

DECLARAÇÃO

Nome: Cristina Maria Carvalho da Mata Ribeiro

Endereço electrónico: cribeiro@dct.uminho.pt

Telefone: 253604303

Número do Bilhete de Identidade: 8431750

Título dissertação:

Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região.

Orientadores:

Prof^ª. Dr^ª. Maria Isabel Caetano Alves

Prof. Dr. Diamantino Manuel Ínsua Pereira

Ano de conclusão: 2005

Designação do Mestrado:

Mestrado em Ciências do Ambiente (Ramo de especialização em Qualidade Ambiental)

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, 10/11/2005

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Gostaria de manifestar o meu reconhecimento a todos aqueles que me apoiaram na preparação e elaboração desta tese.

À Professora Doutora Isabel Caetano Alves e ao Professor Doutor Diamantino Ínsua Pereira manifesto o meu agradecimento pela disponibilidade para aceitação das funções de orientação científica deste projecto, pela confiança em mim depositada, pelo permanente incentivo e apoio prestado no decurso do presente trabalho.

Não posso deixar de manifestar o meu especial apreço à Professora Doutora Graciete Dias pelo valioso apoio e incentivo, encorajando-me a prosseguir com este trabalho. Que esta tese seja merecedora da confiança que sempre depositou em mim.

Desejo ainda expressar o meu agradecimento:

- Ao Professor Doutor António Caetano Alves pela disponibilização de fotografias das áreas estudadas.

- À Professora Doutora Ana Bettencourt e ao Mestre António Dinis pela disponibilização de informação diversa sobre a estação arqueológica de Bitarados.

- À Dr^a. Elsa Ribeiro pelo apoio prestado no Laboratório de Microscopia Electrónica da Universidade do Minho.

- Ao Dr. Paulo Pereira e ao Mestre Luís Gonçalves pelo grande apoio prestado na digitalização das cartas geológicas.

- Aos Técnicos da Unicam, em especial ao Eng^o Bartolomeu Pereira pelo apoio técnico prestado sempre que foi necessário.

- A todas as pessoas do Departamento de Ciências da Terra, Universidade do Minho, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

- A todos os meus amigos pelo apoio e incentivo prestado.

À minha família, a quem dedico este trabalho, agradeço o apoio incondicional e constante em todos os momentos.

Este trabalho foi desenvolvido no Centro de Ciências da Terra da Universidade do Minho, unidade de investigação inserida no Programa de Financiamento Plurianual da FCT, inscrito no Programa Operacional, Tecnologia e Inovação (POCTI) inserido no III Quadro Comunitário de Apoio, co-financiado pelo Governo Português e pela União Europeia, através do Fundo Europeu para o Desenvolvimento Regional (FEDER).

Beneficiou de apoio no âmbito do Projecto POCTI/HAR/36527/99 “A reconstituição da paisagem no Entre Douro e Minho, desde os meados do III aos finais do II milénios AC”, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), no âmbito do Programa POCTI.

Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região

RESUMO

Este trabalho tem como principal objectivo a implementação de métodos de análise química de sedimentos para utilização em rotina no Laboratório de Espectrometria do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, tendo em vista estudos ambientais. A determinação da composição química de sedimentos reveste-se da maior importância, uma vez que constituem um dos melhores arquivos de alterações em sistemas naturais. Outro objectivo é a aplicação dos métodos analíticos implementados a amostras de sedimentos de três áreas da região do Minho (Bertiandos, Donim e Bitarados) e interpretação dos resultados, por forma a contribuir para a reconstituição paleoambiental deste sector.

Procedeu-se ao tratamento físico das amostras, seguindo-se um estudo aprofundado sobre a sua preparação química. Como resultado deste estudo, foi escolhida e implementada em rotina a técnica de fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido fluorídrico e ácido nítrico.

Foi realizada uma síntese do comportamento geoquímico dos elementos químicos seleccionados (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Zn). Em seguida, procedeu-se ao estudo e implementação em rotina laboratorial dos métodos analíticos ICP-AES, HGAAS e GFAAS para os elementos acima referidos.

