



VARIABILIDADE ESPACIAL DE URÂNIO E ARSÊNIO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE UMA BACIA HIDROGRÁFICA TRANSFRONTEIRIÇA (RIO ÁGUEDA)*

SPATIAL VARIABILITY OF GROUNDWATER URANIUM AND ARSENIC IN A TRANSBOUNDARY WATERSHED (ÁGUEDA RIVER)

Margarida Antunes

Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Castelo Branco
imantunes@ipcb.pt

Teresa Albuquerque

Escola Superior de Tecnologia, Instituto Politécnico de Castelo Branco
teresal@ipcb.pt

Fátima Seco

Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Castelo Branco
mf.seco@gmail.com

Sandrina Oliveira

Escola Superior de Tecnologia, Instituto Politécnico de Castelo Branco
sandrinafidalgo@gmail.com

German Sánz

Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil
sgsl9384@yahoo.com

RESUMO

Neste trabalho são propostos os padrões de distribuição espacial para contaminantes em águas subterrâneas - Urânio e Arsénio, na bacia transfronteiriça do rio Águeda. Os mapas obtidos permitem avaliar o risco ambiental associado às atividades antrópicas desenvolvidas na área em estudo, constituindo as atividades mineiras um importante fator de risco ambiental. Pretende-se, ainda, contribuir para uma melhoria na gestão dos sistemas de águas e possibilitar a futura definição de políticas de atuação conjunta, em casos transfronteiriços, tal como é apresentado neste trabalho.

Palavras-chave: Bacia do rio Águeda, Urânio, Arsénio, atividades mineiras, mapas geoquímicos.

ABSTRACT

This manuscript presents the spatial distribution patterns for contaminants in groundwater - uranium and arsenic - in a transboundary watershed (Agueda river). The obtained maps will allow the evaluation of environmental risks associated with human activities in the study area. Mining activities is an important environmental risk. The obtained results also contribute to water systems management and for the future definition of action policies in transboundary watersheds.

Keywords: Agueda River basin, uranium, arsenic, mining activities, geochemical maps.

Introdução

As atividades mineiras constituem um forte risco ambiental sendo potencialmente prejudiciais para as águas superficiais e subterrâneas. Com a extração de sulfuretos metálicos e de minerais de Urânio são produzidas elevadas quantidades de materiais rejeitados, que permanecem acumulados em escombrelas sem qualquer proteção, incluindo rochas residuais e resíduos de lixiviação. A presença de minerais de Urânio e elementos metálicos associados nas escombrelas de

áreas mineiras abandonadas constituem um forte risco ambiental, com a potencial contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Gómez P. *et al.*, 2006), levando à contaminação de sedimentos de corrente e de solos (Neiva A. *et al.*, 2014; Lottermoser BG. *et al.*, 2005; Lottermoser BG. e Ashley PM., 2006; Kipp GG. *et al.*, 2009).

Particularmente em climas húmidos, ocorre o desenvolvimento de uma drenagem ácida proveniente da lixiviação dos materiais depositados nas escombrelas,

* O texto desta nota corresponde a uma comunicação apresentada no III Congresso Internacional, I Simpósio Ibero-Americano e VIII Encontro Nacional de Riscos, tendo sido submetida em 20-02-2015, sujeita a revisão por pares a 30-04-2015 e aceite para publicação em 31-07-2015.

Esta nota é parte integrante da Revista *Territorium*, n.º 22, 2015, © Riscos, ISSN: 0872-8941.

constituindo um importante veículo de contaminantes no meio ambiente. A maioria das atividades mineiras cessou as suas atividades sem qualquer plano de recuperação ambiental, estando os materiais rejeitados depositados em escombrelas e expostos às diversas condições atmosféricas.

A ocorrência de água superficial possibilita o incremento de algumas substâncias em solução, permitindo o seu transporte para as águas subterrâneas. Deste modo, a qualidade da água subterrânea pode ser alterada e afetada com um aumento da concentração de metais pesados, como sejam o Urânio e o Arsénio.

Na água subterrânea, a distribuição espacial de contaminantes, nomeadamente de metais pesados, apresenta uma elevada variabilidade espacial e representa um processo estatisticamente não-estacionário uma vez que a respetiva variabilidade é fortemente dependente de variados fatores externos.

