



**Ioana Sofia Moreira  
dos Santos**

**Impacto da actividade da Mina do Pintor na  
qualidade dos solos e das poeiras**



**Ioana Sofia Moreira  
Dos Santos**

**Impacto da actividade da Mina do Pintor na  
qualidade dos solos e das poeiras**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Geomateriais e Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica do Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e da Doutora Amélia Paula Marinho Dias dos Reis. Investigadora Auxiliar da Unidade de Investigação GeoBioTec – Geobiociências, Geotecnologias e Geoengenharias da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho à minha família...  
E a todos que tornaram este trabalho possível de se realizar.

*“Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir, mas também sonhar; não apenas planejar, mas também acreditar”*

*Jacques Anatole François Thibault*

## **O júri**

Presidente

**Prof. Doutor Fernando Ernesto Rocha De Almeida**  
professor associado da Universidade Aveiro

**Prof. Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva**  
professor catedrático da Universidade de Aveiro (Orientador)

**Prof. <sup>a</sup> Doutora Maria dos Anjos Marques Ribeiro**  
Professora associada da Faculdade de Ciências do Porto

**Prof. Doutor António Jorge Gonçalves de Sousa**  
professor associado com agregação do Instituto Superior Técnico da Universidade técnica de Lisboa

**Prof. <sup>a</sup> Doutora Amélia Paula Martins Marinho Dias dos Reis**  
Investigadora auxiliar da Universidade de Aveiro (co-orientadora)

## agradecimentos

A conclusão desta Dissertação de Mestrado só foi possível pela intervenção directa e indirecta de certas pessoas, que passo a agradecer com imenso carinho:

Ao Professor Doutor Eduardo Silva, por ter aceite ser meu orientador, e que ao longo destes meses tenha estado sempre disponível, quer na parte de trabalho de campo e de gabinete, quer na parte de orientação, e por me ter dado imensa força e incentivo em todos os momentos. E pela sua amizade.

À minha co-orientadora, Professora Doutora Amélia Paula Reis, pela sua disponibilidade, simpatia e horas dedicadas a fio nesse trabalho. À Doutora Carla Patinha e Mestre Ana Cláudia Dias que com muita simpatia e sempre com um sorriso tornaram possível a realização do trabalho laboratorial, pela disponibilidade toda que tiveram ao longo de meses, colaboração e pelas palavras de incentivo nos momentos mais desesperantes.

Ao Professor Doutor Fernando Rocha pela sua disponibilidade. À Engenheira Maria Cristina Serqueira, não só pela sua ajuda laboratorial, mas pela sua atenção e por ter sempre disponível uma palavra amiga e à Engenheira Denise Terroso, que apesar das circunstâncias, conseguiu disponibilidade para uma parte do trabalho laboratorial.

Ao Sr. Graça pela sua simpatia, disponibilidade e paciência em trabalhos de campo, à D. Maria Manuela e D. Graça, D. Paula, D. Cristina e Sr. Julião por toda a disponibilidade pela ajuda prestada ao longo destes meses, e não só.

À Rosa Reboreda, do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar.

Agradeço à Câmara Municipal de Oliveira de Azeméis pela disponibilidade e fornecimento de informação.

Agradeço em grande parte, ao meu namorado, por todo o apoio e carinho que me deu ao longo destes meses, pela paciência que teve nos meus maus momentos. Por tudo.

Aos meus amigos, eles foram sem dúvida um forte pilar...

À minha cara metade...minha irmã pequenina.

E para finalizar, e não por ser o menos importante, até pelo contrário, agradeço imenso à minha Mãe, que sem ela eu não tinha ultrapassado todos os obstáculos que passei, pelo apoio, pela força, pela amizade e carinho. Se hoje sou o que sou, só lhe tenho de agradecer e de certeza que lhe dei e vou continuar a dar muitos motivos para ela se orgulhar.

## **palavras-chave**

Geoquímica ambiental; Actividade Mineira; Solos; “road dust”; Análise de dados e Geoestatística; Avaliação de risco; Mina do Pintor

## **resumo**

A Mina do Pintor localiza-se no concelho de Oliveira de Azeméis, Distrito de Aveiro. Trata-se de uma das minas que integram o “Filão Metalífero das Beiras”, filão de quartzo e feldspatos com impregnações de arsenopirite. Neste filão foi explorado mineralizações de As e W e em menor extensão de Pb, Ag, Sn, Au e Cu até meados de 1960. A partir desta data a mina cessou a sua actividade de exploração funcionando exclusivamente para a ustulação de minério proveniente de outras concessões mineiras, albergando também actividade industrial de tratamento e polimento de rochas ornamentais. Em 1995 dá-se o abandono da Mina do Pintor, sem quaisquer medidas de remediação e reabilitação ambiental e paisagística.

Estudos anteriores classificaram esta zona como um sistema em stress, dado que desde a suspensão dos trabalhos de lavra são libertadas, para a Ribeira do Pintor e para o rio Antuã, águas ácidas de drenagem provenientes das antigas galerias que actualmente se encontram inundadas.

Pretendeu-se com este trabalho, estudar o impacto da actividade mineira após abandono em diferentes meios amostrais, de modo a perceber o comportamento dos elementos considerados de grande risco para a saúde humana (As, Cd, Hg, Pb e Zn) em amostras de solos e poeiras (“road dust”) e avaliar o seu impacto.

Os resultados obtidos evidenciam bem o impacto da mina do Pintor nos solos e poeiras, com zonas de contaminação na proximidade da mina em As, Cd, Hg, Pb e Zn. A existência de teores muito elevados de As em ambos os meios amostrais pode representar uma ameaça na qualidade dos solos e linhas de água associados a eles e uma maior exposição a metais tóxicos e meios residenciais.

Actualmente, a zona envolvente à mina é uma zona urbana em desenvolvimento sendo que os resultados obtidos neste estudo suportam a necessidade da recuperação ambiental dessa zona.

**keywords**

Environmental geochemistry; Mining Activity; Soils; Road Dust; Data Analysis and Geostatistics; Risk Assessment; Pintor Mine

**abstract**

Pintor Mine is located in the Oliveira de Azemeis municipality (Aveiro District). This mine is included in "Filão Metalífero das Beiras," a vein composed by quartz and feldspar with impregnations of arsenopyrite. In this vein mineralization was exploited for As and W and to a less extent for Pb, Ag, Sn, Au and Cu by mid-1960. After ceased the mining operations the infrastructures were used exclusively for the roasting of ore from other mining concessions, and also to treatment and polishing of ornamental rocks. In 1995 the area was abandoned completely without any remedial action or environmental rehabilitation and landscaping.

Previous studies carried out in the area have classified the area as a system under stress, mainly because the Pintor stream and the Antuã river, receives acid mine drainage from the former galleries which are currently flooded.

The objective of this work was to study the impacts of mining in different sampling media in order to understand the behavior of the selected elements considered as high risk for human health (As, Cd, Hg, Pb and Zn). Samples soil and dust ("road dust") were used to assess the environmental impact.

The results clearly show that the studied area is contaminated with As, Cd, Hg, Pb and Zn. The existence of very high levels of As in both sampling media can be a threat on soil and stream water quality associated. Also some areas identified as contaminated are related to some other industrial activities carried out in the area.

Currently, the studied area surrounding the mine is an urban area under development and the results obtained in this study support the need for environmental restoration of this area, due to the risk of greater exposure to toxic metals of the population and ecosystems.

## Índice

1.	Introdução	1
2.	Enquadramento da Mina do Pintor	7
2.1.	Enquadramento geográfico	7
2.2.	Enquadramento regional, geomorfológico e geológico	9
2.2.1.	Enquadramento regional	9
2.2.2.	Enquadramento geológico	10
2.2.3.	Enquadramento geomorfológico	14
2.3.	Hidrologia	15
2.4.	Clima	16
2.5.	Mineralização e Actividade Mineira	19
2.5.1.	Enquadramento Histórico	20
2.5.2.	Impactos ambientais da actividade mineira	23
2.6.	Flora e Fauna	26
2.7.	Tipo de solo e Ocupação	27
3.	Amostragem e Métodos Analíticos	34
3.1.	Amostragem	34
3.1.1.	Solos	37
3.1.2.	Poeiras ("road dust")	38
3.2.	Preparação física das amostras	39
3.3.	Técnicas Analíticas	42
3.3.1.	Análise Granulométrica	42
3.3.2.	Determinação de parâmetros físico-químicos	43
	Determinação de valores do pH do solo e poeiras	43
	Determinação de valores de matéria orgânica do solo	44
	Determinação das concentrações em Mo, Cu, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Hg, Sc, Tl, S, Ga, Se e Te	45
	Determinação do As na componente solúvel do solo	46
3.3.3.	Difracção de Raios X para a identificação da componente mineralógica	49



3.4.	Controlo da Qualidade	50
3.4.1.	Determinação do pH	51
3.4.2.	Determinação da matéria orgânica	51
3.4.3.	Determinação dos teores em metais	52
3.4.4.	Determinação do As na componente solúvel do solo	52
4.	Caracterização mineralógica e geoquímica das amostras de solo	53
4.1.	Caracterização mineralógica das amostras de solo	54
4.2.	Caracterização geoquímica das amostras de solo	56
4.2.1.	Análise estatística univariada dos dados físico-químicos e geoquímicos	56
4.2.2.	Análise estatística bivariada dos dados geoquímicos	74
4.2.3.	Distribuição dos elementos químicos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Au, Cd, Cr e Hg	77
4.2.4.	Análise estatística multivariada dos dados geoquímicos	92
4.2.5.	Aplicação da Geoestatística	99
4.3.	Extracção Química Selectiva do As em amostras de solo	116
5.	Caracterização textural e geoquímica das amostras de poeiras	121
5.1.	Caracterização textural das amostras de poeiras	121
5.2.	Caracterização geoquímica das amostras de poeiras	123
5.2.1.	Análise estatística univariada dos dados geoquímicos	123
5.2.2.	Análise estatística bivariada dos dados geoquímicos	145
6.	Conclusões	173
7.	Referências Bibliográficas	177
8.	Anexos	183

## Lista de Figuras

Figura 2.1 – Localização do concelho de Oliveira de Azeméis e das diferentes freguesias	7
Figura 2.2 – Excerto da Carta Militar folha 154 – São João da Madeira, à escala 1:25000 com localização geográfica da Mina do Pintor	8
Figura 2.3 - Localização da área de estudo na unidade geotectónica correspondente	9
Figura 2.4 - Localização da importante faixa de cisalhamento de Porto-Tomar	10
Figura 2.5 - Extracto da carta geológica de Portugal, 13-D de Oliveira de Azeméis á escala 1:50000	11
Figura 2.6 - Excerto do compartimento morfotectónico das cristas quartzíticas de caldas de S. Jorge-Vale do Caima (Teixeira, 2006)	12
Figura 2.7 - Localização dos principais afluentes da Bacia do Rio Antuã (Adaptado de Fernandes, 2009).	15
Figura 2.8 - Representação gráfica das temperaturas médias registadas na Estação Climatológica de Castelo de Burgães, no período de 1989-2010 (Adaptado do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos)	16
Figura 2.9 - Representação gráfica das temperaturas médias registadas na Estação Climatológica de Castelo de Burgães, no período de 1989-2010 (Adaptado do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos)	17
Figura 2.10 - Representação da precipitação média mensal no período de 1989-2010 (adaptado do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos)	17
Figura 2.11 - Representação da precipitação média mensal no período de 1989-2010 (adaptado do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos)	18
Figura 2.12 - Representação da direcção média (graus) do vento, no período de 2004 a 2010 na Estação Climatológica de Castelo de Burgães (adaptado do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos)	18
Figura 2.13 - Em primeiro plano a cobertura do guincho que se prolonga até ao poço (A) e perto das chaminés o edifício administrativo ( B)	20
Figura 2.14 – Processo de separação do arsénio dos minerais (Mota, 2001)	22
Figura 2.15 – O Abandono da Mina do Pintor (Mota, 2001)	23

Figura 2.16 – Entulhadeiras viradas para a Ribeira do Pintor	24
Figura 2.17 - A saída da galeria de esgoto da mina na actualidade (Moreno, 2000)	25
Figura 2.18 - Pormenor do escoamento resultante das operações de corte e polimento das rochas ornamentais (Moreno, 2000)	26
Figura 2.19 - Urbanização de luxo “Mina do Pintor”	26
Figura 2.20 – Tipo de solo em Portugal Continental e em pormenor no distrito de Aveiro (Adaptado Instituto do Ambiente ( <a href="http://www.iambiente.pt">http://www.iambiente.pt</a> ))	28
Figura 2.21 – Distribuição (%) dos sectores de actividades exercidas no concelho de Oliveira de Azeméis ( <a href="http://www.igaot.pt">http://www.igaot.pt</a> )	30
Figura 2.22 – Distribuição (%) das actividades industriais pelas freguesias de Oliveira de Azeméis ( <a href="http://www.igaot.pt">http://www.igaot.pt</a> )	30
Figura 2.23 - Reserva Ecológica nacional na zona de estudo, com pormenor na envolvente da Mina do Pintor (Adaptado do portal geográfico da Câmara de Oliveira de Azeméis) - ( <a href="http://portalgeografico.cm-oaz.pt/">http://portalgeografico.cm-oaz.pt/</a> )	31
Figura 2.24 - Planta de ordenamento de território com pormenor na zona envolvente da Mina do Pintor (Adaptado do portal geográfico da Câmara de Oliveira de Azeméis) - ( <a href="http://portalgeografico.cm-oaz.pt/">http://portalgeografico.cm-oaz.pt/</a> )	32
Figura 2.25 – Ocupação Florestal (Adaptado do portal geográfico da Câmara de Oliveira de Azeméis) – ( <a href="http://portalgeografico.cm-oaz.pt/">http://portalgeografico.cm-oaz.pt/</a> )	33
Figura 2.26 – Actividade de pecuária e industrial (Adaptado do portal geográfico da Câmara de Oliveira de Azeméis) – ( <a href="http://portalgeografico.cm-oaz.pt/">http://portalgeografico.cm-oaz.pt/</a> )	33
Figura 3.1 – Mapa de amostragem dos solos da Mina do Pintor	37
Figura 3.2 – Mapa de amostragem de poeiras (road dust) na envolvente da Mina do Pintor	38
Figura 3.3 – Fluxograma da preparação física das amostras de solos e técnicas de análise	40
Figura 3.4 – Fluxograma da preparação física das amostras de poeiras e técnicas de análise	41
Figura 4.1 – Cartografia pontual dos valores de pH nos solos	57
Figura 4.2 – Excerto da carta base de Acidez e Alcalinidade dos solos em Portugal (Carta III.2), adaptado do Instituto do Ambiente ( <a href="http://www.iambiente.pt">http://www.iambiente.pt</a> )	58

Figura 4.3 – Cartografia dos teores da matéria orgânica nas amostras de solos	59
Figura 4.4 – Diagrama de extremos e quartis para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co e Mn para os solos (fracção <2mm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg)	64
Figura 4.5 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd e Sb para os solos (fracção <2mm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a excepção do Fe que está expresso em % e o Au expresso em ppb (mg/kg)	65
Figura 4.6 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Bi, V, Ca, P, Mg, Ba, La e Cr para os solos (fracção <2mm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a excepção do Ca, P e Mg que estão expressos em %	66
Figura 4.7 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Hg, Sc e Tl para os solos (fracção <2mm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a excepção do Ti, Al, Na e K que estão expressos em %	67
Figura 4.8 - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis S, Ga e Se para as amostras de solos (fracção <2mm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg)	68
Figura 4.9 - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co e Mn para os solos (fracção <150µm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg)	70
Figura 4.10 - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd e Sb para os solos (fracção <150µm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a excepção do Fe que está expresso em % e o Au expresso em ppb (mg/kg)	71
Figura 4.11 - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis Bi, V, Ca, P, Mg, Ba, La e Cr para os solos (fracção <150µm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a excepção do Ca, P e Mg que estão expressos em %	72
Figura 4.12 - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis Ti, Al, Na, K, W,Hg, Sc e Tl para os solos (fracção <150µm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a excepção do Ti, Al, Na e K que estão expressos em %	73
Figura 4.13 - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis S, Ga, Se e Te para as amostras de solos (fracção <150µm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg)	74

Figura 4.14 - Distribuição espacial dos teores de Molibdénio (Mo)	79
Figura 4.15 - Distribuição espacial dos teores de Cobre (Cu)	80
Figura 4.16 - Distribuição espacial dos teores de Chumbo (Pb).	81
Figura 4.17 - Distribuição espacial dos teores de Zinco (Zn)	82
Figura 4.18 - Distribuição espacial dos teores de Prata (Ag)	83
Figura 4.19 - Distribuição espacial dos teores de Níquel (Ni)	84
Figura 4.20 - Distribuição espacial dos teores de Cobalto (Co)	85
Figura 4.21 - Distribuição espacial dos teores de Manganês (Mn)	86
Figura 4.22 - Distribuição espacial dos teores de Ferro (Fe)	87
Figura 4.23 - Distribuição espacial dos teores de Arsénio (As)	88
Figura 4.24 - Distribuição espacial dos teores de Cádmió (Cd)	89
Figura 4.25 - Distribuição espacial dos teores de Crómio (Cr)	90
Figura 4.26 - Distribuição espacial dos teores de Mercúrio (Hg)	91
Figura 4.27 - Valores próprios de cada um dos eixos factoriais (Scree plot)	93
Figura 4.28 – Projecções das variáveis no 1º plano factorial (F1/F2)	94
Figura 4.29 - Projecções das variáveis no 2º plano factorial (F1/F3).	95
Figura 4.30 - Valores próprios de cada um dos eixos factoriais (Scree plot)	96
Figura 4.31 – Projecções das variáveis no primeiro plano factorial (F1/F2)	97
Figura 4.32 – Projecções das variáveis no segundo plano factorial (F1/F3)	98
Figura 4.33 – Variogramas para as direcções de maior e menor continuidade espacial do Factor 1 e 2 nas amostras de solos de fracção <2mm e <150µm	101
Figura 4.34 - Variogramas para as direcções de maior e menor continuidade espacial do Factor 3 nas amostras de solos de fracção <2mm e <150µm	102
Figura 4.35 – Cartografia do Factor 1 utilizando como estimador a krigagem nas amostras de solos	103
Figura 4.36 – Cartografia do Factor 2 utilizando como estimador a krigagem nas amostras de solos	104
Figura 4.37 – Cartografia do Factor 3 utilizando como estimador a krigagem nas amostras de solos	105

Figura 4.38 – Variogramas para as direcções de maior e menor continuidade espacial para os elementos Pb, Zn, As, Cd e Hg para as amostras de solo <2mm	108
Figura 4.39 –Variogramas para as direcções de maior e menor continuidade espacial para os elementos Pb, Zn, As, Cd e Hg para as amostras de solo <150µm	109
Figura 4.40 - Cartas de zonas de vulnerabilidade para as variáveis Pb e Zn na fracção <2mm, utilizando como valor de corte o valor máximo admissível para zonas residências (tracejado mais escuro) e para solos agrícolas (tracejado mais claro)	110
Figura 4.41 – Cartografia dos teores da variável As e carta de zonas de vulnerabilidade para a variável Cd na fracção <2mm, utilizando como valor de corte o valor máximo admissível para zonas residências (tracejado mais escuro) e para solos agrícolas (tracejado mais claro)	111
Figura 4.42 – Carta de zonas de vulnerabilidade da variável Hg na fracção <2mm, utilizando o como valor de corte o máximo admissível para solos agrícolas (tracejado)	112
Figura 4.43 - Cartas de zonas de vulnerabilidade para as variáveis Pb e Zn na fracção <150µm, utilizando como valor de corte o valor máximo admissível para zonas residências (tracejado mais escuro) e para solos agrícolas (tracejado mais claro)	113
Figura 4.44 – Cartografia dos teores da variável As e carta de zonas de vulnerabilidade para a variável Cd na fracção <150µm, utilizando como valor de corte o valor máximo admissível para zonas residências (tracejado mais escuro) e para solos agrícolas (tracejado mais claro)	114
Figura 4.45 – Carta de zonas de vulnerabilidade da variável Hg na fracção <150µm, utilizando o como valor de corte o máximo admissível para zonas residenciais (tracejado mais escuro) e para solos agrícolas (tracejado mais claro)	115
Figura 4.46 – Carta de teores extraídos do elemento As por Acetato de Amónio e o respectivos variogramas com a direcção maior e menor de continuidade espacial	119
Figura 5.1 – Diagrama triangular de Areia, Argila e Silte com projecção das amostras de poeiras	122
Figura 5.2 – Cartografia dos valores de pH medidos nas amostras de poeiras correspondentes á 1º campanha de amostragem (á direita) e 2º campanha (á esquerda)	124
Figura 5.3 – Diagrama de extremos e quartis para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn relativos às amostras de poeiras (<2mm, 1ª campanha). Os valores estão expressos em ppm (mg/kg)	127

- Figura 5.4 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb relativos às amostras de poeiras (<2mm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção Fe e do Au, expressos em % e em ppb (mg/kg), respectivamente 128
- Figura 5.5 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba relativos às amostras de poeiras (<2mm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Ca, P e Mg, expressos em % 129
- Figura 5.6 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Sc, Tl, S relativos às amostras de poeiras (<2mm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Ti, Al, Na e K, expressos em % 130
- Figura 5.7 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn relativos às amostras de poeiras (<2mm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg) 132
- Figura 5.8 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb relativos às amostras de poeiras (<2mm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção Fe e do Au, expressos em % e em ppb (mg/kg), respectivamente 133
- Figura 5.9 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba relativos às amostras de poeiras (<2mm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Ca, P e Mg, expressos em % 134
- Figura 5.10 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Sc, Tl, S de amostras de poeiras (<2mm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Ti, Al, Na e K, expressos em % 135
- Figura 5.11 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ga e Se de amostras de poeiras (<2mm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg) 136
- Figura 5.12 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn relativas às amostras de poeiras (<250µm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm 138
- Figura 5.13 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb relativos às amostras de poeiras (<250µm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a exceção Fe e do Au, expressos em % e em ppb, respectivamente 139

Figura 5.14 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba relativos às amostras de poeiras (<250µm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a excepção do Ca, P e Mg, expressos em %	140
Figura 5.15 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Sc, Tl, S relativos às amostras de poeiras (<250µm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a excepção do Ti, Al, Na e K, expressos em %	141
Figura 5.16 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ga e Se de amostras de poeiras (<250µm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm	142
Figura 5.17 - Diagramas de extremos e quartis para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn relativos às amostras amostras de poeiras (<250µm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm	143
Figura 5.18 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb relativos às amostras de poeiras (<250µm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a excepção Fe e do Au, expressos em % e em ppb, respectivamente	144
Figura 5.19 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba de amostras de poeiras (<250µm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a excepção do Ca, P e Mg, expressos em %	145
Figura 5.20 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Sc, Tl, S relativos às amostras de poeiras (<250µm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a excepção do Ti, Al, Na e K, expressos em %	146
Figura 5.21 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ga e Se de amostras de poeiras (<250µm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm	147
Figura 5.22 - Cartografia pontual dos teores de Mo relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Mo entre as duas fracções	155
Figura 5.23 - Cartografia pontual dos teores de Pb relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Pb entre as duas fracções	156
Figura 5.24 - Cartografia pontual dos teores de Zn relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Zn entre as duas fracções	157
Figura 5.25 - Cartografia pontual dos teores de Ni relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Ni entre as duas fracções	158



Figura 5.26 - Cartografia pontual dos teores de Co relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Co entre as duas fracções	159
Figura 5.27 - Cartografia pontual dos teores de As relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de As entre as duas fracções	160
Figura 5.28 - Cartografia pontual dos teores de Cd relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Cd entre as duas fracções	161
Figura 5.29 - Cartografia pontual dos teores de Cr relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Cr entre as duas fracções	162
Figura 5.30 - Cartografia pontual dos teores de Mo relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Mo entre as duas fracções	163
Figura 5.31 - Cartografia pontual dos teores de Pb relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Pb entre as duas fracções	164
Figura 5.32 - Cartografia pontual dos teores de Zn relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Zn entre as duas fracções	165
Figura 5.33 - Cartografia pontual dos teores de Ni relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Ni entre as duas fracções	166
Figura 5.34 - Cartografia pontual dos teores de Co relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Co entre as duas fracções	167
Figura 5.35 - Cartografia pontual dos teores de As relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de As entre as duas fracções	168
Figura 5.36 - Cartografia pontual dos teores de Cd relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Cd entre as duas fracções	169
Figura 5.37 - Cartografia pontual dos teores de Cr relativos á fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Cr entre as duas fracções	170

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Sectores de actividade industrial praticadas no concelho de Oliveira de Azeméis	29
Tabela 3.1 - Classificação do espectro do pH em solos	43
Tabela 3.2 - Variação aceitável entre réplicas, de acordo com o intervalo de pH	51
Tabela 3.3 - Limites de detecção do método analítico utilizado em análise nas amostras de solos e poeiras (ACME, 2010)	51
Tabela 4.1 – Tipo de ocupação e respectiva unidade geológica das amostras utilizadas para o estudo da identificação mineralógica	54
Tabela 4.2 – Teores "totais" de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na, K, W, Hg, Sc, Tl, Ga e Se das amostras utilizadas no estudo de identificação mineralógica (valores expressos em ppm excepto para o Fe, Ca, P, Mg, Ti, Al, Na, K (%) e Au (ppb)	55
Tabela 4.3 – Composição mineralógica das amostras utilizadas no estudo de identificação mineralógica	56
Tabela 4.4 – Parâmetros estatísticos calculados de acordo com os dados do pH medidos nas amostras de solos em CaCl <sub>2</sub> , e para a % de teor em Matéria Orgânica	57
Tabela 4.5 – Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos das amostras de solos de granulometria <2mm	61
Tabela 4.6 – Valores do Background geoquímico em solos, Valor Guia, Valores Admissíveis em solos agrícolas e a Amplitude normal em solos (Range)	63
Tabela 4.7 - Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos das amostras de solos de granulometria <150µm	69
Tabela 4.8 – Resumo da matriz de correlação das amostras de solo (fracção <2mm) tendo em consideração a globalidade dos resultados (n=132)	75
Tabela 4.9 – Resumo da matriz de correlação das amostras de solo (fracção <150µm) tendo em consideração a globalidade dos resultados (n=132)	76
Tabela 4.10 – Valores próprios e Variância explicada	93
Tabela 4.11 – Resultados da ACP para as amostras de solo na fracção <2mm da Mina do Pintor	94
Tabela 4.12 - Valores próprios e Variância explicada	96
Tabela 4.13 – Resultados da ACP para as amostras de solo na fracção <150µm da Mina do Pintor	97
Tabela 4.14 – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis F1, F2 e F3 para as amostras de fracção <2mm	100

Tabela 4.15 – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis F1, F2 e F3 para as amostras de fracção <150µm	100
Tabela 16 - Valores máximos admissíveis em zonas residências e em solos agrícolas	106
Tabela 4.17 – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis Pb, Zn, As, Cd e Hg (fracção <2mm)	107
Tabela 4.18 – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis Pb, Zn, As, Cd e Hg (fracção 150µm)	107
Tabela 4.19 – Parâmetros estatísticos dos teores em As (ppm) extraídos e da % de Extração com Acetato de Amónia	118
Tabela 4.20 – Parâmetros do modelo do semivariograma da variável As	118
Tabela 5.1 - Dados das proporções em areia, argila, silte na amostra total, PM <sub>10</sub> e PM <sub>2</sub>	122
Tabela 5.2 – Parâmetros estatísticos dos dados do pH medidos nas amostras de poeiras nas duas campanhas de amostragem	123
Tabela 5.3- Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos da amostragem de poeiras de granulometria <2mm da 1ª campanha de amostragem	125
Tabela 5.4 – Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos da amostragem de poeiras de granulometria <2mm da 2ª campanha de amostragem	126
Tabela 5.5 - Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos de amostras de poeiras de granulometria <250µm, relativamente á 1ª campanha de amostragem	136
Tabela 5.6- Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos de amostras de poeiras de granulometria <250µm, relativamente à 2ª campanha de amostragem	137
Tabela 5.7 - Valores normais, valores aceitáveis e valores máximos dos metais para neste tipo de meio amostral e comparação com os máximos observados nas duas campanhas	147
Tabela 5.8 - Resumo da matriz de correlação das amostras de poeira da 1ª campanha de amostragem (<2mm) tendo em consideração a globalidade dos resultados (n=20)	148
Tabela 5.9 - Resumo da matriz de correlação das amostras de poeira da 1ª campanha de amostragem (<250µm) tendo em consideração a globalidade dos resultados (n=20)	149
Tabela 5.10 - Resumo da matriz de correlação das amostras de poeira da 2ª campanha de amostragem (<2mm) tendo em consideração a globalidade dos resultados (n=20)	150

Tabela 5.11 - Resumo da matriz de correlação das amostras de poeira da 2ª 152  
campanha de amostragem (<250µm) tendo em consideração a globalidade  
dos resultados (n=20)

## 1. INTRODUÇÃO

Os vários compartimentos ambientais superficiais contêm elementos potencialmente tóxicos (EPT's) que, quando em concentrações elevadas interferem e influenciam negativamente o meio ambiente natural.

Estas concentrações elevadas advêm em parte dos seus ciclos naturais, quer biogénicos quer geogénicos. No entanto a actividade humana exerce uma grande influência na qualidade do ambiente uma vez que dela advêm os ciclos antropogénicos que por vezes apresentam maior expressividade que os ciclos naturais.

Nos ciclos antropogénicos encontram-se os problemas de contaminação em áreas de exploração mineira activa e/ou abandonada, áreas degradadas devido à agricultura (uso de pesticidas e outros componentes orgânicos da síntese), metalurgia, contaminação de indústrias de detergentes, plásticos e de produtos químicos, entre outros.

