dos pontos de amostragem RGF-1 a RGF-15, na área da mina de Regoufe, concelho de Arouca, Portugal. Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras apresentam as coordenadas e elevação altimétrica que se apresenta na tabela 2.

Tabela 2. Tabela de identificação geográfica (Coordenadas UTM, Zona 29T) e elevação das amostras coletadas ao longo da mina de Regoufe. Fonte: Elaborado pela autora.

Código de Identificação	Coordenada UTM	Cota (m)
RGF - 1	X: 572671 m E; Y: 4525512 m N	643
RGF - 2	X: 572722 m E; Y: 4525544 m N	643
RGF - 3	X: 572746 m E; Y: 4525580 m N	650
RGF - 4	X: 572788 m E; Y: 4525616 m N	648
RGF - 5	X: 572819 m E; Y: 4525655 m N	651
RGF - 6	X: 572829 m E; Y: 4525656 m N	651
RGF - 7	X: 572854 m E; Y: 4525682 m N	654
RGF - 8	X: 572898 m E; Y: 4525692 m N	654

RGF - 9	X: 572940 m E; Y: 4525719 m N	661
RGF - 10	X: 572916 m E; Y: 4525677 m N	656
RGF - 11	X: 572895 m E; Y: 4525624 m N	657
RGF - 12	X: 572859 m E; Y: 4525592 m N	653
RGF - 13	X: 572863 m E; Y: 4525541 m N	656
RGF - 14	X: 572864 m E; Y: 4525485 m N	653
RGF - 15	X: 572982 m E; Y: 4526749 m N	798

Os materiais coletados foram designados de acordo com o código RGF (Regoufe), seguido do número correspondente à ordem de coleta (RGF-1 a RGF-15). A sequência de amostragem foi realizada a partir da escombreira, seguindo até as antigas instalações mineiras, logo seguindo até a estrada de acesso à área, com um espaçamento entre a coleta das amostras de aproximadamente 50 m.

As figuras 13-16, representam os locais de amostragem na área da Mina de Regoufe evidenciando os tipos de solo, coloração e textura, além de registar a profundidade e os procedimentos de coleta. Por sua vez a figura 17, representa o local fora da zona de interferência da mina.

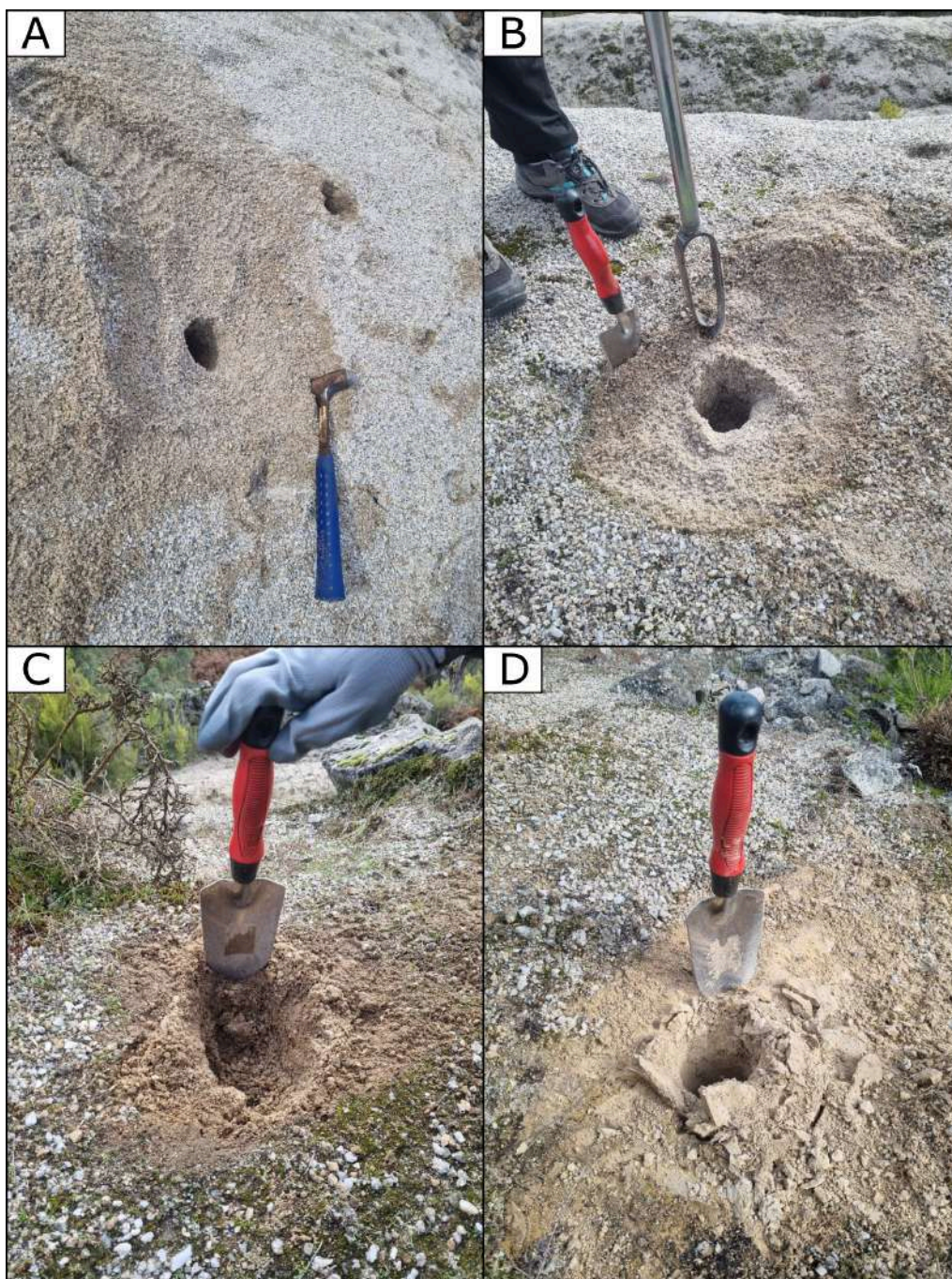


Figura 13. Pontos de amostragem de solo (0 cm-20 cm) na mina de Regoufe, referentes aos pontos: (a) RGF-1; (b) RGF-2; (c) RGF-3; (d) RGF-4. Fonte: Acervo pessoal.

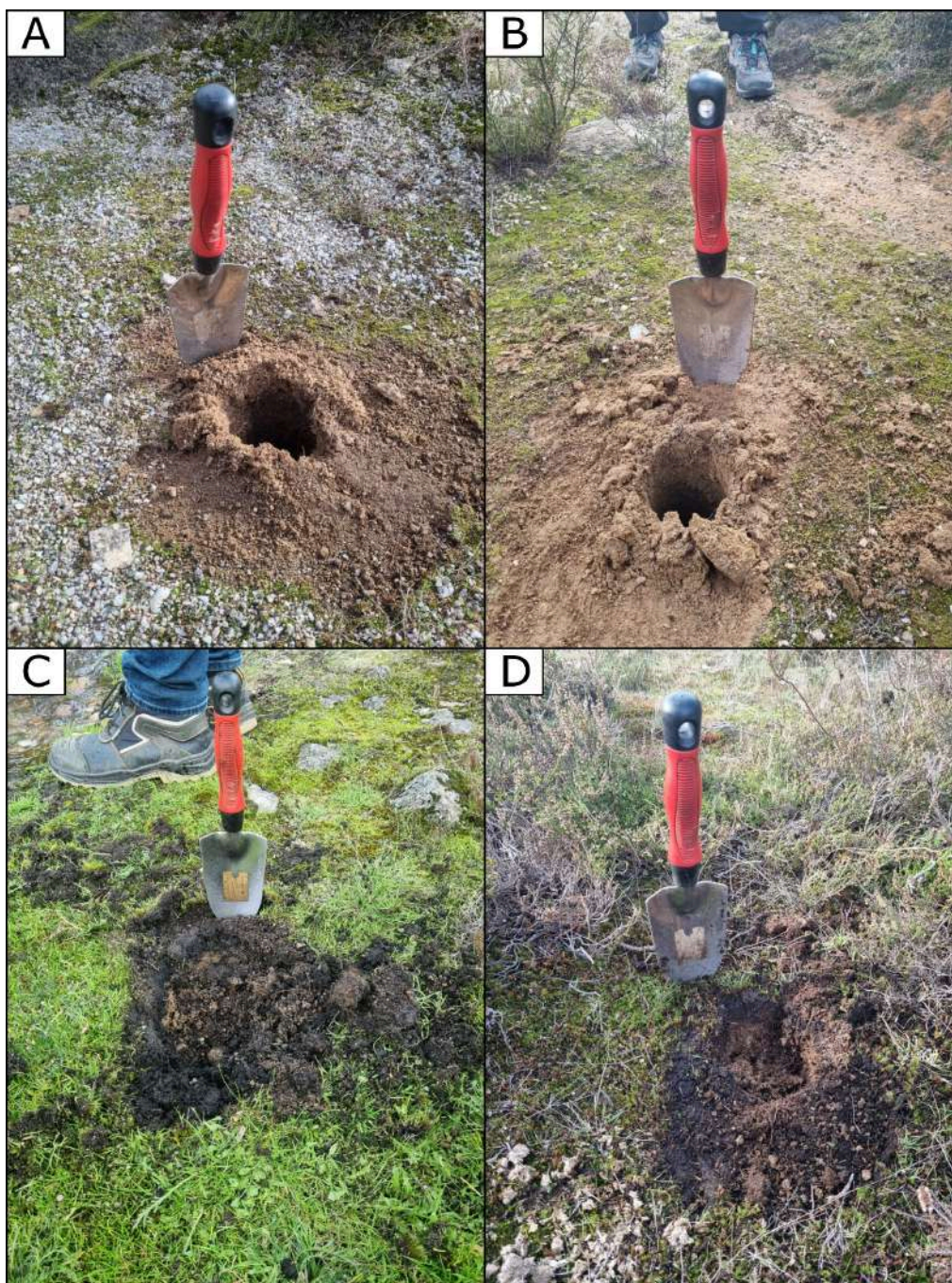


Figura 14. Pontos de amostragem de solo (0 cm-20 cm) na mina de Regoufe, referentes aos pontos: (a) RGF-5; (b) RGF-6; (c) RGF-7; (d) RGF-8. Fonte: Acervo pessoal.

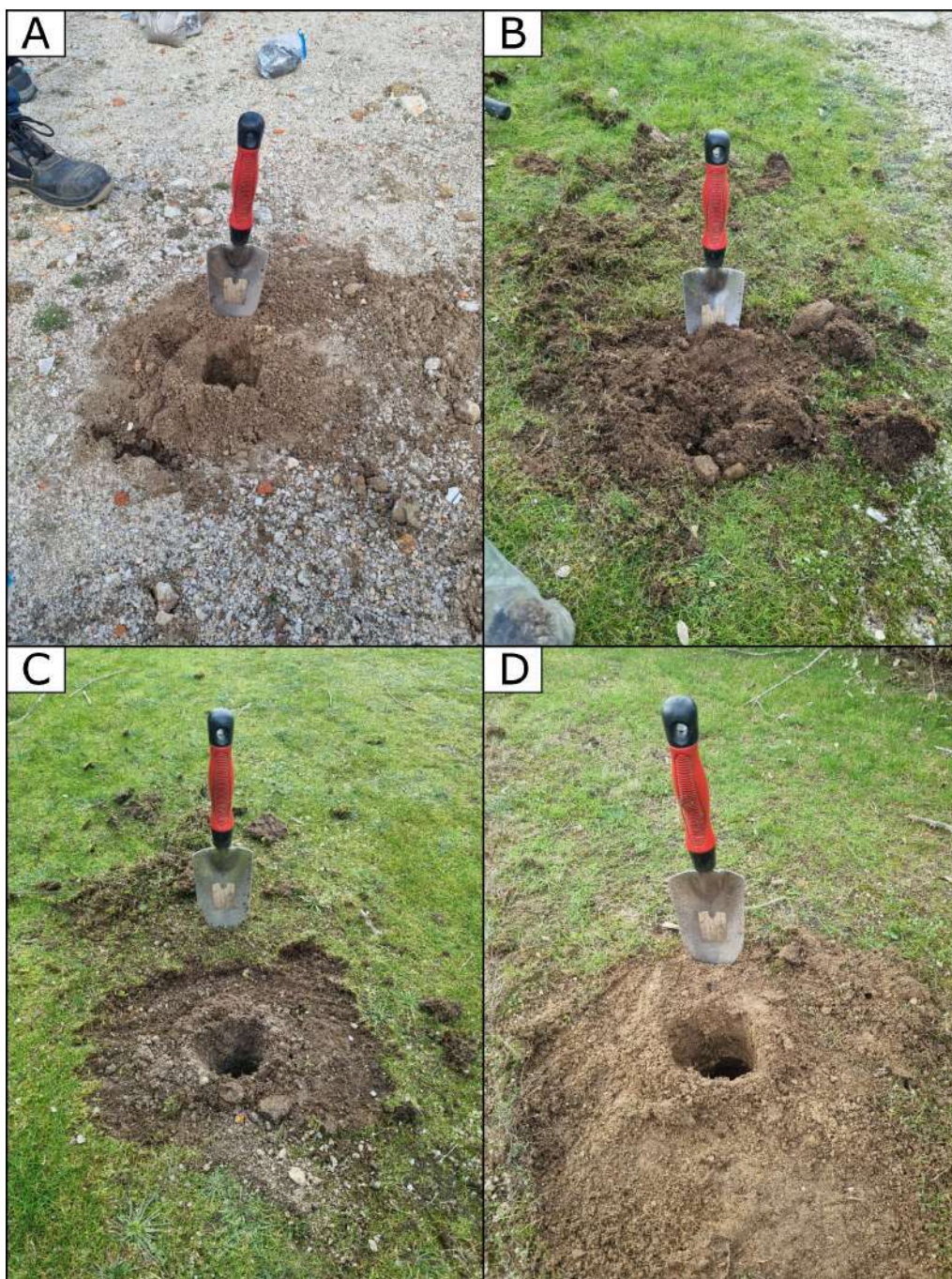


Figura 15. Pontos de amostragem de solo (0 cm-20 cm) na mina de Regoufe, referentes aos pontos: (a) RGF-9; (b) RGF-10; (c) RGF-11; (d) RGF-12. Fonte: Acervo pessoal.



Figura 16. Pontos de amostragem de solo (0-20cm) na mina de Regoufe, referentes aos pontos: (a) RGF-13; (b) RGF-14. Fonte: Acervo pessoal.



Figura 17. Ponto de amostragem de solo superficial (0 cm-20 cm) na mina de Regoufe referentes ao ponto RGF-15, local fora da zona de influência. Fonte: Acervo pessoal.

3.1.2.3 Procedimentos de coleta

Para a coleta foram necessários sacos plásticos, devidamente identificados para melhor identificação futura, com vedação zip lock, martelo de geólogo, espátulas e um trado holandês para maior eficiência na coleta. Inicialmente, retirou-se a camada superficial de solo (3 cm a 5 cm), cascalho e/ou vegetação, após exposição do solo, recolheu-se o material para amostragem. No total foi recolhido, aproximadamente, 1 kg em cada ponto de amostragem, correspondendo a uma espessura de solo com cerca de 20 cm de profundidade. Este procedimento foi, genericamente, executado para todas as amostras, quer em Rio de Frades, quer em Regoufe.

3.2 Fase laboratorial

3.2.1 Preparação das amostras

Após coleta, as amostras foram encaminhadas ao laboratório de solos, do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território da FCUP, para seu primeiro procedimento. Inicialmente foram depositadas e identificadas cada amostra em um tabuleiro (Figura 18a e 18b) para serem encaminhadas para uma estufa, procedimento realizado para secagem das amostras.



Figura 18. Disposição das amostras e identificadas de acordo com o código de identificação proposto. (a) Amostras da mina de Rio de Frades; (b) Amostras da mina de Regoufe. Fonte: Acervo pessoal.

A secagem das amostras foi efetuada na estufa (Figura 19), com temperatura entre 35°C e 40°C, para secagem completa. No total, as amostras necessitaram de 48h para ficarem 100% secas. Após este procedimento, pesaram-se todas as amostras. A massa de cada amostra, após secagem, encontra-se na tabela 3, para a mina de Rio de Frades, e na tabela 4, para a mina de Regoufe.



Figura 19. Estufa, disposta no laboratório de solos, na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 3. Massa de cada amostra (em gramas) após secagem das amostras referentes à mina de Rio de Frades. Fonte: Elaborado pela autora.