Este trabalho tem por principal objetivo a apresentação de padrões espaciais para elementos químicos selecionados - Urânio e Arsénio - nas águas subterrâneas da bacia hidrográfica transfronteiriça - território Português e Espanhol - do rio Águeda. O estudo apresentado é parte integrante do projeto POCTEP AGUEDA com o tema: "Caracterización ambiental y análisis de riesgos en cuencas transfronterizas: proyecto piloto en el río Agueda". Com este projeto é proposto o desenvolvimento de modelos ambientais, com uma metodologia adequada à avaliação de riscos ambientais na saúde humana, numa tentativa de melhoria da gestão territorial (Antunes IMHR. *et al.*, 2013).

A distribuição espacial destes elementos e fatores condicionantes permitirá a identificação de possíveis fontes de contaminação na bacia hidrográfica do rio Águeda, tendo em consideração as principais atividades desenvolvidas na área em estudo - agrícola, mineira, industrial e/ou urbana. A avaliação da vulnerabilidade das águas subterrâneas de uma bacia hidrográfica é um ponto crucial nos processos de tomada de decisão e de otimização da gestão destes recursos. Portanto, é imprescindível a adoção de medidas preventivas, bem como, processos de monitorização e vigilância adequados e precisos.

Área de estudo

A bacia hidrográfica transfronteiriça do rio Águeda, é uma sub-bacia do rio Douro, ocupando uma área total de 2600 km², localizada na zona centro-oeste da Península Ibérica, entre o distrito Português da Guarda (310 km²) e as províncias espanholas de Salamanca e Cáceres (2290 km²) (fig. 1). A povoação de Ciudad Rodrigo (Espanha) é a principal área urbana e agrícola na bacia hidrográfica do rio Águeda. Nesta bacia hidrográfica, as atividades

antrópicas têm vindo a crescer exponencialmente ao longo dos últimos 50 anos promovendo alterações no uso e ocupação dos solos (Albuquerque MTD. *et al.*, 2013).

Os recursos minerais ocorrem distribuídos por toda a área da bacia hidrográfica do rio Águeda, predominando as mineralizações de sulfuretos e minerais de Urânio associados a intrusões graníticas, juntamente com ferro detrítico e material sedimentar (Sánchez-González S. *et al.*, 2013). A exploração dos recursos naturais, conjuntamente com a alteração dos hábitos de consumo humano, tem induzido diversas alterações ambientais com consequências a longo prazo sobre a população local (Albuquerque MTD. *et al.*, 2013). A atividade mineira constituiu uma das principais atividades humanas na área da bacia hidrográfica do rio Águeda, particularmente a exploração de minerais de Urânio (Sánchez-González S. *et al.*, 2013).



Fig. 1 - Localização e delimitação geográfica da bacia hidrográfica do rio Águeda (Fonte: adaptado de Oliveira SF. *et al.*, 2014).

Fig. 1 - Location and geographical delimitation of the Águeda watershed (Source: adapted from Oliveira SF. *et al.*, 2014).

Atualmente, a maioria destas explorações mineiras cessaram a sua atividade e estão abandonadas sem qualquer plano de remediação ou recuperação ambiental. Os estéreis e materiais rejeitados foram depositados no solo e não se encontram revestidos por vegetação, ou quando existe, é uma vegetação incipiente. Estes materiais estão expostos à ação do ar e da água promovendo a alteração das características geoquímicas ambientais, nomeadamente das águas superficiais e subterrâneas. Por outro lado, esta bacia hidrográfica transfronteiriça é uma bacia partilhada por dois países - Portugal e Espanha - cujas questões administrativas locais dificultam as atividades de gestão e planeamento mais eficazes e eficientes.

Amostragem e avaliação de padrões de correlação - Análise em Componentes Principais

Na bacia hidrográfica transfronteiriça do rio Águeda foram previamente selecionadas e colhidas cerca de 75 amostras de água subterrânea, distribuídas ao longo

de uma malha de amostragem de 7.5 x 7.5 km (fig. 2), e representativas da área em estudo. Estes pontos de amostragem foram recolhidos em poços, a uma profundidade entre 1 a 2 m da superfície, durante o mês de maio de 2012.