Segundo Gomes (1999), os EPT's podem alterar, entre outros, os níveis de radiação, a constituição física do meio natural e a abundância das espécies vivas. Estas modificações podem afectar o homem directamente ou indirectamente através dos produtos agrícolas, da água e de outros produtos biológicos.

Desde a Pré-História que o homem sente necessidade de recorrer à natureza, quer para o seu alimento, quer para materiais que são essenciais à sua vida. Foi no âmbito de satisfazer as suas necessidades, que o homem recorreu à exploração de recursos minerais.

Segundo Velho (2005), os minerais fazem parte do nosso dia-a-dia, sendo que muitas vezes, algumas sem nos apercebemos, nos cruzamos com materiais que resultam da transformação dos mais diversos minerais.

Para tal, o homem teve de recorrer ao desenvolvimento de novas tecnologias, no que diz respeito à exploração mineira subterrânea e a céu aberto e às



indústrias destinadas à produção e tratamento de minério, face à dinâmica da economia.

Segundo Patinha (2002), todas as operações mineiras geram resíduo. O processamento dos minérios, lixiviação, fusão do minério e refinamento são etapas necessárias para a produção do minério de forma utilizável. Todos estes processos geram material rejeitado, normalmente depositados em escombrelas, rejeitados estes com concentrações elevadas em diversos EPT's, normalmente em formas mais móveis e por isso podem perturbar o sistema água-solo.

Com o passar do tempo, as explorações mineiras tenderam a cessar e as indústrias fecharam. O encerramento dessas unidades foi efectuado sem qualquer plano de remediação/recuperação, o que levou a um abandono completo dessas áreas afectadas pela exploração dos recursos minerais (<http://www.alentejolitoral.pt>).

A actividade de exploração mineira quando exercida sem um devido acompanhamento técnico e tecnológico pode originar situações de impacto ambiental, em particular de natureza química e para o meio envolvente devido às possibilidades de contaminação dos sedimentos de correntes, solos, água e biota (Ávila, 1999 in Nunes *et al.*, 2003). Os materiais depositados nas escombrelas são os mais preocupantes pois existe uma tendência na dispersão dos EPT'S para o solo por transporte mecânico, dispersão eólica e por percolação da água das chuvas, gerando águas ácidas a partir da erosão química. Os sulfuretos, por exemplo, oxidam-se através das águas circulantes, dando origem à drenagem ácida, o que facilita o transporte dos EPT's sob a forma de lixiviados, por vezes até distâncias consideráveis da origem, e acumulação em compartimentos geoquímicos secundários, solos e sedimentos. Por outro lado, contribui para a sedimentação, acidez e (co)precipitação dos metais dissolvidos na coluna de água, susceptíveis á biota aquática (Silva *et al.*, 2009).

A contaminação do meio advém do facto dos resíduos tóxicos resultantes da actividade mineira e de tratamento serem, geralmente, deixados in situ, levando



com que este material sofra acções meteorológicas por um longo período de tempo, afectando principalmente as áreas rurais.

Estas fontes de contaminação podem ter efeitos nefastos na saúde pública, atingindo a população através da cadeia alimentar. Os metais pesados acumulam-se frequentemente na camada superior do solo, sendo então acessíveis para as raízes das plantas, e ao serem remobilizados, podem mudar de forma química e acumular-se nos seres-vivos.

Estes problemas são sentidos com maior gravidade junto da auréola de dispersão de um determinado foco de contaminação. Toda esta zona de dispersão de metais é considerada uma zona de risco no que diz respeito á presença de EPT's e á sua disponibilidade no meio.

É de grande importância referir que existem grupos de elementos que apresentam maior índice de perigosidade. As minas abandonadas associadas á exploração de minerais metálicos designadamente os depósitos de sulfuretos e ainda as associações de minerais radioactivos são as que têm maior impacto para o meio ambiente.

Metais pesados, como o As, Zn, Cd, Pb, Cu, Cr, Co, Mn e Ni, fazem parte do grupo de metais considerados perigosos, apresentando processos significativos de bioacumulação. No entanto, a maioria dos organismos apresenta uma concentração específica de cada um destes elementos, concentração que é essencial para os seus processos metabólicos, pelo que a sua deficiência ou excesso pode ter consequências graves na saúde.

Os principais impactes ambientais relacionados com a extracção mineira podem ser classificados como os seguintes:

- ❖ Poluição atmosférica: as alterações das propriedades de um metal por acção do calor (durante o processo de tratamento de minerais) podem levar á emissão de gases para a atmosfera, com possibilidade de serem transportados para grandes distâncias do seu local de origem. No



caso de explorações subterrâneas, as chaminés mal protegidas podem ser uma fonte na contaminação do ar;

- ❖ Perturbações ecológicas: as escavações de grandes dimensões, construção de infra-estruturas, crescimento da população por parte das famílias dos mineiros e conseqüentemente a conversão de bosques em espaços agrícolas e pastoris, resultam numa perda de biodiversidade e desequilíbrio dos ecossistemas aquáticos e terrestres. Por outro lado, a drenagem ácida dificulta o crescimento da cobertura vegetal, contribuindo para o aumento da erosão nas zonas de escombreira.
- ❖ Contaminação química de águas e de solos: como já foi referido anteriormente, este tipo de contaminação é o mais preocupante, no que diz respeito á industria mineira. O pH das águas das minas frequentemente baixo (principalmente em escombreiras ricas em sulfuretos), contribui para o aumento da velocidade de dissolução de certos elementos químicos tóxicos e para o seu transporte sobre a forma de lixiviados.
- ❖ Perturbações paisagísticas

Esta realidade panorama não só se verifica em Portugal, mas ocorre em pouco por todo o Mundo, pois países como os Estados Unidos, Austrália, Alemanha e França, têm registadas um número extremamente elevado ocorrências que carecem de intervenção.

Em Portugal, a exploração dos recursos minerais iniciou-se com os Fenícios e desenvolvida pelos Romanos (Ferreira, 2000). No início da Revolução Industrial a exploração de recursos minerais foi de grande importância para o nosso País, com as primeiras concessões a datarem de 1836.

Segundo Carvalho (2005) in Godinho (2009), a actividade mineira ocorre em Portugal, como uma tradição milenar comprovada pela existência de cerca de 200 explorações antigas abandonadas, muitas delas caracterizadas por impactos ambientais vários, sendo bem patentes as feridas deixadas na paisagem e a contaminação dos solos e águas.





Em Portugal a situação é preocupante, pois das 175 minas inventariadas pela ex-EXMIN, 100 dessas áreas mineiras estão abandonadas.

De acordo com a EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, o trabalho de reconhecimento e levantamento da situação ambiental das áreas mineiras abandonadas é realizado de acordo com o grupo onde se enquadra a área mineira. Estes grupos foram classificados através de uma proposta feita pelo IGM, depois adoptada pela ex - EXMIN, sustentada no objectivo da exploração: Grupo dos sulfuretos polimetálicos maciços (10); Grupo dos metais básicos (28); Grupo do ouro (12); Grupo dos minérios radioactivos (61); Grupo do estanho e volfrâmio (40); Grupo do ferro e/ou manganês (16); Grupo "Outros", que inclui, entre outras, as minas de carvão, asbestos, quartzo e feldspatos (8).

O presente trabalho tem como objectivo avaliar o impacte ambiental na zona envolvente da Mina do Pintor (W, As, Ag e Pb) localizada na freguesia de Nogueira do Cravo, concelho de Oliveira de Azeméis. Os estudos centraram-se na análise de amostras de solo e "road dust". É importante avaliar nestas áreas de actividade mineira abandonada o comportamento dos diferentes elementos químicos e definir zonas de vulnerabilidade ambiental para os elementos considerados de risco para o meio ecológico e para a saúde humana. O estudo de "road dust" teve como objectivo estudar em pormenor quais os elementos químicos a que a população está exposta, nomeadamente os considerados tóxicos, dado ser uma área de grande afluência de pessoas e de crescente urbanização.

A presente dissertação está dividida em seis capítulos. No primeiro - Introdução - aborda-se a a panorâmica das minas abandonadas e a importância de estudos para a avaliação do seu impacte ambiental. No segundo capítulo intitulado "Enquadramento da Mina do Pintor" faz-se uma caracterização geral da zona de estudo. No terceiro capítulo "Amostragem e Métodos Analíticos" descreve-se as metodologias utilizadas na amostragem e nas análises químicas de solos e poeiras (road dust). No capítulo quarto, intitulado por "Caracterização Mineralógica e Geoquímica das amostras de solos" apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos pela Análise Mineralógica, da estatística univariada,



bivariada, multivariada e da geoestatística dos dados físico-químicos e geoquímicos das amostras de solos. No capítulo 5 intitulado por “Caracterização textural e geoquímica das amostras de poeiras” apresentam-se e discutem-se os resultados da análise textural, dos resultados da estatística univariada e bivariada dos dados físico-químicos e geoquímicos das amostras de poeiras e da distribuição dos teores dos elementos químicos ao longo da zona de estudo. No sexto capítulo apresenta-se as conclusões.

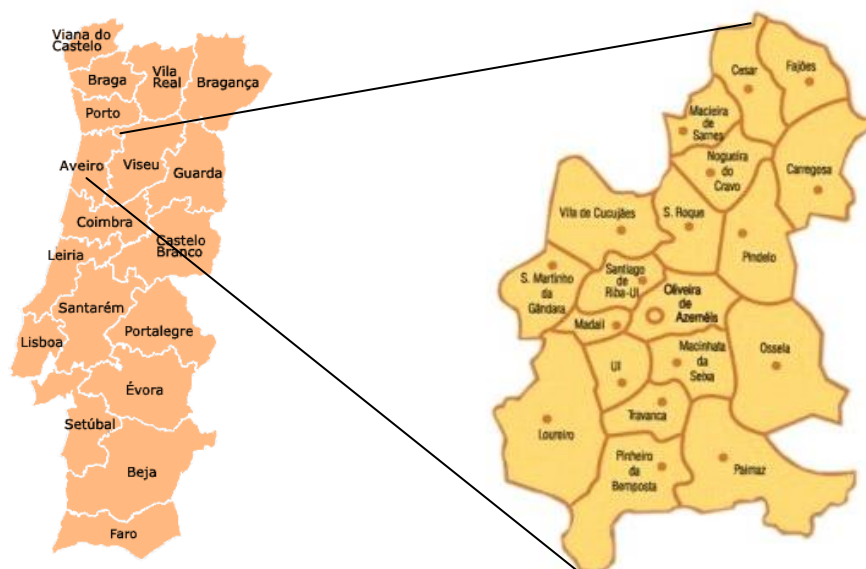


## 2. ENQUADRAMENTO DA MINA DO PINTOR

### 2.1. Enquadramento geográfico

A mina do Pintor localiza-se no concelho de Oliveira de Azeméis, concelho localizado na parte norte do distrito de Aveiro, na região do Entre Douro e Vouga, e confronta a Norte com os concelhos de S. João da Madeira e Santa Maria da Feira, a Sul com Albergaria-a-Velha e Sever de Vouga, a Nascente com Vale de Cambra e a Poente com Ovar e Estarreja (Figura 2.1) (<http://www.eib.org>).

A mina do Pintor encontra-se a noroeste da freguesia de Nogueira do Cravo.



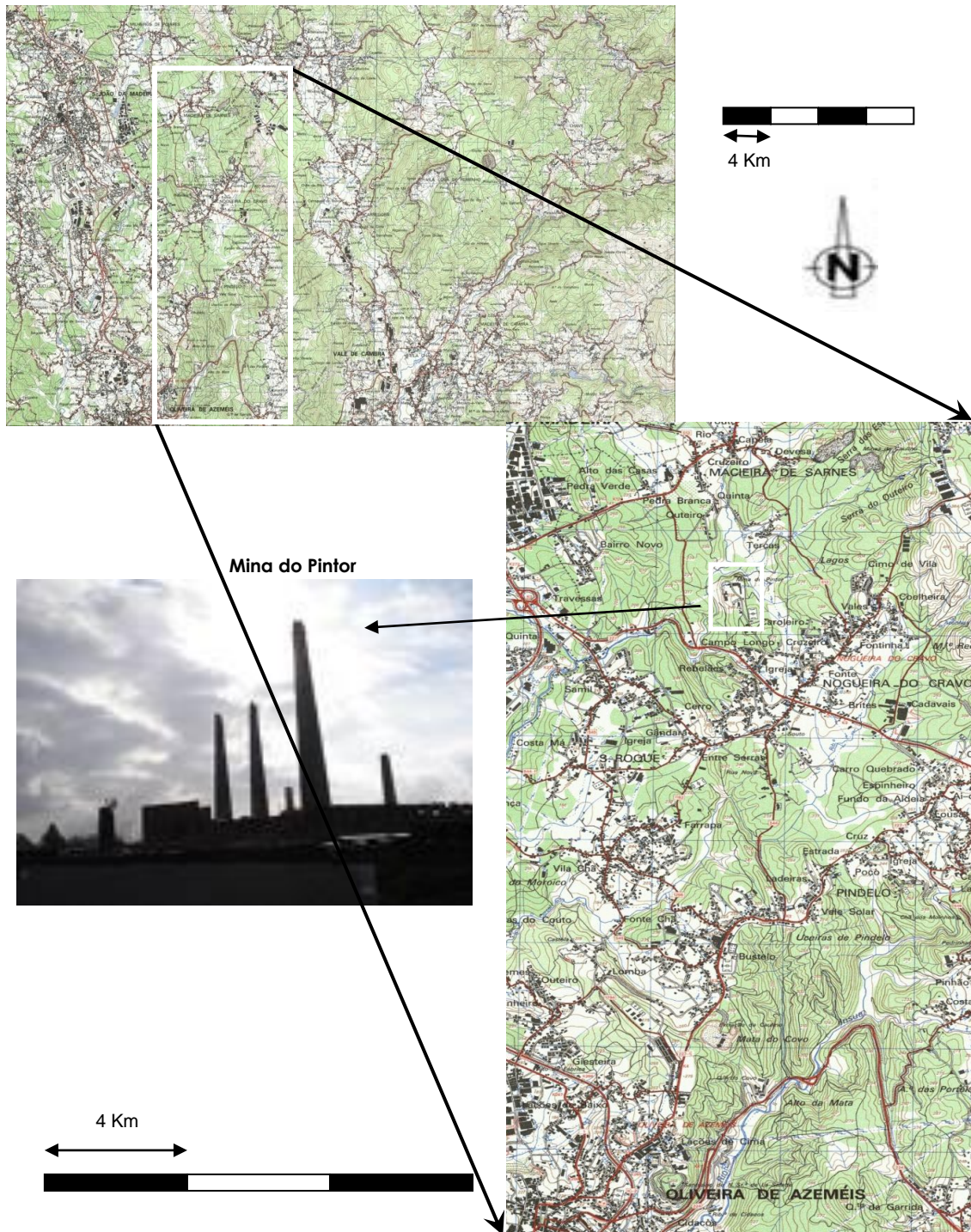
**Figura 2.1** – Localização do concelho de Oliveira de Azeméis e das diferentes freguesias.

A freguesia de Nogueira do Cravo, apresenta 6,32 km<sup>2</sup> de área, uma densidade populacional de 451,3 habitantes/km<sup>2</sup>, tendo no total 2852 habitantes (Censos 2001). É atravessada pelo rio Antuã e pela sua sub-bacia, Ribeira do Pintor, que desagua a sul de São João da Madeira.

Em relação aos acessos, a Mina do Pintor localiza-se aproximadamente a 5 minutos da EN1 e do IC2 e a 15 minutos dos nós de acesso de Santa Maria da Feira à A1 e à A29.



A zona na envolvente da Mina do Pintor encontra-se cartografada pelos Serviços Cartográficos do Exército à escala 1:25000, na folha 154 – São João da Madeira (Figura 2.2).



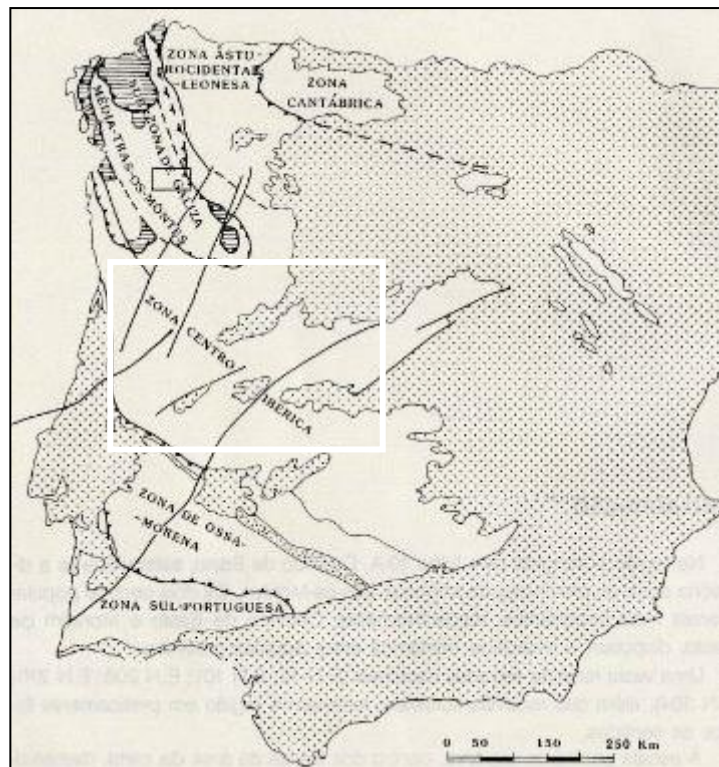
**Figura 2.2** – Excerto da Carta Militar folha 154 – São João da Madeira, à escala 1:25000 com localização geográfica da Mina do Pintor.

## 2.2. Enquadramento regional, geológico e geomorfológico

A mina do Pintor, de acordo com a cartografia geológica, é abrangida pela folha 13-D, Oliveira de Azeméis, da carta coreográfica de Portugal, na escala 1:50000, editada em 1960 pelo Instituto Geográfico e Cadastral (Pereira *et al.*, 1980).

### 2.2.1. Enquadramento regional

De acordo com as unidades geotectónicas fundamentais de Portugal Continental, a área de estudo pertence à Zona Centro-Ibérica (ZCI) (Figura 2.3).

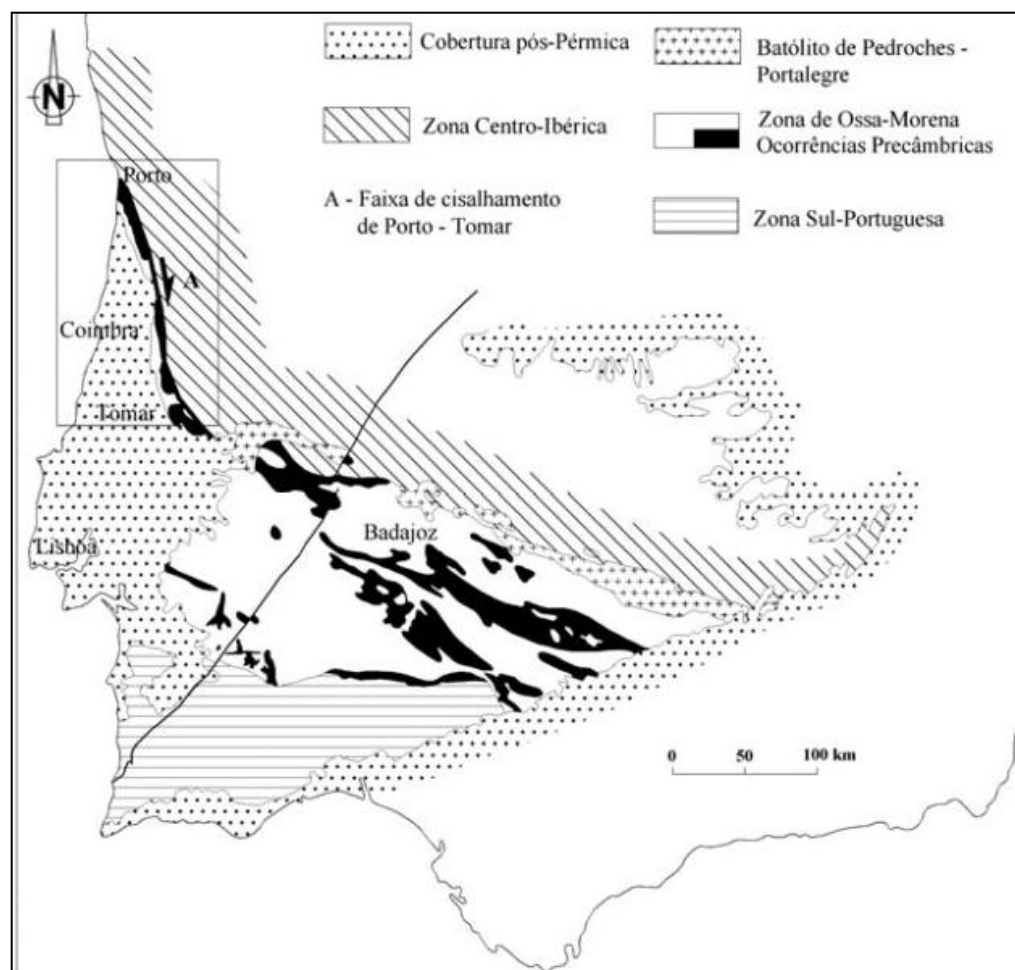


**Figura 2.3** - Localização da área de estudo na unidade geotectónica correspondente.

Esta zona, a nível paleogeográfico, é caracterizada por apresentar uma discordância do Quartzito Armoriano sobre uma sequência de tipo "Flysch", com idade provável do Câmbrio – Pré-câmbrio, chamada Complexo Xisto-Grauváquico (Ferreira, 2000).

Sobre o CXG assentam, em discordância, espessas bancadas quartzíticas do Ordovícico expressas por relevos vigorosos, e acima destas, rochas xistentas geralmente com interesse ornamental (Martins *et al.*, 2003, in Candeias, 2008).

A zona de contacto com a zona de Ossa-Morena efectua-se através de um acidente tectónico importante, a faixa de cisalhamento do Porto-Tomar (Figura 2.4).



**Figura 2.4** - Localização da importante faixa de cisalhamento de Porto-Tomar.

### 2.2.2. Enquadramento geológico

A descrição da geologia da zona de estudo foi efectuada tendo em conta a notícia explicativa correspondente à folha 13-D Oliveira de Azeméis da Carta Geológica de Portugal, publicada pelos Serviços Geológicos de Portugal à escala 1:50000 e por outros trabalhos de diversos autores (Figura 2.5).



A área de Oliveira de Azeméis é constituída por terrenos pré-câmbrios e paleozóicos, metamorfizados em baixo, médio e alto grau e deformados e recobertos por depósitos mais modernos.

As unidades geológicas presentes na área em estudo, Nogueira do Cravo são:

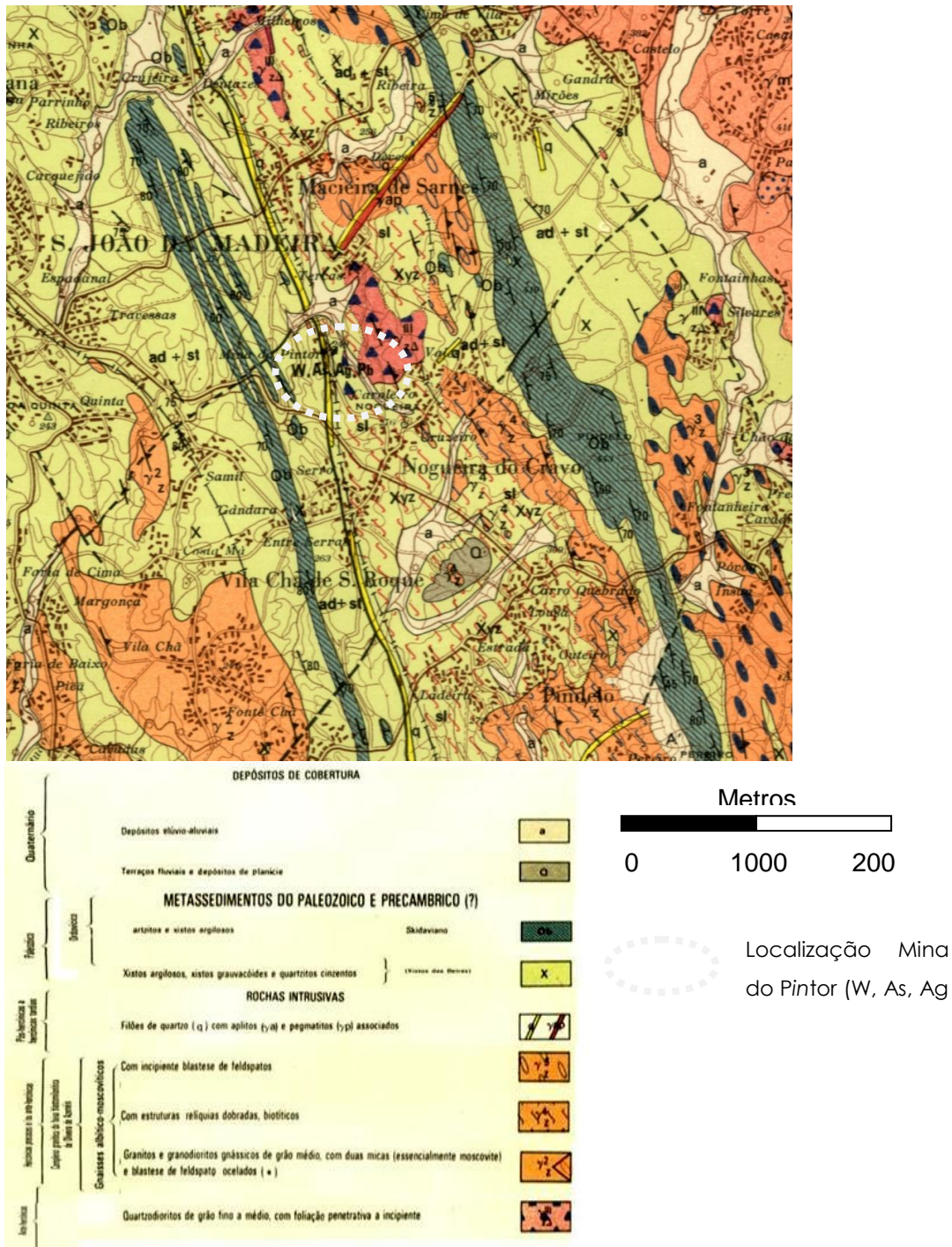


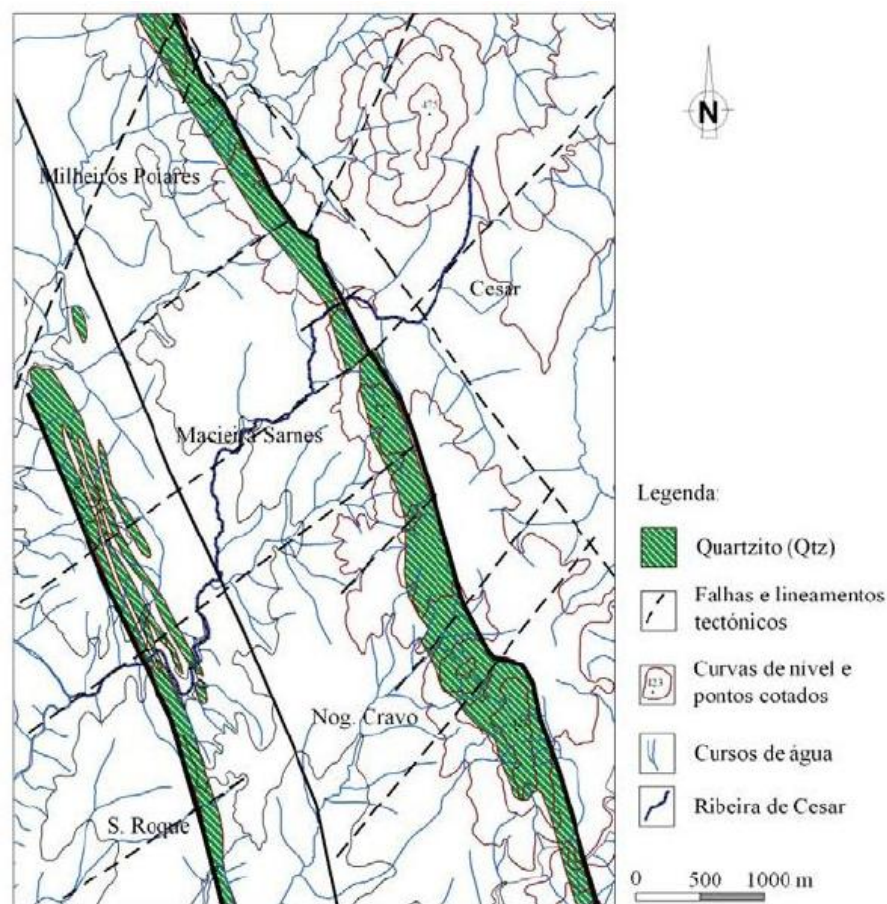
Figura 2.5 - Extracto da carta geológica de Portugal, 13-D de Oliveira de Azeméis á escala 1:50000.

### Metassedimentos do Paleozóico e Precâmbrico

#### a) Ordovícico – Skidaviano

De acordo com a notícia explicativa da folha de Oliveira de Azeméis, o Ordovícico assenta em discordância sobre o CXG e o Pré-câmbrico Superior cavalga este mesmo complexo. Nesta área é conhecido o anticlinal de Milheiroz de Poiares – Telhedela ladeado por dois sinclinais apertados.

No anticlinal que se estende entre Milheiroz de Poiares e Telhedela assentam também as bancadas quartzíticas, de enorme importância, que datam o Ordovícico (Figura 2.6).



**Figura 2.6** - Excerto do compartimento morfotectónico das cristas quartzíticas de caldas de S. Jorge-Vale do Caima (Teixeira, 2006).