Código de Identificação	Massa (g)
RF - 1	737,78
RF - 2	655,36
RF - 3	627,55
RF - 4	1117,55
RF - 5	1110,03
RF - 6	1002,94
RF - 7	578,15
RF - 8	507,53

RF - 9	490,54
RF - 10	785,27
RF - 11	815,02

Tabela 4. Massa de cada amostra (em gramas) após secagem das amostras referentes à mina de Regoufe. Fonte: Elaborado pela autora.

Código de Identificação	Massa (g)
RGF - 1	1330,30
RGF - 2	1390,08
RGF - 3	1393,15
RGF - 4	774,14
RGF - 5	1285,56
RGF - 6	993,58
RGF - 7	498,74
RGF - 8	615,54
RGF - 9	961,97
RGF - 10	667,85
RGF - 11	912,76
RGF - 12	1001,88
RGF - 13	727,78
RGF - 14	867,92
RGF - 15	772,99

3.2.2 Separação granulométrica

Para a separação granulométrica, também realizado no laboratório de solos da FCUP, foi necessário a utilização de peneiras granulométricas padrão ASTM E11, disponibilizadas pelo laboratório, tendo sido utilizadas as malhas com diâmetros de 1000 μm e 250 μm para reterem, respetivamente, as partículas de dimensão areias e as partículas de dimensão silte e/ou argila.

Para efeitos de identificação e posterior tratamento dos resultados analíticos, cada amostra foi subdividida em duas frações granulométricas, às quais foram atribuídos sufixos específicos. A fração compreendida entre 250 e 1000 μm foi identificada pelo sufixo “A”, enquanto a fração de dimensão <250 μm foi identificada pelo sufixo “B”. Assim, por exemplo, a designação RF-1A corresponde à fração 250–1000 μm da amostra RF-1, enquanto a RF-1B corresponde à fração <250 μm da mesma amostra. O mesmo sistema de codificação foi aplicado às amostras da mina de Regoufe, identificadas pelo prefixo RGF

Após este procedimento de separação, cada fração granulométrica foi depositada num frasco de vidro (Figura 20), com a devida identificação segundo o código de identificação proposto, para ser encaminhada para análise laboratorial.



Figura 20. Frasco de vidro fornecido pelo laboratório Eurofins para transporte das amostras para análise laboratorial. Fonte: Acervo pessoal.

3.2.3 Análise Laboratorial

O laboratório selecionado para a realização das análises de metais nos solos das minas de Rio de Frades e de Regoufe é o EUROFINS SCIENTIFIC, com instalações em Portugal e acreditação segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025,

garantindo a rastreabilidade metodológica e o controlo de qualidade dos resultados obtidos.

Após receção em laboratório, as amostras foram secas, desagregadas, homogeneizadas e preparadas de acordo com os procedimentos internos do laboratório. O procedimento para determinação dos elementos seguiu o método da digestão ácida por água régia (mistura de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃)) em sistema fechado de micro-ondas. A digestão por água régia permite a extração da fração pseudo-total dos elementos, promovendo a dissolução de sulfuretos, óxidos e hidróxidos metálicos, fases secundárias e metais adsorvidos às partículas do solo. Este procedimento é amplamente utilizado em estudos de contaminação de áreas mineiras por permitir a quantificação da fração geoquimicamente relevante do ponto de vista ambiental, ainda que não corresponda à dissolução total da matriz silicatada.

As concentrações elementares foram determinadas por:

- Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para elementos maiores e alguns elementos-traço;
- Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICO-MS) para elementos traço presentes em concentrações reduzidas, nomeadamente arsénio (As), tungsténio (W), estanho (Sn), cádmio (Cd), antimónio (Sb), entre outros.

Os elementos analisados incluíram: Arsénio (As), Bário (Ba), Berílio (Be), Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Crómio (Cr), Cobre (Cu), Mercúrio (Hg), Molibdénio (Mo), Níquel (Ni), Antimónio (Sb), Selénio (Se), Estanho (Sn), Vanádio (V), Tungsténio (W) e Zinco (Zn). Os resultados foram expressos em mg/kg de matéria seca.

Para além da determinação dos elementos químicos, foram igualmente analisados os parâmetros físico-químicos pH e condutividade elétrica, de forma a caracterizar as condições geoquímicas do meio e avaliar os fatores que condicionam a mobilidade e a dispersão dos elementos potencialmente tóxicos no solo. O controlo de qualidade analítico incluiu a utilização de brancos, padrões certificados e ensaios de controlo interno, de acordo com os procedimentos estabelecidos pelo laboratório acreditado.

4. Resultados

4.1 Caracterização geral dos dados geoquímicos

Os dados obtidos para análise de solo das minas de Regoufe e Rio de Frades foram obtidos a partir de determinação das concentrações elementares após digestão com água régia e posterior quantificação por ICP-OES e ICP-MS.

O conjunto total das 60 amostras mostra a variabilidade referente às concentrações dos elementos contaminantes analisados partindo da heterogeneidade geoquímica típica de zonas mineiras abandonadas. As amplitudes de variação observadas diferem significativamente entre os diversos elementos, sendo pontualmente expressivas para o arsénio (As) e tungsténio (W), que apresentam os intervalos de concentração mais amplos no conjunto amostral. Os resultados individuais, por amostra, encontram-se apresentados em detalhe nos relatórios analíticos (Tabela 5-13), para a área mineira de Rio de Frades e Regoufe, respetivamente.

Tabela 5. Resultados analíticos referentes à área mineira de Rio de Frades (amostras RGF-1A a RGF-3B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização. Fonte: Elaborado pela autora.

Resultados Analíticos - Área Mineira de Rio de Frades							
Elemento	Amostra						Referência APA (mg/kg)
	RF-1A	RF-1B	RF-2A	RF-2B	RF-3A	RF-3B	

Sb	8,40	8,92	<1,00	<1,00	1,14	1,17	1,3
As	17304,60	16813,45	740,39	764,36	1257,78	1202,36	18
Ba	91,40	92,80	70,80	68,10	66,70	70,20	220
Be	1,18	1,37	1,26	1,00	1,21	1,30	2,5
Cd	0,80	0,73	0,56	0,65	0,61	0,55	1,2
Pb	49,27	36,66	23,74	30,18	32,25	38,35	120
Co	<10,00	<10,00	11,30	<10,00	<10,00	<10,00	22
Cu	63,97	52,74	37,74	47,33	51,18	56,92	92
Cr	39,80	27,30	42,10	46,10	45,60	48,50	70
Mo	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	2
Ni	25,40	29,20	30,50	40,20	40,10	37,70	82
Se	3,52	4,07	3,62	2,79	2,70	3,62	1,5
V	42,00	29,20	41,00	47,60	46,90	49,80	86
Zn	52,60	120,90	136,20	117,00	102,50	108,80	290
Hg	0,09	0,10	0,06	0,05	0,06	0,06	0,27
Sn	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	40
W	69,00	100,00	24,00	33,00	24,00	30,00	20

Tabela 6. Resultados analíticos referentes à área mineira de Rio de Frades (amostras RGF-4A a RGF-6B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização. Fonte: Elaborado pela autora.

Resultados Analíticos - Área Mineira de Rio de Frades							
Elemento	Amostra						Referência APA (mg/kg)
	RF-4A	RF-4B	RF-5A	RF-5B	RF-6A	RF-6B	
Sb	7,75	7,27	15,02	26,52	2,25	1,91	1,3
As	18561,43	17373,44	32907,15	67590,82	2967,02	3112,72	18
Ba	71,30	67,70	21,70	42,10	70,50	72,00	220
Be	1,06	<1,00	1,42	<1,00	1,27	1,27	2,5
Cd	1,03	0,94	2,70	3,93	0,86	0,74	1,2
Pb	55,33	54,42	42,54	80,75	59,92	57,47	120
Co	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	22
Cu	30,51	31,01	38,65	53,55	58,25	58,54	92

Cr	33,10	32,90	21,40	20,50	42,20	47,50	70
Mo	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	2
Ni	10,90	10,50	14,20	8,40	34,10	37,20	82
Se	2,82	2,76	2,31	4,55	2,98	3,54	1,5
V	33,00	33,00	14,50	18,20	41,90	48,40	86
Zn	82,00	81,20	111,90	129,20	153,80	159,00	290
Hg	0,08	0,08	0,01	0,03	0,03	0,03	0,27
Sn	<5,00	<5,00	6,90	14,00	<5,00	<5,00	40
W	190,00	190,00	850,00	1600,00	120,00	170,00	20

Tabela 7. Resultados analíticos referentes à área mineira de Rio de Frades (amostras RGF-7A a RGF-9B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização. Fonte: Elaborado pela autora.

Resultados Analíticos - Área Mineira de Rio de Frades							
Elemento	Amostra						Referência APA (mg/kg)
	RF-7A	RF-7B	RF-8A	RF-8B	RF-9A	RF-9B	
Sb	2,10	2,26	2,17	2,02	<1,00	<1,00	1,3
As	2675,36	3275,37	2974,00	3066,69	1004,60	987,09	18
Ba	67,00	64,30	65,20	59,30	70,90	70,20	220
Be	1,03	1,00	1,21	1,06	1,23	1,15	2,5
Cd	0,32	0,32	1,11	0,90	2,67	2,55	1,2
Pb	48,35	48,74	55,49	50,60	20,84	18,99	120
Co	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	11,40	11,00	22
Cu	64,05	68,76	42,87	44,53	40,73	42,86	92
Cr	36,30	34,70	37,90	39,40	46,40	43,40	70
Mo	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	2
Ni	27,10	24,50	31,00	30,10	47,90	45,60	82
Se	3,45	3,56	3,09	3,03	2,87	2,62	1,5
V	37,80	36,90	38,80	37,20	50,40	46,40	86
Zn	96,10	94,30	144,60	132,30	137,70	133,50	290
Hg	0,08	0,07	0,07	0,05	0,10	0,07	0,27
Sn	7,47	5,30	<5,00	6,40	<5,00	<5,00	40
W	850,00	300,00	180,00	160,00	83,00	48,00	20

Tabela 8. Resultados analíticos referentes à área mineira de Rio de Frades (amostras RGF-10A a RGF-11B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização. Fonte: Elaborado pela autora.

Resultados Analíticos - Área Mineira de Rio de Frades					
Elemento	Amostra				Referência APA (mg/kg)
	RF-10A	RF-10B	RF-11A	RF-11B	
Sb	1,76	1,81	<1,00	<1,00	1,3
As	1222,90	1209,57	134,58	118,57	18
Ba	80,80	81,90	76,60	73,50	220
Be	1,02	1,09	1,04	<1,00	2,5
Cd	1,41	1,44	0,25	<0,20	1,2
Pb	37,12	38,01	26,46	25,21	120
Co	10,60	10,60	<10,00	<10,00	22
Cu	34,11	39,39	63,87	56,02	92
Cr	33,80	34,90	43,30	39,60	70
Mo	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	2
Ni	27,30	28,60	32,10	30,20	82
Se	3,00	3,13	4,01	3,98	1,5
V	39,20	39,40	51,00	52,60	86
Zn	218,90	234,90	108,50	101,10	290
Hg	0,05	0,06	0,06	0,05	0,27
Sn	<5,00	<5,00	<5,00	<10,00	40
W	40,00	94,00	<10,00	<5,00	20

Tabela 9. Resultados analíticos referentes à área mineira de Regoufe (amostras RGF-1A a RGF-3B).

Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização. Fonte: Elaborado pela autora.

Resultados Analíticos - Área Mineira de Regoufe							
Elemento	Amostra						Referência APA (mg/kg)
	RGF-1A	RGF-1B	RGF-2A	RGF-2B	RGF-3A	RGF-3B	
Sb	2,06	9,70	1,06	4,08	6,68	11,47	1,3
As	554,43	2077,69	651,70	1276,15	4457,33	9438,73	18
Ba	<10	19,90	<10,00	10,60	32,50	54,80	220
Be	<1,00	3,59	<1,00	2,46	1,97	2,71	2,5
Cd	0,92	3,19	0,53	2,81	2,40	3,89	1,2
Pb	5,37	32,87	3,57	19,78	62,78	133,69	120
Co	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	22
Cu	2,38	26,68	1,40	36,57	19,83	42,68	92
Cr	<2,00	3,10	<2,00	3,60	7,60	8,20	70
Mo	<2,00	4,40	<2,00	2,60	<2,0	<2,0	2
Ni	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	2,60	2,90	82
Se	<1,00	1,25	<1,00	1,16	1,93	2,14	1,5
V	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	3,40	6,40	86
Zn	36,30	170,80	24,00	121,00	107,00	164,80	290
Hg	0,11	0,82	0,15	1,27	0,64	0,95	0,27
Sn	<5,00	5,80	<5,00	8,80	<5,0	8,80	40
W	24,00	130,00	<10,00	230,00	49,00	140,00	20

Tabela 10. Resultados analíticos referentes à área mineira de Regoufe (amostras RGF-4A a RGF-6B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização. Fonte: Elaborado pela autora.

Resultados Analíticos - Área Mineira de Regoufe							
Elemento	Amostra						Referência APA (mg/kg)
	RGF-4A	RGF-4B	RGF-5A	RGF-5B	RGF-6A	RGF-6B	
Sb	6,68	7,58	10,99	11,15	18,01	16,09	1,3
As	6089,46	6030,62	4862,81	4221,62	11078,29	14119,03	18
Ba	19,30	22,10	56,80	54,90	78,80	68,50	220
Be	5,08	5,74	4,62	4,61	5,01	6,01	2,5
Cd	23,88	21,09	7,79	6,15	11,03	16,30	1,2
Pb	34,91	39,43	143,39	148,96	185,24	262,89	120
Co	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	22
Cu	55,28	75,86	40,18	41,72	68,51	80,86	92
Cr	6,00	5,30	6,10	5,60	8,60	7,90	70
Mo	<2,0	2,10	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	2
Ni	2,10	2,10	4,10	3,20	4,80	4,50	82
Se	1,59	2,01	1,52	1,89	3,43	2,95	1,5
V	2,10	2,10	4,90	3,90	6,00	6,20	86
Zn	288,10	323,70	346,80	308,80	399,20	496,80	290
Hg	10,18	9,24	0,39	0,33	2,97	2,10	0,27
Sn	8,90	7,30	5,30	8,00	6,60	13,00	40
W	530,00	330,00	91,00	150,00	130,00	210,00	20

Tabela 11. Resultados analíticos referentes à área mineira de Regoufe (amostras RGF-7A a RGF-9B).

Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização. Fonte: Elaborado pela autora.

Resultados Analíticos - Área Mineira de Regoufe							
Elemento	Amostra						Referência APA (mg/kg)
	RGF-7A	RGF-7B	RGF-8A	RGF-8B	RGF-9A	RGF-9B	
Sb	2,60	2,40	5,22	5,12	17,40	24,16	1,3
As	1949,67	1826,23	4210,39	4009,85	14087,25	18363,04	18
Ba	51,20	53,90	37,60	38,00	58,40	63,20	220
Be	5,18	5,05	4,19	3,91	4,65	5,51	2,5
Cd	17,78	19,67	3,57	3,92	5,06	6,96	1,2
Pb	55,87	54,52	59,14	63,64	188,02	248,54	120
Co	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	22
Cu	29,21	30,23	76,15	83,42	40,03	53,64	92
Cr	11,60	13,90	8,10	7,70	8,20	9,20	70
Mo	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	2,70	3,20	2
Ni	9,60	10,20	4,70	4,50	3,10	3,30	82
Se	2,17	1,91	2,99	2,90	2,27	3,00	1,5
V	12,30	14,40	5,60	5,80	4,60	4,50	86
Zn	613,80	582,90	257,70	252,30	197,60	216,20	290
Hg	1,31	1,36	1,11	1,26	3,45	2,17	0,27
Sn	7,30	5,60	<5,00	6,20	12,00	27,00	40
W	48,00	53,00	110,00	250,00	270,00	440,00	20

Tabela 12. Resultados analíticos referentes à área mineira de Regoufe (amostras RGF-10A a RGF-12B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização. Fonte: Elaborado pela autora.