Em todas as amostras determinaram-se os teores de perda ao rubro e os teores de Al, Ca, Cu, Fe, P, Si e Zn por ICP-AES. Para um conjunto mais restrito de amostras de sedimentos provenientes de Bertiandos e de Donim foram ainda determinados os teores de: Cd, Co, Cr, Ni e Sn por ICP-AES, As e Sb por HGAAS e Pb por GFAAS. A exactidão e a precisão das metodologias utilizadas foram avaliadas usando materiais de referência certificados. A obtenção de resultados com precisão <10% e recuperações de $100 \pm 5\%$ evidenciam o controlo dos erros aleatórios e sistemáticos, bem como a adequabilidade dos resultados para estudos ambientais e paleoambientais com recurso à análise química de sedimentos.

Por último, procedeu-se ao tratamento dos dados obtidos e interpretação dos padrões geoquímicos encontrados nas áreas em estudo, relacionando-os com aspectos geológicos e com influências antropogénicas, contribuindo assim para a reconstituição paleoambiental da região.

Establishment of a laboratorial routine for the chemical analysis of sediments and their application to continental sediments of Minho (NW Portugal): contribution to the palaeoenvironmental reconstitution of the region

ABSTRACT

This work has as main objective the implementation of methods for the chemical analysis of sediments for the routine use in the Spectrometry Laboratory of the Department of Earth Sciences at the Minho University, having environmental studies in mind. The determination of the chemical composition of sediments has the greatest importance, since they constitute one of the best alterations archives in natural systems. Another objective is the application of the implemented analytical methods to sediment samples originating from three areas of the Minho region (Bertiandos, Donim and Bitarados) and the interpretation of the results, in order to contribute to the reconstitution of the paleoenvironment of this sector.

The physical treatment of the samples was then processed, followed by a study of their chemical preparation. As a result of this study, the technique of fusion with lithium metaborate and dissolution in hydrofluoric acid and nitric acid, was chosen and implemented as routine.

A synthesis of the geochemical behaviour of the chemical elements selected was carried out (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn and Zn). We then proceeded with the study and implementation in laboratorial routine of the analytical methods ICP-AES, HGAAS and GFAAS for the above mentioned elements.

In all samples the contents of loss on ignition and the contents of Al, Ca, Cu, Fe, P, Si and Zn by ICP-AES were determined. For a group of sediment samples originating from Bertiandos and Donim the following contents were further determined: Cd, Co, Cr, Ni and Sn by ICP-AES, As and Sb by HGAAS and Pb by GFAAS. The exactness and the precision of the methodologies used were assessed using certified reference material. The acquirement of results with the precision of <10% and recoveries of $100 \pm 5\%$ point out the random and systematic error control, as well as the adaptability of the results to environmental and paleoenvironmental studies using chemical analysis of sediments as a resource.

Finally, the obtained data was processed and the interpretation of the geochemicals standards found in the areas study was under taken. These were related to the geological aspects and to the anthropogenic influences, contributing to the paleoenvironmental reconstitution of the region.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice.....	ix
Lista de abreviaturas e siglas.....	xiii
Lista de figuras.....	xv
Lista de quadros.....	xix
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e interesse do trabalho.....	1
1.2. Objectivos.....	3
1.3. Metodologia.....	3
1.4. Organização da tese.....	7
2. Caracterização geológica das áreas em estudo.....	9
2.1. Bertandos.....	10
2.2. Donim.....	12
2.3. Bitarados.....	14
3. Amostragem, descrição e preparação das amostras.....	17
3.1. Amostragem e descrição das amostras.....	17
3.2. Preparação física das amostras.....	26
3.3. Preparação química das amostras.....	27
4. Comportamento geoquímico dos elementos.....	37
4.1. Selecção dos elementos.....	37
4.2. Síntese do comportamento geoquímico dos elementos seleccionados.....	38
4.2.1. Al – Alumínio.....	40
4.2.2. As – Arsénio.....	42
4.2.3. Ca – Cálcio.....	44
4.2.4. Cd – Cádmió.....	45