Actualmente, o flanco inverso é a estrutura que ainda se encontra bem visível, representado por duas cristas subparalelas de quartzitos do Skidaviano (Pereira, *et al.*, 1890). Esta crista quartzítica é bem visível a NE de Nogueira do Cravo.





Segundo Chaminé *et al* (2004), os quartzítos apresentam, em geral, uma tonalidade clara e com raras intercalações xistentas e ocorrem próximos do contacto com os xistos ardosíferos e com filitos (Figura 2.5).

Na zona de estudo existem os dois alinhamentos de quartzítos, o ocidental que prolonga-se desde as Caldas de S. Jorge até Gavião (Albergaria-a-Velha), e o oriental, que se estende desde as Caldas de S. Jorge até ao Carvoeiro (Albergaria-a-Velha) (Chaminé *et al.*, 2004).

Do alinhamento ocidental a Leste, os quartzítos dão lugar de forma gradual a xistos ardosíferos, surgindo por vezes, intercalações quartzíticas e xistentas no contacto entre as duas litologias.

#### b) Câmbrico – Infracâmbrico: Complexo Xistoso Das Beiras

Na região envolvente predominam os metassedimentos do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG). Segundo Aguado (1992), o CXG é constituído por filitos e xistos arenosos com intercalações milimétricas a centrimétricas de metagrauvaques e, em alguns locais, também de quartzítos.

Estas formações metassedimentares são aparentemente homogéneas, integradas por termos de carácter pelítico muito pronunciado (filitos e xistos, segundo o grau de metamorfismo) de cor negra ou cinzenta escura com raras e pequenas alternâncias psamíticas (Moreno, 2000).

### **Rochas Graníticas e filonianas**

#### a) Rochas pós-hercínicas e hercínicas tardias: Filões de quartzo

Na zona, os filões de quartzo seguem as xistosidades das rochas encaixantes ou subordinadas a fracturas de direcção NE-SW (Pereira *et al.*, 1980).

#### b) Rochas hercínicas precoces e/ou ante-hercínicas

Complexo granítico da faixa blastomilonítica de Oliveira de Azeméis – Gnaisses albitomoscovíticos com incipiente blastese e com estruturas relíquias dobradas.

Na zona em estudo, entre as duas cristas quartzíticas, encontramos os afloramentos de Macieira de Sarnes, Pindelo e Nogueira do Cravo, e os seus



contactos com as rochas encaixantes são, em geral, bruscos e nítidos. Estes afloramentos alongam-se num corpo estirado mas não apresentam igual continuidade (Moreno, 2000).

De acordo com as características estruturais, os afloramentos diferenciam-se em gnaisses albítico-moscovíticos com estruturas relíquias dobradas, biofíticos ( $y^4z$ ) e gnaisses albítico-moscovíticos com incipiente blastese ( $y^5z$ ) (Pereira *et al.*, 1980).

#### c) Rochas ante-hercínicas

Na zona em estudo afloram quartzodioritos de grão fino a médio com foliação penetrativa a incipiente. Segundo Pereira *et al* (1980), as rochas deste grupo encontram-se geralmente, em afloramentos distendidos, orientados NNW-SSE. Os contactos são, em geral, bruscos e sem evidências de metamorfismo de contacto.

### 2.2.3. Enquadramento geomorfológico

Em relação à geomorfologia, a região de Oliveira de Azeméis é, em grande parte, condicionado pela tectónica hercínica (Pereira *et al.*, 1980).

A intensa actividade tectónica que sofreu o concelho é identificada pelos dobramentos, falhas e metamorfismo regional presente.

O relevo é de baixa altitude com valores entre os 200 a 500 metros de altitude, apesar de existirem zonas acima dos 500 metros de altitude e abaixo dos 100 metros de altitude.

O relevo é dominado por colinas formadas por rochas metassedimentares quartzíticas, rigidamente alinhadas, com orientação NNW-SSE (Ferreira, 2000).

Pelo menos até sul de Oliveira de Azeméis, a plataforma é no geral bem marcada e sinuosa, com direcção NNW-SSE, circunscrita por declives fracos e suaves cobertas por vegetação (Ferreira, 2000).

É uma área de relevo acidentado, relacionado com o encaixe da rede hidrográfica existente. Segundo Santos (2002), a maior parte da movimentação



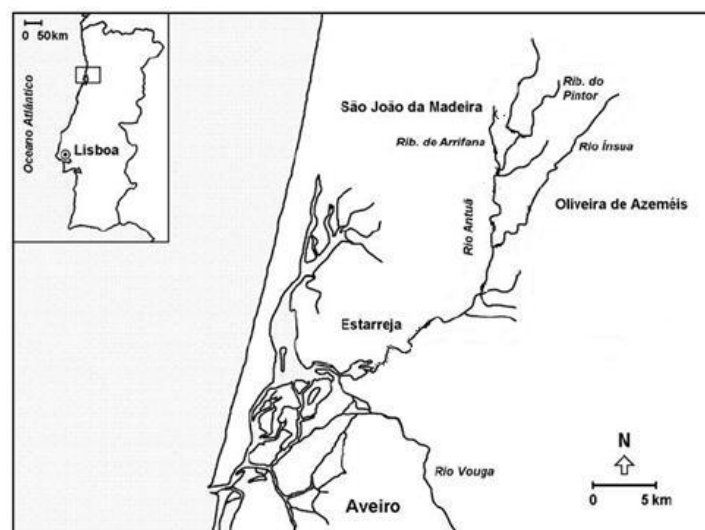
do relevo é da responsabilidade das linhas de água, que ao longo dos anos têm provocado a erosão e o encaixe mais ou menos pronunciado dos respectivos vales.

### 2.3. Hidrologia

Em relação à rede hidrográfica, quer as fracturas, quer as direcções de xistosidade impõem os cursos das linhas de água. A rede hidrográfica é tipicamente dentrítica com predominância de cursos independentes (Pereira *et al.*, 1980).

A bacia hidrográfica onde se insere a zona em estudo é a do rio Antuã. Segundo Cerqueira *et al* (2006) no âmbito da Monitorização da Qualidade da Água do Rio Antuã, este rio nasce a uma altitude aproximada de 400m no concelho de Santa Maria da Feira, estende-se por cerca de 38 km e vai desaguar no centro da Ria de Aveiro, na zona do Largo do Laranjo, concelho de Estarreja (Figura 2.7).

Oliveira de Azeméis é o concelho mais representativo da bacia, correspondendo aproximadamente a 66% da área da bacia (Fernandes, 2009). Esta bacia apresenta uma área de cerca de 149 km<sup>2</sup>, com uma orientação preferencial no sentido N-S desde a nascente até ao lugar da Minhoteria e inflecte para W-SW em direcção a Estarreja.



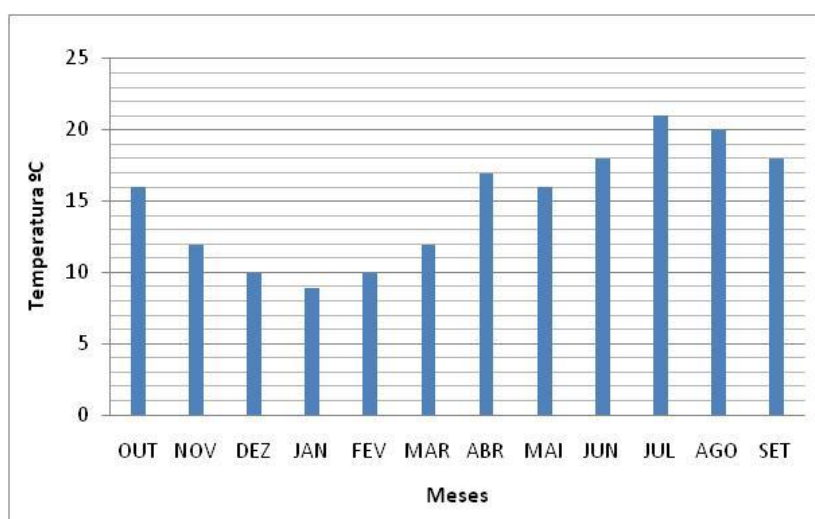
**Figura 2.7** - Localização dos principais afluentes da Bacia do Rio Antuã (Adaptado de Fernandes, 2009).

Os principais afluentes da margem esquerda, de montante para jusante, correspondem à Ribeira do Pintor, que desagua a sul de S. João da Madeira, a Ribeira do Cercal e o Rio Ínsua. Na margem direita, o afluente principal é a Ribeira de Arrifana, que drena S. João da Madeira e conflui com o rio Antuã em Cucujães (Figura 2.7).

## 2.4. Clima

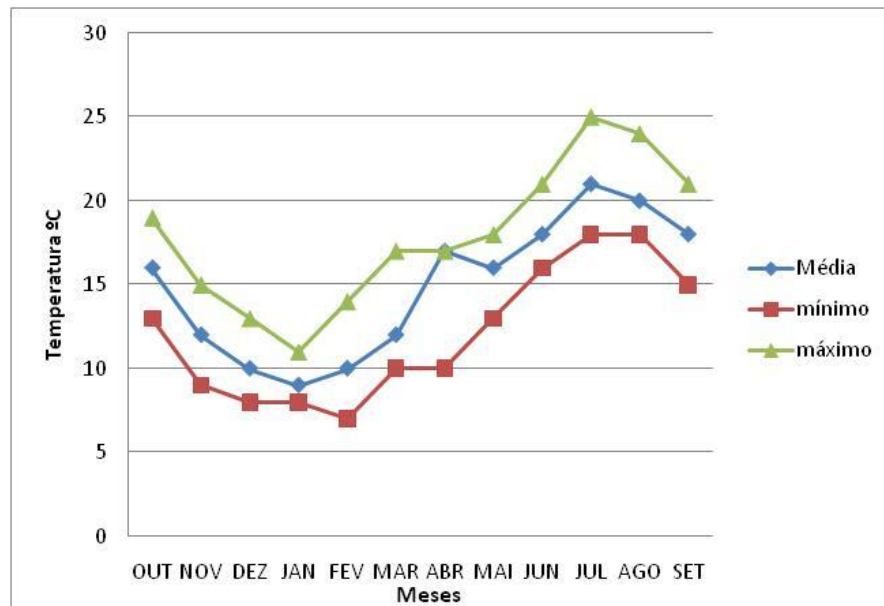
Com base nos dados da estação climatológica Barragem do Castelo de Burgães (coordenadas Latitude: 40°51' N; Longitude: 8°29' W; Altitude: 306m) fornecidos pelo Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos, num período de 1989 a 2010, podemos concluir que se trata de uma zona de clima temperado mediterrânico com influência marítima, caracterizado por invernos longos, com precipitações regulares e abundantes distribuídas ao longo do ano, com maior incidência sobretudo no Outono e Inverno, e verões frescos com uma reduzida estação seca.

A variação das temperaturas médias mensais registadas na estação meteorológica Barragem do Castelo de Burgães no período de 1989 a 2010, está representada na figura 2.8 e 2.9, que representa a temperatura média mensal durante o período indicado e as temperaturas médias máximas e mínimas atingidas, respectivamente.



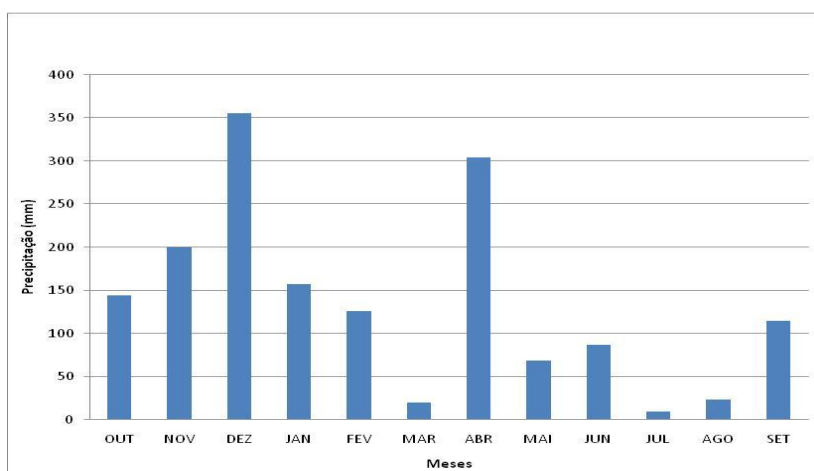
**Figura 2.8** - Representação gráfica das temperaturas médias registadas na Estação Climatológica de Castelo de Burgães, no período de 1989-2010 (Adaptado do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos).

Da análise da figura 2.8, podemos verificar que Janeiro apresenta uma temperatura média de 9°C e Agosto uma temperatura média de 20°C. Da análise da figura 2.9, podemos verificar que as temperaturas mínimas durante este período estiveram entre os 7 e os 18 °C e as temperaturas máximas atingidas estiveram em torno dos 11 a 25°C.

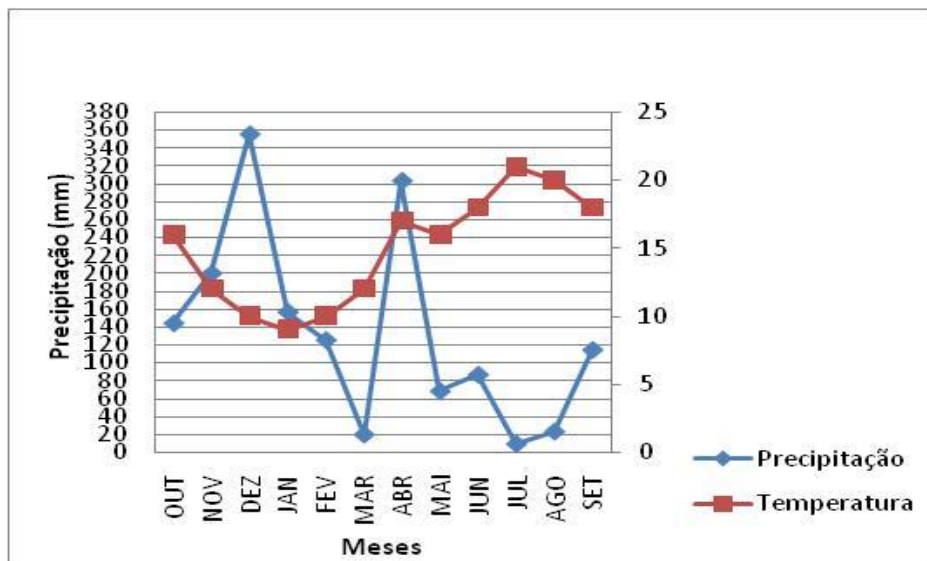


**Figura 2.9** - Representação gráfica das temperaturas média, máxima e mínima, registadas na Estação Climatológica de Castelo de Burgães, no período de 1989-2010 (adaptado do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos).

Da análise da figura 2.10 constata-se que a precipitação média anual no período de 1989 a 2010 foi de 550 mm, e apresenta-se mínima nos meses de Julho (<10 mm) e máxima em Dezembro (>350 mm).

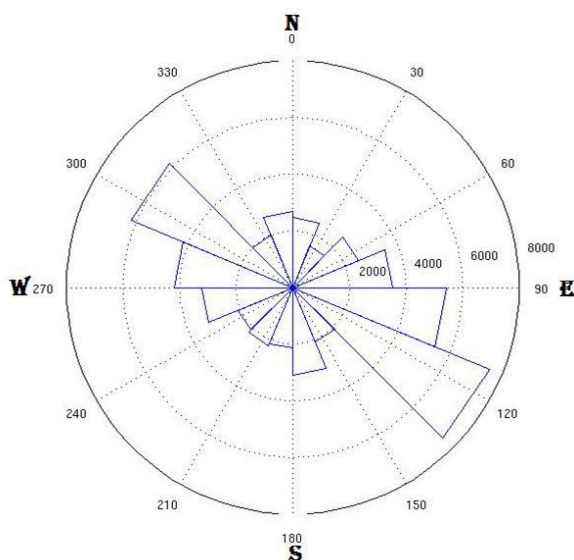


**Figura 2.10** - Representação da precipitação média mensal no período de 1989-2010 (adaptado do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos).



**Figura 2.11** - Representação da precipitação média mensal no período de 1989-2010 (adaptado do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos).

De acordo com o diagrama termopluiométrico de Gaussen (Figura 2.11), nos meses de Março, Maio, Junho, Julho, Agosto e Setembro trata-se de um período relativamente seco, enquanto nos meses de Novembro, Dezembro, Janeiro e Abril identificam-se com uma tipologia climática de características húmidas. Os ventos predominantes na zona de Oliveira de Azeméis têm direcções que variam de NW a SE (Figura 2.12).



**Figura 2.12** - Representação da direcção média (graus) do vento, no período de 2004 a 2010 na Estação Climatológica de Castelo de Burgães (adaptado do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos).

## 2.5. Mineralização e actividade mineira

Trata-se de uma das minas localizadas no "Filão Metalífero das Beiras", fazendo parte também as minas da Telhadela, Cardeal de Cima, Palhal, Braçal, Carvalhal e Talhadas (Pereira *et al.*, 1980). O conhecido "Grande filão metalífero das Beiras" é o filão que dá origem à mineralização que foi explorada na Mina do Pintor. Este filão passa a nascente de Albergaria-a-Velha e Oliveira de Azeméis, e é conhecido devido ao trabalho de Carlos Ribeiro, publicado em 1860 (Patinha, 2002).

Segundo Silva (1995), neste trabalho, o autor define o filão como uma faixa mineralizada de 10 a 20 km de largura, com uma extensão de 40 km, orientada de norte para sul, entre Santa Maria da Feira e Albergaria-a-Velha.

É de ressaltar que esta estrutura coincide com uma importante falha regional (Chaminé *et al.*, 2004).

Segundo Pereira *et al* (1980), este filão corresponde ao preenchimento da importante falha que corre paralela à crista ocidental de quartzítos ordovícicos, a leste de São João da Madeira e Oliveira de Azeméis, e a sua origem deve-se à actividade tectónica hercínica.

Segundo Moreno *et al* (1997), o filão tem uma direcção N15°W e uma inclinação 80°E, com uma possança média de 20m. Trata-se de um filão granulítico, constituído essencialmente por quartzo e feldspato com impregnações de cristais de arsenopirite.

O "filão metalífero das Beiras" é constituídos por espécies minerais como a arsenopirite, volframite, galena e anglesite.

### 2.5.1. Enquadramento histórico

Nogueira do Cravo teve como primeira referência escrita um documento datado de 1094. Existem referências a Nogueira do Cravo na avaliação dos rendimentos das igrejas e mosteiros do País. Surgem referências também nas



Inquirições Afonsinas na defesa do seu prestígio e do património que via diminuído.

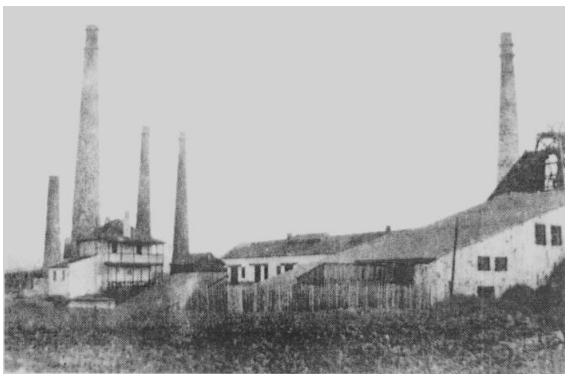
Até 1799, Nogueira do Cravo pertencia ao termo e condado da Feira, transitando posteriormente para o Município de Oliveira de Azeméis.

A nível económico, a freguesia teve diversas actividades de grande impacto, nomeadamente os barros (jarros, panelas, pratos, copos e barros artísticos), que são referidos na lista dos jurados, fornecidas pelas Inquirições de 1288 às Terras de Santa Maria, onde figuram forneiros e barreiros em Nogueira do Cravo.

Esta vila terá sido fruto da exploração da Mina do Pintor, a nível industrial.

A Mina do Pintor foi um dos complexos mineiros que muito contribuiu no redesenhar dos contornos da indústria mineira do distrito de Aveiro durante as primeiras décadas do século XX.

(A)



(B)



**Figura 2.13** - Em primeiro plano a cobertura do guincho que se prolonga até ao poço (A) e perto das chaminés o edifício administrativo (B).

Segundo Moreno *et al* (1997), desde o início do século e até 1964, este filão foi explorado para o Arsénio (As) e Tungsténio (W), e, em menor extensão, para o estanho (Sn), cobre (Cu), chumbo (Pb), ouro (Au) e prata (Ag).



Esta mina esteve em actividade no período compreendido entre 1875 e 1958. Segundo Moreno (2000), em 1875 estava a ser explorada pelo Capitão de Albergaria-a-Velha, mas em 1896 era a firma inglesa *Anglo-Peninsular Mining & Chemical, C<sup>a</sup> Lda.* que “registava” o grupo das minas do Pintor.

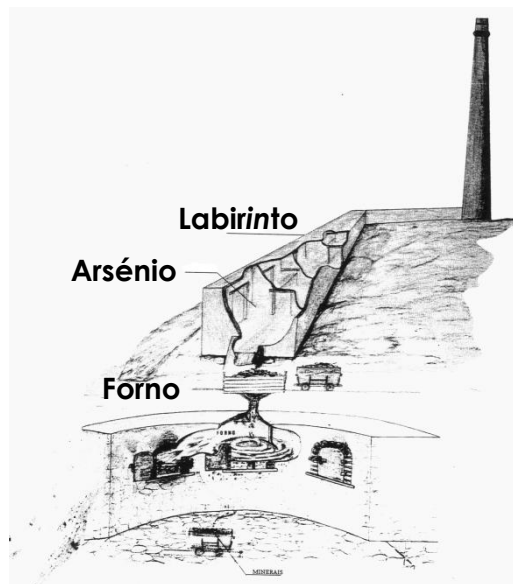
A mina explorava filões verticais e funcionava com um único poço de extracção, que funcionava com o guincho que movimentava o elevador. A Oeste da mina, havia uma saída junto à Ribeira do Pintor, que servia de emergência da primeira galeria (situada a 40 m de profundidade), que simultaneamente servia como ventilação e “galeria de esgoto”, uma vez que nela eram lançadas as águas das bombas de esgotos.

O poço de extracção tinha 204 m de profundidade e alargava para 8 galerias com cerca de 1,80 metros de altura e 1,20 a 1,50 metros de largura, e o comprimento delas variava entre os 250, 400 e 500 metros (Santos, 2002).

Segundo Santos (2002), na primeira galeria, entre 1947 a 1958, os carros cheios de minério eram puxados para o exterior com o auxílio de burros, mas geralmente, era um homem que empurrava os vagonetes através de carris. Os vagonetes que transportavam o minério até ao elevador eram munidos de 4 rodas e pesavam cerca de 70 Kg.

O minério proveniente da exploração era transportado para os fornos onde se realizava a ustulação. O arsénio sublimava e por arrefecimento passava ao estado sólido, ficando depositado no labirinto que fazia a ligação dos fornos à chaminé (Figura 2.14). O arsénio ustulado era encaminhado para as entulhadeiras (Santos, 2002).





**Figura 2.14** – Processo de separação do arsénio dos minerais (Mota, 2001).

A mina apresentava boas instalações para o tratamento químico do minério, e permaneceram activas mesmo depois do seu fecho, em meados dos anos 30. Daí saiu, para a Inglaterra, grandes quantidades de anidrido arsenioso, resultante das pirites arsenicais, proveniente da antiga exploração e do tratamento do minério vindo de outras partes do País (<http://www2.egi.ua.pt>).

Em 1936, a mina reiniciou a sua exploração, mas com o objectivo de aproveitar o material das escombreyras. Em Novembro de 1945, o primeiro piso da mina do Pintor ficou inundado, ficando mais tarde inundados os restantes pisos. Em 1946 é fundada a Sociedade Minas do Pintor, Lda. Nesta época a produção rondava valores entre 1100 a 1300 toneladas ano de minério. Depois das inundações, os trabalhos dentro da mina reiniciam em 1947, prolongando-se até 1958. Em 1964, são suspensos os trabalhos de lavra.

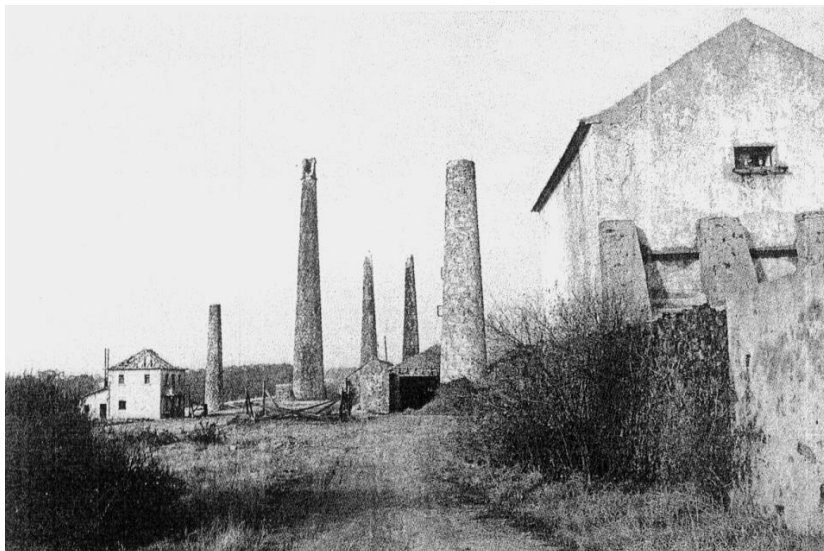
A partir de 1991, os fornos da mina funcionavam somente para a ustulação e refinação do minério proveniente de outras concessões mineiras, nomeadamente da mina de Jales, em Vila Pouca de Aguiar e da Ervedosa, concelho de Vinhais, que viriam a cessar a sua actividade em 1995.

As “espumas” dos concentrados da Mina de Jales que sofriam o processo de flutuação, decantação e espessamento, eram secos em fornos e carregados em contentores para a Mina do Pintor, onde posteriormente seguiam para a calcinação. Em fornos especiais, dos concentrados, era retirado o arsénio e anulado parte do enxofre (Lancastre, 1966, in Gomes, 1999). Destas operações e da hidrometalurgia obtinha-se ouro, prata e chumbo (Moreno, 2000).

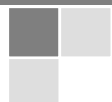
Apesar do trabalho árduo, nunca se registou na Mina do Pintor qualquer acidente grave ou mortal, dado que a segurança do pessoal era uma das primeiras prioridades.

### 2.5.2. Impactos ambientais da actividade mineira

Os problemas ambientais já eram protestados em 1899, pela Junta da Paróquia, no qual já se falava dos prejuízos que os fornos de ustulação dos minerais arsenicais das minas provocavam às culturas e a árvores dos lavradores da freguesia de Nogueira do Cravo e terras vizinhas (Santos, 2002) (Figura 2.15 e 2.16).



**Figura 2.15** – O Abandono da Mina do Pintor (Mota, 2001).





**Figura 2.16** – Entulhadeiras viradas para a Ribeira do Pintor.

A Mina do Pintor tem sido uma das preocupações a nível da qualidade do Rio Antuã. Segundo Moreno *et al* (1997), desde a suspensão dos trabalhos de lavra que uma das galerias da mina são libertadas águas ácidas de drenagem que confluem com a Ribeira do Pintor. Esta galeria encontra-se a 30 metros da margem esquerda da linha de água, que actualmente, encontra-se obstruída por material depositado das escombadeiras (Figura 2.17).

Estudos feitos anteriormente, nomeadamente Moreno (2000), avaliaram a bacia hidrográfica do rio Antuã como uma zona privilegiada para o estudo de sistemas em stress, e um dos factores com maior peso foi o abandono da exploração desta mina sem medidas mitigadoras para reabilitação ambiental e paisagística.

A Ribeira do Pintor, um dos afluentes principais da bacia Antuã e que drena a mina, apresenta teores elevados em metais, nomeadamente teores elevados em As fixados em formas móveis e reactivas nos seus sedimentos, comprometendo assim, a qualidade das águas da Ribeira do Pintor e do rio Antuã (Fernandes, 2009).

Os impactos visuais (Figura 2.18) vieram-se a agravar em 1970, com a Sociedade de Minas do Pintor, Lda., a vender o terreno à Sociedade Granital para trabalhos de corte, transformação e polimento de rochas ornamentais (Moreno, 2000).

Actualmente trata-se de uma zona de crescente urbanização, com loteamento e construção de *inúmeras* habitações, designada por “Mina do Pintor – Urbanização de luxo”. Muitas destas habitações estão construídas muito perto da Mina do Pintor (Figura 2.19).



**Figura 2.17** - A saída da galeria de esgoto da mina na actualidade (Moreno, 2000).





**Figura 2.18** - Pormenor do escoamento resultante das operações de corte e polimento das rochas ornamentais (Moreno, 2000).



**Figura 2.19** - Urbanização de luxo “Mina do Pintor”.

## 2.6. Flora e Fauna

A zona ecológica onde se insere a zona em estudo é a Atlântica – Mediterrânica – Atlântica. Carvalho-roble (*Quercus robur*), o castanheiro (*Castanea sativa*), o pinheiro-bravo (*Pinus pinaster*), o pinheiro-manso (*Pinus pinea*) e o eucalipto (*Eucalyptus sp.*) são as plantas características que predominam na zona. O pinheiro-bravo ocupa aproximadamente 60% da área ecológica, existindo uma



grande propensão para a expansão do eucaliptal em detrimento do pinhal (Bessa, 2008). Por outro lado, apresenta uma vegetação rica em ericáceas, gramíneas, leguminosas e hipolepidáceas. Existem espécies raras ou em protecção, como é o caso do sobreiro (*Quercus suber*).

De acordo com o Relatório Ambiental de Oliveira de Azeméis, em termos faunísticos, é uma zona relativamente empobrecida, devido essencialmente à ausência de ordenamento florestal e de uma gestão sustentável das matas, incorrecta mobilização dos terrenos e consequente erosão dos solos.