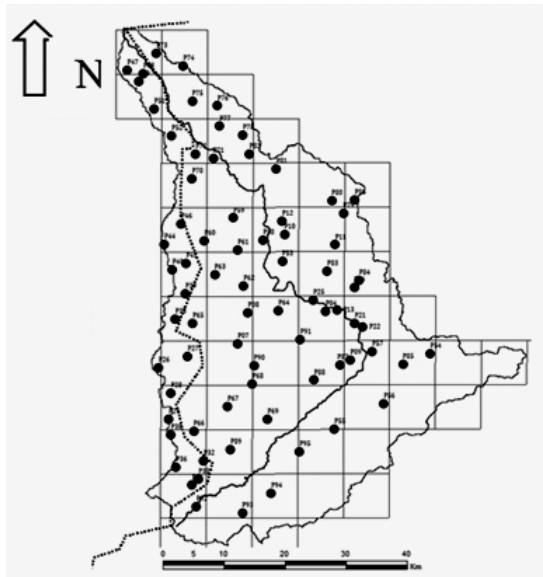


Fig. 2 - Pontos de amostragem de água na bacia hidrográfica do rio Águeda (Fonte: Antunes IMHR. *et al.*, 2014).

Fig. 2 - Water sampling points (Source: Antunes IMHR. *et al.*, 2014).

Os parâmetros temperatura, pH, potencial de oxidação-redução (POR), condutividade elétrica (CE) e oxigénio dissolvido (OD) foram determinados "in situ" por serem facilmente alterados com as condições ambientais. Os teores de nitratos (NO_3), fosfatos (PO_4), As, B, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr e U foram obtidos nos laboratórios do Instituto de Recursos Naturais e Agro-biologia (IRNASA) de Salamanca. As técnicas analíticas utilizadas incluem a espectrometria de massa com plasma acoplado (metais e Urânio) e a absorção atômica (Arsénio).

A definição de padrões espaciais para a qualidade da água, por exemplo no que se refere à concentração de metais e metalóides nas águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Águeda, passa por uma primeira abordagem recorrendo à respetiva caracterização geoquímica e, numa segunda fase pela modelação espacial, recorrendo a metodologias da estatística multivariada e espacial. No presente trabalho recorreu-se, para a modelação estatística multivariada, ao software XLStat e para a modelação espacial ao módulo "Geostatistical Analyst" do ArcMap 10 (ESRI, 2004).

A relação entre os teores de Urânio e de Arsénio nas águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Águeda, foi obtida através da realização de uma Análise em Componentes Principais (ACP). Uma forte associação para estes dois elementos é visível na projeção dos

quatro primeiros eixos fatoriais, que explicam 79.18 % da variabilidade total (QUADRO I; fig. 3). É, ainda, possível verificar que o seu comportamento é independente de todos os outros atributos analisados.

QUADRO I - Resultados obtidos na Análise em Componentes Principais para as águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Águeda.

TABLE I - Principal Components Analyses' results of groundwater.

Autovalores:

	F1	F2	F3	F4
Autovalor	7.462	1.751	0.970	0.902
Variabilidade (%)	53.303	12.509	6.925	6.440
% acumulada	53.303	65.812	72.737	79.177

Construção de mapas de distribuição espacial - Krigagem Gaussiana com transformação inversa

Para a construção dos padrões de distribuição, para o Urânio (U) e Arsénio (As), foi utilizada a krigagem Gaussiana a partir dos valores pontuais recolhidos e recorrendo, no final, à transformação inversa, de forma a permitir a representação dos resultados finais, na escala de valores originais. Os variogramas experimentais obtidos permitiram confirmar a robustez da estrutura espacial para as duas variáveis, bem como o ajuste de modelos omnidirecionais esféricos com efeito de pepita inferior a 30% da variância total (fig. 4).

A distribuição espacial do Urânio nas águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Águeda mostra uma forte dependência com as atividades mineiras de Urânio existentes, particularmente na zona central da bacia. O Arsénio apresenta um comportamento distinto dos restantes metais e parâmetros físico-químicos, mas com uma forte associação ao Urânio; como pode ser observado nos resultados da ACP (fig. 3). A ocorrência conjunta destes dois elementos está diretamente associada às antigas atividades mineiras (Antunes IMHR. *et al.*, 2014; Seco MFM., 2014).

Os mapas de distribuição espacial de ocorrência de Urânio e de Arsénio nas águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Águeda são apresentados nas figuras 5 e 6.

O mapa de variabilidade espacial obtido para os teores de Urânio revela a presença de "Hotspots" concentrados preferencialmente na parte central da bacia hidrográfica, coincidentes com as atividades mineiras atualmente abandonadas (fig. 5).