Resultados Analíticos - Área Mineira de Regoufe							
Elemento	Amostra						Referência APA (mg/kg)
	RGF-10A	RGF-10B	RGF-11A	RGF-11B	RGF-12A	RGF-12B	
Sb	11,05	10,02	4,69	4,76	4,58	4,10	1,3
As	3307,98	3703,66	2485,57	644,07	927,18	1033,30	18
Ba	62,10	58,30	64,50	66,70	77,50	67,90	220
Be	2,86	3,40	3,54	3,26	2,67	2,48	2,5
Cd	6,69	6,49	9,13	9,90	0,90	0,81	1,2
Pb	121,52	122,93	92,05	63,58	41,49	41,44	120
Co	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	22
Cu	32,36	32,82	39,46	40,99	13,69	13,08	92
Cr	9,60	8,50	8,30	7,50	12,00	10,00	70
Mo	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	2
Ni	10,20	8,90	13,30	10,50	6,40	5,20	82
Se	2,47	2,14	1,97	1,95	2,33	2,29	1,5
V	8,80	7,90	6,70	6,90	19,60	16,50	86
Zn	523,00	486,00	3280,80	2197,10	161,50	138,50	290
Hg	0,25	0,24	1,63	1,65	0,16	0,12	0,27
Sn	6,80	9,70	5,80	9,50	<5,00	<5,00	40
W	160,00	180,00	66,00	130,00	<10,00	29,00	20

Tabela 13. Resultados analíticos referentes à área mineira de Regoufe (amostras RGF-13A a RGF-15B). Escala de cores referente ao nível de contaminação de acordo com o guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial): verde = não contaminado; amarelo = entre o do valor referência e o valor adicionado de 100%; vermelho = acima do valor referência adicionado de 100%. Setas indicativas de crescimento e declínio de valores para melhor visualização. Fonte: Elaborado pela autora.

Resultados Analíticos - Área Mineira de Regoufe							
Elemento	Amostra						Referência APA (mg/kg)
	RGF-13A	RGF-13B	RGF-14A	RGF-14B	RGF-15A	RGF-15B	
Sb	12,01	11,37	14,96	15,54	1,22	1,15	1,3
As	1294,38	5171,75	2746,31	2570,88	95,44	87,20	18
Ba	79,80	75,00	59,80	57,90	55,60	54,70	220
Be	5,37	5,24	4,30	6,87	4,24	4,20	2,5
Cd	0,90	0,87	1,05	1,04	0,47	0,46	1,2
Pb	239,00	370,95	141,18	142,33	34,61	34,84	120
Co	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	22
Cu	39,11	41,22	23,28	22,94	26,97	27,84	92
Cr	15,30	14,40	9,20	8,20	34,10	33,70	70
Mo	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	2
Ni	13,10	12,20	9,40	9,10	18,70	18,90	82
Se	5,62	5,01	2,62	2,67	3,22	3,38	1,5
V	17,30	16,30	10,90	10,30	31,10	30,80	86
Zn	213,30	194,10	197,80	194,20	76,20	75,50	290
Hg	0,13	0,12	0,15	0,13	0,08	0,06	0,27
Sn	9,80	11,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	40
W	18,00	44,00	22,00	30,00	<10,00	<10,00	20

A tabela 14 apresenta a estatística geral dos principais elementos determinados, incluindo valores mínimo, máximo, média, mediana e desvio padrão.

Tabela 14. Estatística geral sobre os resultados obtidos das minas de Regoufe e Rio de Frades, incluindo valores de mínimo, máximo, média, mediana e desvio padrão, além do guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial).
Fonte: Elaborada pela autora.

Elemento	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio Padrão	Referência APA (mg/kg)
Sb	<1,00	26,52	7,62	5,95	6,40	1,3
As	87,20	67590,82	6358,39	2856,67	10960,15	18
Ba	<10,00	92,80	60,31	64,85	21,65	220
Be	<1,00	6,87	3,00	2,71	1,92	2,5
Cd	<0,20	23,88	4,33	1,41	5,83	1,2
Pb	3,57	370,95	79,22	52,51	74,65	120
Co	<10,00	11,40	10,96	11,00	3,26	22
Cu	1,40	83,42	43,00	40,86	18,58	92
Cr	<2,00	48,50	22,56	14,85	16,01	70
Mo	<2,00	4,40	3,00	2,70	0,93	2
Ni	<2,00	47,90	17,84	12,20	13,84	82
Se	<1,00	5,62	2,86	2,85	1,05	1,5
V	<2,00	52,60	23,76	17,75	17,77	86
Zn	24,00	3280,80	297,15	156,40	522,84	290
Hg	0,01	10,18	0,88	0,12	1,95	0,27
Sn	<5,00	27,00	8,93	7,47	5,45	40
W	<5,00	1600,00	196,07	125,00	271,01	20

A comparação entre os diferentes elementos analisados evidencia variações nas concentrações médias, permitindo identificar diferenças na sua abundância relativa, conforme representado na Figura 21.

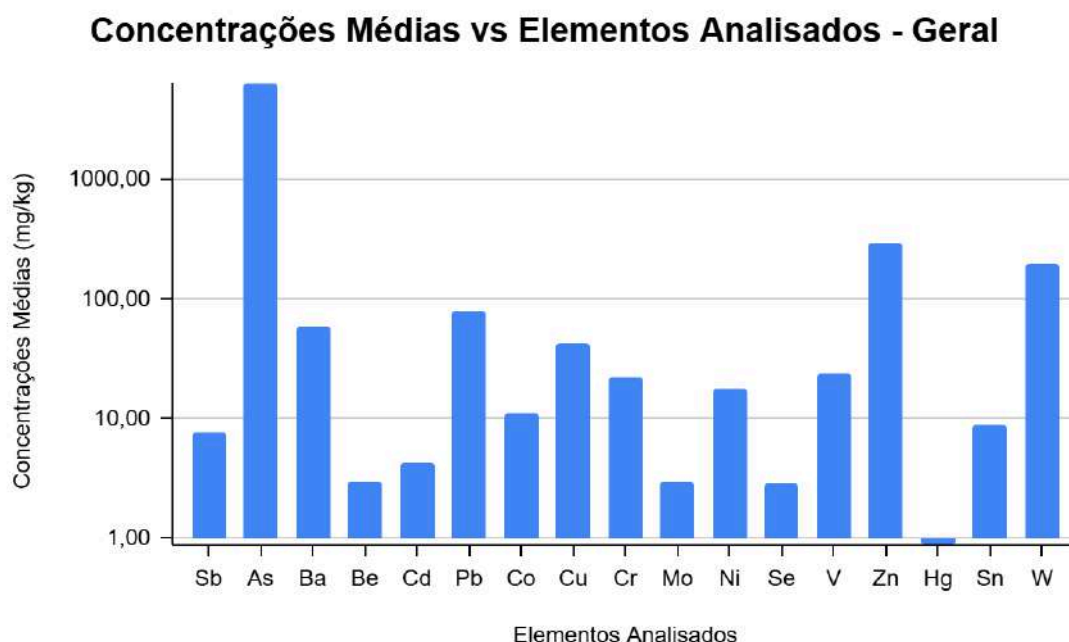


Figura 21. Concentrações médias dos elementos analisados (mg/kg). Fonte: Elaborado pela autora.

4.2 Resultados geoquímicos - Área Mineira de Rio de Frades

Os resultados analíticos que serão apresentados neste subcapítulo refletem a disposição amostral na área mineira de Rio de Frades. É possível observar a heterogeneidade geoquímica local pelas variações de concentração das amostras registadas.

Na tabela 15, observa-se a estatística descritiva das concentrações dos elementos determinados nas amostras de solo desta área mineira, incluindo os valores de mínimo máximo, mediana e desvio padrão.

Tabela 15. Estatística descritiva das concentrações elementares nas amostras de solo da área mineira de Rio de Frades (mg/kg matéria seca), em relação ao guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial). Fonte: Elaborada pela autora.

Elemento	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio Padrão	Referência APA (mg/kg)
Sb	<1,00	26,52	5,78	2,21	6,80	1,3
As	118,57	67590,82	8966,56	2821,19	15697,87	18

Ba	21,70	92,80	68,86	70,35	14,77	220
Be	<1,00	1,42	1,17	1,18	0,13	2,5
Cd	<0,20	3,93	1,19	0,86	0,96	1,2
Pb	18,99	80,75	42,30	40,45	15,33	120
Co	<10,00	11,40	10,96	11,00	0,40	22
Cu	30,51	68,76	48,98	49,26	11,49	92
Cr	20,50	48,50	38,03	39,50	7,81	70
Mo	<2,00	<2,00	-	-	-	2
Ni	8,40	47,90	29,22	30,15	10,74	82
Se	2,31	4,55	3,27	3,27	0,56	1,5
V	14,50	52,60	39,78	40,20	9,94	86
Zn	81,20	234,90	127,55	118,95	38,73	290
Hg	0,01	0,10	0,06	0,06	0,02	0,27
Sn	<5,00	14,00	8,01	6,90	3,44	40
W	<5,00	1600,00	257,75	110,00	395,86	20

A análise das concentrações médias dos elementos evidencia diferenças na abundância relativa entre os diferentes elementos analisados, conforme ilustrado na figura 22.

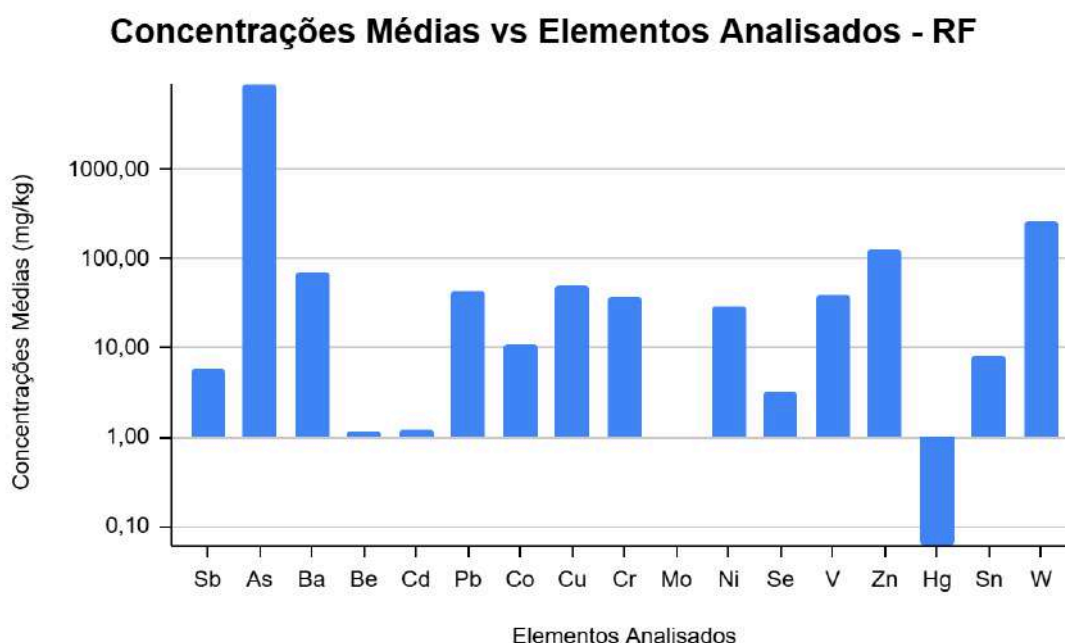


Figura 22. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Rio de Frades (mg/kg). Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.1 Elementos associados à mineralização W-Sn

Os elementos associados à mineralização W-Sn são tungsténio (W), estanho (Sn), arsénio (As), cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn) e molibdénio (Mo). Estes elementos terão foco perante as concentrações devido ao seu importante papel de indicador geoquímico, típico deste tipo de sistema.

A presença de variações significativas nos níveis de concentração destes elementos podem ser observados na tabela 16. Tanto os valores de mínimo, máximo como a média, mediana e desvio padrão evidenciam a heterogeneidade das concentrações ao longo das amostras analisadas.

Tabela 16. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Rio de Frades, em relação ao guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial). Fonte: Elaborada pela autora.

Elemento	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio Padrão	Referência APA (mg/kg)
W	<5,00	1600,00	257,75	110,00	395,86	20
Sn	<5,00	14,00	8,01	6,90	3,44	40
As	118,57	67590,82	8966,56	2821,19	15697,87	18
Cu	30,51	68,76	48,98	49,26	11,49	92
Pb	18,99	80,75	42,30	40,45	15,33	120
Zn	81,20	234,90	127,55	118,95	38,73	290
Mo	<2,00	<2,00	-	-	-	2

Essas análises evidenciam a desigualdade das abundâncias relativas, assim sendo possível distinguir elementos com maior representatividade no conjunto de dados (Figura 23). As principais diferenças mostram a variabilidade quantitativa entre os elementos analisados.

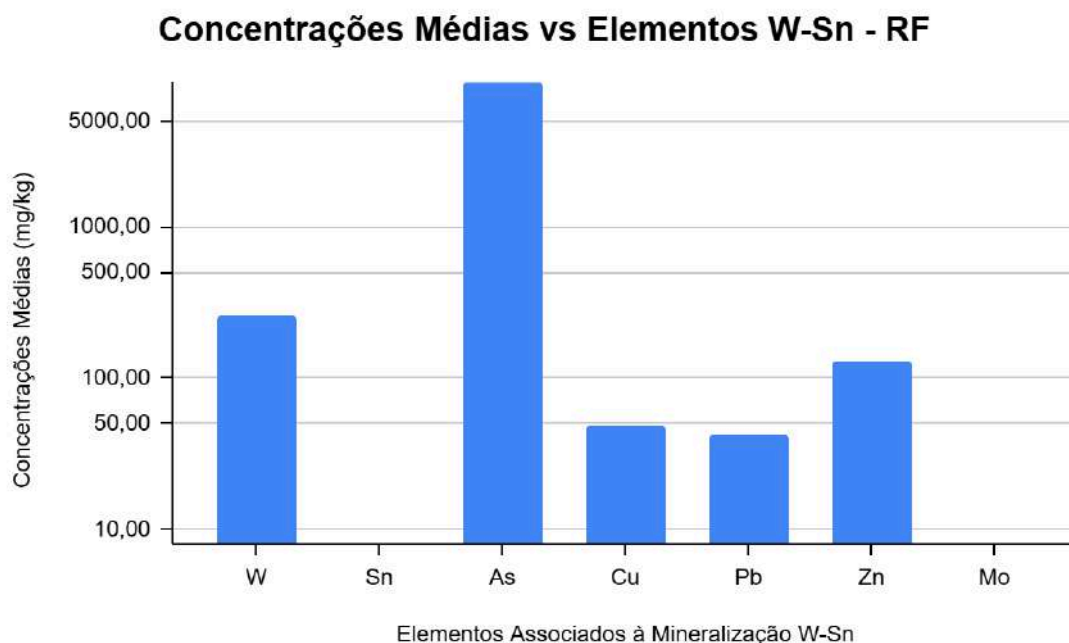


Figura 23. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Rio de Frades com foco nos elementos associados à mineralização W-Sn: W, Sn, As, Cu, Pb, Zn e Mo (mg/kg). Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.1.2 Distribuição dos elementos associados à mineralização W-Sn por fração granulométrica

No contexto da mineralização W-Sn, os resultados analíticos podem ser correlacionados a partir de suas correspondentes frações granulométricas, 250 μm - 1000 μm (fração areia) e <250 μm (fração argila/silte). As amostras designadas “A” (Tabela 17) correspondem à fração areia e as designadas “B”, fração argila/silte (Tabela 18).

Tabela 17. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Rio de Frades a partir das frações granulométricas 250 μm - 1000 μm (amostras com indicativo A) e < 250 μm (amostras com indicativo B), em relação ao guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial), mínimo, máximo e média. Fonte: Elaborada pela autora.

Elemento	Mínimo		Máximo		Média	
	Fração A	Fração B	Fração A	Fração B	Fração A	Fração B
W	<10,00	30	850	1600	243	272,5
Sn	<5,00	<5,00	7,47	14	7,19	8,57
As	134,58	118,57	32907,15	67590,82	7431,8	10501,31

Cu	30,51	31,01	64,05	68,76	47,81	50,15
Pb	20,84	18,99	59,92	80,75	41,03	43,58
Zn	82	81,2	218,9	234,9	126,72	128,38
Mo	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	-	-

Tabela 18. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Rio de Frades a partir das frações granulométricas 250 µm - 1000 µm (amostras com indicativo A) e < 250 µm (amostras com indicativo B), em relação ao guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial), mediana, desvio padrão e referência APA. Fonte: Elaborada pela autora.

Elemento	Mediana		Desvio Padrão		Referência APA (mg/kg)
	Fração A	Fração B	Fração A	Fração B	
W	101,5	130	325,2	473,89	20
Sn	7,19	6,4	0,4	4,74	40
As	2675,36	3066,69	10718,05	19935,64	18
Cu	42,87	52,74	12,85	10,44	92
Pb	42,54	38,35	13,8	17,31	120
Zn	111,9	120,9	38,03	41,26	290
Mo	-	-	-	-	2

É possível observar a variação das concentrações para cada fração granulométrica a partir da amplitude dos valores resultantes, refletindo nos valores de máximos e mínimos. A distribuição das concentrações dos elementos por fração granulométrica pode ser observada na figura 24, que ilustra as diferenças na magnitude das concentrações entre as classes granulométricas consideradas.