## 2.7. Tipo de solo e ocupação

Os solos predominantes da zona são os Cambissolos húmicos, isto é, têm a aptidão agrícola e/ou florestal média a elevada, apresentando alguma vulnerabilidade à erosão (Figura 2.20).

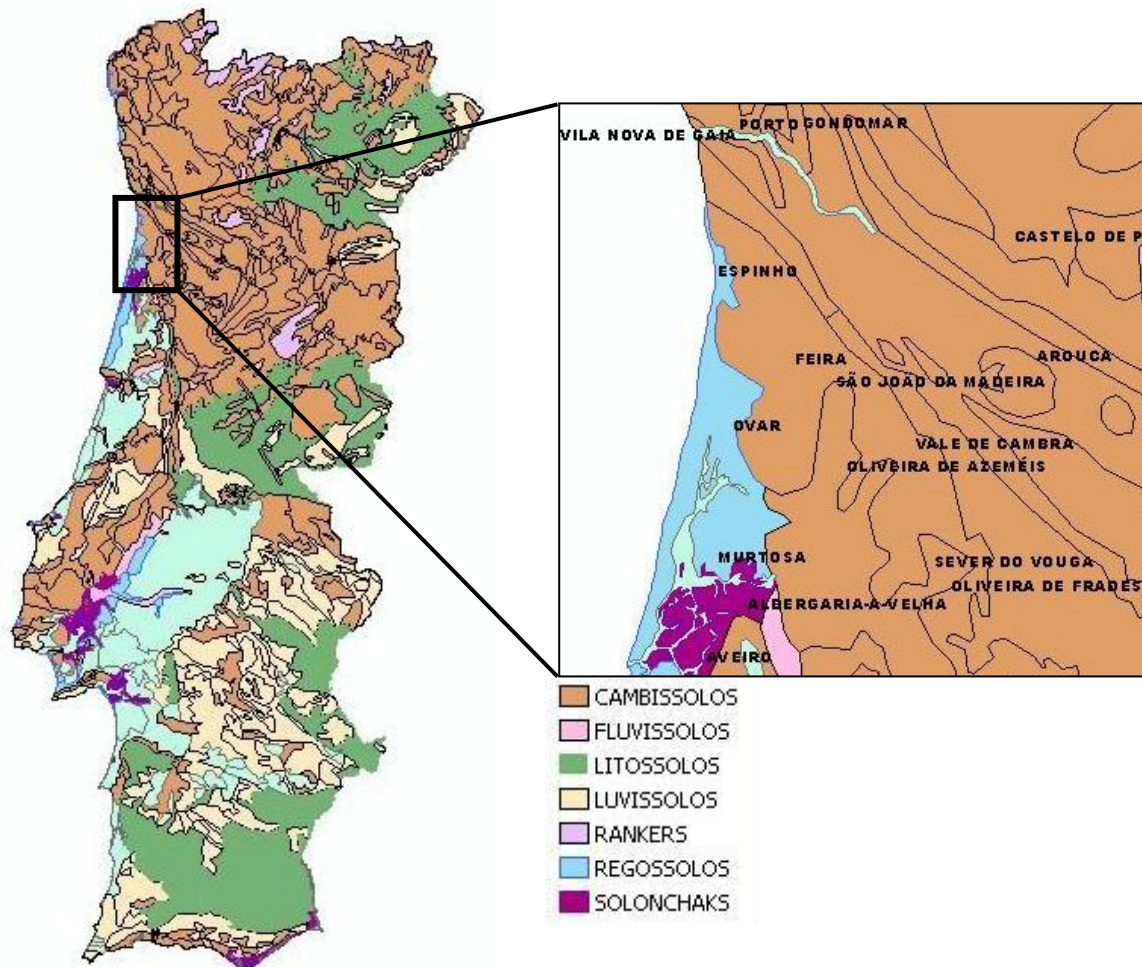
Segundo Ferreira (2004), são solos que possuem um horizonte câmbico, e sem horizontes de diagnóstico que não sejam um horizonte A ócrico ou úmbrico ou um horizonte mólico que assenta sobre uma horizonte B câmbico com uma saturação em bases menor que 50%.

São solos relativamente pouco evoluídos de perfil AC ou ABC, formados a partir de rochas não calcárias.

O Horizonte B câmbico é um horizonte de alteração moderada que se traduz por formação de argila, aparecimento de coloração avermelhada devido á acumulação de ferro libertado, desaparecimento da estrutura da rocha originária, não devendo ter textura mais ligeira do que a arenosa-franca.

Este tipo de solo está bem representado em climas temperados – mediterrânico-atlântico – com domínio de ocorrências xistentas.





**Figura 2.20** – Tipo de solo em Portugal Continental e em pormenor no distrito de Aveiro (Adaptado Instituto do Ambiente (<http://www.iambiente.pt>)).

O município de Oliveira de Azeméis situa-se no Centro-Norte de Portugal Continental, apresenta uma área de aproximadamente 163,5 Km<sup>2</sup> e com uma densidade populacional de 428,5 habitantes/Km<sup>2</sup>, ou seja, trata-se de uma região de grande densidade populacional segundo os dados do INE (Censos 2001 in Carvalho, 2008)). Formado por dezanove freguesias, das quais uma é cidade e oito são vilas, é um município com boas acessibilidades e apresenta um forte dinamismo económico e empresarial.

Actualmente o concelho deixou de ter a agricultura como principal actividade dado a crescente industrialização, sendo as principais actividades focadas no sector do calçado, metalurgia e metalomecânica, plástico, agro-alimentar, descasque do arroz, colchões, cobres e loiças metálicas (Abreu *et al.*, 2009).



Segundo o Plano Regional de Ordenamento florestal da área metropolitana do Porto e entre o Douro e Vouga (2006), actividade agrícola ainda existente concentra-se na zona sul de Oliveira de Azeméis, na envolvente da fronteira com o concelho de Vale de Cambra. De acordo com o Relatório de Actividades 2005 – IGAOT, as actividades industriais associadas ao município de Oliveira de Azeméis estão discriminadas na tabela 2.1.

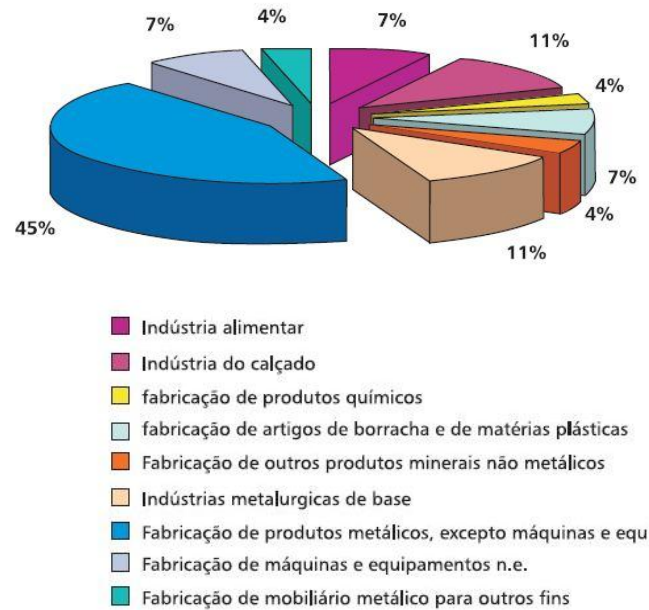
**Tabela 2.1-** Sectores de actividade industrial praticadas no concelho de Oliveira de Azeméis.

Sectores de actividade industrial	Fabricação
<b>Indústrias alimentares de bebidas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Indústria de leite e derivados;</li> <li>• Abate de coelhos e aves (produção de carne);</li> </ul>
<b>Indústria do calçado</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fabricação de componentes para calçado;</li> </ul>
<b>Fabricação de produtos químicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Matérias plásticas sob formas primárias;</li> </ul>
<b>Fabricação de artigos de borracha e de matérias plásticas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produtos de borracha n.e.;</li> <li>• Artigos de plástico n.e.;</li> </ul>
<b>Fabricação de outros produtos minerais não metálicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Moldagem e transformação de vidro plano;</li> </ul>
<b>Indústrias metalúrgicas de base</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fundição de metais não ferrosos n.e.;</li> </ul>
<b>Fabricação de produtos metálicos, excepto máquinas e equipamento</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Portas, janelas, elementos similares em metal;</li> <li>• Tratamento e revestimento de metais;</li> <li>• Embalagens metálicas ligeiras;</li> <li>• Louça metálica e artigos de uso doméstico;</li> <li>• Outros;</li> </ul>
<b>Fabricação de mobiliário, outras indústrias transformadoras n.e.</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mobiliário metálico e afins;</li> </ul>

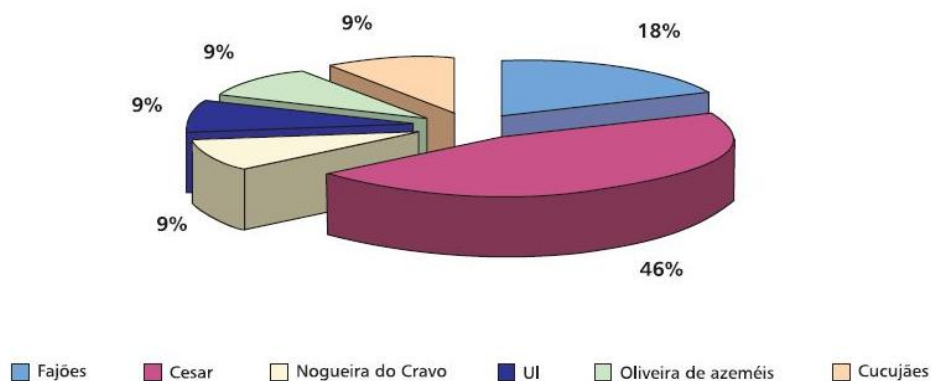
Na figura 2.21, está representado a distribuição, expressa em percentagem, dos diferentes sectores de actividades industriais presentes na tabela 2.1, e na figura 2.22 está representada, em percentagem, a análise da distribuição geográfica das actividades industriais pelas freguesias do município de Oliveira de Azeméis.

De acordo com a cartografia CNIG, baseada em fotografia aérea de 1990, 57,4% da ocupação do solo destina-se a áreas florestais, 25,5% é ocupado por áreas agrícolas, 13,8% corresponde às áreas artificiais.





**Figura 2.21** – Distribuição (%) dos sectores de actividades exercidas no concelho de Oliveira de Azeméis (<http://www.igaot.pt>).



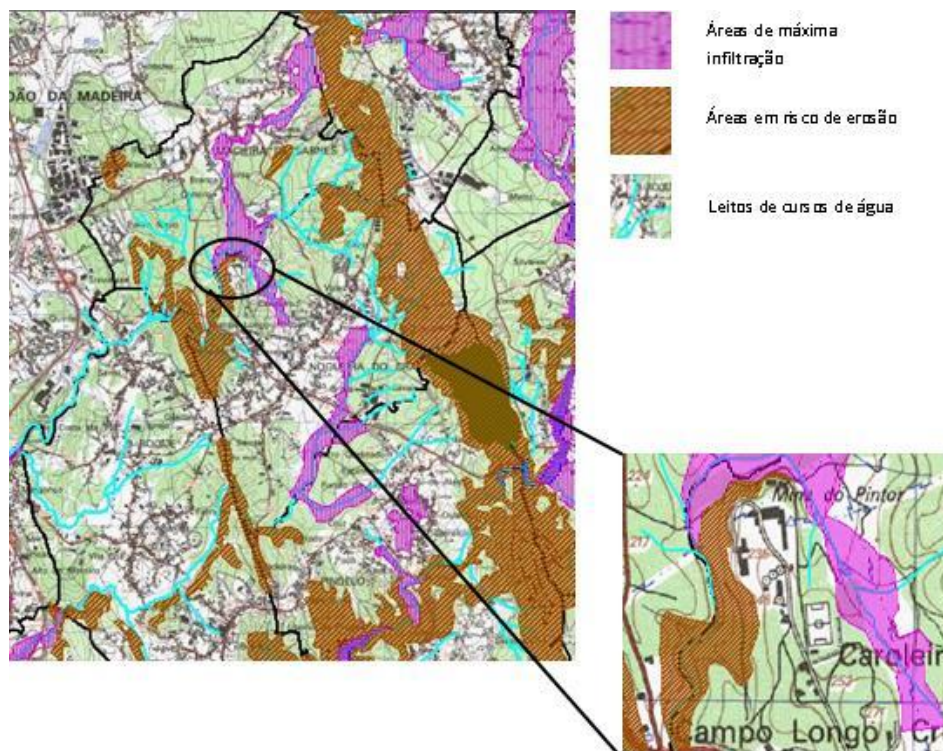
**Figura 2.22** – Distribuição (%) das actividades industriais pelas freguesias de Oliveira de Azeméis (<http://www.igaot.pt>).

A restante percentagem está dividida em 3,1% para os espaços semi-naturais e 0,1% para superfícies com água (Segundo o Relatório Ambiental – Plano de Urbanização de Oliveira de Azeméis).

A Reserva Ecológica Nacional (REN) tem contribuído na protecção dos recursos naturais, especialmente as águas e os solos, favorecendo a conservação da natureza e da biodiversidade, componentes essenciais do suporte biofísico do País. É uma estrutura biofísica que integra as áreas pelo seu valor, sensibilidade

ecológica, exposição e pela susceptibilidade perante os riscos naturais, e por isso, são objecto de protecção especial (Decreto-Lei nº166/2008, de 22 de Agosto).

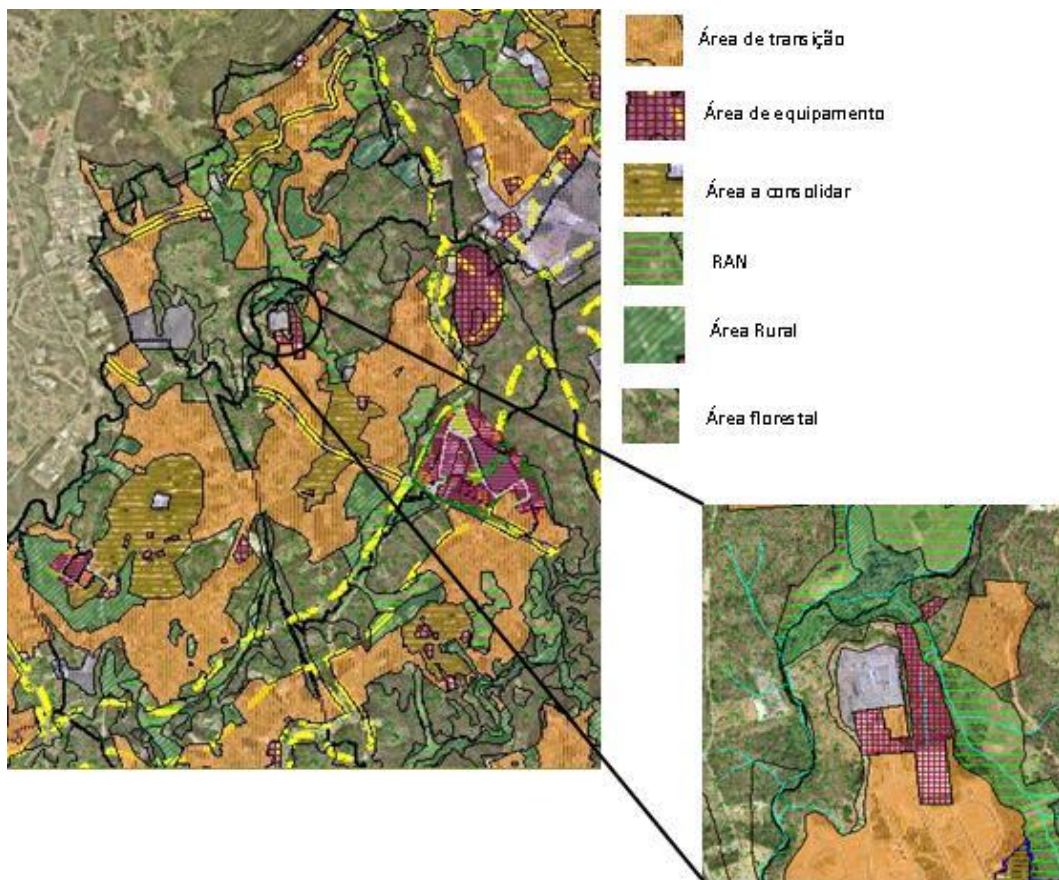
Na zona em estudo, no que diz respeito à REN desagregada, predominam as zonas de máxima infiltração e zonas de risco de erosão, principalmente na zona envolvente da Mina do Pintor (Figura 2.23).



**Figura 2.23** - Reserva Ecológica nacional na zona de estudo, com pormenor na envolvente da Mina do Pintor (Adaptado do portal geográfico da Câmara de Oliveira de Azeméis) - (<http://portalgeografico.cm-oaz.pt/>).

Em relação á planta de ordenamento, esta está representada na figura 2.24. Como podemos ver na figura, a zona em estudo apresenta predomínio em áreas de transição (constituída pelos espaços compreendidos entre as áreas centrais de todas as freguesias e os limites dos perímetros urbanos que não estejam incluídos em área de Equipamento ou em área de Indústria), áreas de equipamento (constituída por espaços destinadas à instalação de equipamentos públicos ou de utilização pública), áreas a consolidar (compreende as áreas

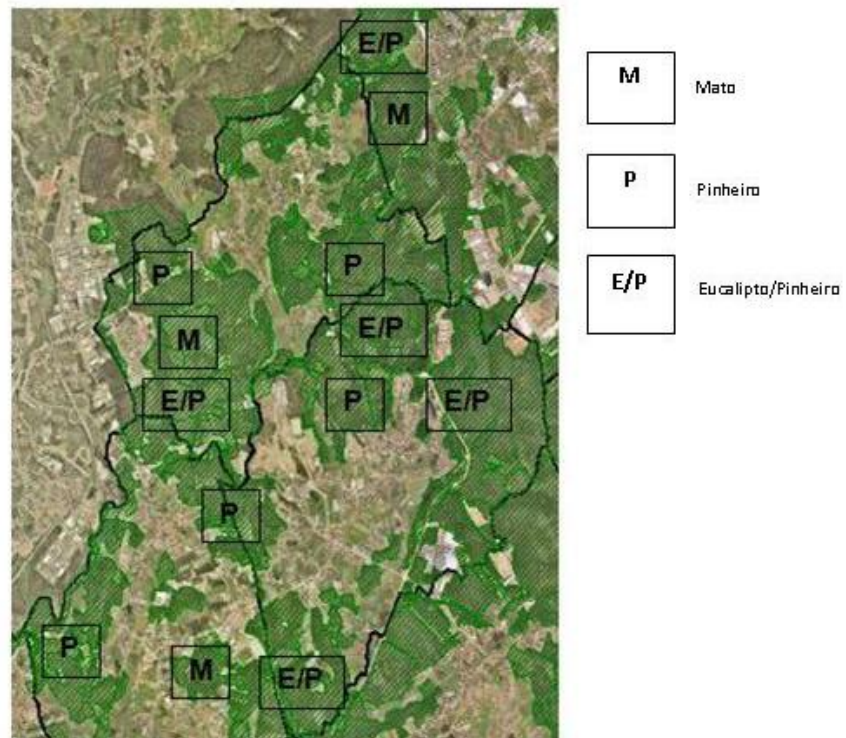
centrais da freguesias, excluída a de Oliveira de Azeméis), Reserva Agrícola Nacional, áreas rurais e florestais.



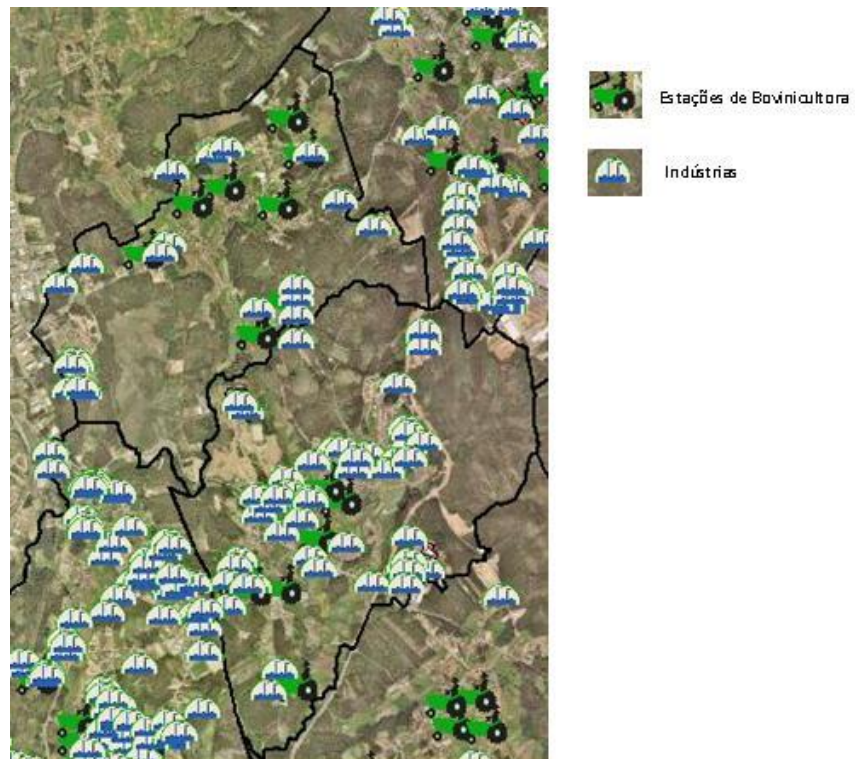
**Figura 2.24** - Planta de ordenamento de território com pormenor na zona envolvente da Mina do Pintor (Adaptado do portal geográfico da Câmara de Oliveira de Azeméis) - (<http://portalgeografico.cm-oaz.pt/>).

Em relação á ocupação florestal (Figura 2.25), a zona é ocupada essencialmente por pinhais, eucaliptais e mato.

Na figura 2.26, podemos observar as áreas que são ocupadas pela actividade de pecuária, neste caso em particular a bovinicultura, e pelas áreas ocupadas pela actividade Industrial. Como podemos visualizar, trata-se de uma área com intensa actividade industrial, apresentando alguma actividade pecuária.



**Figura 2.25** – Ocupação Florestal (Adaptado do portal geográfico da Câmara de Oliveira de Azeméis) – (<http://portalgeografico.cm-oaz.pt/>).



**Figura 2.26** – Atividade de pecuária e industrial (Adaptado do portal geográfico da Câmara de Oliveira de Azeméis) – (<http://portalgeografico.cm-oaz.pt/>).

### **3. AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS**

Para a elaboração de um estudo no domínio da geoquímica ambiental, é necessário identificar os elementos contaminantes existentes nos vários meios amostrais. Um estudo deste tipo tem como principal objectivo determinar o grau de contaminação/impactos das actividades antrópicas nos diferentes ecossistemas e inferir a fonte e meio pelo qual os metais pesados migram no meio ambiente (Silva, 1995).

Neste capítulo será feita uma descrição breve dos processos de amostragem, bem como as técnicas de análise adoptadas para a determinação das concentrações dos metais pesados nos diferentes meios amostrais.

#### **3.1. Amostragem**

O tipo de amostragem é escolhido consoante o objectivo do estudo. A prospecção geoquímica abrange uma grande variedade de meios amostrais, designadamente solo, rochas, sedimentos de corrente, água, poeiras, plantas e animais.

A amostragem de solo é uma das metodologias mais utilizadas. O facto do estudo do solo como um todo ser impossível, uma das hipóteses é recorrer mesmo à colheita de amostras do mesmo horizonte. Estas amostras devem ser as mais representativas possíveis do material original ou da área a ser caracterizada.

Os impactos resultantes das operações mineiras nos solos resume-se á sua contaminação e na perda das qualidades com o solo arável. Este é capaz de absorver grandes quantidades de poluentes sem sofrer grandes transformações, mas na medida em que sofre elas são quase sempre irreversíveis e os danos causados são de difícil recuperação.

Actualmente, a contaminação do solo é considerado uma preocupação ambiental, uma vez que a contaminação interfere no ambiente global da área afectada. Os elementos poluentes que apresentam grande (bio)disponibilidade no ambiente, podem, posteriormente vir a ser absorvidos pelas plantas e serem



incorporados nas cadeias tróficas e interferirem nos sistemas hidrológicos (águas subterrâneas e superficiais). Numa fase mais avançada, a contaminação do solo pode estar na origem de problemas relacionados com a saúde pública.

Este tipo de amostragem permite definir as anomalias de determinados elementos em torno de uma auréola de dispersão secundária, para uma compreensão mais precisa do modo como se dá o movimento de elementos do jazigo para o exterior.

A amostragem de poeiras ou "road dust" é uma metodologia ainda pouco utilizada em Portugal, mas a sua utilização é uma mais-valia.

As poeiras são constituídas por partículas sólidas, de diminutas dimensões e dispersadas na atmosfera. Estas podem ter uma origem orgânica (animais e plantas) e inorgânica, provenientes de minerais de rochas ou a que se encontra depositada no solo. São formadas quando as partículas finas atingem a atmosfera por acção dos ventos ou de outros distúrbios físicos ou pela libertação de emissões gasosas ricas no material particulado (Prazeres, *et al.*, 2010).

As alterações climáticas têm um papel crucial, uma vez que estas influenciam a humidade disponível e a velocidade dos ventos. Por exemplo, a vegetação exerce um controlo na mobilidade das poeiras, no entanto, ela é influenciada pelas condições climáticas, por actividades antropogénicas, entre outras.

A natureza da fonte de emissão pode influenciar as propriedades físicas bem como a composição química das partículas.

As poeiras constituídas por partículas minerais fazem parte de uma fracção significativa da matéria particulada, e a sua composição química e mineralógica pode sofrer algumas variações regionais de acordo com a geologia local. Em geral, as partículas minerais são constituídas por silicatos, carbonatos, e, em menores quantidades, sulfatos de cálcio e óxidos de ferro (<http://adamastor.dao.ua.pt>). Algumas destas partículas podem ser consideradas tóxicas na saúde humana.



As partículas de menores dimensões podem afectar o aparelho respiratório, provocando doenças a nível dos pulmões, e no caso da concentração das poeiras serem muito densas, pode desencadear doenças respiratórias crónicas e à mortalidade associada a estas.

A maneira como o sistema respiratório responde à inalação das partículas depende, em geral, da região onde elas se acumulam, do tamanho e do tipo de partículas em questão. As partículas de maiores dimensões podem ficar retidas na cavidade nasal ou nas vias aéreas superiores, enquanto as diminutas podem alcançar a traqueia e os brônquios. O facto de as partículas serem maiores e mais densas, têm a capacidade de se depositarem mais facilmente e, no caso das partículas tóxicas, é preciso ter muita precaução, pois estas podem se dissolver na circulação sanguínea e serem transportadas para todas as partes do corpo.

A amostragem de "road dust" é uma boa prática para avaliarmos a contaminação de metais por deposição atmosférica.

Estudos feitos por outros autores (Chatterjee *et al.*, 1999; Shi *et al.*, 2010) alegaram concentrações elevadas de metais em amostras de "road dust" em comparação com outros meios amostrais e relacionaram as elevadas concentrações em metais com zonas industriais e residenciais (Kim *et al.*, 1998; Dong *et al.*, 1984). O material particulado pode facilmente entrar em circulação pelo ar, pelas actividades do dia-a-dia (construção, movimento do tráfego e sua velocidade, entre outros), estando facilmente expostas á população.

### 3.1.1. Solos

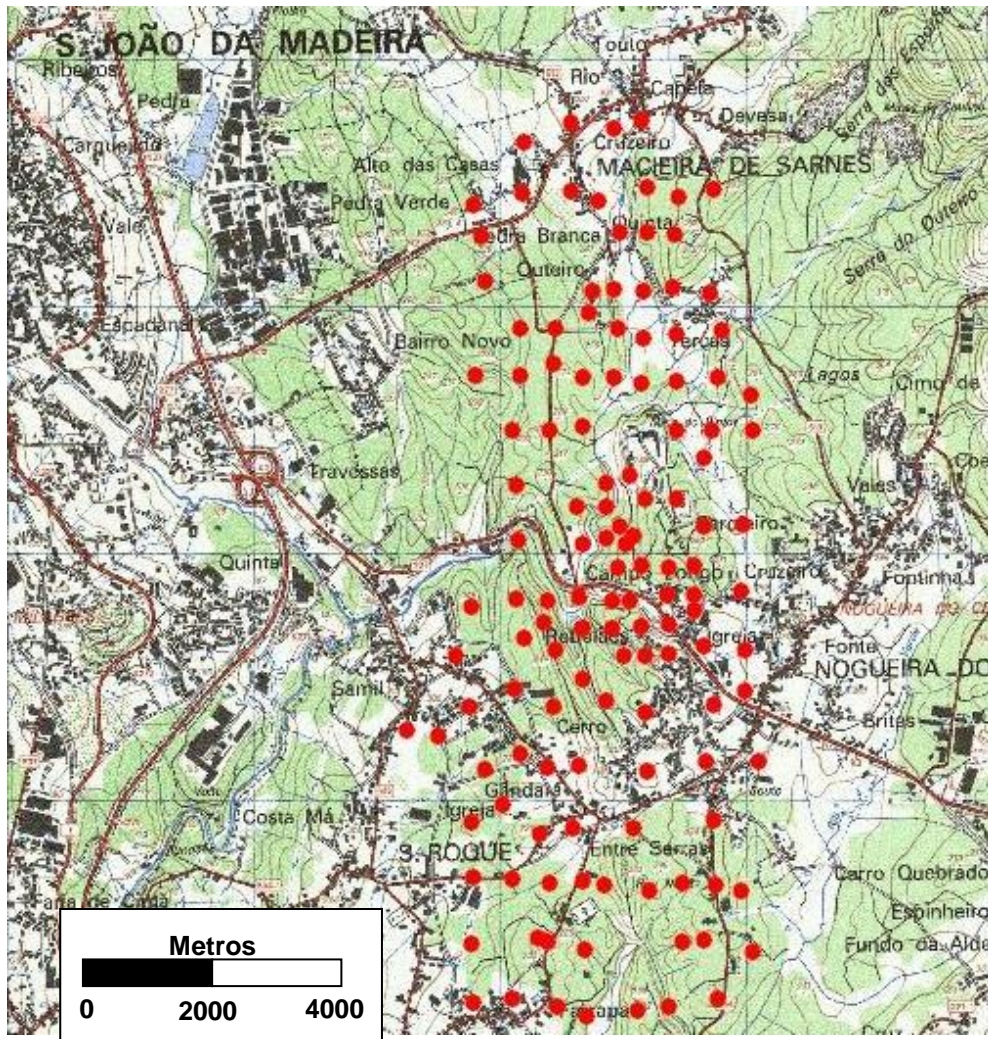
A primeira amostragem de solos na envolvente da mina do Pintor foi efectuada a Outubro de 2008, e a segunda durante o mês de Dezembro de 2009 e Janeiro de 2010. A campanha de colheita foi efectuada segundo uma malha regular que não teve em conta a geologia local (Figura 3.1).