4.2.5. Co – Cobalto.....	47
4.2.6. Cr – Crómio.....	49
4.2.7. Cu – Cobre.....	50
4.2.8. Fe – Ferro.....	52
4.2.9. Ni – Níquel.....	54
4.2.10. P – Fósforo.....	56
4.2.11. Pb – Chumbo.....	57
4.2.12. Sb – Antimónio.....	59
4.2.13. Si – Silício.....	61
4.2.14. Sn – Estanho.....	62
4.2.15. Zn – Zinco.....	64
5. Métodos analíticos utilizados.....	67
5.1. Escolha do método analítico.....	68
5.2. Fundamentos da Espectrometria Atómica.....	69
5.2.1. Origem dos espectros atómicos.....	69
5.2.2. Características das riscas espectrais.....	71
5.2.3. Métodos de Espectrometria Atómica escolhidos.....	72
5.3. Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivo (ICP).....	72
5.3.1. Processo de atomização.....	73
5.3.2. Formação e características de um plasma do tipo indutivo.....	74
5.3.3. Instrumentação.....	77
5.3.4. Interferências.....	80
5.3.5. Vantagens e problemas	82
5.4. Espectrometria de Absorção Atómica com Geração de Hidretos (HGAAS)...	83
5.4.1. Processo de atomização.....	84
5.4.2. Instrumentação.....	87
5.4.3. Interferências.....	88
5.4.4. Vantagens e problemas.....	89
5.5. Espectrometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite (GFAAS).....	90
5.5.1. Programa de temperaturas.....	90
5.5.2. Instrumentação.....	93

5.5.3. Características do material da câmara de atomização.....	94
5.5.4. Interferências.....	97
5.5.5. Vantagens e problemas.....	99
5.6. Validação e controlo da qualidade dos métodos analíticos.....	100
5.6.1. Parâmetros estudados no processo de validação dos métodos.....	100
5.6.1.1. Linearidade e gama analítica.....	100
5.6.1.2. Limite de detecção e limite de quantificação.....	101
5.6.1.3. Precisão.....	103
5.6.1.4. Exactidão.....	104
5.6.1.5. Selectividade.....	105
5.6.2. Controlo da qualidade interno.....	105
5.6.2.1. Materiais de referência internos (MRIs).....	105
5.6.2.2. Ensaio de brancos.....	106
5.6.2.3. Ensaio em duplicado.....	107
5.6.2.4. Ensaio de recuperação.....	108
5.6.3. Controlo da qualidade externo.....	108
5.6.3.1. Materiais de referência certificados (RMCs) ou padrões equivalentes.....	109
6. Resultados analíticos.....	111
6.1. Perda ao rubro.....	111
6.2. Resultados analíticos obtidos por ICP-AES.....	114
6.3. Resultados analíticos obtidos por HGAAS.....	124
6.4. Resultados analíticos obtidos por GFAAS.....	127
6.5. Síntese dos resultados analíticos.....	130
7. Interpretação e integração dos dados.....	133
8. Conclusões e sugestões.....	161
8.1. Conclusões.....	161
8.2. Sugestões de trabalho futuro.....	165
Bibliografia.....	167

Lista de abreviaturas e siglas

AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> - Espectrometria de absorção atômica;
AC	Antes Cristo;
BCR	<i>Bureau of Community Reference</i> ;
BP	<i>Before Present</i> ;
DCT-UM	Departamento de Ciências da Terra, da Universidade do Minho;
DP	Desvio Padrão;
DPR	Desvio Padrão Relativo;
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético;
EIL	Ensaio Interlaboratoriais;
ELC	<i>Extended Life Cuvette</i> ;
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> - Espectrometria de absorção atômica com chama;
Fig.	Figura
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> - Espectrometria de absorção atômica com câmara de grafite;
GIT-IWG	<i>Groupe International de Travail “Etalons analytiques des minéraux, minerais et roches” - International Working Group “Analytical standards of minerals, ores and rocks”</i> ;
HGAAS	<i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i> - Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos;
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i> - Espectrometria de emissão com plasma indutivo;
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> - Espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo;
LD	Limite de detecção;
LQ	Limite de quantificação;
MEV	Microscopia electrónica de varrimento;

MR	Material de referência;
MRs	Materiais de referência;
MRC	Material de referência certificado;
MRCs	Materiais de referência certificados;
MRI	Material de referência interno;
MRIs	Materiais de referência internos;
NRCC	<i>National Research Council Canada;</i>
op. cit.	opere citato
PGEs	<i>Platinum group elements;</i>
PGMs	<i>Platinum group metals;</i>
PMT	Fotomultiplicadores;
ppb	parte por bilião;
ppm	parte por milhão;
ppt	parte por trilião;
PR	Perda ao rubro;
PTFE	Politetrafluoretileno;
Ref.	Referência;
RG	Rochas graníticas;
RM	Rochas metassedimentares;
RSD	<i>Relative Standard Deviation;</i>
V _{Exp.}	Valor experimental;
V _{Ref.}	Valor de referência;
ZCI	Zona Centro Ibérica.