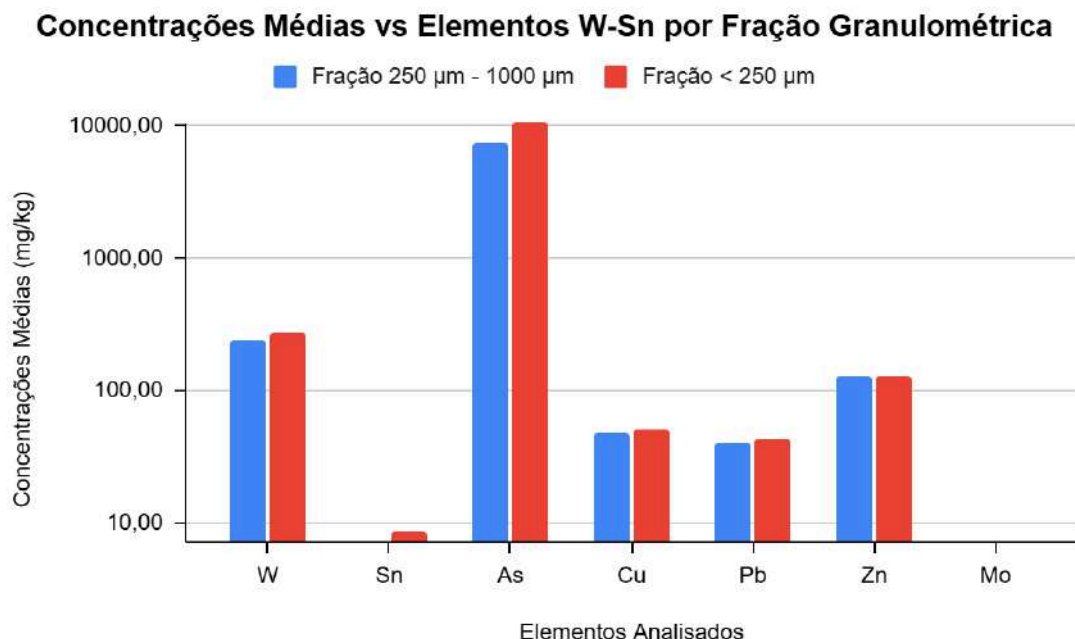


Figura 24. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Rio de Frades com foco nos elementos associados à mineralização W-Sn: W, Sn, As, Cu, Pb, Zn e Mo (mg/kg), por fração granulométrica: 250 µm - 1000 µm (Azul) e < 250 µm (Vermelho). Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados indicam que as concentrações dos elementos analisados apresentam padrões distintos entre as diferentes frações granulométricas, sendo estas variações também observáveis ao nível das amostras individuais. A distribuição detalhada das concentrações por fração granulométrica e por amostra encontra-se descrita nos relatórios analíticos (Anexo 1), constituindo a base para a análise comparativa subsequente entre as áreas estudadas.

4.2.2 Distribuição espacial dos Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT)

Com base nos dados obtidos, apresenta-se a distribuição espacial da área mineira de Rio de frades dos elementos potencialmente tóxicos (EPT) com base na interpolação dos pontos de amostragem. Os elementos de maior notoriedade para a mina de Rio de Frades foram Arsénio (As), Volfrâmio (W), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn) devido aos seus valores significativos para análise individual, disposto nas diferentes granulometrias.

De modo geral, a partir da representação cartográfica a seguir apresentada, é possível observar zonas avermelhadas como locais de maior concentração de contaminantes e zonas azuladas para as menores. Cada mapa evidencia a

heterogeneidade local e o poder de adsorção para cada fração granulométrica. Os mapas estão dispostos considerando, primeiramente, a fração areia (250 μm - 1000 μm) e, em seguida, a fração argila/silte (< 250 μm) para cada elemento abordado. O arsénio (As) está representado nas figuras 25, o volfrâmio (W) nas figuras 26, o chumbo (Pb) nas figuras 27, e o zinco (Zn) nas figuras 28.

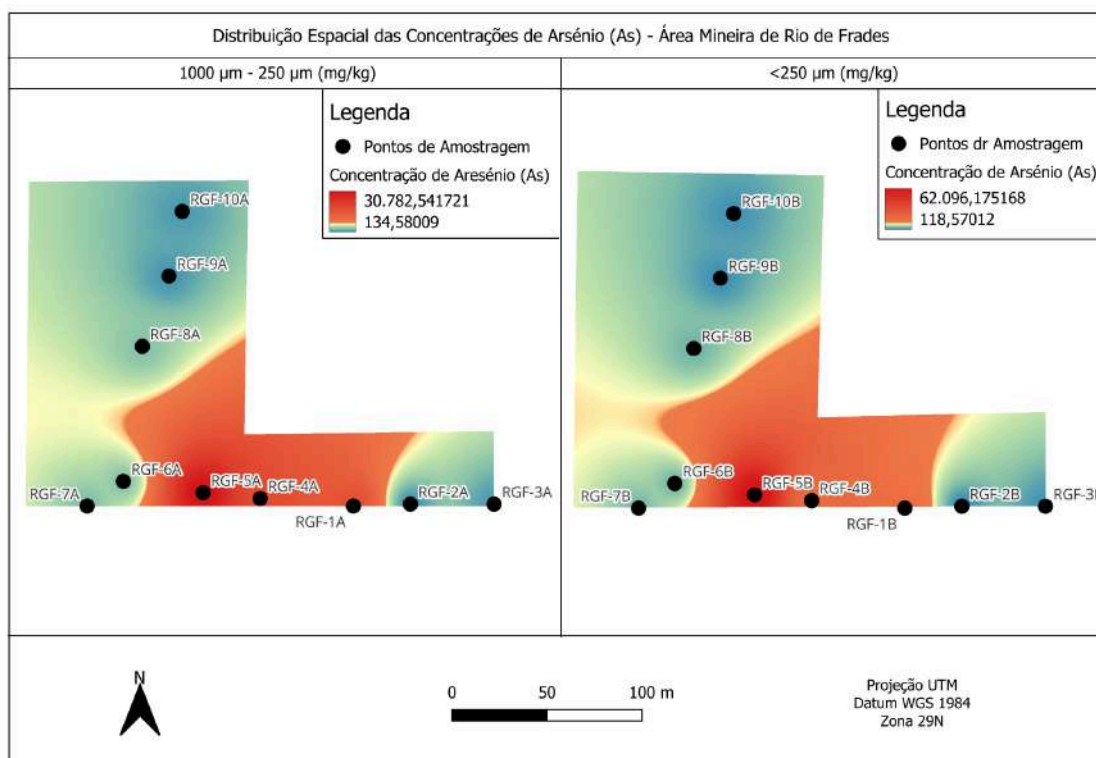


Figura 25. Mapa de distribuição espacial do elemento arsénio (As) na fração 250 μm - 1000 μm (mg/kg) e <250 μm (mg/kg) para a área mineira de Rio de Frades. Fonte: Elaborado pela autora.

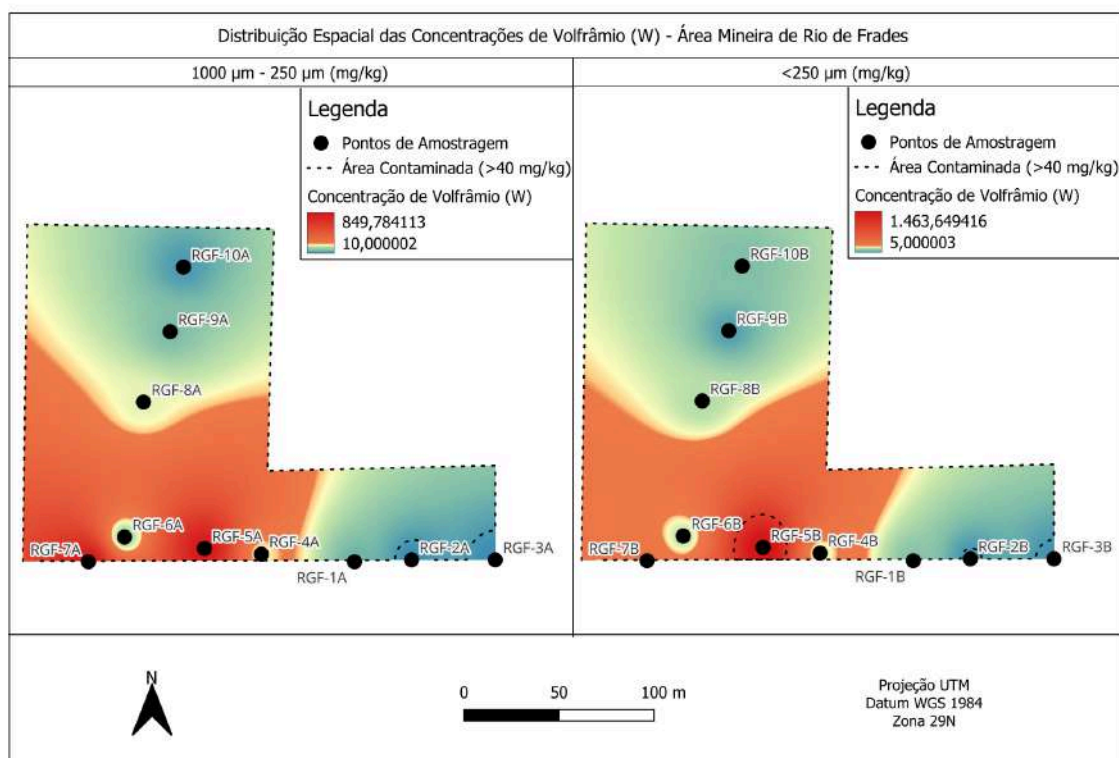


Figura 26. Mapa de distribuição espacial do elemento volfrâmio (W) na fração 250 μ m - 1000 μ m (mg/kg) e <250 μ m (mg/kg) para a área mineira de Rio de Frades. Fonte: Elaborado pela autora.

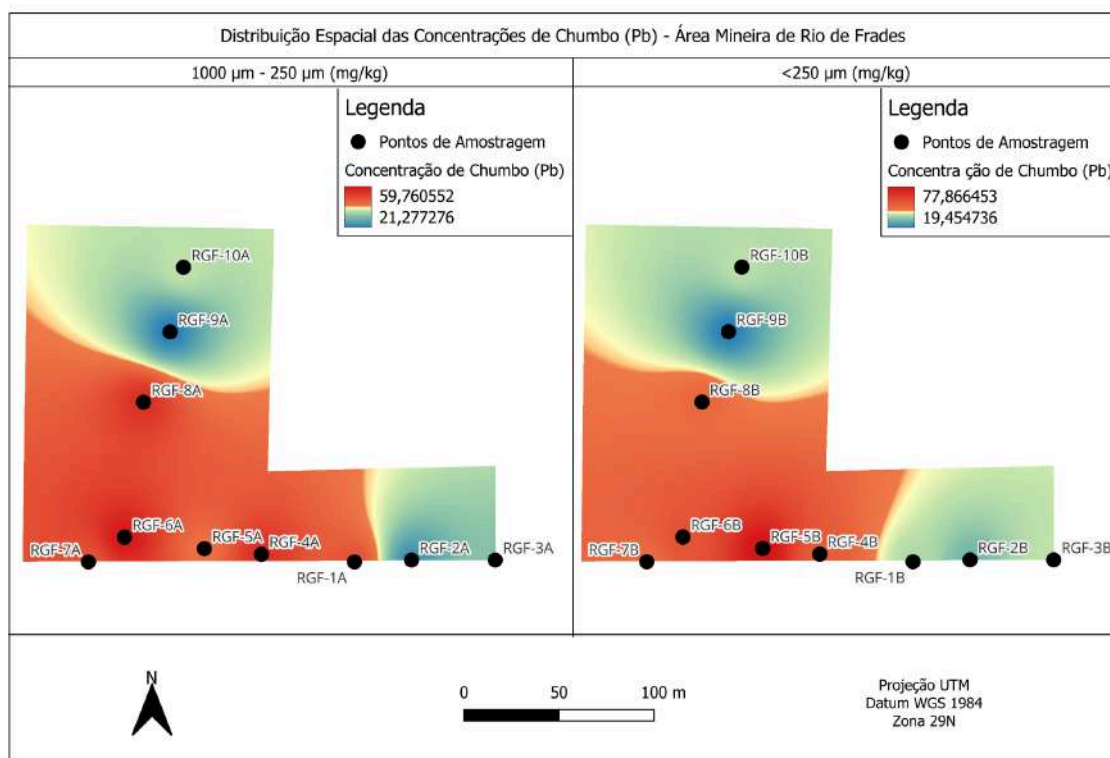


Figura 27. Mapa de distribuição espacial do elemento chumbo (Pb) na fração 250 μm - 1000 μm (mg/kg) e <250 μm (mg/kg) para a área mineira de Rio de Frades. Fonte: Elaborado pela autora.

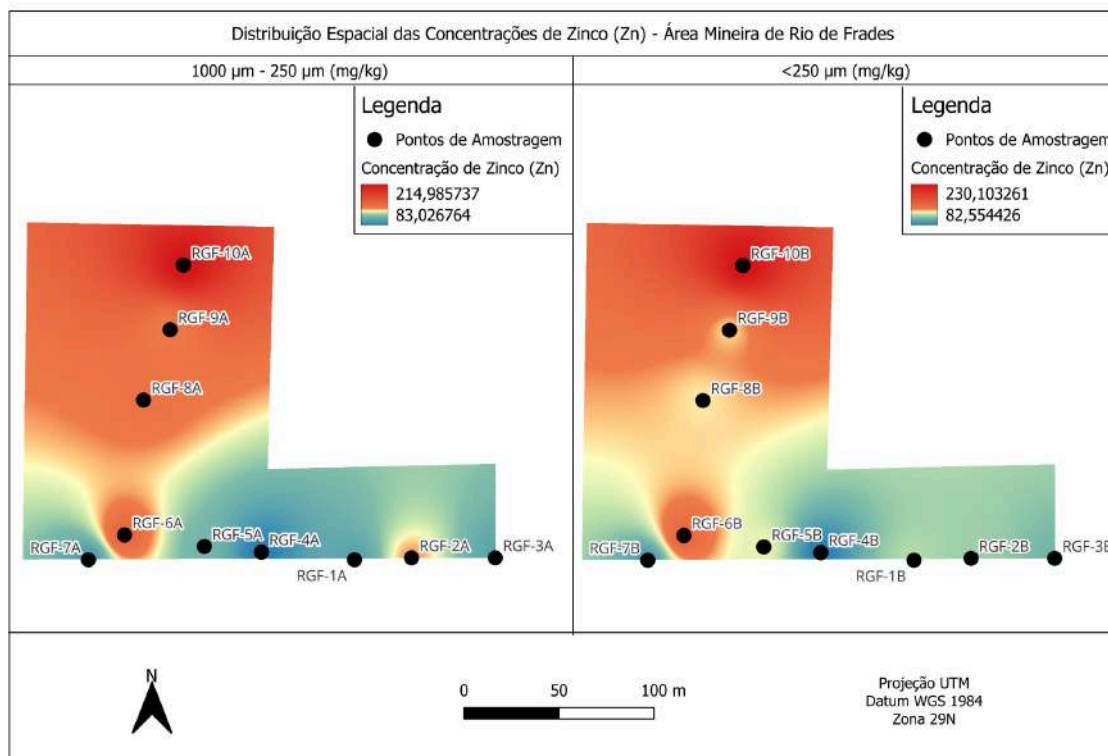


Figura 28. Mapa de distribuição espacial do elemento zinco (Zn) na fração 250 µm - 1000 µm (mg/kg) e <250 µm (mg/kg) para a área mineira de Rio de Frades. Fonte: Elaborado pela autora.

4.3 Resultados geoquímicos - Área Mineira de Regoufe

Neste subcapítulo apresenta-se os resultados geoquímicos obtidos para as amostras de solo recolhidas na área mineira de Regoufe. As concentrações dos elementos analisados evidenciam variações entre diferentes amostras, refletindo a heterogeneidade geoquímica do sistema mineiro.

A tabela 19 apresenta a estatística descritiva das concentrações dos elementos determinados nas amostras de solo desta área mineira, incluindo os valores de mínimo máximo, mediana e desvio padrão.

Tabela 19. Estatística descritiva das concentrações elementares nas amostras de solo da área mineira de Regoufe (mg/kg matéria seca), além do guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial). Fonte: Elaborada pela autora.