O mapa de variabilidade espacial para o Arsénio, apresenta uma distribuição de teores mais suavizado e regular, embora com os valores mais elevados na área central da bacia hidrográfica (fig. 6). Esta

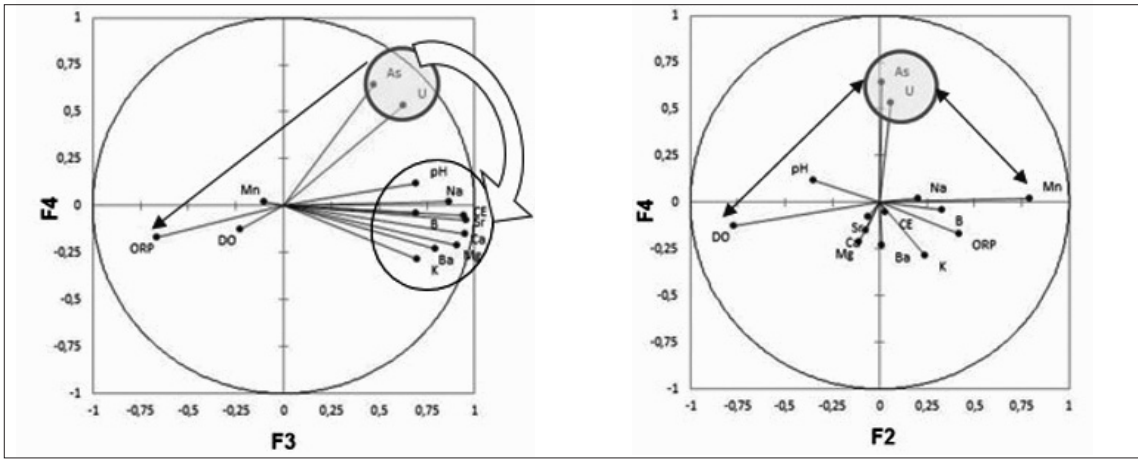


Fig. 3 - Projecção dos planos fatoriais F3-F4 e F2-F4 obtidos na Análise em Componentes Principais.

Fig. 3 - Principal Components Analyses' factorial planes F3-F4 and F2-F4.

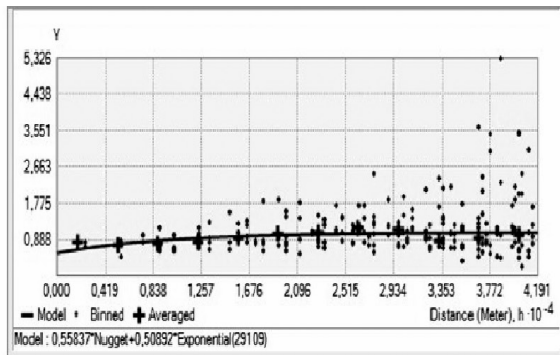
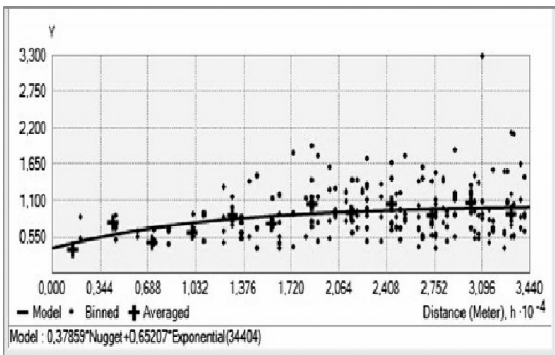


Fig. 4 - Variograma experimental e modelo teórico ajustado para o Urânio e arsénio das águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Águeda.

Fig. 4 - Experimental variograms and fitted models for Uranium and Arsenic.

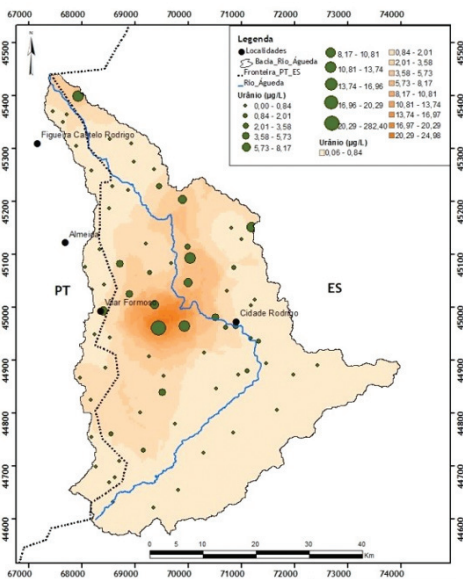


Fig. 5 - Mapa de variabilidade espacial para os teores de Urânio nas águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Águeda (Fonte: adaptado de Antunes IMHR. et al., 2014).