Lista de figuras

Fig. 2.1.	Localização geográfica das áreas em estudo: 1-Bertiandos, 2-Donim, 3-Bitarados (adaptado de Bettencourt et al., 2003a).....	9
Fig. 2.2.	Área de Bertiandos, extracto da Folha 5-A de Viana do Castelo, da Carta Geológica de Portugal à escala de 1/50 000, (adaptado de Teixeira et al., 1972).....	11
Fig. 2.3.	Área de Donim, extracto da Folha 5-D de Braga, da Carta Geológica de Portugal à escala de 1/50 000, (adaptado de Ferreira et al., 2000).....	13
Fig. 2.4.	Área de Bitarados, extracto da Folha 5-C de Barcelos, da Carta Geológica de Portugal à escala de 1/50 000 (adaptado de Teixeira et al., 1969).....	15
Fig. 3.1.	Fotografia do equipamento de sondagem por percussão mecânica, durante a realização da sondagem RPM.3 na região de Bertiandos.....	18
Fig. 3.2.	Vista panorâmica sobre a região de Bertiandos, na margem direita do Rio Lima. A seta aponta para o local onde a sondagem RPM.3 foi realizada.....	18
Fig. 3.3.	Esquema representativo da distribuição ao longo da sondagem RPM.3 de Bertiandos das amostras seleccionadas para estudo geoquímico.....	19
Fig. 3.4.	Vista panorâmica sobre a região de Donim, na margem direita do Rio Ave. A seta aponta para o local onde a sondagem RPM.4 foi realizada	20
Fig. 3.5.	Esquema representativo da distribuição ao longo da sondagem RPM.4 de Donim das amostras seleccionadas para estudo geoquímico	21
Fig. 3.6.	Localização das escavações arqueológicas e da sondagem RPM.6 (X) de Bitarados, à escala de 1/200 (reduzido a 50%), adaptado de Bettencourt et al., (2003b).....	22
Fig. 3.7.	Perfil Este do quadrado H9. Referência das amostras por camada - profundidade (cm), relativamente a um ponto de referência local: 3b-240, 5-255 (adaptado de Bettencourt et al., 2003b).....	24
Fig. 3.8.	Perfil Norte do quadrado G'2. Referência das amostras por camada - profundidade (cm), relativamente a um ponto de referência local: 3-209, 3-224, 3-228, 3-249, 4-259, 4-282, 5-285, 6-331 (adaptado de Bettencourt et al., 2003b).....	24
Fig. 3.9.	Perfil Norte dos quadrados F2, G2 e H2, localizados na área aberta. Referência da amostra seleccionada no quadrado G2 por camada - profundidade (cm), relativamente a um ponto de referência local: 3-204 (adaptado de Bettencourt et al., 2003b).....	25