Elemento	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio Padrão	Referência APA (mg/kg)
Sb	1,06	24,16	8,60	7,13	5,89	1,3
As	87,20	18363,04	4445,73	3027,15	4594,07	18

Ba	<10,00	79,80	53,58	57,35	18,71	220
Be	<1,00	6,87	4,24	4,27	1,22	2,5
Cd	0,46	23,88	6,52	3,91	6,81	1,2
Pb	3,57	370,95	106,28	63,61	88,53	120
Co	<10,00	<10,00	-	-	-	22
Cu	1,40	83,42	38,61	37,84	21,55	92
Cr	<2,00	34,10	10,41	8,25	7,23	70
Mo	<2,00	4,40	3,00	2,70	0,87	2
Ni	<2,00	18,90	7,82	6,40	4,82	82
Se	<1,00	5,62	2,53	2,28	0,99	1,5
V	<2,00	31,10	10,20	6,80	7,82	86
Zn	24,00	3280,80	421,53	214,75	664,70	290
Hg	0,06	10,18	1,48	0,73	2,41	0,27
Sn	<5,00	27,00	9,16	8,40	4,73	40
W	<10,00	530,00	148,62	130,00	131,10	20

A análise das concentrações médias dos elementos evidencia diferenças na abundância relativa entre os diferentes elementos analisados, conforme ilustrado na figura 29.

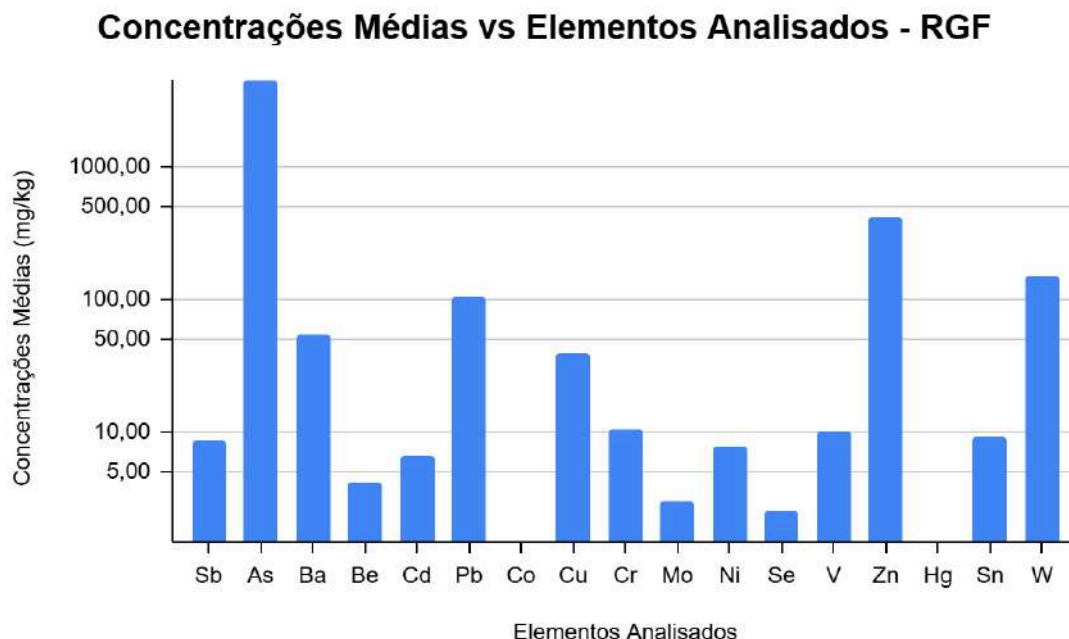


Figura 29. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Regoufe (mg/kg). Fonte: Elaborado pela autora.

4.3.1 Elementos associados à mineralização W-Sn

Dentro do contexto relacionado às atividades mineiras de Regoufe, com foco nas concentrações de elementos associados à mineralização de tungsténio (W) e estanho (Sn), serão abordados os seguintes elementos: W, Sn, As, Cu, Pb, Zn e Mo. Estes elementos são reconhecidos como indicadores geoquímicos típicos de sistemas mineralizados do tipo W-Sn.

A presença de variações significativas nos níveis de concentração destes elementos podem ser observadas na tabela 20. Tanto os valores de mínimo, máximo como a média, mediana e desvio padrão evidenciam a heterogeneidade das concentrações ao longo das amostras analisadas.

Tabela 20. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Regoufe, em relação ao guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial). Fonte: Elaborada pela autora.

Elemento	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio Padrão	Referência APA (mg/kg)
Sn	<5,00	27,00	9,16	8,40	4,73	40

W	<10,00	530,00	148,62	130,00	131,10	20
As	87,20	18363,04	4445,73	3027,15	4594,07	18
Cu	1,40	83,42	38,61	37,84	21,55	92
Pb	3,57	370,95	106,28	63,61	88,53	120
Zn	24,00	3280,80	421,53	214,75	664,70	290
Mo	<2,00	4,40	3,00	2,70	0,87	2

Essas análises evidenciam a desigualdade das abundâncias relativas, assim sendo possível distinguir elementos com maior representatividade no conjunto de dados (Figura 30). As principais diferenças mostram a variabilidade quantitativa entre os elementos analisados.

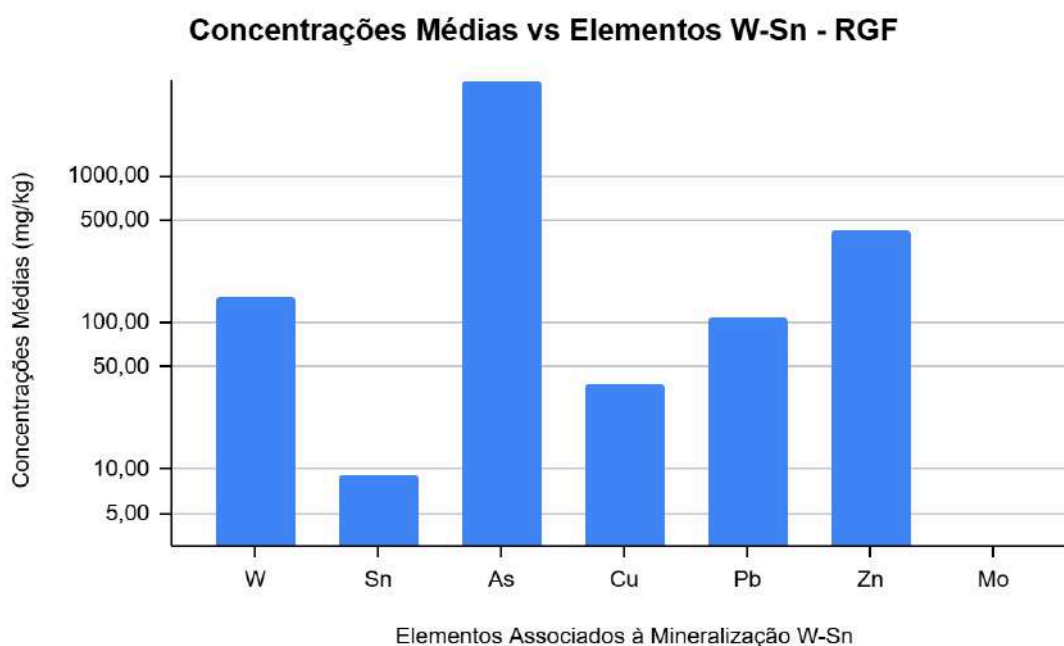


Figura 30. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Regoufe com foco nos elementos associados à mineralização W-Sn: W, Sn, As, Cu, Pb, Zn e Mo (mg/kg). Fonte: Elaborado pela autora.

4.3.1.2 Distribuição dos elementos associados à mineralização W-Sn por fração granulométrica

Também é possível correlacionar os resultados das análises a partir da fração granulométrica de cada amostra referente ao contexto de mineralização W-Sn. As frações granulométricas consideradas incluem 250 μ m - 1000 μ m (fração areia) e <250

μm (fração argila/silte), designadas como “A” (Tabela 21) e “B” (Tabela 22), respectivamente, em cada uma das amostras.

Tabela 21. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Regoufe a partir das frações granulométricas 250 μm - 1000 μm (amostras com indicativo A) e < 250 μm (amostras com indicativo B), em relação ao guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial), mínimo, máximo e média. Fonte: Elaborada pela autora.

Elemento	Mínimo		Máximo		Média	
	Fração A	Fração B	Fração A	Fração B	Fração A	Fração B
W	<10,00	29	530	440	126,5	167,57
Sn	<5,00	5,6	12	27	7,81	10,06
As	95,44	87,2	14087,25	18363,04	3919,88	4971,59
Cu	1,4	13,08	76,15	83,42	33,86	43,37
Pb	3,57	19,78	239	370,95	93,88	118,69
Zn	24	75,5	3280,8	2197,1	448,21	394,85
Mo	<2,00	<2,00	2,7	4,4	2,7	3,08

Tabela 22. Intervalo de concentrações dos elementos associados à mineralização W-Sn nas amostras de solo de Regoufe a partir das frações granulométricas 250 μm - 1000 μm (amostras com indicativo A) e < 250 μm (amostras com indicativo B), em relação ao guia de contaminação de solos APA (Tabela B - Valores de referência para solos a menos de 30m de uma massa de água superficial), mediana, desvio padrão e referência APA. Fonte: Elaborada pela autora.

Elemento	Mediana		Desvio Padrão		Referência APA (mg/kg)
	Fração A	Fração B	Fração A	Fração B	
W	78,5	145	146,19	118,86	20
Sn	7,05	8,8	2,26	5,76	40
As	2746,31	3703,66	3970,98	5230,41	18
Cu	32,36	40,99	21,41	21,33	92
Pb	62,78	63,64	72,24	103,38	120
Zn	213,3	216,2	801,72	520,53	290
Mo	2,7	2,9	-	0,99	2

Os resultados evidenciam variações nas concentrações dos elementos entre as duas frações granulométricas, observando-se diferenças na amplitude dos valores registados para cada classe. Estas variações são refletidas tanto nos valores mínimos

e máximos, como nos parâmetros estatísticos centrais. A distribuição das concentrações dos elementos por fração granulométrica pode ser observada na figura 31, que ilustra as diferenças na magnitude das concentrações entre as classes granulométricas consideradas.

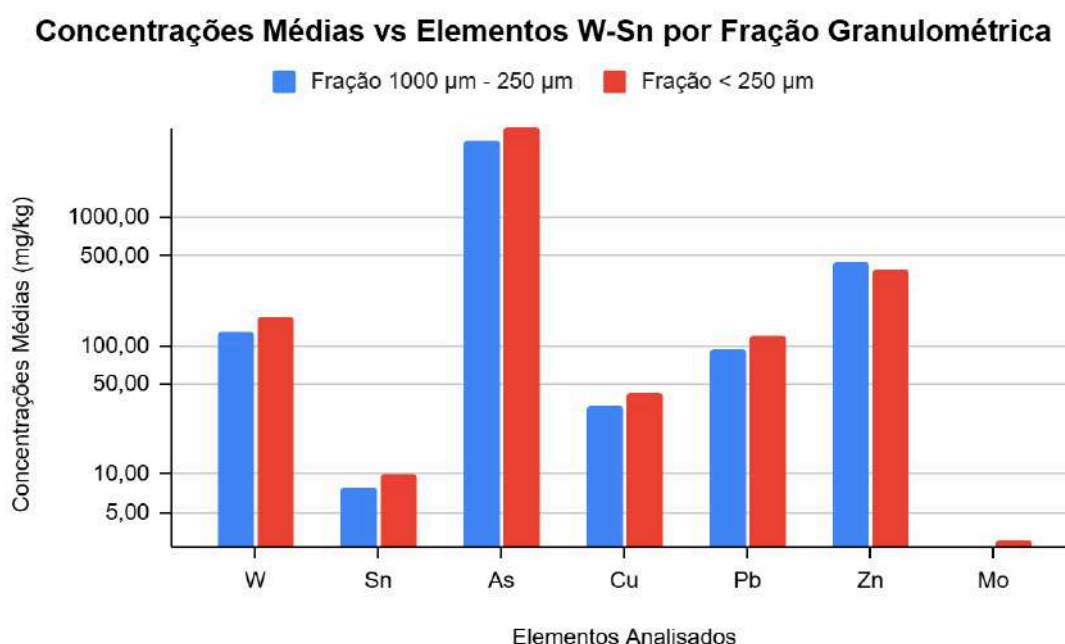


Figura 31. Concentrações médias dos elementos analisados na mina de Regoufe com foco nos elementos associados à mineralização W-Sn: W, Sn, As, Cu, Pb, Zn e Mo (mg/kg), por fração granulométrica: 250 µm - 1000 µm (Azul) e < 250 µm (Vermelho). Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados indicam que as concentrações dos elementos analisados apresentam padrões distintos entre as diferentes frações granulométricas, sendo estas variações também observáveis ao nível das amostras individuais. A distribuição detalhada das concentrações por fração granulométrica e por amostra encontra-se descrita nos relatórios analíticos (Anexo 1), constituindo a base para a análise comparativa subsequente entre as áreas estudadas.

4.3.2 Distribuição espacial dos Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT)

A distribuição espacial dos elementos potencialmente tóxicos (EPT) na área mineira de Regoufe foi estimada com base na interpolação dos dados obtidos referentes aos diferentes pontos de amostragem, possibilitando a visualização da disposição espacial dos contaminantes dentro da área de estudo. A seguir serão

dispostos os mapas de distribuição espacial do Arsénio (As), Volfrâmio (W), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn), elementos com valores significativos para análise individual, dispondo das diferentes granulometrias.

A análise da disposição espacial do As na fração areia (250 μ m - 1000 μ m) e na fração argila/silte (< 250 μ m) (Figura 32) exhibe os locais de maior concentração do contaminante nas regiões avermelhadas do mapa, assim como as menores nas regiões azuladas. Cada mapa evidencia a heterogeneidade local, assim como o poder de adsorção de cada fração granulométrica do solo analisado.

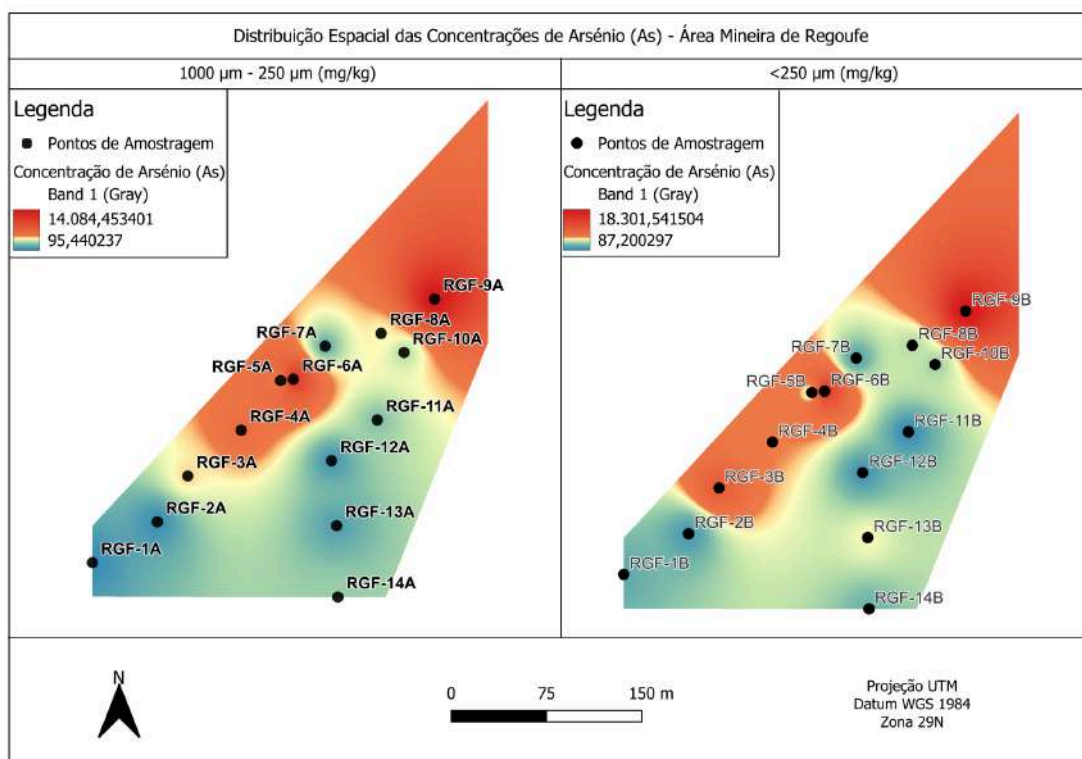


Figura 32. Mapa de distribuição espacial do elemento arsénio (As) na fração 250 μ m - 1000 μ m (mg/kg) (esquerda) e <250 μ m (mg/kg) (direita) para a área mineira de Regoufe. Fonte: Elaborado pela autora.

Assim como o arsénio (As), este padrão se repete para os outros elementos como volfrâmio (W) (Figura 33), chumbo (Pb) (Figura 34) e zinco (Zn) (Figura 35), em relação às classes granulométricas consideradas: 250 μ m - 1000 μ m e < 250 μ m, respetivamente.