No total foram colhidas 132 amostras superficiais de solo, 50 na primeira amostragem e 82 na segunda, com cerca de 2 kg cada, em vários tipos de





terreno. Em cada local de amostragem colheu-se uma amostra compósita, obtida por colheita em 3 pontos, com objectivo de aumentar a representatividade da amostragem. Foi removido cuidadosamente a camada superficial do solo até à profundidade estabelecida para a colheita.



**Figura 3.1** – Mapa de amostragem dos solos da Mina do Pintor.

Após cada colheita de amostras, cada uma foi colocada em sacos de plástico novos, devidamente etiquetadas e fechadas com fio norte e transportadas para o Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Para evitar o aparecimento de amostras não referenciadas ou qualquer tipo de problemas a nível de referência, no acto da etiquetagem, em cada saco foi colocado uma etiqueta de papel com a referência da amostra escrita em lápis e o saco foi referenciado com um marcador em dois locais distintos na parte exterior.

Para a colheita de amostras foi utilizado uma pá de jardineiro, em aço inoxidável e um martelo.

### 3.1.2. Poeiras (“road dust”)

A amostragem de poeiras na envolvente da Mina do Pintor foi feita em duas campanhas, uma realizada no mês de Outubro de 2008 e a outra em Maio de 2010. Em ambas as campanhas, as amostras foram recolhidas junto aos passeios e na escombreira da Mina do Pintor (Figura 3.2).



**Figura 3.2** – Mapa de amostragem de poeiras (road dust) na envolvente da Mina do Pintor.

Na totalidade foram recolhidas 40 amostras, 20 na 1ª campanha e 20 na 2ª campanha, sendo os locais de amostragem os mesmos.

Para a amostragem de poeiras foram necessárias pás de plásticos e vassouras para minimizar os riscos de contaminação.

As amostras foram colocadas em sacos plásticos devidamente etiquetados e fechados com fio norte e transportados para o Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

### 3.2. Preparação física das amostras

Esta etapa é de extrema importância já que determinados procedimentos podem afectar a qualidade das amostras.

As amostras destinadas a análise química foram secas numa estufa a uma temperatura constante de 40 °C, utilizando tabuleiros de plástico previamente lavados e secos. A temperatura não deve ultrapassar os 40 °C devido a perda de voláteis, nomeadamente o arsénio (As).

Depois de secas as amostras, procedemos à homogeneização e ao peneiramento. Para a homogeneização da amostra foi usado folha de papel cru. Antes de procedermos à homogeneização, retirámos os calhaus e a matéria orgânica de maiores dimensões.

Posteriormente à homogeneização procedeu-se ao quarteamento de cada amostra. Como o peneiramento foi feito para duas granulometrias, <2mm e <150µm, no caso dos solos, e <2mm e <250µm nas poeiras, usamos o 1º e o 3º quarto para uma das granulometrias e o 2º e o 4º quarto para a outra granulometria. O peneiramento foi realizado manualmente, usando peneiros de malha igual a 2mm, <150µm e <250µm.

Os recipientes foram colocados em bateria, por cima o recipiente com tampa e com a respectiva malha e por baixo o recipiente com fundo para reter a granulometria desejada. A fracção desejada foi armazenada em frascos de polietileno esterilizados, com capacidade de 100 ml, tendo sempre o cuidado na catalogação.

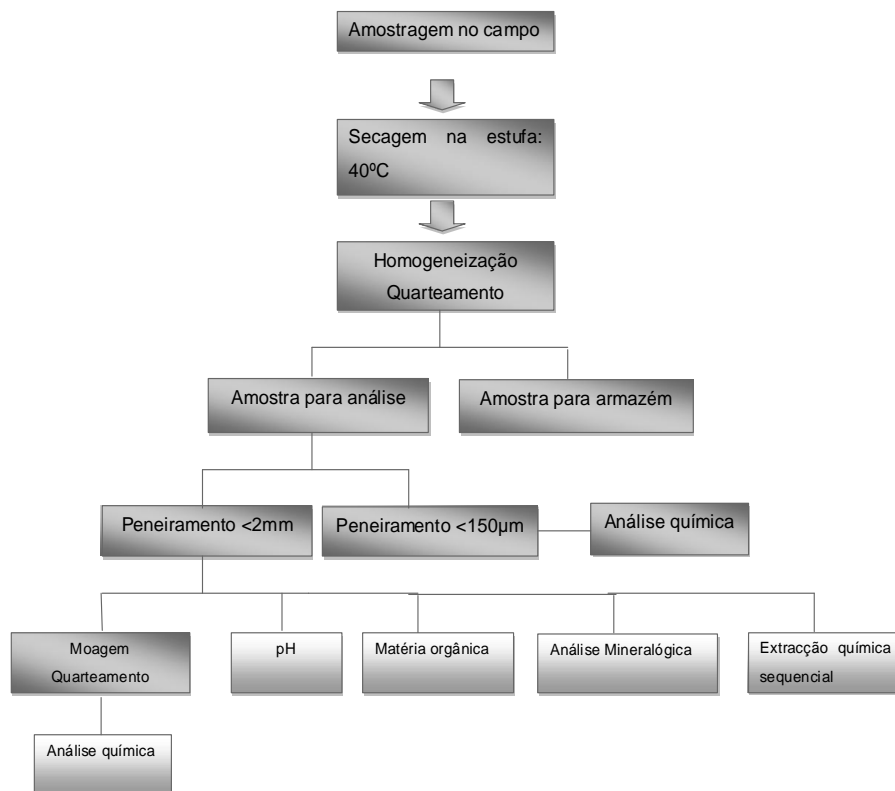
A primeira granulometria sofreu ainda micronização que consiste na moagem da amostra para uma fracção mais fina. A micronização foi efectuada com o auxílio de um almofariz e do pilão. Após cada micronização, o almofariz e o pilão foram lavados com sílica em pó e secos. Todos os utensílios e equipamentos usados



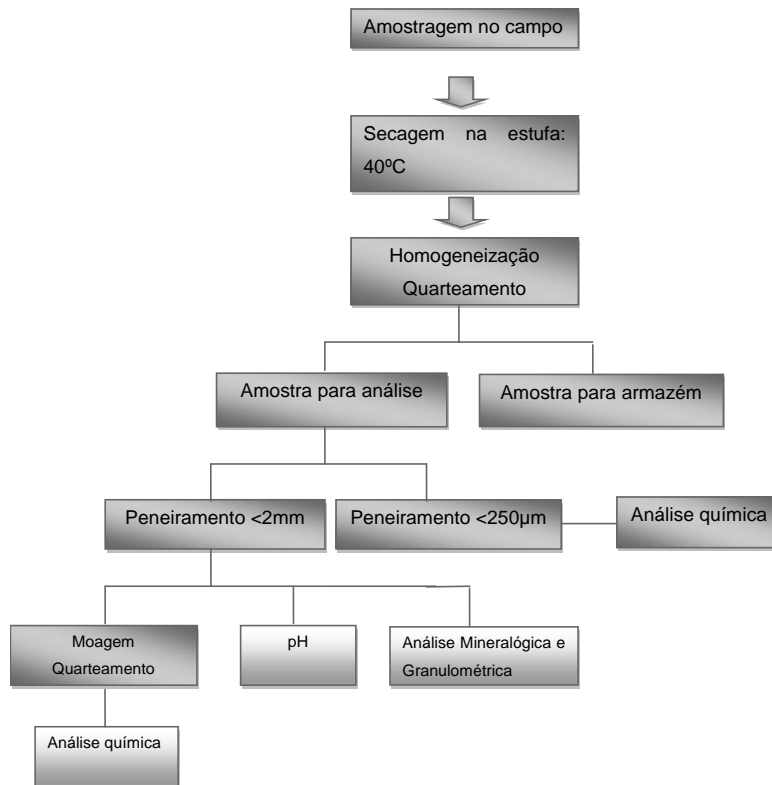
para a preparação física das amostras foram lavados, secos e limpos após o peneiramento de cada amostra. A amostra moída foi colocada em sacos de plásticos pequenos, selados e devidamente catalogados.

Depois do tratamento físico das amostras, foi preciso retirar de cada saco pequeno (no caso das amostras moídas) e de cada frasco de polietileno, aproximadamente 2 g de amostra para posteriormente ser enviado para o laboratório para o tratamento químico. Para tal, a amostra foi colocada sobre uma folha de papel cru, homogeneizada e disposta em camada. A sub-amostra a enviar para o laboratório foi obtida pelo método da picotagem, em que se retira aleatoriamente pequenas porções de amostra com uma espátula. As amostras obtidas por este processo (cerca de 2 gramas) foram colocadas em pequenos sacos de plásticos selados e referenciados. O restante foi guardado e arquivado nos sacos e nos frascos de polietileno respectivos.

O esquema com os procedimentos tidos com as amostras de solos após recepção no laboratório está apresentado nas figuras 3.3 e 3.4.



**Figura 3.3** – Fluxograma da preparação física das amostras de solos e técnicas de análise.



**Figura 3.4** – Fluxograma da preparação física das amostras de poeiras e técnicas de análise.

### 3.3. Técnicas analíticas

#### 3.3.1. Análise granulométrica

A análise da dimensão das partículas é extremamente útil, pois permite deduzir indicações sobre a proveniência, nomeadamente a disponibilidade de determinados tipos de partículas e sobre as rochas que lhes deram origem, sobre o transporte e ambientes deposicionais.

Este método tem como objectivo a determinação da dimensão das partículas que constituem as amostras, para posterior tratamento estatístico.

A análise pormenorizada da granulometria de uma determinada amostra deve ser feita utilizando uma escala de pequena amplitude, pois melhor será a descrição da variabilidade dimensional das partículas que constituem a amostra. No presente trabalho, o objectivo foi a análise granulométrica dos finos presentes nas amostras de poeiras.



O peneiramento foi efectuado por via húmida num peneiro de inox de 75 $\mu$ m. As amostras foram lavadas no peneiro com água destilada até que a água que passa pelo peneiro esteja clara e transparente, revelando não ter material em suspensão.

As partículas de granulometria inferior a 63 $\mu$ m foram guardadas em porta-amostras de 100 ml previamente pesados e colocados na estufa de modo a serem sujeitas a secagem completa.

Posteriormente à secagem, as amostras foram pesadas de modo a obter a quantidade de finos presentes nas amostras de poeiras.

A análise granulométrica foi determinada posteriormente por cálculo das percentagens de areia, silte e argila.

Para a quantificação da fracção de areia entre 0,075mm e 0,050mm, o silte (0,050-0,020mm) e argila (<0,020mm), foi utilizado o aparelho Micromeritics® Sedigraph 5100. Pesou-se 3 g de amostra (da fracção <0,075 mm) e adicionou-se uma solução de sódio hexametáfosfato 0.16 mM. Os agregados foram depois dispersos com ajuda de um ultrasons. O sedigraph foi calibrado usando o material de referência Spectromelt A 12 (66% di-Lítio tetraborato/34% Lítio metaborato) (1.5  $\mu$ m).

Cada amostra foi classificada de acordo com a classificação da USDA usando o software Talwin 42®.

### **3.3.2. Determinação de parâmetros físico-químicos**

#### **Determinação de valores de pH do solo e de poeiras**

Para a caracterização do solo a medição do pH é um dos métodos mais utilizados laboratorialmente, tendo sempre em conta que este valor representa apenas o pH da solução em equilíbrio.

A acidez dos solos depende das características do material originário, isto é, solos sob influência de águas de lixiviação de escombrelas ou desenvolvidos nas mesmas vão apresentar uma acidez muito elevada devido á influência dos



minerais contidos nas mineralizações (Godinho, 2009). De acordo com as referências base, a classificação do espectro do pH em solos (Tabela 3.1) é seguinte:

**Tabela 3.1** - Classificação do espectro do pH em solos

Inferior a 3,5	Hiperácido
Entre 3,5 a 5,0	Muito ácido
Entre 5,0 a 6,5	Ácido
Entre 6,5 a 7,5	Neutro
Entre 7,5 a 8,7	Alcalino
Superior a 8,7	Muito alcalino

O pH das amostras dos solos e poeiras da Mina do Pintor foram obtidos de acordo com o método ISO10390: 1994. Através deste método, a determinação do pH é feita com o uso de um eléctrodo de vidro (WTW, Sentix 41), ambos, numa suspensão de 1.5 (m/v) de solo em água (pH<sub>w</sub>) e numa solução de 0,01 mol/l de cloreto de cálcio (pH<sub>Ca</sub>). Para o efeito, a granulometria usada foi <2mm para os diferentes meios amostrais, solos e poeiras.

De acordo com o método, pesaram-se 5 gramas de amostra para um tubo de centrífuga, ao qual foram adicionados 25 ml de água desmineralizada ou cloreto de cálcio. A suspensão foi agitada num agitador mecânico durante 5 minutos, deixando-se em repouso durante 2 horas. A medição do pH foi efectuada em dois períodos, após 2 e 22 horas da sua agitação.

Antes de proceder á medição, a suspensão foi agitada vigorosamente e o pH foi medido na suspensão em deposição. O seu valor foi registado após estabilização do mesmo (período 5 segundo, aproximadamente).

Antes de cada medição, o aparelho foi calibrado segundo as instruções do fabricante, usando soluções tampões comercializadas de pH 4,00 e 7,00.

#### **Determinação de valores de matéria orgânica do solo**

Segundo Silva *et al.*, (1999), a matéria orgânica do solo pode ser definida, em sentido amplo, como organismos vivos, resíduos de plantas e animais pico ou



bem decompostos, que variam consideravelmente em estabilidade, susceptibilidade ou estágio de alteração.

A determinação da percentagem de matéria orgânica total em amostras de solos foi estimada por perda de peso após combustão (LOI - Loss-of-Ignition).

Este método traduz a determinação do teor em matéria orgânica através de queima na mufla, à temperatura de 430 °C, do material previamente seco em estufa, à temperatura de 105 °C (Schumacher, 2002).

Para o efeito, pesou-se 10 gramas de amostra de solo, crivado a <2mm, e colocados em cadinhos previamente pesados. De seguida, colocou-se os cadinhos na estufa à temperatura de 105 °C durante 4 horas, de modo a remover a água residual. Após as 4 horas, colocou-se os cadinhos no excicador até atingir a temperatura ambiente, de modo a obter, por pesagem, o peso seco. De seguida, colocou-se os cadinhos na mufla á temperatura de 430 °C durante 16 horas, de modo a serem calcinadas. Colocou-se os cadinhos no excicador até atingirem a temperatura ambiente para depois obter-se o peso da amostra calcinada.

A determinação do teor em matéria orgânica foi feita, utilizando a equação:

$MO = (1-B/A) * 100$ , onde:

MO – teor em matéria orgânica, expresso em %

A – massa da amostra seca em estufa, à temperatura de 105°C, em g

B – massa da amostra calcinada em mufla, à temperatura de 430°C, em g.

#### **Determinação das concentrações em Mo, Cu, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Hg, Sc, Tl, S, Ga, Se e Te**

A determinação da concentração dos 36 metais (Mo, Cu, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Hg, Sc, Tl, S, Ga, Se e Te nas amostras de solos (total de 264 amostras) e poeiras (total de 80 amostras), foi realizada no Canadá, num laboratório comercial, internacionalmente acreditado, ACME Analytical Laboratories Ltd.

A preparação química das amostras consistiu na decomposição de 0.5 g de amostra com 3 ml de água-régia (HCl+HNO<sub>3</sub> nas proporções 3:1) a 95 °C, durante





uma hora, a que se seguiu uma diluição com água destilada até perfazer 10 ml. Este ataque, de acordo com as informações cedidas pelo laboratório, é parcial para B, Ba, Ca, Cr, Fe, La, Mg, Mn, P, Sr, Ti, V e W e limitado para Al, K e Na.

Devido à forte componente ambiental que este trabalho apresenta, optou-se pela dissolução com água-régia como método de ataque químico (Inácio Ferreira, 2004), apesar do projecto n.º 259 do IGCP (Darnley *et al.*, 1995) aconselhar o uso da dissolução total.

A digestão com água-régia é um método de ataque químico usado em estudos ambientais de metais pesados (mais frequentemente que misturas com HF ou ácido HClO<sub>4</sub>) (Darnley *et al.*, 1995; Inácio Ferreira, 2004). Este ataque tem um forte poder oxidante e dissolve totalmente a maioria dos sulfuretos, óxidos, minerais de argila e minerais secundários formados durante os processos de formação de solos e transporte de sedimentos. Contudo, não dissolve a maioria dos materiais silicatados (Darnley *et al.*, 1995; Inácio Ferreira, 2004). Este tipo de ataque separa com certa facilidade a fase mais móvel dos elementos, normalmente associada a minerais de argila, à matéria orgânica e outros minerais secundários (Rose *et al.*, 1979; Thompson, 1983; Chao & Sanzalone, 1992).

### **Determinação do As na componente solúvel do solo**

A ocorrência de escombrelas resultantes dos processos extractivos e inerentes ao minério em áreas mineiras abandonadas, geralmente implica a presença de elementos químicos, geralmente em concentrações elevadas, promovendo a sua dispersão e conseqüentemente problemas de contaminação ambiental.

Segundo Patinha (1996), a existência no solo duma percentagem importante de componente solúvel coloca a problemática do comportamento dos elementos no binómio água - solo (elementos remobilizáveis) e da disponibilidade de solo da zona em estudo.

A transferência dos elementos químicos presentes nas diferentes fases do solo, associadas a fenómenos de troca iónica, adsorção, co-precipitação e complexação, é com considerado o principal factor no controlo da solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade nos seres-vivos. É importante saber quais os



processos que estão relacionados com a mobilidade dos elementos, bem como as diferentes espécies presentes no solo, às fases e às formas ao qual eles estão associados (Abreu *et al.*, 1999).

Os ensaios de extracções químicas parciais, sequenciais e selectivas têm como objectivo determinar em que fases de suporte se distribuem os diferentes elementos químicos de um determinado meio amostral, de modo a avaliar a disponibilidade dos metais (Candeias, 2008).

A técnica de extracção utilizada neste trabalho, em 179 amostras (130 amostras reais, 39 réplicas de amostras, 4 materiais de referência e 6 brancos), foi a extracção química selectiva com Acetato de Amónio 1M, pH ~4.5.

A fracção de troca representa os catiões de troca adsorvidos á superfície das partículas, neste caso dos minerais de argila e matéria orgânica e constituiu uma pequena parte do teor total na amostra (Favas, 2008). Segundo Moreno (2000), a libertação dos metais retidos por ligações electrostáticas fracas nos locais de troca, á superfície e na interface de complexos orgânicos e inorgânicos de carga negativa, é promovida por troca iónica com catiões como o  $\text{NH}_4^+$ . O acetato de amónio tem sido talvez um dos reagentes mais utilizados nesta etapa graças ao poder complexante do acetato, o qual previne a readsorção ou precipitação dos iões metálicos libertados durante a extracção.

A análise dos teores de As na componente solúvel foi feita por Espectrofotometria de Absorção Atómica com Geração de Hidretos (EEA-GH).

O método consiste na produção de um hidreto instável a temperaturas elevadas – Arsina ( $\text{AsH}_3$ ) – por uma reacção de redução do As presente na amostra com o reagente borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). Posteriormente, a arsina é transportada por um fluxo de gás inerte, azoto ou árgon, até uma célula de quartzo aquecida. A atomização e a decomposição térmica dos hidretos ocorrem no ambiente estável da célula de quartzo. O EEA-GH detecta o As devido á radiação absorvida pelos átomos do mesmo (Moreno 2000).



### A. Modo operativo

- ✓ Pesou-se, com rigor, 1g de amostra de solo de granulometria <2mm para um tubo de centrífuga;
- ✓ Adicionou-se 30 ml de Acetato de amónio,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1M a pH ~4,5. O valor de pH foi ajustado por adição de ácido acético glacial à solução de Acetato de Amónio.
- ✓ Colocou-se os tubos de centrífuga num agitador mecânico horizontal durante 5 horas (agitação contínua);
- ✓ Após agitação, centrifugou-se e filtrou-se o sobrenadante para um copo de teflon. Colocaram-se os copos numa placa de aquecimento à temperatura de 50°C até a evaporação completa do Acetato de amónio. Ao resíduo da evaporação adicionou-se 10 ml de HCL 12M, pois o objectivo era analisar o As por EAA-GH;
- ✓ Transferiu-se a solução para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com água desmineralizada;
- ✓ A partir dos balões, fizeram-se duas diluições iniciais, a 1º pipetando 1 ml de amostra para um tubo, completando o volume com água desmineralizada, e a 2º pipetando 1 ml de amostra para novos tubos, completando o volume com 1 ml de KI e 1ml de HCl 5M e água desmineralizada. Como o EAA-GH só detecta o  $\text{As}^{3+}$ , usou-se estas soluções para a conversão. Após a adição dos reagentes, as amostras foram ao banho-maria para completar a reacção.

### B. Gama de padrões

- ✓ Para a determinação do As preparou-se uma gama de padrões (em matriz de HCL 12M), com concentrações de 0, 4, 8, 10, 15 e 20 ppb de As.
- ✓ A solução de 10 ppm de As preparou-se a partir de uma solução padrão de 1000 ppm de As (Spectrosol BDH), pipetando 1ml da solução padrão para um balão de 100 ml e completando o volume com água.
- ✓ Para a preparação da solução de 100 ppb (0,1ppm) de As, pipetou-se 1 ml da solução de 10 ppm para um balão de 100ml e completando-se o volume com água desmineralizada.
- ✓ A partir da solução de 100 ppb de As, preparou-se uma série de 6 padrões, pipetando:  
P0 (0 ppb) – 0 ml de As; P1 (4 ppb) – 4 ml de As; P2 (8 ppb) – 8 ml de As; P3 (10 ppb) – 10 ml de As; P4 (15 ppb) – 15 ml de As; P5 (20 ppb) – 20 ml de As.
- ✓ A cada padrão adicionou-se 8,2 ml de Iodeto de Potássio (KI) e 8,2 ml de HCl.



**C. Preparação dos reagentes**

- ✓ Para preparar a solução de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1M, dissolveu-se 77.08 g de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  num copo de vidro de 800 ml em água desmineralizada, utilizando um agitador magnético;
- ✓ Com um medidor de pH verificou-se o valor de pH da solução, adicionando-se pequenos volumes de Ácido Acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) até o pH atingir o valor de ~4,5.
- ✓ Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 ml, completando o volume com água desmineralizada e agitou-se;
- ✓ A solução de HCL preparou-se pipetando 104 ml da solução padrão de HCl 12M para um balão de 250 ml, completando o volume com água desmineralizada;
- ✓ A solução de KI preparou-se dissolvendo 50 g de KI em água desmineralizada para um balão de 250 ml, completando o volume com água desmineralizada;
- ✓ As soluções usadas no EEA-GH foram preparadas da seguinte forma: a solução de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) bombada através do sistema a partir de um contentor alcalino, preparou-se dissolvendo 1 g de  $\text{NaBH}_4$  e 0,25 g de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) em água desmineralizada. O volume a utilizar (500ml) completou-se com água desmineralizada.

**3.3.3. Difracção de Raios X para identificação da componente mineralógica**

O conhecimento da componente mineralógica em amostras não é uma mais-valia na caracterização dos diferentes meios amostrais, como também actua como complemento da análise química instrumental, ou seja, os teores dos diversos elementos estão relacionados com a mineralogia do solo.

Os minerais presentes nas amostras podem ter como origem a interacção dos minerais presentes nas rochas da crosta, que por sua vez, podem actuar com o meio que os envolve, alterando a composição mineralógica. Por outro lado, podem surgir novos minerais no solo, resultantes dos processos de alteração.

A determinação qualitativa e quantitativa dos minerais fornece-nos informações importantes sobre a evolução do solo e os processos que relacionados com a sua génese, sobre a sua reserva mineral, bem como o seu valor pedogenético e agronómico.



Na determinação da componente mineralógica das amostras de solos previamente seleccionadas, utilizou-se as técnicas de Difracção de Raios X (DRX). Trata-se de uma técnica não destrutiva e rápida, aplicável apenas em minerais cristalinos.

Os raios X são radiações electromagnéticas da mesma natureza das radiações que compõem a luz visível ao olho humano, sendo os seus comprimentos de onda cerca de 1000 vezes menor que os comprimentos de onda da luz visível. Têm a capacidade de penetrar em matéria opaca à luz visível, activam emulsões fotográficas e alvos fluorescentes, não são afectados por campos eléctricos e magnéticos, são reflectidos, refractados e polarizados e são absorvidos diferentemente pela matéria.

Os difractogramas obtidos diferem de mineral para mineral, dependendo da distância entre seus planos cristalinos, pois para cada mineral, existem planos com diferentes orientações. Todos os planos reticulares dos cristais são revelados nos difractogramas, mas os de maior importância são os planos basais para a identificação das espécies de minerais argilosas.

Os difractogramas traduzem directamente a intensidade das riscas de difracção, os picos, em função do ângulo de difracção  $2\theta$ . Os parâmetros instrumentais e as condições de medida nos programas de medida a ter em conta são o ângulo  $2\theta$  inicial e final do varrimento, comprimento de onda da radiação, selecção da altura dos impulsos, tipo de varrimento (contínuo ou passo a passo), velocidade de varrimento, constante do tempo, escala de registo e a velocidade do papel de registo.

As identificações foram efectuadas após moagem das amostras de fracção <2mm (cerca de 1g) em almofariz de ágata de forma a não haver alteração da granulometria – Análise de agregados não orientados. De seguida, cada amostra foi colocada no porta-amostras "standard" de alumínio, de base móvel, do difractómetro de raios X comprimindo o pó para não ser conferida uma orientação preferencial dos cristais.



Os difractogramas de cada amostra foram obtidos utilizando um modelo Philips X' Pert constituído por um gerador MPPC, um goniómetro PW 3050 com CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ), e um microprocessador PW 3040/60 com registo em impressora, modelo existente no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

### 3.4. Controlo de Qualidade

A validação de dados e o controle da qualidade são cruciais para uma base de dados espaciais confiável, pois os dados analíticos são baseados em medições que apresentam um certo erro que deve ser quantificado o melhor possível. O controlo da qualidade tem como objectivo obter resultados com qualidade assegurada, em relação a amostragem, pré-tratamento e análise. O QC/QA informa-nos do conhecimento preciso do operador, o nível de incerteza aceitável, representatividade da amostra, entre outros.

Os métodos analíticos devem estar sempre ou quase sempre de acordo com as normas (métodos ISO), e a qualidade dos dados deve ser assegurada por medidas de controlo, nomeadamente o uso de materiais de referência, análise de brancos e réplicas de amostras.

A ISO - *International Standardization Organization* define materiais de referência como sendo materiais em que se conhece uma ou mais propriedades estão estabelecidas, de modo a serem usados para calibração de instrumentos, designação de valores a materiais e avaliações de um determinado método analítico.

O erro analítico foi determinado no laboratório pela análise em duplicado de algumas amostras seleccionadas de cada lote de amostras, a precisão foi avaliada pelo cálculo da reprodutibilidade de análise e pelo coeficiente de variação (%RSD) dos duplicados (Reis *et al.*, 2010).

#### 3.4.1. Determinação do pH

A precisão dos dados do pH em amostras de solos e poeiras foi avaliada pelo cálculo da variação entre análises de duplicados em pelo menos 10% das amostras e do desvio-padrão relativo (%RSD). A repetibilidade dos resultados do



pH, em suspensões preparadas separadamente, satisfaz as exigências tendo em conta os valores tabelados no método ISO10390: 1994 (Anexo IV) (Tabela 3.2). Em relação aos valores do RSD, da repetibilidade dos resultados não houve nenhum valor superior a 10%.

**Tabela 3.2** - Variação aceitável entre réplicas, de acordo com o intervalo de pH

Intervalo de pH	Variação aceitável (unidades de pH)
pH ≤ 7	0.15
7 < pH < 7.50	0.20
7.50 ≤ pH ≤ 8.00	0.30
pH > 8.00	0,40

### 3.4.2. Determinação da matéria orgânica

A precisão dos resultados da matéria orgânica em solos foi avaliada calculando o desvio-padrão relativo (%RDS), em pelo menos 25 amostras duplicadas, sendo este valor sempre inferior a 10% (Anexo IV).

### 3.4.3. Determinação dos teores em metais

Como foi referido anteriormente, as análises dos teores totais em metais foram realizadas num laboratório certificado (ACME Analytical Laboratories Ltd.), no Canadá.

Em relação à qualidade de controlo de análise, foram analisados 4 brancos, estando as concentrações obtidas sempre abaixo do limite de detecção (Tabela 3.3) e materiais de referência. No que diz respeito à precisão, esta foi avaliada calculando a variação entre duplicados, sendo esta sempre inferior a 10%.