Fig. 5 - Spatial vulnerability map for Uranium (Source: Adapted from Antunes IMHR. et al., 2014).

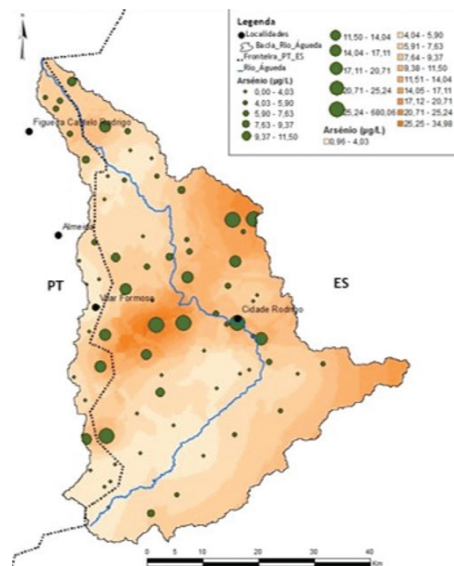


Fig. 6 - Mapa de variabilidade espacial para os teores de Arsénio nas águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Águeda (Fonte: adaptado de Antunes IMHR. et al., 2014).

Fig. 6 - Spatial vulnerability map for Arsenic (Source: Adapted from Antunes IMHR. et al., 2014).

distribuição é coincidente com a obtida para os teores de Urânio, pelo que o Arsénio deverá estar, também, associado à proximidade com as mineralizações existentes, bem como, com as atividades mineiras atualmente abandonadas.

Contudo, a distribuição mais regular e suavizada apresentada ao longo de toda a área da bacia hidrográfica, pode ser ainda apoiada pela presença de arsenopirite (sulfureto de arsénio). A arsenopirite, embora não seja o mineral principal nos veios mineralizados que ocorrem na área, ocorre frequentemente associada a outros sulfuretos, como tem sido confirmado em outras áreas estudadas (Antunes IMHR. e Albuquerque MTD., 2013).

Nas áreas localizadas a norte e a sul da bacia hidrográfica do rio Águeda é possível identificar grupos com concentrações moderadas a elevadas de Urânio (fig. 5) e de Arsénio (fig. 6) que deverão estar associados à presença de estruturas mineralizadas que não foram exploradas.

Conclusão

Os teores mais elevados de Urânio e Arsénio nas águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Águeda ocorrem na parte central da bacia coincidente com as atividades mineiras de Urânio existentes nesta região. Na zona mais a norte e a sul da área da bacia é possível identificar grupos com concentrações de Urânio e Arsénio moderadas a elevadas, o que será alvo de um estudo futuro detalhado. Os resultados obtidos indicam que as atividades mineiras abandonadas constituem um importante risco ambiental a ser considerado.

A metodologia geoestatística adotada - *krigagem* Gaussiana recorrendo à transformação inversa final - permitiu a interpolação, a partir dos teores de Urânio e de Arsénio obtidos nos pontos de amostragem de água subterrânea recolhidos, e a representação da respetiva distribuição na escala de valores original, para cada um dos elementos em estudo, sendo uma metodologia robusta e adotada frequentemente em modelação ambiental (Saito H. e Goovaerts P., 2000). Em desenvolvimentos futuros pretende-se definir uma futura rede de monitorização mais robusta de forma a permitir diminuir a incerteza espacial associada à interpolação obtida.

A realização de trabalhos futuros será focada no estudo e avaliação da probabilidade da concentração destes elementos contaminantes exceder um limite específico, como seja por exemplo, o valor paramétrico legislado para águas de consumo humano e de rega (Antunes IMHR. e Albuquerque MTD., 2013). A caracterização da variação temporal das águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Águeda é um outro ponto importante a ser considerado em trabalhos futuros, com a realização

de uma colheita de águas em época mais chuvosa. A definição de padrões sazonais para a distribuição espacial de um contaminante, representados cenários de época seca e de época chuvosa, será bastante útil para avaliar a sua dependência com a quantidade de precipitação e infiltração ocorridas.