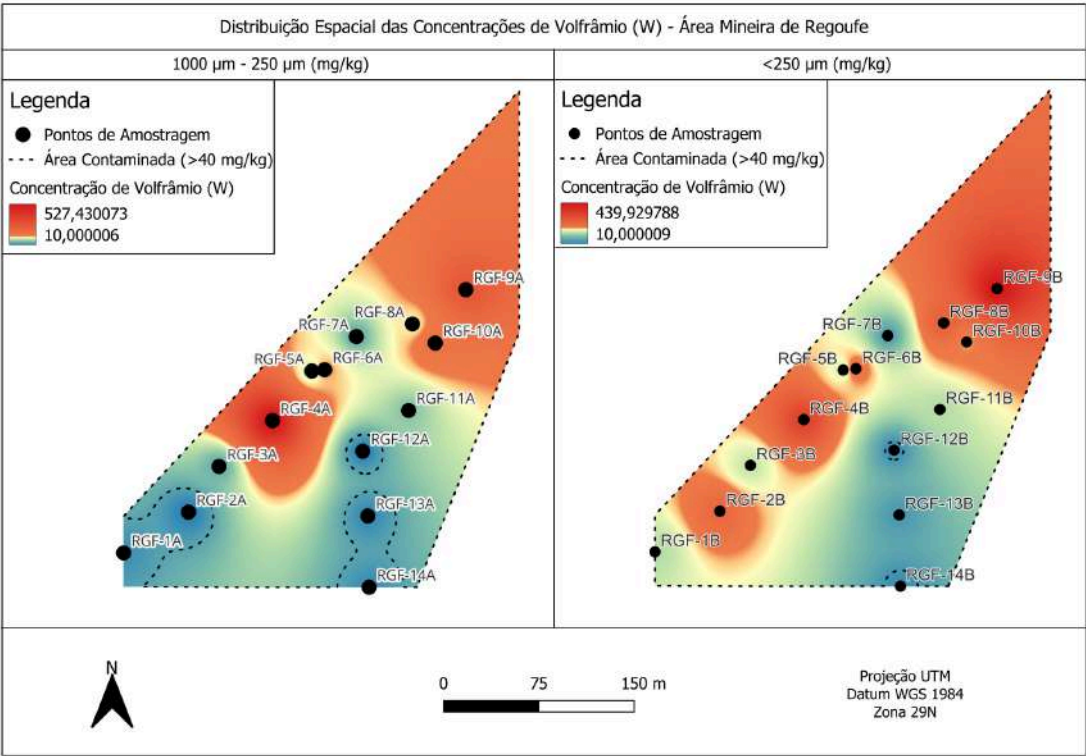


Figura 33. Mapa de distribuição espacial do elemento volfrâmio (W) nas frações 250 µm - 1000 µm (mg/kg) e <250 µm (mg/kg) para a área mineira de Regoufe. Fonte: Elaborado pela autora.

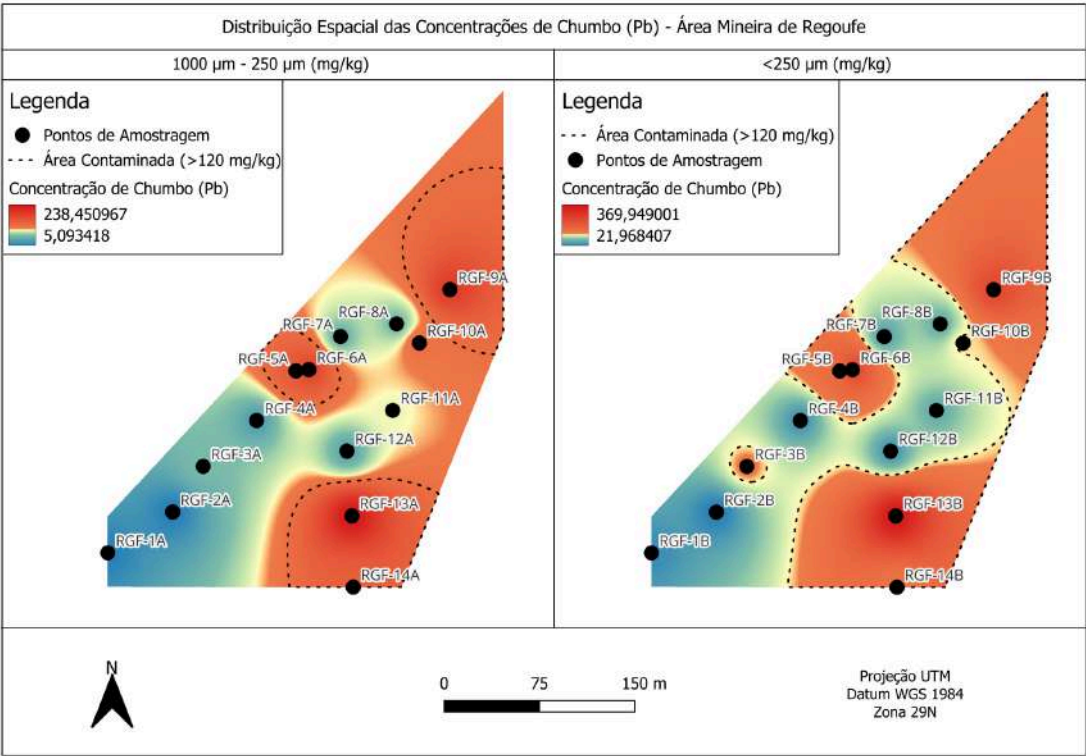


Figura 34. Mapa de distribuição espacial do elemento chumbo (Pb) na fração 250 μm - 1000 μm (mg/kg) e <250 μm (mg/kg) para a área mineira de Regoufe. Fonte: Elaborado pela autora.

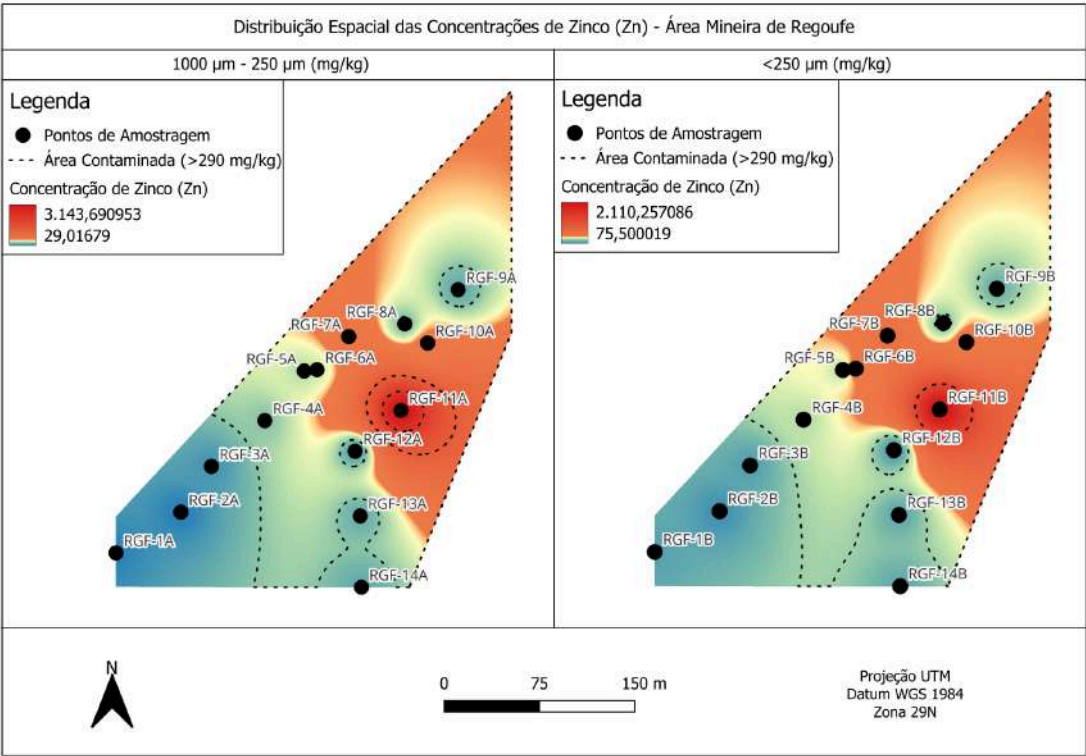


Figura 35. Mapa de distribuição espacial do elemento zinco (Zn) na fração 250 μm - 1000 μm (mg/kg) e <250 μm (mg/kg) para a área mineira de Regoufe. Fonte: Elaborado pela autora.

5. Discussão

5.1 Síntese dos principais resultados

5.1.1 Variabilidade geoquímica global

Os produtos resultantes das análises geoquímicas das amostras das áreas mineiras de Rio de Frades e Regoufe mostram a variação nos teores de concentrações dos elementos geoquímicos abordados nesta investigação. De modo geral, torna-se perceptíveis variações expressivas para elementos como o arsénio (As) e o volfrâmio (W) em relação ao conjunto amostral.

Os resultados indicam a presença de anomalias geoquímicas notórias para os seguintes Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT): As, W, Sn, Pb e Zn, evidenciando as antigas atividades mineiras presentes nas duas áreas de estudo, correlacionado com a mineralização W-Sn. Em relação à estatística observada (mínimos, máximos, médias, mediana e desvio padrão), os mesmos resultados confirmam a distribuição irregular dos contaminantes e a coexistência de zonas enriquecidas geoquimicamente e áreas com valores próximos ao fundo geoquímico local.

5.1.2 Comparação entre as áreas mineiras de Rio de Frades e Regoufe

A comparação entre as duas áreas de estudo exhibe diferentes assinaturas geoquímicas dos solos, associadas aos diferentes contextos geológicos e mineralogia local.

Dando foco à área mineira de Rio de Frades, os resultados evidenciam as elevadas concentrações de arsénio (As), apontando para um forte enriquecimento geoquímico local devido aos seus valores máximos. Essa distribuição sugere uma influência significativa de mineralização sulfetada, típica da geologia local.

Por sua vez, na área mineira de Regoufe, observa-se a dimensão de valores dos elementos associados à mineralização W-Sn, como o volfrâmio (W) e estanho (Sn), com concentrações elevadas entre as amostras e respetivas frações granulométricas. A presença destes elementos confirma a influência das mineralizações filonianas associadas aos granitos regionais.

De forma integrada, estas diferenças evidenciam que, embora ambas as áreas apresentem contaminação associada à exploração mineira, a natureza dos elementos

dominantes e os padrões de distribuição refletem o controlo litológico e metalogenético específico de cada sistema.

5.1.3 Influência da granulometria na distribuição dos elementos

Ao comparar as frações granulométricas é possível observar um padrão consistente de enriquecimento dos EPT nas frações mais finas (<250 μm), em relação às frações mais grosseiras (250–1000 μm). Esse padrão em especial evidencia os elementos como As, W e Sn, apresentando valores superiores na fração fina em ambas as áreas de estudos.

Este padrão confirma a importância da granulometria na distribuição dos contaminantes, evidenciando a associação preferencial dos EPT a partículas de menor dimensão. A variabilidade observada entre frações reforça a necessidade de considerar a dimensão das partículas, ou seja a granulometria da amostra, como um fator determinante na interpretação dos dados geoquímicos.

5.1.4 Distribuição espacial dos elementos potencialmente tóxicos

Para ambas as áreas a distribuição espacial torna-se um tópico determinante, visto que, a partir dos pontos de amostragem de solo, é possível determinar sua mobilidade na região de estudo.

Com base nestes dados, é possível dizer que a área apresenta uma heterogeneidade na distribuição dos EPT, apontando os locais de proximidades de escombreiras e antigas instalações mineiras e frentes de exploração, locais de maior abundância de contaminantes. Sua tendência varia de acordo com a sua localização, observando-se maiores concentrações nas zonas avermelhadas em áreas ligadas a atividades mineiras e zonas azuladas em locais mais afastados da fonte de contaminação.

Adicionalmente, pode-se correlacionar a geomorfologia da área, assim como a rede de drenagem, com as concentrações dos ETP. Regiões com maior enriquecimento estão dispostas a partir de cotas menores e áreas a jusante, indicando um transporte superficial efetivo dos contaminantes no meio em que estão inseridos e a redistribuição dos mesmos ao longo das vertentes e linhas d'água. Nota-se também que a fração <250 μm (argila/silte) apresenta uma distribuição espacial mais alongada devido a sua alta mobilidade em relação a fração 250–1000 μm (areia). Estas informações são comuns às duas áreas, tanto a mina de Rio de Frades como a mina de Regoufe.

5.2 Influência da granulometria na retenção de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT)

5.2.1 Padrões granulométricos na distribuição dos EPT

A partir das análises dos resultados obtidos destaca-se a granulometria como um importante constituinte para determinar a distribuição dos Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) nos solos das antigas áreas mineiras de Regoufe e Rio de Frades. De modo geral, observa-se um enriquecimento sistemático da concentração de diversos elementos nas frações mais finas (<250 μm) ao comparar com as frações mais grosseiras (250–1000 μm).

Particularmente, este padrão destaca os seguintes elementos: Arsénio (As), Volfrâmio (W) e Estanho (Sn), que apresentam valores superiores na fração argila/silte em comparação com a fração areia, servindo para ambas as áreas de estudo. Esta repetição de padrão sugere uma associação preferencial das partículas de EPT às de menor dimensão, tornando a base de dados mais robusta.

5.2.2 Mecanismos de retenção nas frações finas

O predomínio da retenção dos EPT nas frações mais finas podem ser explicadas a partir das propriedades físico-químicas destas partículas. As partículas <250 μm apresentam uma maior área superficial específica, favorecendo a adsorção de metais e metaloides à superfície da partícula. Ademais, estas frações tendem a concentrar fases geoquímicas secundárias, óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, argilominerais e matéria orgânica, que são essenciais para a retenção dos EPT através de mecanismos como adsorção, complexação e troca iônica.

A formação dessa fase está diretamente ligada à meteorização dos minerais primários presentes na área, sendo particularmente relevante no contexto de alteração intensa, como visto nas minas de Regoufe e Rio de Frades. Estes processos estão associados, predominantemente, à incorporação dos EPT na fração mais reativa do solo.

5.2.3 Mina de Rio de Frades

A mina de Rio de Frades apresenta um comportamento dos EPT fortemente influenciado pela presença de mineralizações sulfetadas. A oxidação dos minerais mais abundantes naquela área, como arsenopirite e pirite, conduz à liberação destes

elementos como o arsénio (As). O As conecta-se facilmente e preferencialmente às frações mais finas após o processo de alteração.

A elevada afinidade do As por fases secundárias (óxidos de ferro), contribui para o armazenamento destas partículas de menor dimensão. Este processo intensifica-se em ambientes que apresentam drenagem ácida de mina (DAM), onde as condições geoquímicas facilitam a mobilização e fixação dos contaminantes. A distribuição observada sugere uma forte conexão entre os processos de oxidação de sulfuretos e o enriquecimento das frações finas (<250 μm).

5.2.4 Mina de Regoufe

Na área mineira de Regoufe, a retenção dos contaminantes está associada fortemente ao contexto geológico granítico e à presença de mineralização W-Sn. A alteração dos minerais principais, cassiterite e volframite, contribui para a liberação destes elementos, que futuramente serão associados às fases secundárias presentes nas frações de menor dimensão, possível observar na figura 30.

As concentrações de W e Sn na fração argila/silte sugerem a incorporação destes elementos em óxidos de ferro e manganês, bem como em minerais argilosos formados a partir da meteorização. Este comportamento reflete a evolução geoquímica da área a partir de prolongados períodos de exposição superficial. Também é possível destacar que a heterogeneidade dos resultados, perante os outros elementos encontrados nas amostras de solo da mina de Regoufe, reflete a distribuição irregular de matérias provenientes das escombreyras e da mineralização local.

5.2.5 Implicações para a mobilidade dos contaminantes

A relação à elevada capacidade de retenção, as frações <250 μm apresentam também maior sensibilidade à mobilização no ambiente superficial. Devido a sua dimensão reduzida, as partículas são transportadas por ação do escoamento superficial e pelas linhas de drenagem com maior facilidade.

Este comportamento implica que certa parte dos Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) se redistribui no meio ambiente sob a forma particulada, contribuindo, assim, para a dispersão dos contaminantes para além da área fonte. Com base nestes dados, é possível reforçar que o transporte e redistribuição dos EPT são direcionados a zonas com maior declive ou elevada exposição à erosão hídrica.