Fig. 3.10.	Preparativos para a realização da sondagem RPM.6 de Bitaratos, na área da estação arqueológica.....	25
Fig. 3.11.	Fluxograma da preparação física das amostras.....	26
Fig. 3.12.	Fotografia da superfície externa do cadinho, “manchada”. (1) Ampliação: 58,6 x; (2) Ampliação: 2800 x (Laboratório de Microscopia Electrónica, Universidade do Minho - Braga).....	33
Fig. 3.13.	Análise qualitativa da superfície externa do cadinho, “manchada” (Laboratório de Microscopia Electrónica, Universidade do Minho - Braga).....	33
Fig. 3.14.	Fotografia do resíduo da amostra do sedimento H9.3b.-240 (Laboratório de Microscopia Electrónica, Universidade do Minho - Braga).....	35
Fig. 3.15.	Análise qualitativa do resíduo da amostra do sedimento H9.3b.-240 (Laboratório de Microscopia Electrónica, Universidade do Minho - Braga).....	35
Fig. 5.1.	Capacidade analítica de alguns métodos: espectrometria de absorção atómica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atómica com câmara de grafite (GFAAS), espectrometria de absorção atómica com geração de hidretos (GFAAS), espectrometria de emissão com plasma indutivo (ICP-AES), espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS) e química clássica. Adaptado de Slavin (1992), Hall (1996) e Canto Machado (2002a).....	67
Fig. 5.2.	Esquema das transições de absorção e emissão de energia por um átomo.....	70
Fig. 5.3.	Esquema do processo de atomização (adaptado de Jarvis & Jarvis, 1992).....	73
Fig. 5.4.	Esquema de um plasma do tipo indutivo: (1) fluxo de gás principal (<i>coolant</i>), (2) fluxo de gás auxiliar (<i>auxiliary</i>), (3) fluxo de gás do nebulizador (<i>nebulizer</i>) e amostra, sob forma de aerossol, (4) tocha de quartzo, (5) campo de radiofrequência. Adaptado de Riddle (1993).....	75
Fig. 5.5.	Zonas distintas de temperatura de um plasma do tipo indutivo (ICP): (1) bola de fogo, (2) região secundária, (3) cauda. Adaptado de Thompson & Walsh (1989).....	76
Fig. 5.6.	Esquema de um equipamento de espectrometria de emissão com plasma indutivo: (1) árgon, (2) amostra, (3) bomba peristáltica, (4) nebulizador, (5) câmara de nebulização, (6) dreno, (7) tocha, (8) gerador radiofrequência, (9) espectrómetro, (10) detector-PMT, (11) microprocessador, (12) computador. Adaptado de Boss & Fredeen (1989).....	77
Fig. 5.7.	Comparação da resolução de um monocromador convencional (1) e um monocromador “ <i>Echelle</i> ” (2). Adaptado de Lajunen (1992).....	78

Fig. 5.8.	Sistema óptico: (1) fonte, (2) espelho, (3) fenda de entrada, (4) espelho colimador, (5) rede de difracção, (6) prisma/lente, (7) espelho plano, (8) chapa de abertura, (9) fenda de saída, (10) detector PMT. Adaptado de Philips Scientific (1990).....	79
Fig. 5.9.	Interferência espectral da linha do alumínio na determinação de cádmio (adaptado de Lajunen, 1992).....	80
Fig. 5.10.	Esquema de um equipamento de HGAAS: (1) fonte de radiação: lâmpada de cátodo oco, (2) chama, (3) câmara de atomização: tubo de quartzo em forma de T e aberto nas extremidades, (4) queimador, (5) câmara de nebulização, (6) gases, (7) dreno, (8) monocromador, (9) detector, (10) solução de redutor (borohidreto de sódio), (11) solução de ácido, (12) solução de amostra, (13) válvula de selenóide, (14) bomba peristáltica de dois canais, (15) gás inerte (árgon ou azoto), (16) detector de fluxo, (17) válvula de regulação, (18) indicador do fluxo de gás, (19) vaso de reacção, (20) tubo de ligação ao atomizador (21) dreno. Adaptado de Potts (1987) e Unicam (1991).....	87
Fig. 5.11.	Posicionamento do capilar do amostrador automático no interior do tubo de grafite, visualização através de um sistema de vídeo incorporado no espectrómetro de absorção atómica (adaptado de ATI Unicam, 1995).....	91
Fig. 5.12.	Programa de temperaturas típico de atomização electrotérmica: 1 - Secagem, 2 – Calcinação ou pirólise, 3 - Atomização, 4 – Limpeza. Adaptado de Lajunen (1992).....	92
Fig. 5.13.	Esquema de um equipamento de GFAAS: (1) amostrador automático, (2) capilar com amostra, (3) tubo de grafite/forno, (4) amostra, (5) fonte de radiação: lâmpada de cátodo oco, (6) potência de abastecimento do forno, (7) monocromador, (8) detector. Adaptado de Riddle (1993).....	93
Fig. 5.14.	Atomizador de câmara de grafite: (1) janela, (2) fluxo de gás interno, (3) fluxo de gás externo, (4) local de injeccção da amostra, (5) contactos de grafite, (6) tubo de grafite, (7) feixe de luz. Adaptado de Csuros & Csuros (2002).....	94
Fig. 5.15.	Fotografia da estrutura da grafite pirolítica sobre electrografite (adaptado de Lajunen, 1992).....	95
Fig. 5.16.	Fotografia de uma secção de uma câmara totalmente pirolítica (adaptado de Lajunen, 1992).....	96
Fig. 5.17.	Sinais referentes à atomização, a 2800°C, de uma quantidade de Pt em (1) CTP, (2) CP e (3) CEG. Adaptado de Lajunen (1992).....	96
Fig. 5.18.	As três principais zonas analíticas (adaptado de Curie, 1968).....	102
Fig. 7.1.	Representação gráfica dos valores de PR e da análise química dos elementos principais, zinco e cobre nas amostras de Bertandos (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima) / Sondagem RPM.3. Coluna da esquerda indica: profundidade (m) /	