Bibliografia

- Albuquerque, M. T. D., Sanz G, Oliveira S. F., Martínez-Alegría, R., Antunes, I. M. H. R. (2013). Spatio-temporal groundwater vulnerability assessment - a coupled remote sensing and GIS approach for historical land cover reconstruction, *Water Resource Management*, n.º. 27, p. 4509-4526.
- Antunes, I. M. H. R., Albuquerque, M.T.D. (2013). Using indicator kriging for the evaluation of arsenic potential contamination in an abandoned mining area (Portugal), *Science Total Environment*, n.º. 442, p. 545-552.
- Antunes, I. M. H. R., Albuquerque, M. T. D., Oliveira, S.F., Roque, N.M., Seco, M. F. M., Hoyuela, A., Alonso, L. (2013). *Riscos e vulnerabilidades na bacia do rio Águeda*. Cuenca del Río Águeda un Territorio para dos Países, Sánchez-Bordona FC (Ed). Servicio de Publicaciones. Universidad Europea Miguel de Cervantes Valladolid, p. 65-92.
- Antunes, I. M. H. R., Albuquerque, M. T. D., Seco, M. F. M., Oliveira, S. F., Sanz, G. (2014). Uranium and arsenic spatial distribution in the Águeda watershed groundwater, *Procedia Earth and Planetary Science*, n.º. 8, p. 13-17.
- ESRI (2014). *ArcGIS Desktop, Version 9.3. Environmental Systems Research Institute*. Washington, Inc. Reedlands.
- Gómez, P., Garralón, A., Buil, B., Turrero, M. J., Sánchez, L., De la Cruz, B. (2006). Modeling of geochemical processes related to uranium mobilization in the groundwater of a uranium mine, *Science Total Environment*, n.º. 366, p. 295-309.
- Kipp, G. G., Stone, J. J., Stetler, L. D. (2009). Arsenic and uranium transport in sediments near abandoned uranium mines in Harding County, South Dakota, *Applied Geochemistry* n.º. 24, p. 2246-2255.
- Lottermoser, B. G., Ashley, P. M. (2006). Physical dispersion of radioactive mine waste at the rehabilitated Radium Hill uranium mine site, South Australia, *Australian Journal Earth Sciences*, n.º. 53, p. 485-499.

- Lottermoser, B. G., Ashley, P. M., Costelloe, M. T. (2005). Contaminant dispersion at the rehabilitated Mary Kathleen uranium mine, Australia, *Environmental Geology*, n.º. 48, p. 748-761.
- Neiva, A. M. R., Carvalho, P. C. S., Antunes, I. M. H. R., Silva, M. M. V. G., Santos, A. C. T., Cabral Pinto, M. M. S., Cunha, P. P. (2014). Contaminated water, stream sediments and soils close to the abandoned Pinhal do Souto uranium mine, central Portugal, *Journal Geochemical Exploration*, n.º. 136, p. 102-117.
- Oliveira, S. F., Roque, N., Albuquerque, M. T. D., Antunes, I. M. H. R. (2014). *Caracterização Ambiental e análise de riscos em bacias transfronteiriças: projeto-piloto no rio Águeda*. Espaços de fronteira, territórios de esperança - das vulnerabilidades às dinâmicas de desenvolvimento, Jacinto R (Ed). *Centro de Estudos Ibéricos*, n.º. 27, p. 113-126.
- Saito, H., Goovaerts, P. (2000). Geostatistical interpolation of positively skewed and censored data in a dioxin contaminated site, *Environmental Science Technology*, n.º. 34/19, p. 4228-4235.
- Sánchez-González, S., García-Sánchez, A., Caravantes, P., Rodríguez-Cruz, M. S., Sánchez-Martín, M. J., Rodríguez, I. S. R. (2013). *Caracterización y análisis de impactos ambientales en la cuenca del río Águeda*. Cuenca del río Águeda un território para dos Países, Sánchez-Bordona FC (Ed). Servicio de Publicaciones. Universidad Europea Miguel de Cervantes Valladolid, p. 35-64.
- Seco, M. F. M. (2014). *Caraterização ambiental e análise de riscos na bacia hidrográfica do rio Águeda*, (Tese de mestrado em Sistemas de Informação Geográfica em Recursos Agro - Florestais e Ambientais - Especialização em Análise de Informação Geográfica (Não publicado)). Castelo Branco, ESA/IPCB, 116 p.