5.3 Controlo geológico na distribuição dos Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT)

5.3.1 Enquadramento geológico e controlo litológico

A distribuição dos elementos potencialmente tóxicos (EPT) nos solos das áreas mineiras de Regoufe e Rio de Frades evidencia um controlo geológico significativo, refletindo o distinto enquadramento litológico e metalogenético de cada área. As diferenças observadas nas concentrações e nos padrões de dispersão estão diretamente associadas à natureza das rochas encaixantes e à tipologia das mineralizações exploradas (Figura 3)

A área de Rio de Frades encontra-se integrada em unidades metassedimentares, onde ocorrem mineralizações associadas a sulfuretos metálicos, nomeadamente arsenopirite e pirite. Por outro lado, na área de Regoufe, inserida em contexto granítico varisco, predominam mineralizações filonianas associadas a granitos especializados em W-Sn.

Estas diferenças litológicas condicionam não apenas a composição geoquímica de base dos solos, mas também os processos de libertação, mobilização e retenção dos EPT no ambiente superficial.

5.3.2 Mina de Rio de Frades: controlo associado a mineralizações sulfuretadas

Na área mineira de Rio de Frades, o controlo geológico na distribuição dos EPT está associado à presença de mineralizações sulfuretadas em contexto metassedimentar (Figura 48). Minerais como arsenopirite e pirite desempenham um papel central como fontes de elementos potencialmente tóxicos, em particular o arsénio (As).

A meteorização e oxidação destes sulfuretos promovem a libertação de As e outros elementos para o meio envolvente, frequentemente associada à formação de soluções ácidas. Este processo contribui para uma maior mobilidade inicial dos EPT, seguida da sua redistribuição e eventual retenção em fases secundárias.

5.3.3 Mina de Regoufe: controlo associado a sistemas graníticos W-Sn

Na área mineira de Regoufe, a distribuição dos EPT é fortemente influenciada pela presença de granitos mineralizados e por sistemas filonianos ricos em tungsténio

(W) e estanho (Sn) (Figura 36). Os minerais primários, como wolframite e cassiterite, constituem as principais fontes destes elementos.

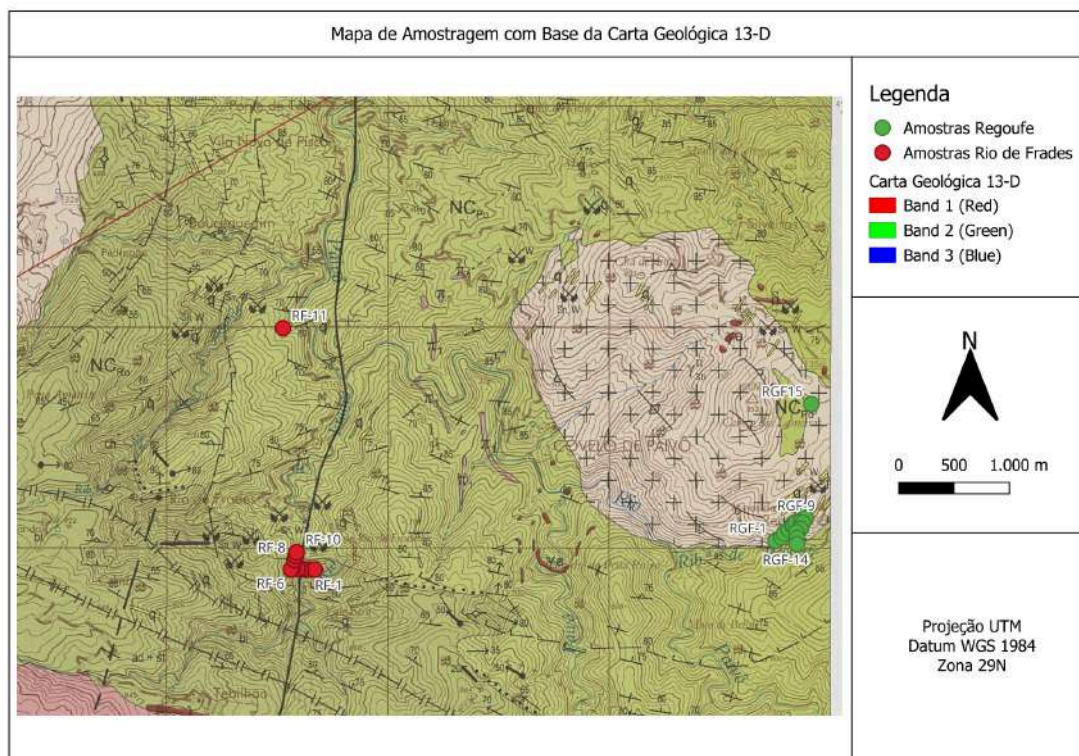


Figura 36. Mapa geológico com os pontos de amostragem na área das minas de Rio de Frades (em vermelho) e Regoufe (em verde), Arouca, Portugal (Folha 13-D). Fonte: Elaborado pela autora.

A meteorização destes minerais conduz à libertação progressiva de W e Sn, que são posteriormente incorporados em fases secundárias ou adsorvidos em partículas finas do solo. Este processo resulta numa distribuição relativamente localizada dos EPT, com concentrações mais elevadas nas proximidades dos filões mineralizados e das escombrelas associadas à exploração mineira.

A variabilidade observada nas concentrações reflete a heterogeneidade da mineralização e a distribuição irregular dos materiais resultantes das atividades mineiras. Em geral, o controlo geológico em Regoufe traduz-se numa assinatura geoquímica dominada por elementos associados a sistemas graníticos, com dispersão relativamente limitada e fortemente dependente da proximidade às fontes primárias.

Comparativamente a Regoufe, a distribuição dos EPT em Rio de Frades tende a ser mais difusa e abrangente, refletindo a maior mobilidade dos elementos derivados de sulfuretos e a influência de processos geoquímicos mais dinâmicos. Este

comportamento resulta numa assinatura geoquímica dominada por elementos associados a mineralizações sulfuretadas, com destaque para o arsénio.

5.3.4 Interação entre controlo geológico e outros fatores

Para além da influência direta da litologia e da mineralização, o controlo geológico interage com outros fatores, como a granulometria, os processos geoquímicos e os fatores geomorfológicos, contribuindo para a complexidade dos padrões observados.

A natureza das rochas encaixantes influencia a produção de materiais finos durante a meteorização, afetando a distribuição granulométrica e, consequentemente, a retenção dos EPT. Simultaneamente, os processos de alteração dos minerais primários condicionam a formação de fases secundárias, que desempenham um papel essencial na adsorção e imobilização/mobilização dos contaminantes.

Esta interação entre fatores evidencia que o controlo geológico deve ser interpretado de forma integrada com os restantes processos que atuam no sistema solo-ambiente.

5.4 Influência da distribuição espacial e dos fatores geomorfológicos

5.4.1 Padrões espaciais de distribuição dos EPT

A distribuição espacial dos Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) nas áreas mineiras de Rio de Frades e Regoufe evidencia um padrão marcadamente heterogéneo, característico de sistemas mineiros abandonados nos quais as fontes de contaminação não se encontram distribuídas de forma homogénea, mas sim associadas a zonas específicas de exploração, escombrelas, antigas galerias, lavarias e áreas de acumulação de materiais residuais. Os mapas de interpolação elaborados para arsénio (As), volfrâmio/tungsténio (W), chumbo (Pb) e zinco (Zn) mostram que os valores mais elevados se concentram preferencialmente nas proximidades das zonas mineiras diretamente intervencionadas, diminuindo, em geral, à medida que aumenta a distância em relação aos focos principais de contaminação.

Em Rio de Frades, a distribuição espacial revela um padrão ainda mais expressivo para o arsénio (As), cujo valor máximo atinge 67.590,82 mg/kg, acompanhado por concentrações elevadas de volfrâmio (W), com máximo de 1.600

mg/kg. Estes resultados indicam uma forte assinatura geoquímica associada à mineralização sulfuretada local, particularmente relacionada com a presença de arsenopirite e outros sulfuretos. Os mapas de distribuição mostram que as maiores concentrações ocorrem junto às antigas zonas de tratamento do minério, escombreyas e setores topograficamente mais baixos, sugerindo a atuação conjunta de fontes primárias de contaminação e processos de transporte superficial.

Na área mineira de Regoufe, as concentrações mais expressivas estão associadas aos elementos arsénio (As), volfrâmio (W), chumbo (Pb) e zinco (Zn), com destaque para os valores máximos de As de 18.363,04 mg/kg, W de 530 mg/kg, Pb de 370,95 mg/kg e Zn de 3.280,80 mg/kg. Estes valores evidenciam que a antiga atividade mineira permanece refletida na composição geoquímica dos solos, sobretudo nas zonas próximas às escombreyas e antigas instalações. A distribuição espacial destes elementos indica que a contaminação ocorre sob a forma de manchas ou anomalias localizadas, e não como uma pluma contínua e uniforme, o que reforça a influência da disposição irregular dos materiais mineiros e da heterogeneidade da mineralização filoniana.

A comparação entre as duas áreas permite observar que Regoufe apresenta uma assinatura geoquímica mais marcada por elementos associados ao sistema granítico W-Sn, com valores relevantes de W, Sn, Pb e Zn, enquanto Rio de Frades apresenta uma anomalia muito expressiva em As, coerente com o predomínio de mineralizações sulfuretadas. Assim, a distribuição espacial dos EPT reflete não apenas a atividade mineira passada, mas também o controlo litológico, mineralógico e geomorfológico de cada área.

5.4.2 Influência do relevo e da topografia

Os fatores geomorfológicos exercem papel determinante na dispersão dos contaminantes nas duas áreas estudadas. Tanto Rio de Frades como Regoufe estão inseridas em contexto montanhoso, com relevo acidentado, vertentes inclinadas e vales encaixados, condições que favorecem o escoamento superficial concentrado e o transporte mecânico de partículas contaminadas. Segundo Correia (2010), a região apresenta amplitudes altimétricas significativas, variando aproximadamente entre 300 e 450 m na envolvência de Rio de Frades e entre 400 e 750 m na área de Regoufe.

Em Rio de Frades, os pontos de amostragem localizados na zona mineira apresentam cotas entre aproximadamente 325 m e 340 m, enquanto o ponto de controlo RF-11 encontra-se fora da zona de influência direta. A presença de concentrações elevadas de As, W e Pb em setores de menor cota e próximos ao eixo de drenagem local indica que o relevo contribui diretamente para a redistribuição dos contaminantes. As vertentes inclinadas favorecem a erosão dos materiais expostos nas escombreyras e o seu transporte para zonas topograficamente mais baixas, onde ocorre acumulação preferencial de partículas finas e minerais portadores de EPT.

Na área de Regoufe, os pontos de amostragem situam-se maioritariamente entre 643 m e 661 m de altitude, acompanhando a zona das antigas instalações e escombreyras. Apesar da amplitude altimétrica interna dos pontos ser relativamente reduzida, a área está inserida em contexto geomorfológico mais amplo, associado às serras envolventes, onde a dissecação do relevo e a presença de vertentes inclinadas condicionam a direção preferencial do escoamento. Dessa forma, os materiais contaminados podem ser remobilizados ao longo das vertentes e acumulados em setores específicos, sobretudo onde ocorre redução da energia do escoamento ou maior retenção de partículas finas.

O relevo atua, portanto, como um fator de transferência lateral dos contaminantes, promovendo a passagem dos EPT das zonas fonte para áreas de deposição secundária. Este processo é especialmente relevante em ambientes mineiros abandonados, onde os resíduos permanecem expostos à meteorização, à erosão hídrica e à ação sazonal da precipitação.

5.4.3 Papel da rede de drenagem

A rede de drenagem constitui um dos principais mecanismos de conectividade entre as fontes de contaminação e os compartimentos ambientais a jusante. Nas áreas estudadas, destacam-se o Rio de Frades e Ribeira de Regoufe, ambos integrados na bacia hidrográfica do Douro através do sistema do rio Paiva. Estas linhas de água funcionam como corredores de transporte de partículas e solutos, permitindo a dispersão dos contaminantes para além das áreas imediatamente adjacentes às antigas frentes mineiras.

Durante períodos de maior precipitação, a água de escoamento superficial pode atravessar zonas de escombreyra, antigas galerias e solos mineralizados,

promovendo tanto a lixiviação de elementos em solução como o arrastamento de partículas sólidas. Este processo é particularmente importante para as frações granulométricas mais finas, que apresentam maior capacidade de transporte em suspensão. Assim, mesmo elementos com baixa mobilidade química relativa podem ser redistribuídos no ambiente quando adsorvidos ou incorporados em partículas finas.

Em Rio de Frades, a configuração do vale encaixado e a proximidade entre as antigas instalações mineiras e a linha de água favorecem uma ligação direta entre os materiais contaminados e o sistema de drenagem. Fonseca et al. (2020) já haviam identificado que os teores mais elevados de As ocorrem nas zonas de tratamento do minério, escombrelas, proximidades de galerias e locais de menor cota, reforçando a importância do transporte mecânico de partículas mineralizadas. Além disso, zonas de desaceleração do fluxo, como inflexões do curso de água ou pequenas áreas de deposição, podem favorecer a acumulação de sedimentos enriquecidos em EPT.

Em Regoufe, a drenagem local também atua como mecanismo de remobilização, sobretudo nas zonas onde as escombrelas e materiais residuais permanecem expostos. A presença de concentrações elevadas de As, Pb e Zn em determinados setores sugere que a redistribuição dos elementos não depende apenas da proximidade às fontes primárias, mas também da forma como o escoamento superficial reorganiza os materiais ao longo da paisagem.

5.4.4 Interação entre granulometria e fatores geomorfológicos

A interação entre granulometria e geomorfologia é essencial para compreender a mobilidade dos contaminantes nas áreas estudadas. Os resultados obtidos indicam que, em geral, a fração mais fina, inferior a 250 μm , tende a concentrar valores mais elevados de diversos EPT, especialmente As, W, Sn e Pb. Esta fração apresenta maior área superficial específica e maior capacidade de adsorção, favorecendo a retenção de metais e metalóides em óxidos/hidróxidos de ferro e manganês, argilominerais e matéria orgânica.

Contudo, a mesma característica que favorece a retenção geoquímica também aumenta a suscetibilidade ao transporte físico. Partículas finas são mais facilmente mobilizadas por escoamento superficial, sobretudo em áreas com declives acentuados e solos pouco estabilizados. Dessa forma, a fração <250 μm pode atuar

simultaneamente como reservatório e vetor de dispersão dos contaminantes, funcionando como uma fase ambientalmente sensível em contextos de erosão hídrica.

Nas áreas onde os mapas indicam maior continuidade espacial das anomalias na fração fina, é possível interpretar que os processos de transporte superficial e deposição secundária tiveram papel relevante na redistribuição dos EPT. Já a fração mais grosseira, entre 250 μm e 1000 μm , tende a refletir uma contribuição mais próxima das fontes primárias, como fragmentos de minerais resistentes, partículas de escombreira e materiais diretamente derivados da mineralização. Este comportamento é particularmente importante para o W, cuja elevada densidade favorece permanência próxima às fontes, embora também possa ocorrer transporte mecânico limitado em partículas minerais.

Assim, a análise integrada entre granulometria, relevo e drenagem mostra que a contaminação nas minas de Rio de Frades e Regoufe não pode ser interpretada apenas como resultado da concentração total dos elementos no solo. É necessário considerar o tamanho das partículas, a posição topográfica, a proximidade às linhas de água e a dinâmica de transporte superficial. Estes fatores condicionam a extensão espacial da contaminação e devem ser considerados em qualquer proposta de monitorização, mitigação ou recuperação ambiental.

5.5 Implicações ambientais

Os resultados obtidos mostram que as antigas áreas mineiras de Rio de Frades e Regoufe continuam a representar fontes ativas ou potenciais de contaminação geoambiental, mesmo décadas após o encerramento da exploração. A presença de concentrações elevadas de elementos potencialmente tóxicos, com destaque para arsénio (As), volfrâmio/tungsténio (W), chumbo (Pb), zinco (Zn), cádmio (Cd) e estanho (Sn), evidencia a persistência do passivo ambiental associado à mineração histórica de W-Sn. Este cenário é coerente com estudos anteriores realizados nas duas áreas, que apontam a permanência de escombreyras, sulfuretos expostos e resíduos mineiros como fontes de contaminação dos solos, sedimentos e águas superficiais (Correia, 2010; Fonseca et al., 2020; Durães et al., 2021; Sant'Ovaia et al., 2023).

Do ponto de vista ambiental, o arsénio (As) constitui o elemento de maior preocupação, especialmente em Rio de Frades, onde foram registados valores

máximos de 67.590,82 mg/kg. A sua elevada toxicidade, associada à ocorrência de arsenopirite na paragénese mineral, torna este elemento particularmente relevante na avaliação do risco geoambiental. Em Regoufe, embora os valores máximos de As sejam inferiores aos de Rio de Frades, também se observam concentrações significativas, atingindo 18.363,04 mg/kg, além de teores relevantes de Pb e Zn. Estes resultados confirmam que ambas as áreas apresentam enriquecimento geoquímico significativo, embora com assinaturas distintas.