	nº da amostra.....	148
Fig. 7.2.	Representação gráfica dos valores da análise química dos elementos vestigiais em amostras de Bertandos (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima) / Sondagem RPM.3. Coluna da esquerda indica: profundidade (m) / nº da amostra.....	149
Fig. 7.3.	Representação gráfica dos valores de PR e da análise química dos elementos principais nas amostras de Donim (Guimarães – Bacia do Rio Ave) / Sondagem RPM.4. Coluna da esquerda indica: profundidade (m) / nº da amostra.....	154
Fig. 7.4.	Representação gráfica dos valores da análise química dos elementos vestigiais nas amostras de Donim (Guimarães – Bacia do Rio Ave) / Sondagem RPM.4. Coluna da esquerda indica: profundidade (m) / nº da amostra.....	155
Fig. 7.5.	Representação gráfica dos valores de PR e da análise química de alguns elementos principais nas amostras de Bitarados (Vila Chã, Esposende – Bacia do Ribeiro de Peralta) e do granito do mesmo local (RPM.6.69), função da profundidade de colheita.....	159
Fig. 7.6.	Representação gráfica dos valores da análise química de fósforo, zinco e cobre nas amostras de Bitarados (Vila Chã, Esposende – Bacia do Ribeiro de Peralta) e do granito do mesmo local (RPM.6.69), função da profundidade de colheita.....	160

Lista de quadros

Quadro 2.1.	Espólio encontrado na escavação efectuada na estação arqueológica de Bitarados referente aos quadrados / camadas estudados neste trabalho (adaptado de Bettencourt et al., 2003b).....	16
Quadro 3.1.	Localização por quadrado / camada / profundidade (m) das amostras seleccionadas para estudo geoquímico em Bitarados.....	23
Quadro 4.1.	Propriedades físico-químicas do alumínio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	40
Quadro 4.2.	Teores médios de alumínio (% em peso do respectivo óxido) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	41
Quadro 4.3.	Propriedades físico-químicas do arsénio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	42
Quadro 4.4.	Teores médios de arsénio (mg/kg) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	43
Quadro 4.5.	Propriedades físico-químicas do cálcio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	44
Quadro 4.6.	Teores médios de cálcio (% em peso do respectivo óxido) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	45
Quadro 4.7.	Propriedades físico-químicas do cádmio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	46
Quadro 4.8.	Teores médios de cádmio (mg/kg) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	46
Quadro 4.9.	Propriedades físico-químicas do cobalto (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	47
Quadro 4.10.	Teores médios de cobalto (mg/kg) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	48
Quadro 4.11.	Propriedades físico-químicas do crómio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	49
Quadro 4.12.	Teores médios de crómio (mg/kg) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	49
Quadro 4.13.	Propriedades físico-químicas do cobre (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	50

Quadro 4.14.	Teores médios de cobre (mg/kg) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	51
Quadro 4.15.	Propriedades físico-químicas do ferro (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	52
Quadro 4.16.	Teores médios de ferro (% em peso do respectivo óxido) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	53
Quadro 4.17.	Propriedades físico-químicas do níquel (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	54
Quadro 4.18.	Teores médios de níquel (mg/kg) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	55
Quadro 4.19.	Propriedades físico-químicas do fósforo (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	56
Quadro 4.20.	Teores médios de fósforo (% em peso do respectivo óxido) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	57
Quadro 4.21.	Propriedades físico-químicas do chumbo (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	58
Quadro 4.22.	Teores médios de chumbo (mg/kg) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	58
Quadro 4.23.	Propriedades físico-químicas do antimónio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	60
Quadro 4.24.	Teores médios de antimónio (mg/kg) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	60
Quadro 4.25.	Propriedades físico-químicas do silício (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	61
Quadro 4.26.	Teores médios de silício (% em peso do respectivo óxido) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	62
Quadro 4.27.	Propriedades físico-químicas do estanho (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	63
Quadro 4.28.	Teores médios de estanho (mg/kg) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	63
Quadro 4.29.	Propriedades físico-químicas do zinco (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	65