**Tabela 3.3** - Limites de detecção do método analítico utilizado em análise nas amostras de solos e poeiras (ACME, 2010)

Elemento	Limite de detecção	Elemento	Limite de detecção	Elemento	Limite de detecção	Elemento	Limite de detecção
Mo	0,1ppm	U	0,1ppm	La	1ppm	Hg	0,01ppm
Cu	0,1ppm	Au	0,5ppb	Cr	1ppm	Sc	0,1ppm
Pb	0,1ppm	Th	0,1ppm	Mg	0,01%	Ti	0,1ppm
Zn	1ppm	Sr	1ppm	Ba	1ppm	S	0,05%
Ag	0,1ppm	Cd	0,1ppm	Ti	0,00%	Ga	1ppm
Ni	0,1ppm	Sb	0,1ppm	Ba	20ppm	Se	0,5ppm
Co	0,1ppm	Bi	0,1ppm	Al	0,01%	Te	0,2ppm
Mn	1ppm	V	2ppm	Na	0,00%		
Fe	0,01%	Ca	0,01%	K	0,01%		
As	0,5ppm	P	0,00%	W	0,1ppm		

#### **3.4.4. Determinação do teor de As na componente solúvel do solo**

A precisão analítica dos dados da extração com Acetato de Amónio foi determinada por análise de 2 materiais de referência, cada uma duplicada, 6 brancos e a reanálise de 33 amostras (duplicados e triplicados).

A concentração de As no EEA-GH nos materiais de referência estiveram de acordo com os valores tabelados, e análise de brancos não evidenciou nenhum tipo de contaminação por parte do operador, garantindo a qualidade dos resultados.





## 4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E GEOQUÍMICA DAS AMOSTRAS DE SOLO

Os metais pesados nos solos encontram-se naturalmente presentes nos solos em concentrações relativamente baixas. Um aumento do teor destes metais pode acarretar efeitos nefastos sobre a qualidade ambiental, pois muito deles, mesmo em concentrações baixas, podem apresentar alta toxicidade que aumenta com o seu acúmulo no solo.

Em estudos de prospecção geoquímica e geoquímica ambiental, um dos principais objectivos é a identificação de valores extremamente elevados, que podem ser considerados como valores anómalos.

Quer na exploração de recursos minerais quer na caracterização ambiental, a interpretação dos dados geoquímicos tem uma finalidade comum, distinguir o valor de fundo (geochemical background), constituída por valores que correspondem a teores directamente relacionados com os substratos geológicos e onde não há influência de adições antrópicas, da população de valores anómalos, com expressão mineralógica ou de contaminação/poluição (Fleischhauer *et al.*, 1990; Swennen & Van der Sluys, 1998).

As ferramentas estatísticas actualmente disponíveis para a identificação de anomalias geoquímicas apresentam alguma variabilidade e incluem a utilização de gráficos de probabilidades (Sinclair, 1974) e de métodos de análise univariada e multivariada (Cheng *et al.*, 1997) associados a métodos de análise espacial e a métodos fractais e multifractais.

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os dados das técnicas analíticas utilizadas, resultante da amostragem de solos e poeiras na zona envolvente à Mina do Pintor. Para tal, aplicamos métodos estatísticos amplamente utilizados no tratamento de dados geoquímicos de acordo com a natureza dos dados e dos objectivos propostos, tais como: métodos estatísticos univariados (estatística descritiva, histogramas e box-plots), métodos estatísticos multivariados (análise em componentes principais) e variografia.



#### 4.1. Caracterização mineralógica das amostras de solo

Como foi referido no capítulo 3, as amostras foram seleccionadas de acordo com as unidades geológicas presentes na área de estudo. Na tabela 4.1 estão registados algumas características de cada local de amostragem, como o tipo de ocupação e a unidade geológica correspondente.

**Tabela 4.1** – Tipo de ocupação e respectiva unidade geológica das amostras utilizadas para o estudo da identificação mineralógica

Amostra	Tipo de ocupação	Unidade geológica
4	Boca da mina	Filão de Quartzo
20	Terreno agrícola	Xistos das Beiras
28	Aterro	Filão de Quartzo
39	Descampado	Xistos das Beiras
42	Terreno agrícola	Quartzo-Dioritos de grão fino a médio com foliação penetrativa a incipiente
43	Mata	Quartzo-Dioritos de grão fino a médio com foliação penetrativa a incipiente
45	Descampado	Quartzitos
63	Pinhal	Filão de Quartzo
65	Pinhal	Quartzitos
84	Terreno agrícola abandonado	Gnaisses albitico-moscovíticos com incipiente blastese de feldspatos
92	Pinhal	Gnaisses albitico-moscovíticos com incipiente blastese de feldspatos
93	Pinhal	Gnaisses albitico-moscovíticos com incipiente blastese de feldspatos
115	Pinhal	Quartzitos

Os teores “totais” dos elementos das amostras utilizadas para o estudo de identificação mineralógica encontram-se discriminados na tabela 4.2, para uma melhor compreensão na origem e distribuição dos altos teores encontrados nas amostras.

A tabela 4.3 inclui os resultados relativos à constituição mineralógica das amostras seleccionadas para o referente estudo. Constam da tabela os minerais identificados pelos métodos mineralógicos descritos no capítulo 3.

A informação dada pela mineralogia das amostras seleccionadas mostra que esta não é muito diversificada e que consiste sobretudo em minerais de origem primária, como os minerais de quartzo, feldspatos, micas e clorites.



**Tabela 4.2** – Teores “totais” de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na, K, W, Hg, Sc, Tl, Ga e Se das amostras utilizadas no estudo de identificação mineralógica (valores expressos em ppm excepto para o Fe, Ca, P, Mg, Ti, Al, Na, K (%) e Au (ppb))

Amostras	4	20	28	39	42	43	45	63	65	84	92	93	115
Mo	1,4	0,6	1,9	0,8	1	1	1,1	0,5	0,5	0,4	0,3	0,4	1,2
Cu	327	41	30	39	30	26	66	232	10	21	43	13	83
Pb	1612	28	356	38	63	29	39	309	27	63	93	85	45
Zn	812	148	722	189	165	124	100	581	19	58	240	67	96
Ag	12,7	0,05	8,9	0,2	0,05	0,3	0,2	1,8	0,05	0,4	0,3	0,2	0,2
Ni	6	24	13	16	16	22	11	20	3	5	6	5	20
Co	3	10	4	7	9	8	3	17	1	3	2	3	9
Mn	89	281	402	305	337	225	245	455	16	170	209	92	238
Fe	3,81	3,5	6,81	2,37	2,71	2,97	3,74	6,11	1,77	0,98	0,72	0,78	3,91
As	69404	71	6092	161	148	449	125	2445	94	154	114	93	174
U	4	3	1	2	2	2	2	2	1	6	12	5	2
Au	1469	5	142	6	5	7	9	73	8	10	30	9	11
Th	4	3	3	2	3	3	1	4	4	1	0	1	3
Sr	19	8	18	7	5	3	6	3	2	6	13	5	5
Cd	11,4	0,1	6	0,3	0,2	0,2	0,4	0,7	0,05	0,3	0,7	0,1	0,8
Sb	127,7	0,1	9,6	0,4	0,3	0,8	0,3	0,5	0,4	0,3	0,4	0,2	0,4
Bi	226	0,6	59,2	2,1	0,9	1,6	1,4	20,4	1	4,1	2,4	1,6	1
V	44	64	67	39	46	50	41	174	21	11	9	9	43
Ca	0,4	0,2	0,52	0,14	0,09	0,02	0,09	0,02	0,01	0,06	0	0,02	0,09
P	0,04	0,13	0,04	0,09	0,05	0,03	0,13	0,04	0,02	0,09	0,09	0,06	0,12
La	6	8	7	10	9	9	14	9	10	7	6	7	14
Cr	39	56	58	164	33	39	37	120	11	9	41	8	30
Mg	0,07	0,75	0,94	0,31	0,34	0,35	0,15	0,47	0,02	0,06	0,09	0,05	0,31
Ba	31	112	39	52	49	40	62	27	14	35	60	24	40
Ti	0,04	0,16	0,03	0,06	0,08	0,05	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Al	1,92	3,21	1,51	1,6	2,1	2,49	2,06	3,37	0,68	1,68	1,26	1,67	1,99
Na	0,006	0,011	0,01	0,006	0,006	0,006	0,007	0,003	0,005	0,003	0,005	0,004	0,005
K	0,11	0,77	0,25	0,3	0,32	0,21	0,12	0,09	0,02	0,08	0,13	0,08	0,15
W	56,3	0,1	54,7	1	0,5	0,6	0,7	1	0,5	2,6	2	1,2	0,6
Hg	1,56	0,03	0,23	0,06	0,13	0,07	0,33	0,09	0,08	0,62	0,11	0,06	1,08
Sc	5	6	5	2	4	3	2	16	1	1	1	1	2
Tl	0,5	0,6	0,5	0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	0,05	0,5	0,5	0,4	0,4

A componente argilosa é constituída essencialmente por caulinite e sepiolite. Do grupo dos minerais secundários destaca-se os minerais de Fe, como a hematite e a jarosite, e em menor quantidade a goetite e a magnetite/maghemite, os minerais de Ti, nomeadamente a anatase e a brookite, os minerais de Al, como a alunite e em menor quantidade a gibsite, e os minerais de Ca e Na, nomeadamente a anidrite e a tenardite, respectivamente.

**Tabela 4.3** – Composição mineralógica das amostras utilizadas no estudo de identificação mineralógica

Minerais		Amostras												
		4	20	28	39	42	43	45	63	65	84	92	93	115
<b>Tectosilicatos</b>	Feldspato	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Quartzo	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Filossilicatos</b>	Clorite			+		+	+			+				
	Mica	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Sepiolite	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Caulinite	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Óxidos</b>	Anatase	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Hematite	+		+		+		+		+				+
	Magnetite/ Maghemite												+	
	Brookite		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Hidróxidos</b>	Gibbsite										+		+	
	Goefite							+						
	Brucite							+						
<b>Sulfatos</b>	Anidrite	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Alunite	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Gesso					+				+	+			
	Jarosite	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+
	Thenardite	+		+						+	+	+	+	+
<b>Carbonatos</b>	Siderite	+			+								+	
<b>Acessórios</b>	Opala	+	+						+		+	+		
	Zeólitos												+	

## 4.2. Caracterização geoquímica das amostras de solo

### 4.2.1. Análise estatística univariada dos dados físico-químicos e geoquímicos

O tratamento estatístico dos dados geoquímicos das amostras (teores totais dos elementos, pH e Matéria Orgânica) foi realizado pelo cálculo simples de uma série de parâmetros estatísticos com objectivo da caracterização das populações de dados, particularmente importante na descrição e caracterização da tendência de distribuição dos vários elementos (Reis *et al.*, 2010).

#### pH

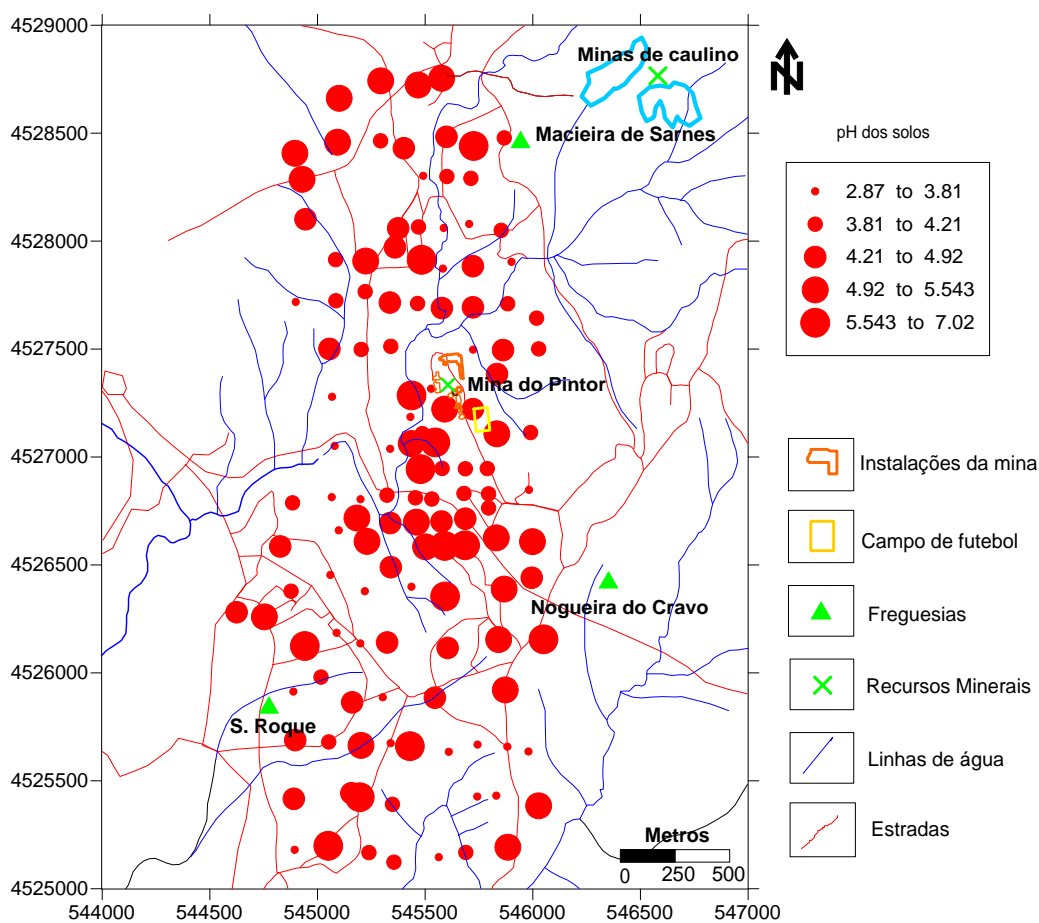
Os valores do pH das amostras de solos estão apresentados no Anexo I. Para o estudo da qualidade de solos na envolvente da Mina do Pintor efectuou-se a cartografia pontual dos valores de pH medidos no laboratório.



Na tabela 4.4 apresentam-se os parâmetros estatísticos calculados e na figura 4.1 está representado a cartografia pontual dos valores do pH medidos em Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ).

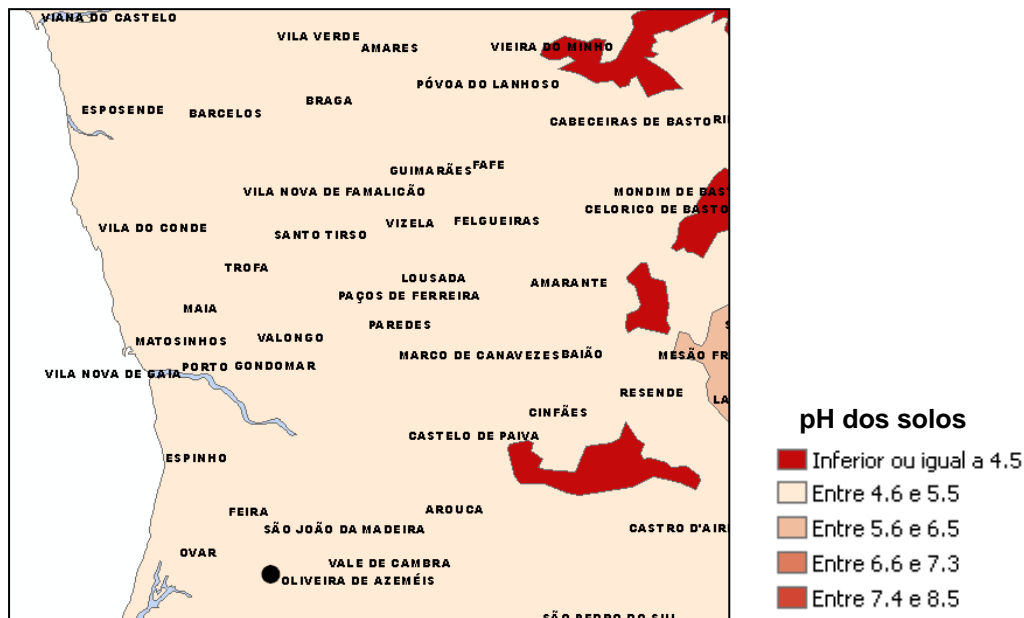
**Tabela 4.4** – Parâmetros estatísticos calculados de acordo com os dados do pH medidos nas amostras de solos em  $\text{CaCl}_2$ , e para a % de teor em Matéria Orgânica

Parâmetros	pH ( $\text{CaCl}_2$ )	% teor em MO
Média	4.4	10.13
Mínimo	2.9	0.59
Quartil 1	3.8	5.36
Quartil 2	4.2	9.51
Quartil 3	4.9	14.67
Máximo	7.0	26.90
Desvio Padrão	0.8	35.93
Coefficiente de Variação	0.19	5.99
Intervalo	4.15	0.59
Coef. Assimetria	0.83	26.31



**Figura 4.1** – Cartografia pontual dos valores de pH nos solos.

Os valores de pH variam entre 2.9 e 7.0 sendo os valores de pH entre 4.2 e 5.5 os mais frequentes. De acordo com o Atlas do Ambiente este indica que o pH dos solos da zona em estudo variam entre 4.6 a 5.5, (Figura 4.2) atribuindo a estes solos um carácter extremamente ácido (<http://www.iambiente.pt>).



**Figura 4.2** – Excerto da carta base de Acidez e Alcalinidade dos solos em Portugal (Carta III.2), adaptado do Instituto do Ambiente (<http://www.iambiente.pt>).

A acidez dos solos é originada pela presença de matéria orgânica, presença de aluminossilicatos das fracções finas, sesquióxidos e certos sais solúveis.

Em climas húmidos, como é o nosso caso, existe uma tendência para a acidificação do solo pois a água de infiltração acaba por arrastar as bases presentes no solo, diminuindo o seu pH. Por outro lado, os solos onde o pH é abaixo de 4.5 pode indicar a presença de ácidos fortes livres formados, em geral, pela oxidação de sulfuretos e pH entre 4.5 e 5.5 indicam teores normalmente elevados de alumínio de troca.

Estes solos apresentam uma fraca aptidão agrícola pois a acidez afecta negativamente a nutrição e o crescimento das plantas. Por outro lado, favorece a solubilidade de elementos tóxicos que apresentam elevada mobilidade em ambientes ácidos. Estes solos foram amostrados na zona envolvente á mina, revelando uma forte influência da actividade de laboração da Mina do Pintor.

Na zona em estudo existe uma amostra com valor de pH superior a 7, valor este alcalino. Esta amostra foi amostrada na zona de onde eram depositados os rejeitos finais da extração e tratamento do minério bem como o material rejeitado das operações de corte e polimento das rochas ornamentais.

### Matéria orgânica (MO)

Os valores correspondentes ao teor em matéria orgânica, isto é, a percentagem (%) de perda de massa das amostras de solos (Anexo III) e os parâmetros estatísticos estão descritos na tabela 4.2. A figura 4.3 representa a cartografia pontual dos valores do % em matéria orgânica medidos no laboratório.

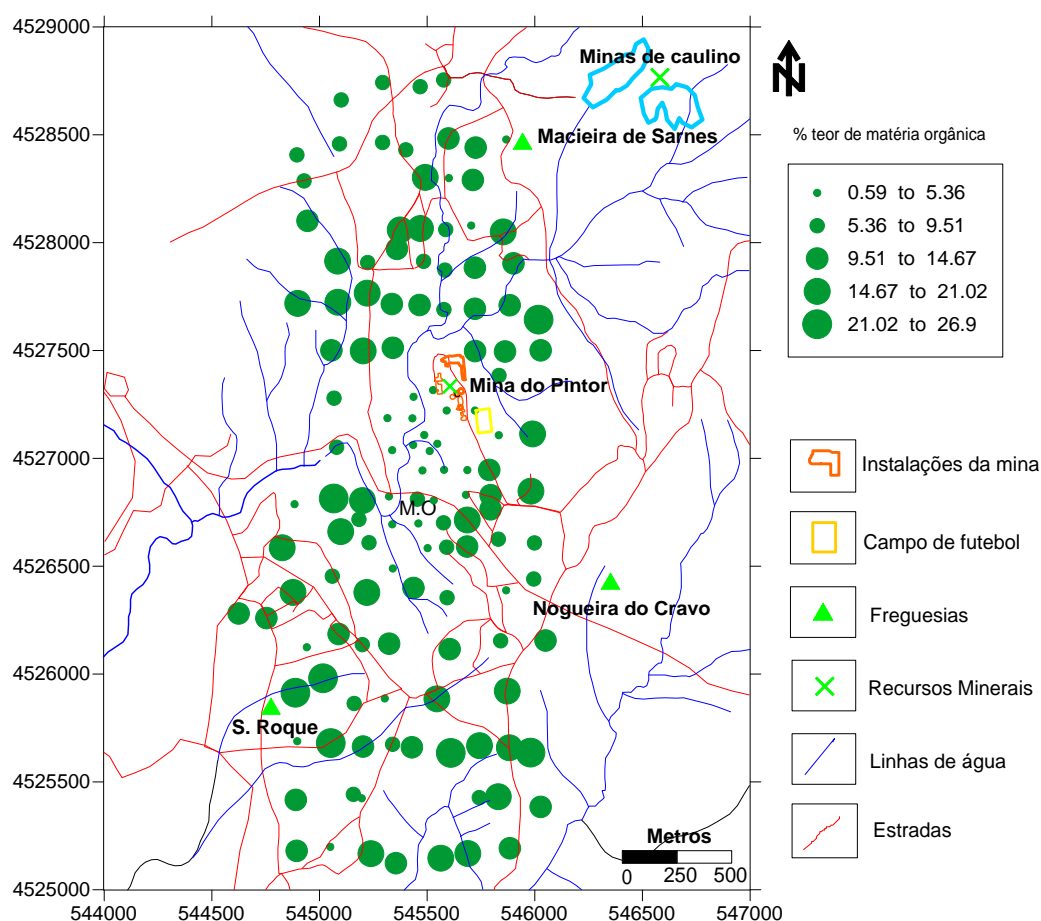


Figura 4.3 – Cartografia dos teores da matéria orgânica nas amostras de solos.

A % de teor em Matéria Orgânica com maior relevância está compreendida entre os intervalos de 9.49% a 14.53% e 14.53% a 21.02%.

É de notar que os valores mais altos de teores em matéria orgânica coincidem com os valores mais baixos do pH, resultante da decomposição da matéria orgânica, que liberta amónia, convertendo-se em nitrato, libertando para os solos iões  $H^+$ , aumentando a acidez do solo.

Por outro lado, a presença de ácidos orgânicos e inorgânicos, iões de  $Al^{3+}$  trocáveis, aos sulfuretos e compostos de enxofre oxidáveis podem levar à diminuição do pH.

### **Análise geoquímica dos elementos maiores e vestigiais**

A tabela 4.5 apresenta os parâmetros estatísticos dos dados analíticos das amostras de solo para a fracção granulométrica  $< 2$  mm.

Alguns elementos, como o caso do B e o Te foram retirados da matriz inicial dos dados e não entraram no estudo estatístico pois apresentam valores abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado (elementos B e Te nas amostras de granulometria  $< 2$ mm e o elemento B na granulometria  $< 150\mu m$ ).

Da análise da tabela 4.5 pode-se observar que todos os metais apresentam distribuições assimétricas positivas, conferidas pela presença de "outliers", com excepção para as variáveis La e Al que apresentam valores de assimetria próximos de zero, podendo classificar a sua distribuição simétrica e da variável Ga que apresenta assimetria negativa (-0,35). O valor da assimetria pode ser comprovado pela análise da média e mediana, em que a média tem um valor significativamente mais elevado que a mediana no caso da assimetria positiva e valores próximos no caso de distribuição simétrica.

A variância da amostra, quando expresso em % ao quadrado, dá-nos uma medida comparativa entre populações constituídas por amostras afectadas e não afectadas por acções antrópicas, afectadas pelas actividades domésticas, industriais e mineiras (Atxmann & Luoma, 1991; Mantei & Sappinton, 1994; Ridgway *et al.*, 1995 in Moreno, 2000). As populações com amostras afectadas pela actividade antrópica vão apresentar uma maior variabilidade de teores em metais.





**Tabela 4.5** – Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos das amostras de solos de granulometria <2mm

Elemento	Média	Mínimo	Q1	Q2	Q3	Máximo	DP	CV	CA	S'
Mo (ppm)	1.07	0.10	0.60	0.70	0.90	17.70	2.25	210.00	6.70	1.25
Cu (ppm)	59.23	3.20	21.78	38.40	67.98	427.10	68.40	115.00	2.98	0.44
Pb (ppm)	87.88	11.60	26.95	39.50	55.60	1631.70	214.57	244.00	6.08	1.66
Zn (ppm)	130.08	8.00	56.00	91.50	158.50	812.00	133.13	102.00	2.75	0.37
Ag (ppm)	1.29	0.10	0.10	0.20	0.30	69.00	6.31	491.00	9.71	5.43
Ni (ppm)	14.36	0.60	7.93	14.80	19.05	67.80	9.38	65.00	1.94	-0.04
Co (ppm)	6.88	0.20	2.70	5.20	9.50	41.30	6.56	95.00	2.60	0.25
Mn (ppm)	214.07	3.00	73.00	147.50	315.50	1142.00	192.36	90.00	1.47	0.26
Fe (%)	3.21	0.23	2.35	3.12	3.70	25.57	2.46	77.00	5.94	0.06
As (ppm)	1225.28	16.10	125.30	185.40	372.50	69404.20	6237.73	509.00	10.20	4.21
U (ppm)	2.34	0.20	1.50	2.00	2.70	11.80	1.48	63.00	2.90	0.28
Au (ppb)	44.85	0.80	5.95	10.50	17.60	1468.70	153.15	341.00	7.06	2.95
Th (ppm)	3.63	0.30	1.90	3.50	4.83	11.20	2.13	59.00	0.87	0.04
Sr (ppm)	5.01	1.00	2.00	3.50	7.00	19.00	3.74	75.00	1.45	0.20
Cd (ppm)	0.65	0.10	0.10	0.20	0.40	11.40	1.51	232.00	4.68	1.51
Sb (ppm)	2.02	0.10	0.30	0.40	0.60	127.70	11.46	567.00	10.32	5.41
Bi (ppm)	16.82	0.10	1.18	1.85	3.30	1080.40	96.83	576.00	10.37	7.10
V (ppm)	43.17	3.00	28.00	42.00	54.00	174.00	25.33	59.00	1.58	0.05
Ca (%)	0.08	0.01	0.01	0.03	0.11	0.52	0.11	131.00	1.83	0.53
P (%)	0.05	0.01	0.03	0.04	0.06	0.32	0.04	81.00	2.73	0.30
La (ppm)	10.74	2.00	9.00	10.00	13.00	21.00	3.48	32.00	0.49	0.19
Cr (ppm)	34.83	1.00	22.00	31.50	40.25	164.00	24.80	71.00	2.29	0.15
Mg (%)	0.24	0.01	0.08	0.20	0.34	0.96	0.20	83.00	1.24	0.16
Ba (ppm)	44.80	5.00	26.00	40.00	60.00	224.00	29.11	65.00	2.09	0.14
Ti (%)	0.04	0.001	0.009	0.02	0.05	0.16	0.03	94.00	1.41	0.14
Al (%)	1.85	0.11	1.27	1.82	2.42	4.1	0.85	46	0.11	0.02
Na (%)	0.006	0.001	0.004	0.005	0.007	0.03	0.004	68	3.71	0.28
K (%)	0.18	0.01	0.08	0.15	0.27	0.77	0.13	72.00	1.31	0.18
W (ppm)	5.16	0.10	0.50	0.80	2.00	100.00	16.12	313.00	4.50	2.90
Hg (ppm)	0.14	0.01	0.04	0.09	0.13	1.56	0.22	154.00	3.94	0.53
Sc (ppm)	3.25	0.40	1.78	2.75	4.00	16.20	2.48	76.00	2.19	0.20
Tl (ppm)	0.32	0.10	0.20	0.30	0.40	1.50	0.18	55.00	2.34	0.11
S (%)	0.06	0.03	0.03	0.03	0.03	1.13	0.13	225.00	6.13	N/A
Ga (ppm)	6.24	0.50	5.00	6.00	8.00	11.00	2.42	38.00	-0.35	0.09
Se (ppm)	1.23	0.25	0.70	1.10	1.60	10.20	1.08	88.00	5.36	0.14

Nota – DP: Desvio-Padrão; CV: Coeficiente de Variação; CA: Coeficiente de Assimetria

Da análise da tabela 4.5, verifica-se que a escala de variabilidade, considerando uma indicação da presença de valores extremos (outliers), utilizando o coeficiente de variação (CV) é a seguinte: Bi > Sb > As > Ag > Au > W > Pb > Cd > S > Mo > Hg > Ca > Cu > Zn > Co > Ti > Mn > Se > Mg > P > Fe > Sc > Sr > K > Cr > Na > Ni > Ba > U > V > Th > Tl > Al > Ga > La.

Existem valores muito elevados quando comparados com os valores de referência para o Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, As, U, Au, Cd, Cr, Sb, Bi, W, Hg, Tl e Se. Quanto aos valores de referência, foi difícil a escolha dos documentos a considerar como base devido à grande variedade de documentos legislativos. Portugal carece de regulamentação própria para avaliar a qualidade dos solos, e a regulamentação recomendada pelas autoridades portuguesas são as do Canadá intituladas por "Interim Canadian Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites" (Inácio *et al.*, 2007). Para tal, usei como referência os valores de background e valores em solos agrícolas segundo os "guidelines" do Canadá e segundo Bowen (1979) em *Environmental Chemistry of the Elements*, os "valores guia" em solos nacionais, ou seja, o valor abaixo do qual será possível qualquer uso do solo mencionados no trabalho de Inácio Ferreira, em 2004 (Tabela 4.6). A presença de "outliers" pode ser constatada facilmente pelos diagramas de extremos e quartis (box-plots) (Figuras 4.4 a 4.8) e histogramas (Anexo V) calculados para cada uma das variáveis, a partir do programa estatístico ANDAD, versão 7.12.