A presença de EPT em concentrações elevadas no solo não implica, isoladamente, risco imediato igual para todos os compartimentos ambientais, uma vez que a perigosidade depende também da mobilidade, biodisponibilidade, forma química e fase mineralógica em que os elementos se encontram. No entanto, a associação preferencial de muitos destes elementos à fração <250 µm aumenta a relevância ambiental do problema, pois as partículas finas podem ser transportadas por escoamento superficial, suspensão sedimentar e poeiras, ampliando a área potencialmente afetada. Assim, mesmo quando parte dos contaminantes se encontra retida em fases secundárias, como óxidos/hidróxidos de ferro e manganês ou matéria orgânica, a remobilização física dessas partículas pode favorecer sua redistribuição no ambiente.

As implicações ambientais são particularmente relevantes nas zonas próximas às escombreiras, antigas galerias, lavarias e linhas de água. Nestes locais, a meteorização dos minerais sulfuretados, como arsenopirite e pirite, pode promover a libertação de metais e metaloides, favorecendo processos de drenagem ácida de mina (DAM) e lixiviação. Ainda que os sistemas fluviais possam apresentar alguma capacidade de atenuação natural por diluição, precipitação, adsorção e retenção em sedimentos, essa capacidade não elimina a necessidade de monitorização contínua, sobretudo em períodos de maior precipitação, quando o transporte de partículas e solutos tende a aumentar.

Em Regoufe, a presença de concentrações elevadas de As, Pb, Zn e Cd em estudos anteriores reforça a necessidade de atenção ambiental, especialmente nas áreas próximas às galerias e escombreiras. A contaminação do solo pode afetar a qualidade ambiental local, limitar usos futuros do território e representar risco potencial para a vegetação, fauna edáfica e populações que possam utilizar solos ou águas da envolvente. Em Rio de Frades, a exposição de depósitos ricos em sulfuretos e a forte

anomalia de As sugerem que a principal prioridade ambiental deve estar relacionada com o controlo da erosão, da lixiviação e da dispersão de partículas mineralizadas.

A utilização agrícola, recreativa ou patrimonial destas áreas deve considerar a existência de zonas com concentrações anómalas de EPT. Como ambas as minas se inserem no território do Arouca Geoparque Mundial da UNESCO, a valorização geoturística e patrimonial deve ser acompanhada por medidas de segurança ambiental. A preservação do património mineiro não deve ocorrer dissociada da gestão do risco, sendo recomendável a instalação de sinalização informativa, delimitação de áreas críticas e orientação ao público quanto à permanência em zonas com resíduos mineiros expostos.

Os resultados deste trabalho também indicam que futuras estratégias de mitigação devem priorizar as áreas onde os mapas de distribuição espacial identificam maiores concentrações de As, W, Pb e Zn. Entre as medidas possíveis, destacam-se a estabilização física das escombreyras, controlo do escoamento superficial, revegetação com espécies nativas adequadas, cobertura de materiais contaminados, criação de barreiras sedimentares e monitorização periódica de solos, sedimentos e águas. Em Rio de Frades, a remoção ou confinamento de materiais sulfuretados expostos deve ser considerada uma ação prioritária, devido ao seu potencial de geração de acidez e libertação de EPT.

Além disso, a fração granulométrica <250 µm deve ser incorporada como parâmetro central em programas de monitorização ambiental. Esta fração representa a porção mais reativa do solo e, simultaneamente, uma das mais facilmente transportadas no ambiente superficial. Assim, análises futuras devem considerar não apenas a concentração total dos elementos, mas também a sua distribuição por fração granulométrica, biodisponibilidade e associação mineralógica. Estudos complementares como extrações sequenciais, mineralogia detalhada e análise de sedimentos de corrente poderiam melhorar a compreensão sobre o risco real de mobilização e absorção biológica dos contaminantes.

Dessa forma, as implicações ambientais observadas nas minas de Rio de Frades e Regoufe mostram que o passivo mineiro permanece ativo no sistema solo-paisagem. A contaminação resulta da interação entre fontes geológicas e antrópicas, mineralogia primária, processos de meteorização, granulometria, relevo e rede de drenagem. A gestão ambiental destas áreas deve, portanto, adotar uma

abordagem integrada, articulando conservação patrimonial, monitorização geoquímica e medidas de mitigação adaptadas às especificidades de cada mina.

6. Considerações Finais

O presente estudo permitiu avaliar a influência da fração granulométrica na retenção e distribuição de elementos potencialmente tóxicos em solos afetados pela mineração histórica de tungsténio (W) e estanho (Sn) nas áreas mineiras abandonadas de Rio de Frades e Regoufe, no concelho de Arouca, norte de Portugal. A abordagem comparativa entre as duas minas mostrou-se relevante, uma vez que ambas apresentam origem mineira comum associada a mineralizações W-Sn, mas diferem quanto ao contexto litológico, mineralógico, geomorfológico e aos padrões de dispersão dos contaminantes.

Os resultados obtidos indicam que os solos das duas áreas mineiras apresentam enriquecimento geoquímico expressivo em diversos elementos associados à atividade mineira, com destaque para arsénio (As), volfrâmio/tungsténio (W), chumbo (Pb), zinco (Zn), cádmio (Cd) e estanho (Sn). Entre estes elementos, o arsénio revelou-se o contaminante de maior relevância ambiental, tanto pela sua elevada toxicidade como pelas concentrações registadas, especialmente na área mineira de Rio de Frades. A presença de valores elevados deste metaloide reflete a influência da arsenopirite e de outros sulfuretos presentes na paragénese mineral, bem como a exposição prolongada destes materiais às condições superficiais após o abandono das explorações.

A análise granulométrica mostrou que a fração mais fina, inferior a 250 μm , exerce papel fundamental na retenção dos elementos potencialmente tóxicos. Esta fração tende a concentrar maiores teores de contaminantes devido à sua maior área superficial específica, maior capacidade de adsorção e maior associação com argilominerais, óxidos/hidróxidos de ferro e manganês e matéria orgânica. No entanto, esta mesma fração apresenta maior suscetibilidade ao transporte físico por escoamento superficial, podendo atuar simultaneamente como reservatório geoquímico e vetor de dispersão dos contaminantes ao longo das vertentes e linhas de drenagem.

A comparação entre Rio de Frades e Regoufe evidenciou comportamentos geoquímicos distintos. Em Rio de Frades, por sua vez, observa-se uma assinatura geoquímica fortemente marcada por mineralizações sulfuretadas, com destaque para o As e para a sua distribuição espacial mais expressiva. Em Regoufe, a distribuição

dos elementos reflete de forma mais evidente a influência do sistema granítico especializado em W-Sn, com teores relevantes de W, Sn, Pb e Zn, além de concentrações significativas de As. Esta diferença reforça que a contaminação não deve ser interpretada apenas como resultado da atividade mineira, mas como produto da interação entre mineralização primária, litologia encaixante, alteração supergénica e dinâmica geomorfológica local.

Os mapas de distribuição espacial permitiram identificar zonas de maior concentração dos elementos potencialmente tóxicos, geralmente associadas às antigas instalações mineiras, galerias, escombreyas, lavarias e áreas topograficamente favoráveis à acumulação de partículas. A distribuição dos contaminantes não ocorre de forma homogénea, mas sim por manchas de anomalia geoquímica, condicionadas pela proximidade às fontes primárias, pela direção do escoamento superficial, pela rede de drenagem e pela capacidade de transporte, dispersão das diferentes frações granulométricas. Desta forma, o relevo acidentado e os vales encaixados das duas áreas constituem fatores importantes na remobilização dos materiais contaminados.

Do ponto de vista ambiental, os resultados confirmam que as minas de Rio de Frades e Regoufe permanecem como áreas de passivo mineiro com potencial de impacto sobre solos, sedimentos e recursos hídricos superficiais. A exposição contínua de escombreyas e materiais sulfuretados às condições atmosféricas favorece processos de meteorização, oxidação e eventual geração de drenagem ácida de mina, contribuindo para a libertação e redistribuição de metais e metalóides. Embora parte dos elementos possa estar retida em fases menos móveis, a sua presença em frações finas aumenta a importância da monitorização, especialmente em períodos de maior precipitação, quando o transporte de partículas é intensificado.

Assim, este trabalho mostra que a avaliação da contaminação em áreas mineiras abandonadas deve integrar dados geoquímicos, granulométricos, espaciais e geomorfológicos. A concentração total dos elementos, isoladamente, não é suficiente para compreender o comportamento ambiental dos contaminantes, sendo necessário considerar a fração granulométrica em que estes se encontram preferencialmente retidos, a posição topográfica das amostras e a relação com as estruturas mineiras e linhas de água.

Como implicação prática, recomenda-se que futuras ações de monitorização e recuperação ambiental priorizem as zonas identificadas como mais críticas nos mapas de distribuição espacial, com especial atenção às áreas enriquecidas em As, W, Pb e Zn. Medidas como estabilização física das escombreyras, controlo do escoamento superficial, cobertura ou confinamento de materiais contaminados, revegetação com espécies nativas e monitorização periódica de solos, sedimentos e águas podem contribuir para reduzir a dispersão dos contaminantes. Em Rio de Frades, a atenção deve incidir principalmente sobre os materiais sulfuretados expostos e áreas de acumulação associadas à antiga lavaria; em Regoufe, a monitorização deve considerar as escombreyras, antigas galerias e setores com enriquecimento em As, Pb, Zn e W.

Apesar dos resultados obtidos fornecerem uma base consistente para compreender a distribuição dos elementos potencialmente tóxicos nas duas áreas mineiras, estudos complementares são recomendados. Análises mineralógicas detalhadas, extrações químicas sequenciais, avaliação da biodisponibilidade dos contaminantes e monitorização sazonal de águas superficiais e sedimentos poderiam aprofundar a interpretação sobre a mobilidade real dos elementos e o risco ecológico associado. Estes estudos permitiriam distinguir com maior precisão a fração efetivamente disponível para transporte, absorção biológica ou lixiviação.

Conclui-se, portanto, que a fração granulométrica fina constitui um componente essencial na retenção e dispersão dos contaminantes metálicos nos solos das minas de Rio de Frades e Regoufe. A persistência de concentrações elevadas de elementos potencialmente tóxicos confirma a necessidade de gestão ambiental contínua destas áreas, articulando a conservação do património geológico e mineiro do Arouca Geoparque Mundial da UNESCO com medidas efetivas de mitigação e proteção ambiental. O presente estudo contribui, assim, para o conhecimento geoambiental de antigas áreas mineiras portuguesas e fornece subsídios técnicos aplicáveis à monitorização, reabilitação e ordenamento sustentável de territórios afetados por mineração histórica.

Referências Bibliográficas

- Aguado, A., Dias, G., & Pin, C. (2004). The timing and sources of Variscan magmatism in NW Iberia: Constraints from U–Pb zircon and Sm–Nd isotopic data. *Journal of the Geological Society*, 161(4), 655–666. <https://doi.org/10.1144/0016-764903-067>
- Chaminé, H. I., Fonseca, P. E., & Pereira, M. F. (2003). A evolução geológica da Zona Centro-Ibérica (Portugal): síntese e perspectivas. *Comunicações Geológicas*, 90(1), 33–56.
- Correia, V. (2010). *As minas de Regoufe e Rio de Frades (Geoparque Arouca): problemáticas ambientais e importância patrimonial* [Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro]. Universidade de Aveiro.
- Couto, H., Noronha, F., & Ramos, J. M. F. (1997). *Geologia da região de Arouca e S. Pedro do Sul (Zona Centro-Ibérica – NW de Portugal)*. Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro, 84, 89–102.
- Dias, G., Leterrier, J., Mendes, A., Simões, P., Bertrand, J. M., & Ferreira, N. (1998). U–Pb zircon and monazite geochronology of syn- and late-tectonic Hercynian granitoids from the Central Iberian Zone (Northern Portugal). *Lithos*, 45(3–4), 349–369.
- Dias, G., Lima, A., & Moita, P. (2016). Late-Variscan granitoids in Northern Portugal: Petrogenesis, geochronology and metallogeny. *Journal of Iberian Geology*, 42(3), 367–389. <https://doi.org/10.1007/s41513-016-0022-7>
- Durães, N., Portela, L., Sousa, S., Patinha, C., & Ferreira da Silva, E. (2021). Environmental impact assessment in the former mining area of Regoufe (Arouca, Portugal): Contributions to future remediation measures. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(3), 1180. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031180>
- Favas, P. J. C. (2008). *Geoquímica e mineralogia ambiental dos solos e sedimentos da área mineira de Vale das Gatas (Nordeste de Portugal)* [Dissertação de doutoramento, Universidade de Aveiro]. Universidade de Aveiro.
- Fonseca, R., Carvalho, C., Pereira, A., Almeida, S. F. P., & Pereira, R. (2020). Environmental impact and potential human health risks associated with former mining

activity at the Rio de Frades mine (Arouca, Portugal). *Environmental Geochemistry and Health*, 42(4), 1073–1091. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00370-8>

Jesus, A., & Gaspar, M. (1997). *Estudo geológico e petrológico da região de Arouca*. Universidade de Aveiro.

Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4th ed.). CRC Press.

Medeiros, C., Ribeiro, A., & Ferreira, N. (1964). *Carta Geológica de Portugal, folha 13-D (Oliveira de Azeméis)*. Serviços Geológicos de Portugal.

Noronha, F., Martins, H. C. B., & Marques, J. E. (2015). Hydrothermal processes in the Variscan granites of northern Portugal: Relationships between granite differentiation and mineralization. *Geologica Acta*, 13(4), 287–301.

Pedrosa, A. (1988). *Caracterização agroecológica do concelho de Arouca*. Direção-Geral de Agricultura do Norte.

Pereira, E., Ribeiro, A., & Ferreira, N. (1980). *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000, folha 13-D (Oliveira de Azeméis)*. Serviços Geológicos de Portugal.

Piçarra, J. M. (2006). *Estratigrafia e paleontologia do Silúrico de Portugal*. Instituto Geológico e Mineiro.

Quesada, C. (1991). Geological constraints on the Paleozoic tectonic evolution of the Iberian Massif. *Tectonophysics*, 185(1–2), 225–245.

Ribeiro, A., Antunes, M. T., Ferreira, M. P., Rocha, R. B., Soares, A. F., Zbyszewski, G., ... & Manuppella, G. (1979). *Introduction à la géologie générale du Portugal*. Serviços Geológicos de Portugal.

Romano, M., & Diggens, J. (1974). Glaciogenic deposits of probable Upper Ordovician age in Portugal. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 16(2), 93–106.

Sant'Ovaia, H., Cruz, C., & Guedes, A. (2023). Contamination fingerprints in an inactive W (Sn) mine: The Regoufe mine study case (Northern Portugal). *Minerals*, 13(497), 1–20. <https://doi.org/10.3390/min13040497>

Santos Oliveira, J. M., Farinha, J., Matos, J. X., Ávila, P., Rosa, C., Canto Machado, M. J., Daniel, F. S., Martins, L., & Machado Leite, M. R. (2002). Diagnóstico ambiental das principais áreas mineiras degradadas do país. *Boletim de Minas*, 39, 67–85.

Secretaria de Estado da Agricultura. (1971). *Carta de solos de Portugal (escala 1:1.000.000)*. Ministério da Agricultura e Pescas.

Sluijk, A. (1963). *Estudos geológicos do maciço granítico de Regoufe (Arouca)*. Serviços Geológicos de Portugal.

Sousa, M. J. (1982). *Estratigrafia e estrutura do Grupo do Douro (NW de Portugal)*. Instituto Geológico e Mineiro.

Tavares, P. (2006). *Petrologia e geoquímica do granito de Regoufe (Arouca, Norte de Portugal)* [Dissertação de mestrado, Universidade do Porto]. Universidade do Porto.

Valle Aguado, B., & Martínez Catalán, J. R. (1994). Estratigrafía y estructura del Grupo del Duerna (Zona Centro Ibérica, NW de España). *Geogaceta*, 15, 79–82.

Van de Haar, R., Vriend, S., & Van Gaans, P. (1993). Mineralogical and geochemical studies on the Regoufe–Rio de Frades tungsten-tin deposit (Portugal). *Mineralium Deposita*, 28(4), 247–258.

Van Gaans, P., Vriend, S., & De Lange, W. (1990). The geochemistry of granites and associated mineralization of the Regoufe–Arouca area, northern Portugal. *Geologie en Mijnbouw*, 69(4), 399–414.

Vriend, S., Van Gaans, P., & Van de Haar, R. (1985). Geochemical characteristics of the Regoufe granite and its relation to the W–Sn mineralization (Portugal). *Mineralium Deposita*, 20(3), 171–179.