Quadro 4.30.	Teores médios de zinco (mg/kg) na crosta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).....	65
Quadro 6.1.	Valores médios de perda ao rubro (PR) obtidos no granito AC-E, valor certificado e % de recuperação.....	112
Quadro 6.2.	Exactidão obtida usando o MR AC-E (IWG-GIT) (valores médios obtidos em dias diferentes).....	112
Quadro 6.3.	Valores de perda ao rubro obtidos nas amostras de Bertandos (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima).....	113
Quadro 6.4.	Valores de perda ao rubro obtidos nas amostras de Donim (Guimarães – Bacia do Rio Ave).....	113
Quadro 6.5.	Valores de perda ao rubro obtidos nas amostras de Bitarados (Vila Chã, Esposende – Bacia do Ribeiro de Peralta).....	114
Quadro 6.6.	Condições de funcionamento do espectrómetro de emissão com plasma indutivo (PU 7000 Philips).....	115
Quadro 6.7.	Valores médios de coeficiente de correlação (r) e respectivos desvios padrão (DP) obtidos nas rectas de calibração para os elementos estudados nas diferentes técnicas de preparação das amostras (n.d.-não determinado).....	115
Quadro 6.8.	Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos para os elementos estudados pelo método de ICP-AES.....	116
Quadro 6.9.	Valor médio de zinco, cobre, cobalto, crómio e níquel obtido no MRC NRCC MESS-3, precisão (DPR), valor certificado e % de recuperação. Técnica de preparação do MRC: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido nítrico.....	117
Quadro 6.10.	Exactidão obtida usando o MRC NRCC MESS-3 (valores médios obtidos em dias diferentes). Técnica de preparação do MRC: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido nítrico.....	117
Quadro 6.11.	Valor médio de zinco, cobre, crómio e níquel obtido no MRC BCR 320, precisão (DPR), valor certificado e % de recuperação. Técnica de preparação do MRC: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido nítrico.....	118
Quadro 6.12.	Exactidão obtida usando o MRC BCR 320 (valores médios obtidos em dias diferentes). Técnica de preparação do MRC: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido nítrico.....	118
Quadro 6.13.	Valor médio de zinco e cobre no MR AC-E, precisão (DPR), valor certificado e % de recuperação. Técnica de preparação do MR: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido nítrico.....	118

Quadro 6.14.	Exactidão obtida usando o MR AC-E (valores médios obtidos em dias diferentes). Técnica de preparação do MR: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido nítrico.....	118
Quadro 6.15.	Valor médio de silício, alumínio, cálcio, ferro, fósforo, zinco, cobre, cobalto, crómio e níquel obtido no MRC NRCC MESS-3, precisão (DPR), valor certificado e % de recuperação (* apenas existe informação do valor). Técnica de preparação do MRC: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido fluorídrico e ácido nítrico.....	119
Quadro 6.16.	Exactidão obtida usando o MRC NRCC MESS-3 (valores médios obtidos em dias diferentes). Técnica de preparação do MRC: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido fluorídrico e ácido nítrico.....	119
Quadro 6.17.	Valor médio de zinco, cobre, crómio e níquel obtido no MRC BCR 320, precisão (DPR), valor certificado e % de recuperação. Técnica de preparação do MRC: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido fluorídrico e ácido nítrico.....	120
Quadro 6.18	Exactidão obtida usando o MRC BCR 320 (valores médios obtidos em dias diferentes). Técnica de preparação do MRC: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido fluorídrico e ácido nítrico.....	120
Quadro 6.19.	Valor médio de silício, alumínio, cálcio, ferro, fósforo, zinco e cobre obtido no MR AC-E, precisão (DPR), valor certificado e % de recuperação. Técnica de preparação do MR: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido fluorídrico e ácido nítrico.....	120
Quadro 6.20.	Exactidão obtida usando o MR AC-E (valores médios obtidos em dias diferentes). Técnica de preparação do MR: fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido fluorídrico e ácido nítrico.....	121
Quadro 6.21.	Análise química dos elementos principais e vestigiais pelo método de ICP-AES das amostras de Bertianos (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima).....	122
Quadro 6.22.	Análise química dos elementos vestigiais pelo método de ICP-AES de um grupo de amostras de Bertianos (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima).....	122
Quadro 6.23.	Análise química dos elementos principais pelo método de ICP-AES das amostras de Donim (Guimarães – Bacia do Rio Ave).....	123
Quadro 6.24.	Análise química dos elementos vestigiais pelo método de ICP-AES das amostras de Donim (Guimarães – Bacia do Rio Ave).....	123
Quadro 6.25.	Análise química dos elementos principais e vestigiais pelo método de ICP-AES das amostras de Bitarados (Vila Chã, Esposende – Bacia do Ribeiro de Peralta).....	123
Quadro 6.26.	Análise química dos elementos vestigiais pelo método de ICP-AES de duas amostras de Bertianos (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima), preparadas por	

	fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido fluorídrico e ácido nítrico.....	124
Quadro 6.27.	Valores médios de coeficiente de correlação (r) e respectivo desvio padrão (DP) obtidos nas rectas de calibração para os elementos estudados.....	125
Quadro 6.28.	Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos para o antimónio e o arsénio pelo método de HGAAS.....	125
Quadro 6.29.	Valores médios de antimónio e de arsénio obtidos no MRC NRCC MESS 3, precisão (DPR), valor certificado e % de recuperação.....	126
Quadro 6.30.	Exactidão obtida usando o MRC BCR NRCC MESS 3 (valores médios obtidos em dias diferentes).....	126
Quadro 6.31.	Análise química de antimónio e de arsénio pelo método de HGAAS em amostras de Bertandos (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima).....	126
Quadro 6.32.	Análise química de antimónio e de arsénio pelo método de HGAAS em amostras de Donim (Guimarães – Bacia do Rio Ave).....	127
Quadro 6.33.	Programa de temperaturas para a determinação de Pb por GFAAS.....	128
Quadro 6.34.	Valores médios de coeficiente de correlação (r) e respectivo desvio padrão (DP) obtidos nas rectas de calibração para o chumbo.....	128
Quadro 6.35.	Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos para o chumbo pelo método de GFAAS.....	128
Quadro 6.36.	Valor médio de chumbo obtido no MRC BCR 320, precisão (DPR), valor certificado e % de recuperação.....	129
Quadro 6.37.	Exactidão obtida usando o MRC BCR 320 (valores médios obtidos em dias diferentes).....	129
Quadro 6.38.	Análise química de chumbo pelo método de GFAAS em amostras de Bertandos (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima).....	129
Quadro 6.39.	Análise química de chumbo pelo método de GFAAS em amostras de Donim (Guimarães – Bacia do Rio Ave).....	130
Quadro 6.40.	Análise química dos elementos principais e vestigiais das amostras de <u>Bertandos</u> (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima).....	131
Quadro 6.41.	Análise química dos elementos vestigiais de um conjunto de amostras de <u>Bertandos</u> (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima).....	131
Quadro 6.42.	Análise química dos elementos principais das amostras de <u>Donim</u> (Guimarães – Bacia do Rio Ave).....	132

Quadro 6.43.	Análise química dos elementos vestigiais das amostras de <u>Donim</u> (Guimarães – Bacia do Rio Ave) (n.d.-não determinado, por não existir amostra suficiente).....	132
Quadro 6.44.	Análise química dos elementos principais e vestigiais das amostras de <u>Bitarados</u> (Vila Chã, Esposende – Bacia do Ribeiro de Peralta).....	132
Quadro 7.1.	Comparação dos valores de elementos principais (mg/kg) obtidos nas amostras estudadas com os valores do País em sedimentos de corrente: ZCI = Zona Centro Ibérica, RG = Rochas Graníticas, RM = Rochas Metassedimentares (adaptado de Ferreira, 2000).....	134
Quadro 7.2.	Comparação dos valores de elementos vestigiais (mg/kg) obtidos nas amostras estudadas com os valores do País em sedimentos de corrente: ZCI = Zona Centro Ibérica, RG = Rochas Graníticas, RM = Rochas Metassedimentares (adaptado de Ferreira, 2000).....	137