Analisando os diagramas representados nas figuras 4.3 a 4.7, podemos destacar quais os elementos que apresentam valores anómalos. Neste grupo inserem-se os seguintes elementos: Mo, Pb, Au, Mn, Fe, As, Au, Sb e Bi. Da observação do 3º quartil destes elementos, mostra-nos que 25% da população apresenta valores muito altos, e a diferença entre o valor do 3º quartil e o máximo e entre a média e a mediana é muito significativa (sendo sempre a média superior à mediana).

No caso das amostras de solo de granulometria  $<150\mu\text{m}$ , pode-se observar pela análise da tabela 4.7, que todos os metais apresentam distribuições assimétricas positivas, com a excepção das variáveis La e Al que apresentam valores de assimetria próximos de zero, classificando a sua distribuição como simétrica e da variável Ga que apresenta assimetria negativa (-0,23).

Como já foi referido anteriormente, a variância da amostra, quando expresso em % ao quadrado, dá-nos uma medida comparativa entre populações constituídas por amostras afectadas e não afectadas por acções antrópicas, afectadas pelas actividades domésticas, industriais e mineiras, ou seja, as populações com



amostras afectadas pela actividade antrópica vão apresentar uma maior variabilidade de teores em metais.

**Tabela 4.6** – Valores do Background geoquímico em solos, Valor Guia, Valores Admissíveis em solos agrícolas e a Amplitude normal em solos (Range)

Elemento químico	Background	Valor guia	Valores em solos agrícolas	Amplitude normal em solos
Mo	2*	2,7**	5**	0,1 – 40
Cu	30*	35**	100**	2 – 250
Pb	25*	34**	200**	2 – 300
Zn	60*	85**	300**	1 – 900
Ag	0,05**		20*	0,01 – 8
Ni	20**	43**	75**	2 – 750
Co	10*	8**	40**	0,05 – 65
Mn	1000**			20 - 10000
Fe	40000**			2000 – 550000
As	5*	22**	30**	0,1 – 40
U	2**			0,7 – 9
Au				0,001 – 0,02
Th	9**			1 – 35
Sr	250**			4 – 2000
Cd	0,5*	0,6**	2,5**	0,01 – 2
Sb	20*		20*	0,2 – 10
Bi	0,2**			0,1 – 13
V	25*	51**	130**	3 – 500
Ca	15000**			700 – 500000
P	800**			35 – 5300
La	40**			2 – 180
Cr	20*	43**	100**	5 – 1500
Mg	5000**			400 – 9000
Ba	200**	163**	625**	100 – 3000
Ti	5000**			150 – 25000
Al	71000**			10000 – 300000
Na	5000**			150 – 25000
K	14000**			80 – 37000
W	1,5**			0,5 – 83
Hg	0,1*	0,1**	2**	0,01 – 0,5
Sc	7**			0,5 – 55
Tl	0,2**		1*	0,1 – 0,8
S	250*			30 – 1600
Ga	20**			2 – 100
Se	1*		2*	0,0112

Nota: todos os elementos estão em ppm (mg/kg); \*DADOS RETIRADOS DO "INTERIM CANADIAN ENVIRONMENTAL QUALITY CRITERIA FOR CONTAMINATED SITES" (1991). \*\*DADOS RETIRADOS DE BOWEN, H. J. M., ENVIRONMENTAL CHEMISTRY OF THE ELEMENTS. ACADEMIC PRESS, LONDON (1979).



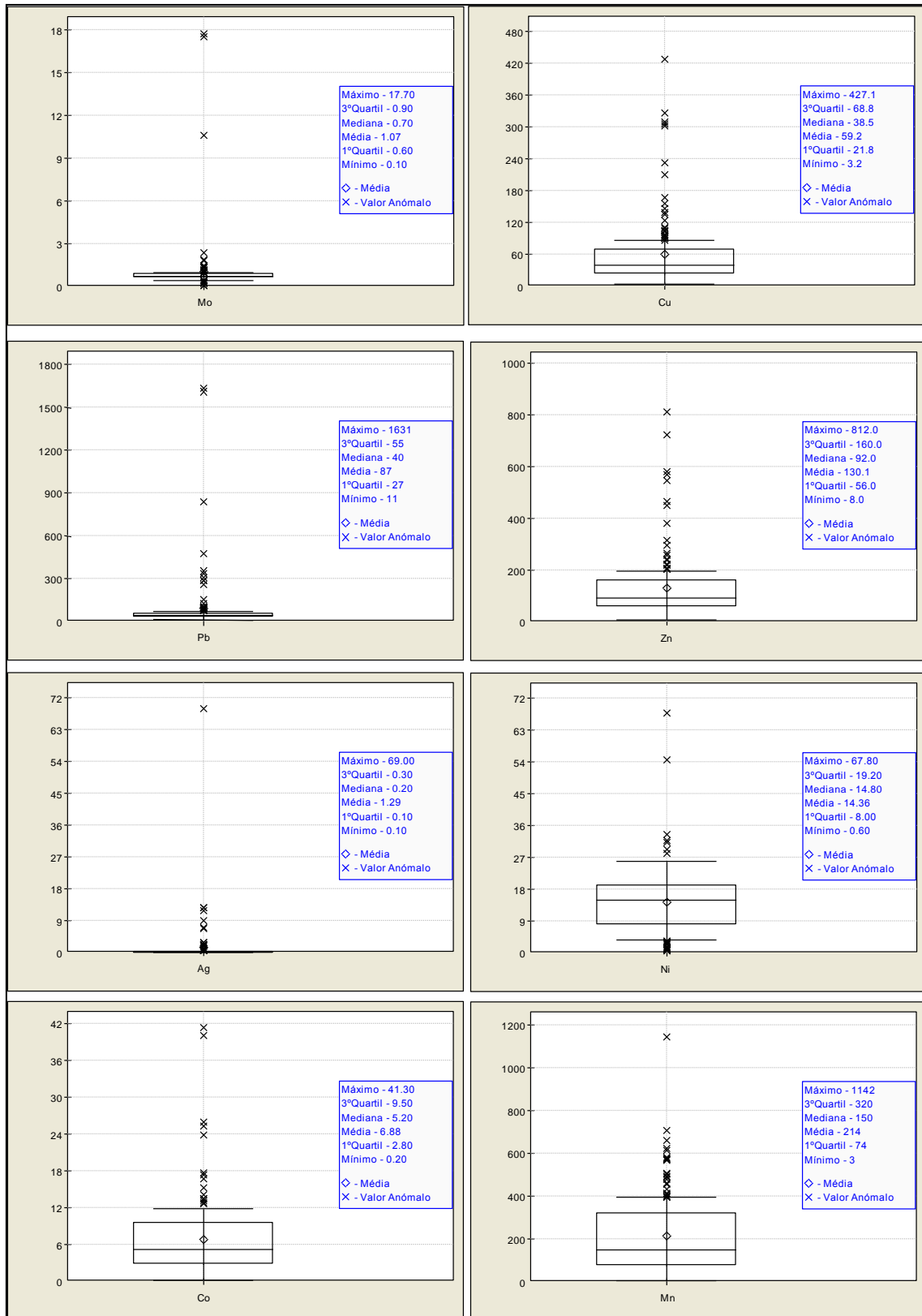
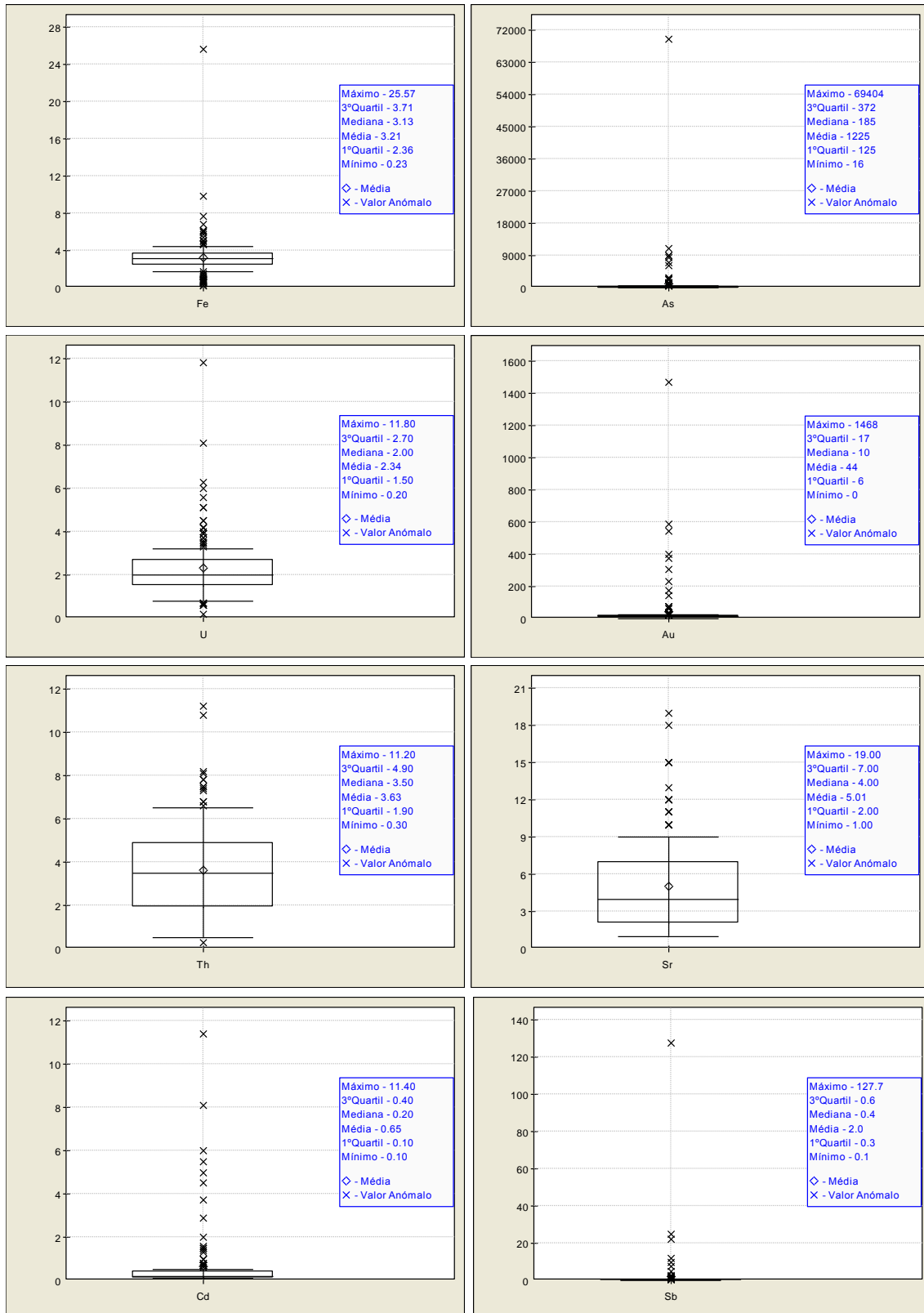
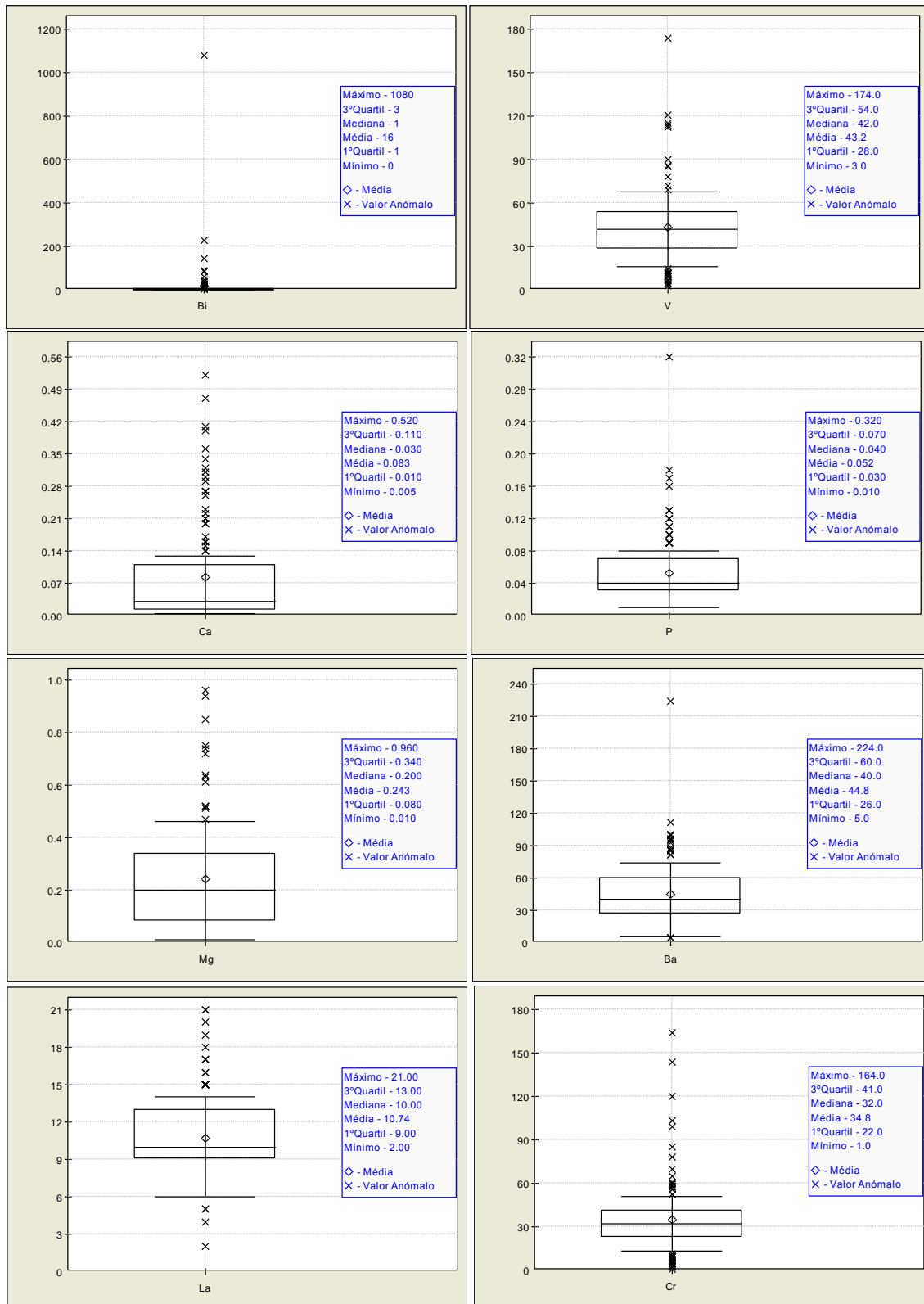


Figura 4.4 – Diagrama de extremos e quartis para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co e Mn para os solos (fracção <2mm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg).

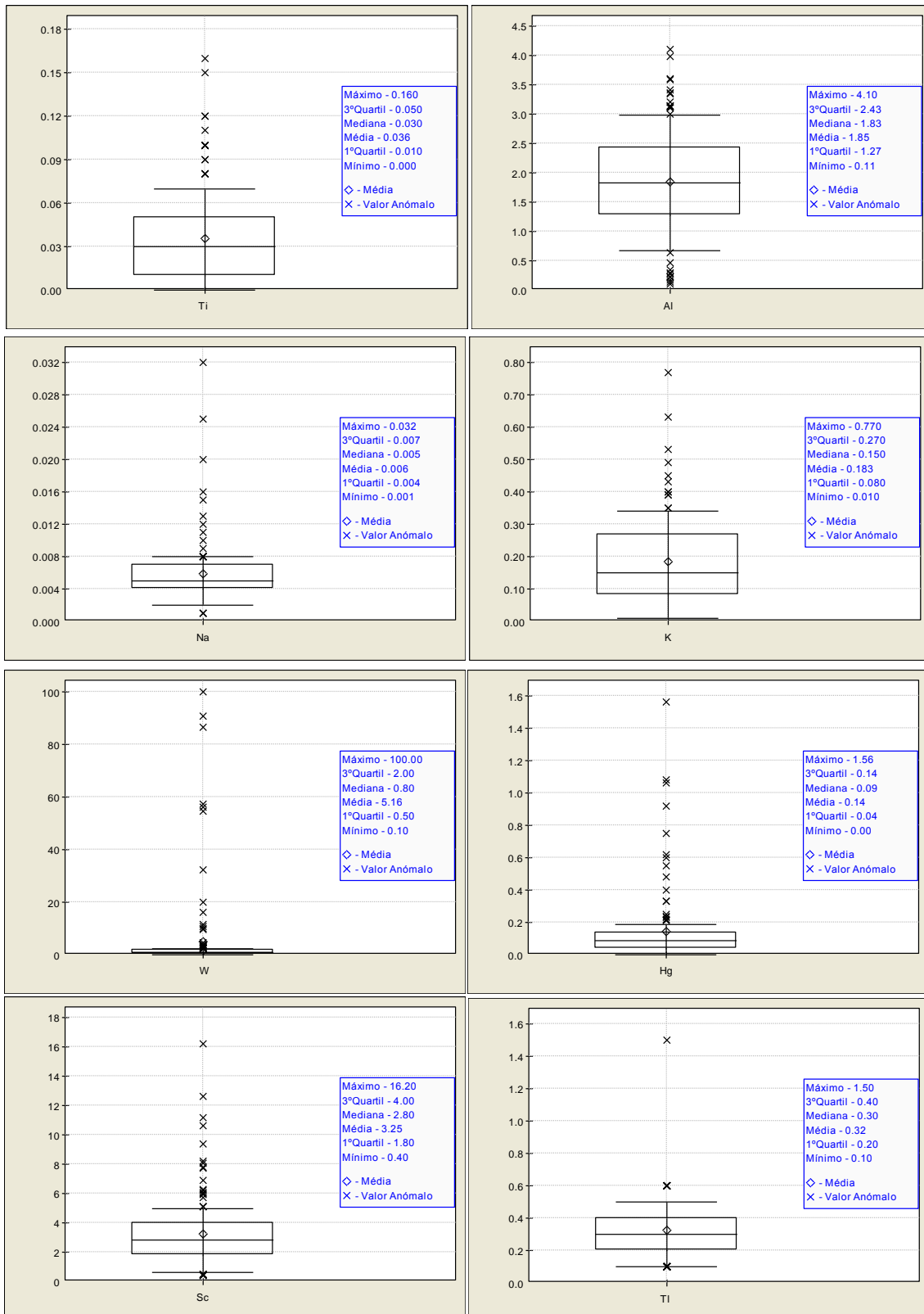


**Figura 4.5** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd e Sb para os solos (fracção <2mm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Fe que está expresso em % e o Au expresso em ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

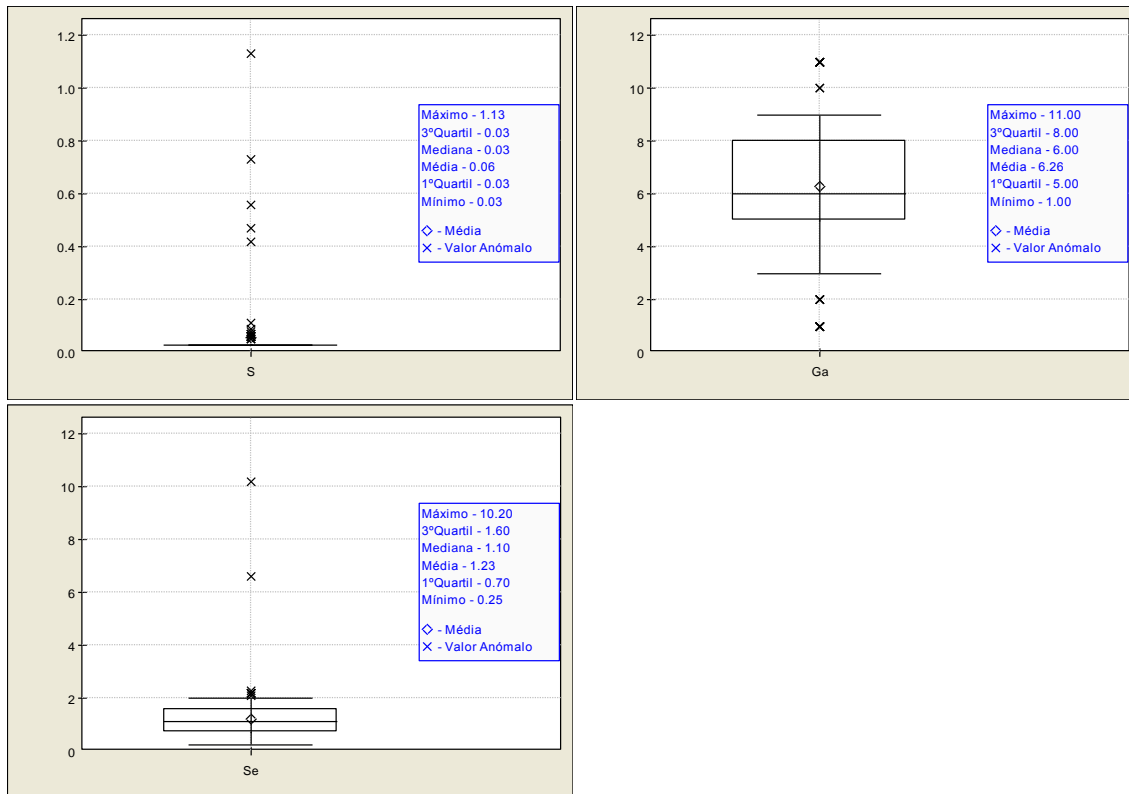




**Figura 4.6** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Bi, V, Ca, P, Mg, Ba, La e Cr para os solos (fracção <2mm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a excepção do Ca, P e Mg que estão expressos em %.



**Figura 4.7** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Hg, Sc e Tl para os solos (fracção <2mm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Ti, Al, Na e K que estão expressos em %.



**Figura 4.8** - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis S, Ga e Se para as amostras de solos (fracção <math><2\text{mm}</math>). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg).

Da análise da tabela 4.7, verifica-se que a escala de variabilidade, considerando uma indicação da presença de valores extremos (outliers), utilizando o CV é a seguinte: Sb > Bi > As > Ag > Au > W > S > Pb > Cd > Hg > Mo > Ca > Se > Cu > Zn > Te > Co > Ti > Mn > Na > P > Sr > Mg > Fe > Sc > K > U > Tl > Cr > Ba > Ni > Th > V > Al > Ga > La.

Existem valores muito elevados quando comparados com os valores de referência para as variáveis Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, As, U, Au, Cd, Cr, Sb, Bi, W, Hg, Tl e Se, de acordo com os valores tabelados na tabela 4.7.

Da análise dos diagramas de extremos e quartis (Figuras 4.9 a 4.13), conseguimos observar que as variáveis Mo, Ag, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Cd, Sb, Bi, Hg e o Tl apresentam valores anómalos nesta granulometria.

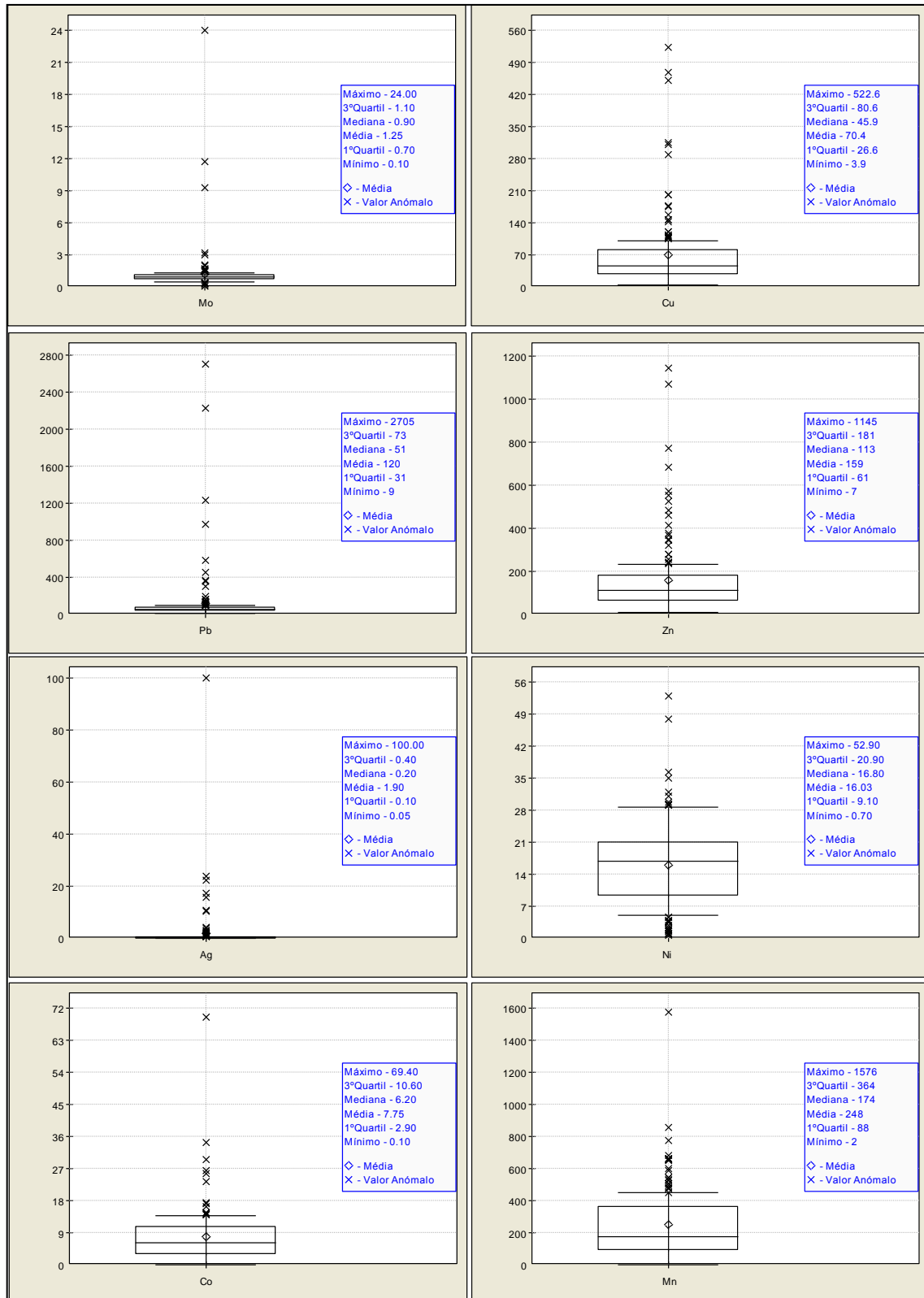
Observando os dados da estatística descritiva, a maioria destas variáveis, com a exceção de Fe e Tl, apresentam diferenças relativamente altas nos valores da média e mediana e entre os valores do 3º quartil e o valor máximo.



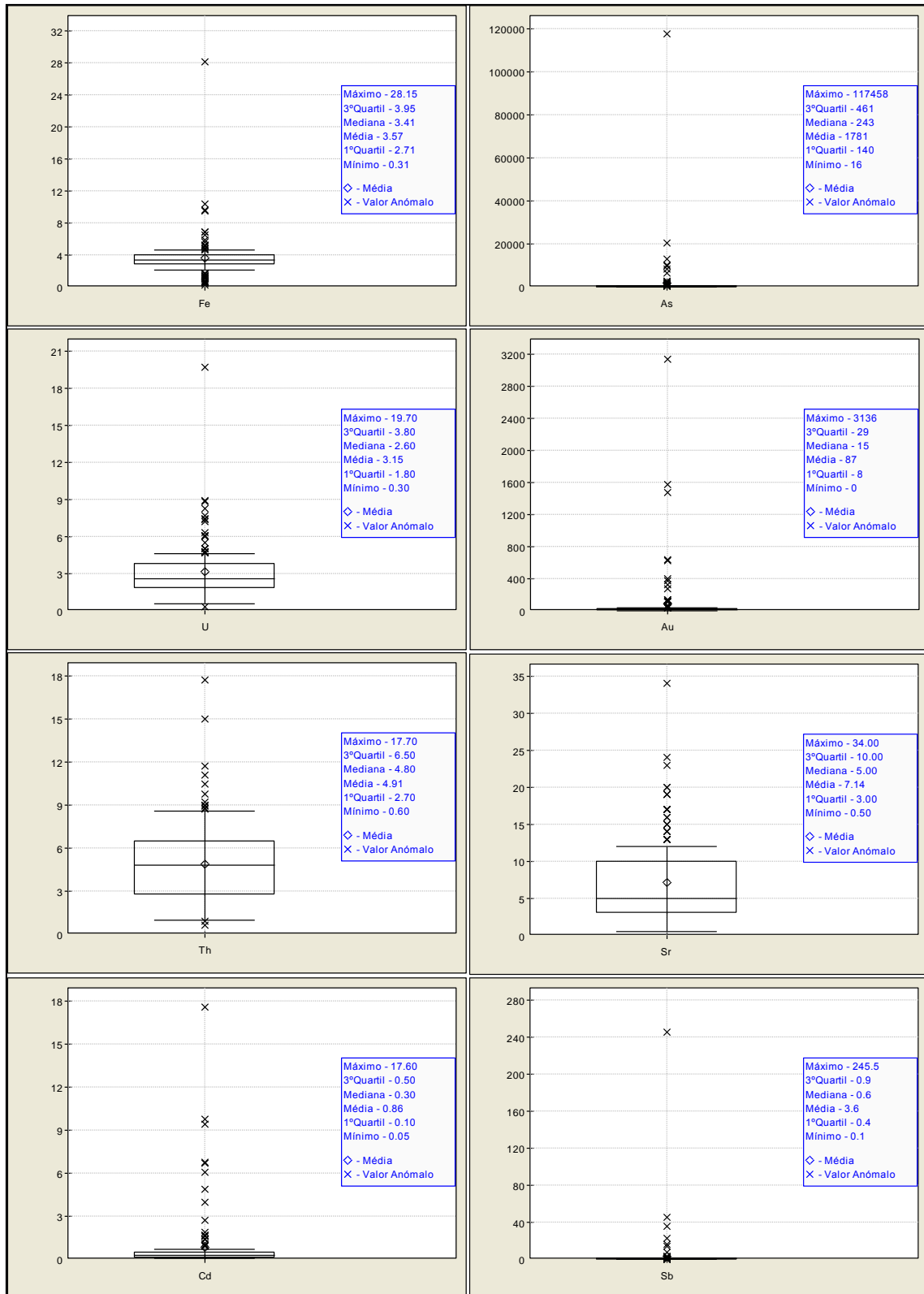
**Tabela 4.7** - Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos das amostras de solos de granulometria <150µm

Elemento químico	Média	Mínimo	Q1	Q2	Q3	Máximo	DP	CV	Intervalo	CA	S'
Mo (ppm)	1.25	0.10	0.70	0.90	1.10	24.00	2.36	187.82	23.90	7.95	0.89
Cu (ppm)	70.44	3.90	26.50	45.85	78.95	522.60	83.86	119.06	518.70	3.30	0.45
Pb (ppm)	120.25	9.70	31.23	49.45	73.75	2705.30	329.57	274.08	2695.60	6.21	1.60
Zn (ppm)	159.17	7.00	60.50	113.00	181.00	1145.00	178.64	112.23	1138.00	3.14	0.38
Ag (ppm)	1.90	0.05	0.10	0.20	0.40	100.00	9.35	492.57	99.95	9.22	5.66
Ni (ppm)	16.03	0.70	9.08	16.80	20.90	52.90	9.18	57.30	52.20	0.71	-0.07
Co (ppm)	7.75	0.10	2.85	6.10	10.60	69.40	8.07	104.19	69.30	4.04	0.20
Mn (ppm)	248.52	2.00	87.50	165.50	362.50	1576.00	230.15	92.61	1574.00	2.00	0.27
Fe (%)	3.57	0.31	2.71	3.40	3.94	28.15	2.70	75.57	27.84	6.08	0.13
As (ppm)	1781.65	16.70	139.80	243.10	438.35	117458.08	10459.74	587.08	117441.38	10.55	4.78
U (ppm)	3.15	0.30	1.80	2.55	3.80	19.70	2.25	71.47	19.40	3.58	0.27
Au (ppb)	87.86	0.90	8.80	14.95	28.98	3136.90	337.42	384.06	3136.00	7.00	3.57
Th (ppm)	4.91	0.60	2.68	4.75	6.50	17.70	2.75	55.96	17.10	1.32	0.03
Sr (ppm)	7.14	0.50	3.00	5.00	10.00	34.00	5.82	81.58	33.50	1.60	0.31
Cd (ppm)	0.86	0.05	0.10	0.30	0.50	17.60	2.16	250.95	17.55	5.15	1.40
Sb (ppm)	3.58	0.05	0.40	0.60	0.83	245.50	21.94	612.57	245.45	10.48	5.96
Bi (ppm)	26.19	0.10	1.50	2.45	4.50	1791.10	160.33	612.22	1791.00	10.44	7.90
V (ppm)	49.88	3.00	34.75	49.00	60.00	154.00	26.67	53.47	151.00	0.99	0.04
Ca (%)	0.11	0.01	0.01	0.03	0.13	0.88	0.16	146.68	0.88	2.34	0.66
P (%)	0.07	0.01	0.03	0.05	0.09	0.41	0.06	85.43	0.40	2.50	0.32
La (ppm)	13.90	2.00	11.00	14.00	16.00	29.00	4.08	29.32	27.00	0.47	-0.02
Cr (ppm)	37.98	3.00	25.00	35.00	45.00	200.00	25.35	66.74	197.00	2.44	0.15
Mg (%)	0.27	0.01	0.10	0.26	0.41	1.13	0.21	76.54	1.13	1.06	0.04
Ba (ppm)	50.49	4.00	28.50	47.50	64.25	134.00	30.20	59.81	130.00	0.75	0.07
Ti (%)	0.03	0.00	0.01	0.02	0.05	0.13	0.03	96.72	0.13	1.35	0.24
Al (%)	2.25	0.12	1.56	2.26	2.75	4.92	1.05	46.77	4.80	0.31	-0.01
Na (%)	0.007	0.0005	0.004	0.006	0.008	0.05	0.007	90.20	0.05	4.24	0.09
K (%)	0.20	0.01	0.08	0.17	0.29	0.75	0.15	73.23	0.74	1.02	0.13
W (ppm)	5.54	0.05	0.50	0.80	1.58	100.00	17.10	308.55	99.95	4.29	3.65
Hg (ppm)	0.20	0.00	0.06	0.10	0.16	3.25	0.37	190.17	3.25	5.46	0.95
Sc (ppm)	3.54	0.30	1.78	2.90	4.20	14.90	2.65	74.78	14.60	1.80	0.20
Tl (ppm)	0.39	0.05	0.20	0.40	0.50	2.40	0.27	67.97	2.35	3.49	-0.03
S (%)	0.06	0.03	0.03	0.03	0.03	1.33	0.17	276.14	1.31	5.99	N/A
Ga (ppm)	7.53	0.50	6.00	7.00	9.00	13.00	2.81	37.29	12.50	-0.23	-0.16
Se (ppm)	1.33	0.25	0.80	1.10	1.50	16.40	1.62	122.29	16.15	7.33	0.32
Te (ppm)	0.13	0.10	0.10	0.10	0.10	1.30	0.14	112.10	1.20	6.70	N/A

Nota – DP: Desvio-Padrão; CV: Coeficiente de Variação; CA: Coeficiente de Assimetria

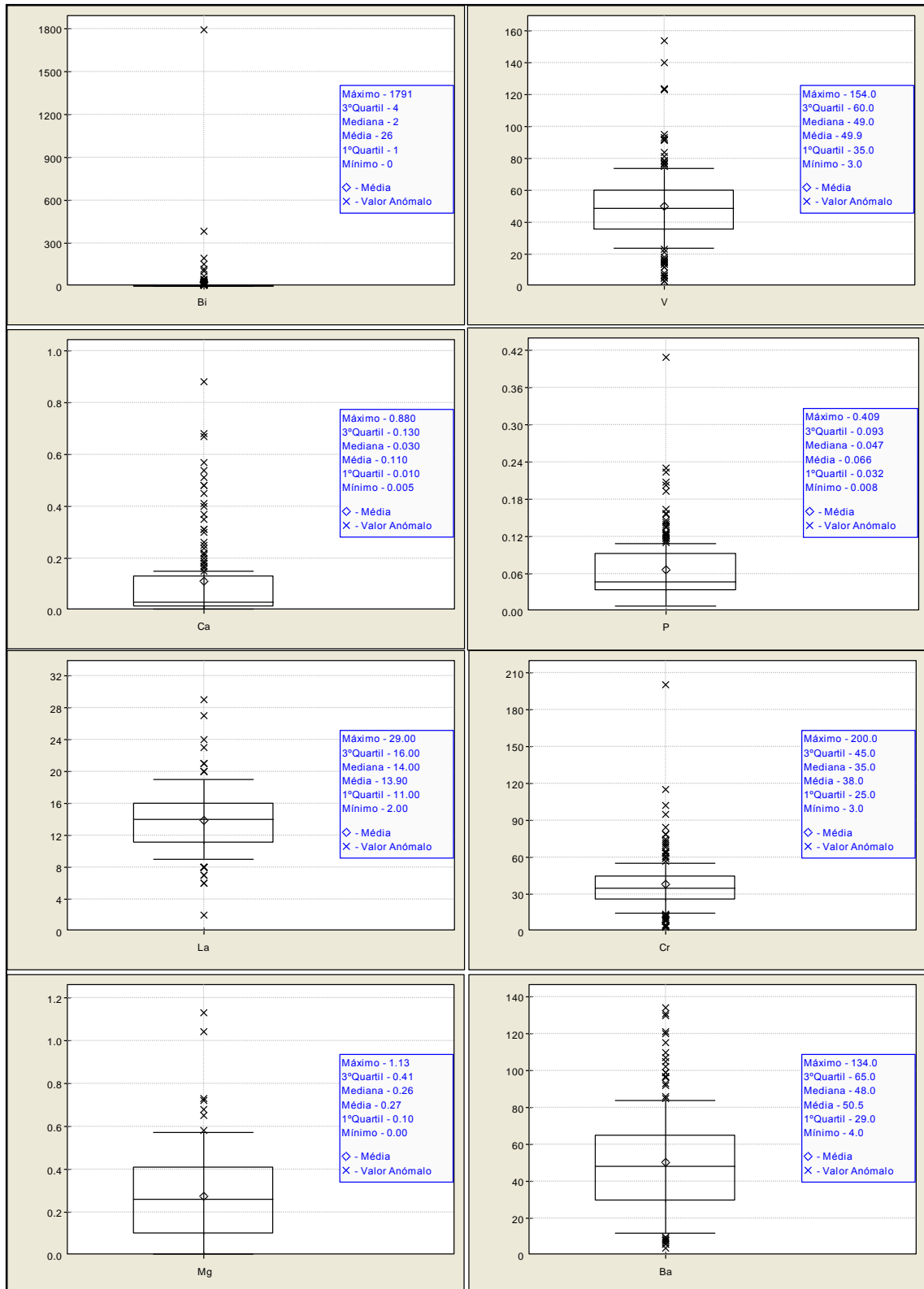


**Figura 4.9** - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co e Mn para os solos (fracção <math><150\mu\text{m}</math>). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg).

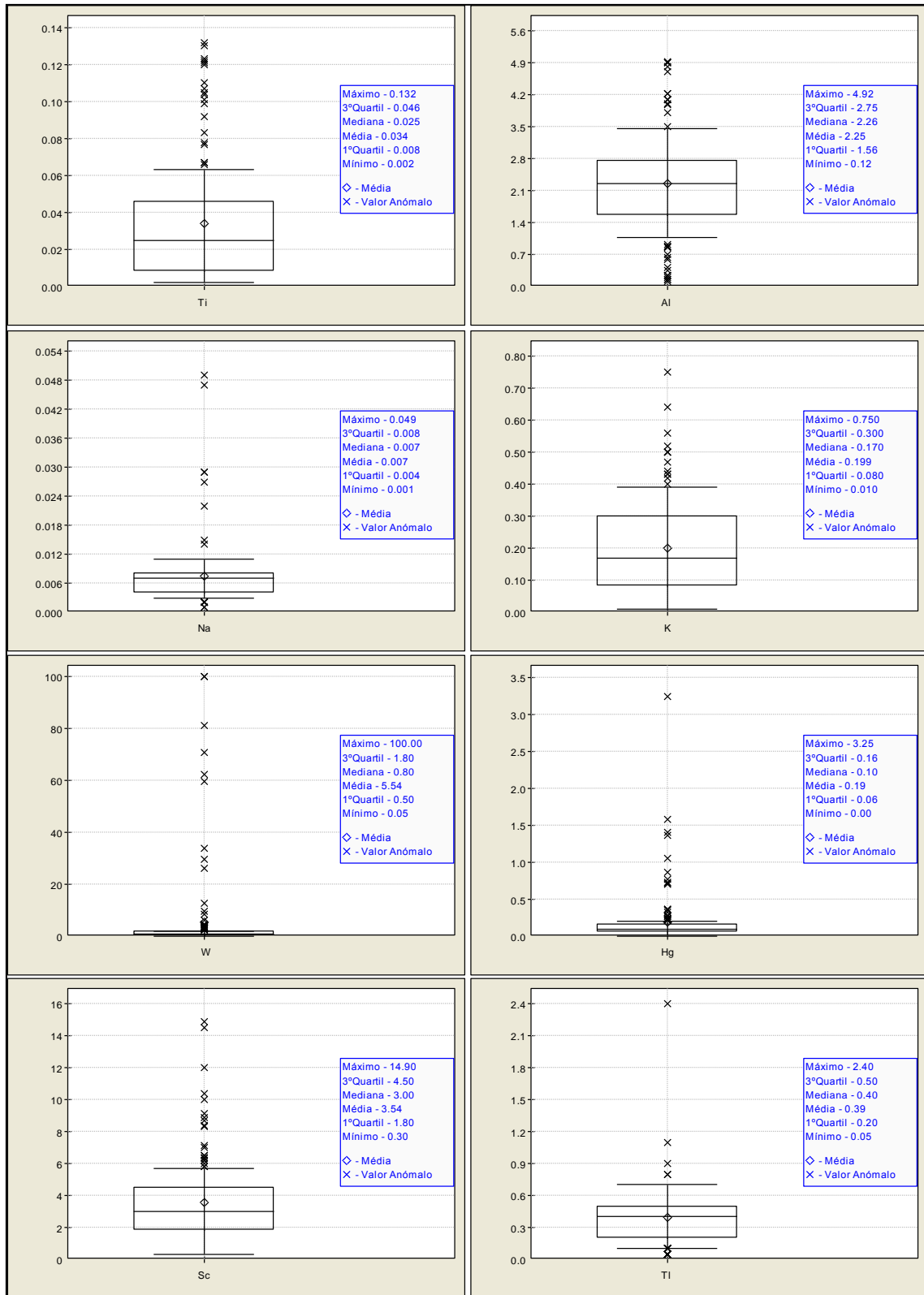


**Figura 4.10** - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd e Sb para os solos (fracção <150µm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Fe que está expresso em % e o Au expresso em ppb (µg/kg).

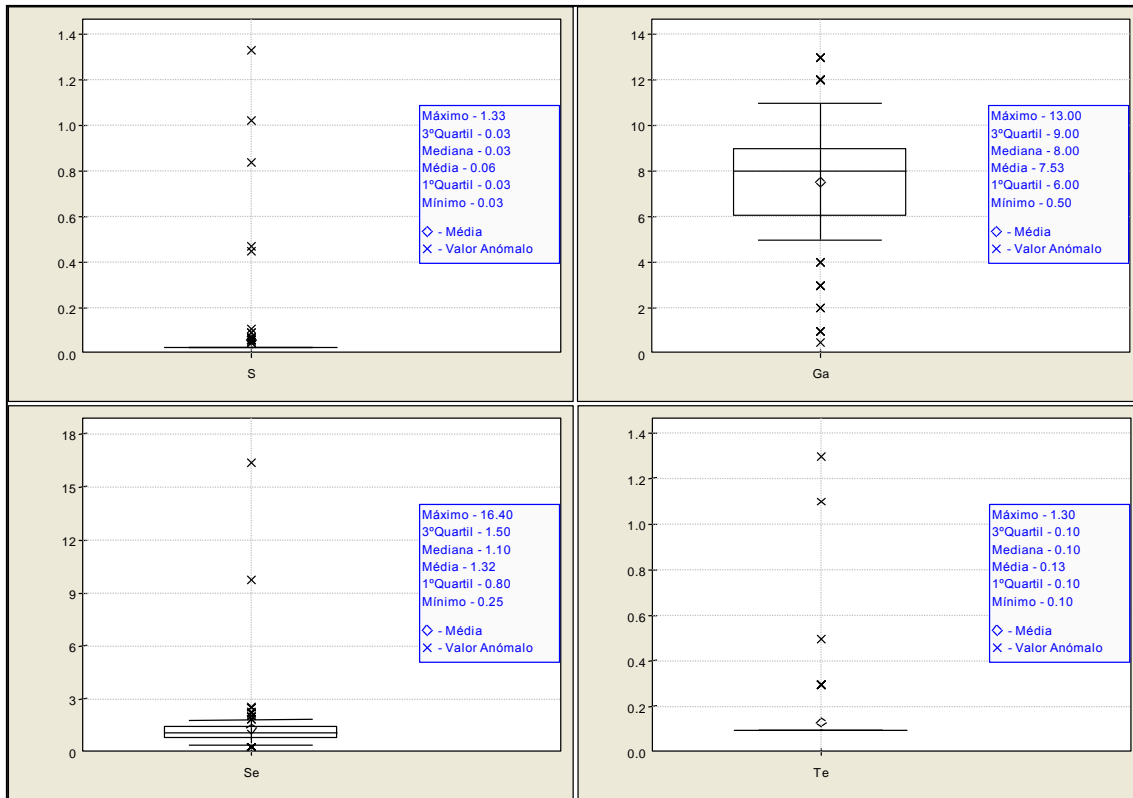




**Figura 4.11** - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis Bi, V, Ca, P, Mg, Ba, La e Cr para os solos (fracção <math><150\mu\text{m}</math>). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Ca, P e Mg que estão expressos em %.



**Figura 4.12** - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis Ti, Al, Na, K, W, Hg, Sc e TI para os solos (fracção <150µm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a excepção de Ti, Al, Na e K que estão expressos em %.



**Figura 4.13** - Diagrama de extremos e quartis para as variáveis S, Ga, Se e Te para as amostras de solos (fracção <150µm). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg).

Da análise dos resultados podemos constatar que a maioria dos elementos, nomeadamente aqueles que apresentam um comportamento tóxico por estarem presentes por excesso, apresenta concentrações mais elevadas nesta granulometria em comparação com fracção <2mm. Este facto pode ser preocupante dado que a granulometria <150µm é a fracção que é levantada por acção dos ventos e pelo tráfego dos veículos e a que melhor se adere à superfície das mãos.

#### 4.2.2. Análise estatística bivariada dos dados geoquímicos

A estatística descritiva bivariada tem como objectivo analisar o comportamento entre os pares de elementos através do cálculo da matriz de correlação para um nível de significância de 95%, sendo apresentados os valores de coeficiente de correlação superiores a 0.5 ou inferiores a 0.5 em quadro. Para a obtenção da matriz de correlação utilizou-se o programa estatístico Andad 7.12, que utiliza dois coeficientes de correlação, o de Pearson, que é mais influenciado pela

existência de “outliers” porque depende da média, e o de Spearman, mais robusto pela existência de valores extremos.

Nas tabelas 4.8 e 4.9 apresentam-se os coeficientes de correlação de Spearman (a vermelho) e de Pearson (a azul) nas amostras de solos de granulometria <2mm e <150 $\mu$ m, respectivamente. Os dois métodos de cálculo dos coeficientes de correlação apresentam resultados semelhantes. Nestas tabelas apenas representa um resumo dos pares de elementos mais representativos.

Para melhor visualização do comportamento de cada par de variáveis, apresentam-se os diagramas de dispersão com regressão (Anexo V).

**Tabela 4.8** – Resumo da matriz de correlação das amostras de solo (fracção <2mm) tendo em consideração a globalidade dos resultados (n=132)

	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Au	Cd	Cr	Hg
Mo	1.00								0.54					
Cu	0.51	1.00		0.74	0.63		0.53	0.53	0.74	0.55		0.80	0.55	
Pb		0.65	1.00											
Zn		0.80	0.55	1.00		0.58	0.73	0.76		0.56		0.76	0.62	
Ag	0.69	0.57	0.80		1.00					0.56		0.64		
Ni	0.57					1.00	0.83	0.71	0.58				0.73	
Co						0.57	1.00	0.86					0.63	
Mn						0.64	0.74	1.00				0.58	0.65	
Fe	0.75	0.65	0.63		0.85				1.00	0.54			0.62	
As		0.55	0.77	0.59						1.00	0.55			
Au		0.54	0.87	0.52						0.89	1.00			
Cd		0.81	0.68	0.83						0.78	0.69	1.00		
Cr						0.69							1.00	
Hg										0.54				1.00

Da análise da tabela 4.8 observa-se por ordem decrescente, a correlação dos seguintes pares de elementos:

Au/As (0.89), Au/Pb (0.87), Co/Mn (0.86), Fe/Ag (0.85), Ni/Co (0.83), Cd/Zn (0.83), Cd/Cu (0.81), Zn/Cu (0.80), Ag/Pb (0.80), Cd/As (0.78), As/Pb (0.77), Zn/Mn (0.76), Fe/Mo (0.75), Cu/Fe (0.74), Ni/Cr (0.73), Zn/Co (0.73), Ag/Mo (0.69), Cd/Au (0.69), Cd/Pb (0.68), Pb/Cu (0.65), Mn/Cr (0.65), Ag/Cd (0.64), Co/Cr (0.63), Ag/Cu (0.63), Fe/Pb (0.63), Fe/Cr (0.62), Zn/Cr (0.62), As/Zn (0.59), Mn/Cd (0.58), Zn/Ni (0.58), Fe/Ni (0.58), Ni/Mo (0.57), Ag/As (0.56), As/Cu (0.55), Zn/Pb (0.55), Cu/Cr (0.55), (Au/Cu (0.54), Fe/As (0.54), Hg/As (0.54), Cu/Co (0.53), Cu/Mn (0.53), Au/Zn (0.52).



Da análise dos diagramas de dispersão com regressão e da tabela 4.8, correspondente às amostras de solos de granulometria <2mm, permitiu-nos estabelecer alguns padrões de comportamento entre pares de variáveis:

- i. Pares de variáveis que apresentam uma nuvem de dispersão condicionada pela presença de um único “outlier”, como o caso dos pares Au/As, Fe/Ag, Cd/Au, As/Zn e Hg/As.
- ii. Pares de variáveis que apresentam uma nuvem condicionada por a presença de valores próximos ou abaixo do limite de detecção analíticos.
- iii. Pares de variáveis que possuem coeficientes de correlação significativos mas a nuvem de dispersão mostra não ser significativa: Au/Pb, Cd-Zn, Cd/Cu, Ag/Pb, Cd/As, As/Pb, Fe/Mo, Ag/Mo, Cd/Pb, Pb/Cu, Ag/Cd, Fe/Pb, Fe/Cr, Zn/Cr, Ag/As e Zn/Pb.
- iv. Pares de variáveis que apresentam correlação significativa comprovada pela nuvem de dispersão: Co/Mn, Ni/Co, Zn/Cu, Zn/Mn, Cu/Fe, Ni/Cr, Zn/Co, Mn/Cr, Co/Cr, Zn/Ni, Fe/Ni, Cu/Cr, Co/Cu e Cu/Mn.

**Tabela 4.9** – Resumo da matriz de correlação das amostras de solo (fracção <150µm) tendo em consideração a globalidade dos resultados (n=132)

	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Au	Cd	Cr	Hg
Mo	1.00								0.52					
Cu		1.00		0.76	0.65		0.52	0.55	0.65	0.53		0.84	0.53	
Pb		0.68	0.64	1.00	0.51	0.54				0.52	0.53			
Zn			0.82	0.53	1.00	0.53	0.61	0.73	0.78	0.55	0.58	0.76	0.63	
Ag			0.86	0.56	0.87		1.00				0.64	0.57	0.72	
Ni							1.00	0.85	0.74	0.60				0.74
Co							0.64	1.00	0.86	0.53				0.66
Mn							0.66	0.81	1.00			0.60	0.67	
Fe		0.84	0.60	0.71		0.88			1.00	0.61				0.66
As			0.55	0.68	0.59					1.00	0.69	0.51		
Au			0.57	0.86	0.52	0.60				0.85	1.00			
Cd			0.84	0.67	0.87					0.80	0.70	1.00		
Cr						0.60							1.00	
Hg										0.72	0.58	0.54		1.00

Pela análise da tabela 4.9 observa-se por ordem decrescente a correlação dos seguintes pares de elementos correspondentes às amostras de fracção <150µm:

Fe/Ag (0.88), Ag/Pb (0.87), Cd/Zn (0.87), Ag/Mo (0.86), Au/Pb (0.86), Co/Mn (0.86), Ni/Co (0.85), Au/As (0.85), Fe/Mo (0.84), Cd/Cu (0.84), Zn/Cu (0.82), Cd/As (0.80), Zn/Mn (0.78), Ni/Mn (0.74), Ni/Cr (0.74), Zn/Co (0.73), Hg/As (0.72), Fe/Pb (0.71), Cd/Au (0.70), Pb/Mo (0.68), Cd/Pb (0.67), Mn/Cr (0.67), Co/Cr (0.66), Fe/Cr (0.66), Cu/Ag (0.65), Cu/Fe (0.65), Pb/Cu (0.64), Ag/As (0.64), Zn/Cr (0.63), Zn/Ni (0.61), Fe/As (0.61), Au/Ag (0.60), Ni/Fe (0.60),



As/Zn (0.59), As/Pb (0.58), Hg/Au (0.58), Au/Cu (0.57), As/Cu (0.55), Cu/Mn (0.55), Zn/Fe (0.55), Zn/Pb (0.53), Zn/Ag (0.53), Co/Fe (0.53), Cu/Cr (0.53), Au/Zn (0.52), Cu/Co (0.52),

Pela análise dos diagramas de dispersão com regressão e da tabela 4.9, correspondente às amostras de solos de granulometria <150µm, permitiu-nos estabelecer alguns padrões de comportamento entre pares de variáveis:

- i. Pares de variáveis que apresentam uma nuvem de dispersão condicionada pela presença de um único "outlier", como o caso do par: Fe/Ag, Ag/Mo, Au/As, Fe/Mo, Cd/As, Hg/As, Cd/Au, Pb/Mo e Hg/Au.
- ii. Pares de variáveis que apresentam uma nuvem condicionada por a presença de valores próximos ou abaixo do limite de detecção analíticos.
- iii. Pares de variáveis que possuem coeficientes de correlação significativos mas a nuvem de dispersão mostra não ser significativa: Ag/Pb, Cd/Zn, Au/Pb, Fe/Pb, Cd/Pb, Ag/As, Fe/As, Au/Ag e As/Pb.
- iv. Pares de variáveis que apresentam correlação significativa comprovada pela nuvem de dispersão: Co/Mn, Ni/Co, Zn/Cu, Zn/Mn, Ni/Mn, Ni/Cr, Zn/Co, Mn/Cr, Co/Cr, Fe/Cr, Cu/Fe, Zn/Cr, Zn/Ni, Ni/Fe, Cu/Mn, Co/Fe, Cu/Cr e Cu/Co.

#### 4.2.3. Distribuição dos elementos químicos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Cd, Cr e Hg

As figuras 4.14 a 4.27 mostram a cartografia pontual dos teores "totais" de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Cd, Cr e Hg nas amostras de solo de granulometria <2mm e <150µm. Estas cartas têm como objectivo mostrar a variação espacial das concentrações dos vários elementos ao longo da malha de amostragem, principalmente daqueles que apresentam um comportamento contaminante.

Estes mapas foram elaborados no programa Surfer, versão 8. Os limites das classes cartografadas correspondem aos seguintes intervalos: ]mínimo, 25% [; [25%, 50% [; [50%, 75% [; [75%, 85% [; [85%, 90% [; [90%, 95% [; [95%, máximo[.

Da apreciação global da cartografia pontual dos teores "totais" dos elementos químicos nas amostras de solo, podemos verificar:

- ❖ A presença de zonas onde os teores são mais elevados. É óbvio que a zona envolvente, nomeadamente a SW da Mina do Pintor, é a zona que apresenta os teores mais elevados dos elementos em estudo. Elementos



- como o Cr, Mn, Ni, Ag e Hg apresentam ainda zonas de enriquecimento a W de Macieira de Sarnes e o Hg a N-NE de S. Roque;
- ❖ Por outro lado, alguns elementos podem estar associados com as unidades geológicas, como o caso do Ni e Cr, outros com a mineralização, como o Mo, Pb, Zn, As, Ag e Au e outros relacionados com a actividade mineira, como o Cu, Cr, Cd, Ni e As.
  - ❖ O enriquecimento do Cr na zona de Macieira de Sarnes pode estar associado às actividades industriais da região, nomeadamente a indústria têxtil e do calçado;
  - ❖ O elemento Hg é o elemento que apresenta um comportamento diferenciado dos restantes elementos. As concentrações mais elevadas estão distribuídas ao longo da malha de amostragem.
  - ❖ O Cd apresenta uma mobilidade ambiental média sob condições ácidas, neutras e alcalinas. Por outro lado é muito solúvel em pH baixo. Comparando a cartografia pontual dos teores "totais" de Cd e dos valores de pH, os valores dos teores mais altos situam-se na zona em redor da mina, onde os valores de pH estão entre o intervalo 3.8-5.5 (ambiente francamente ácido a ácido). Podemos então concluir que o Cd nesta zona de estudo apresenta mobilidade média e com alguma tendência em solubilizar-se.
  - ❖ Elementos como o Cu, Co, Zn, Ni, Mo, Cu e Ag apresentam elevada mobilidade em condições de acidez. Comparando os resultados da cartografia dos teores e dos valores do pH, os teores mais elevados destes elementos coincidem com os valores de pH entre 3.8-5.5 indicando claramente que estes elementos apresentam elevada mobilidade.
  - ❖ Os elementos Pb, Fe e Cr são considerados elementos com mobilidade baixa em meios ácidos e muito baixas em meio alcalino, ou seja, na nossa zona de estudo estes elementos não apresentam problema no que diz respeito á mobilidade ambiental. O Pb é um elemento fortemente imobilizado pela fracção húmus, dando origem a um enriquecimento na parte superficial dos solos. Apesar dos teores mais altos coincidirem com teores mais baixos em matéria orgânica, existem zonas onde o Pb pode ser fixado pela MO.
  - ❖ O As é um elemento com média mobilidade em meios ácidos a alcalinos e é removido facilmente da água. Considera-se então que o As tenha um comportamento médio face á sua mobilidade em quase toda a zona de amostragem. Os valores obtidos indicam que a zona mais preocupante é a que se localiza na envolvente à Mina do Pintor.

É de notar que nesta zona, as principais fontes de contaminação de metais são a actividade mineira e a industrial, nomeadamente o sector têxtil e do calçado. Desta forma, os metais associados à 1ª fonte de contaminação (mineralização e actividade mineira) são o As, Ag, Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, e o Mo e os metais associados á actividade industrial são o Ni, Co, Fe, Mn, Cd e Cr.



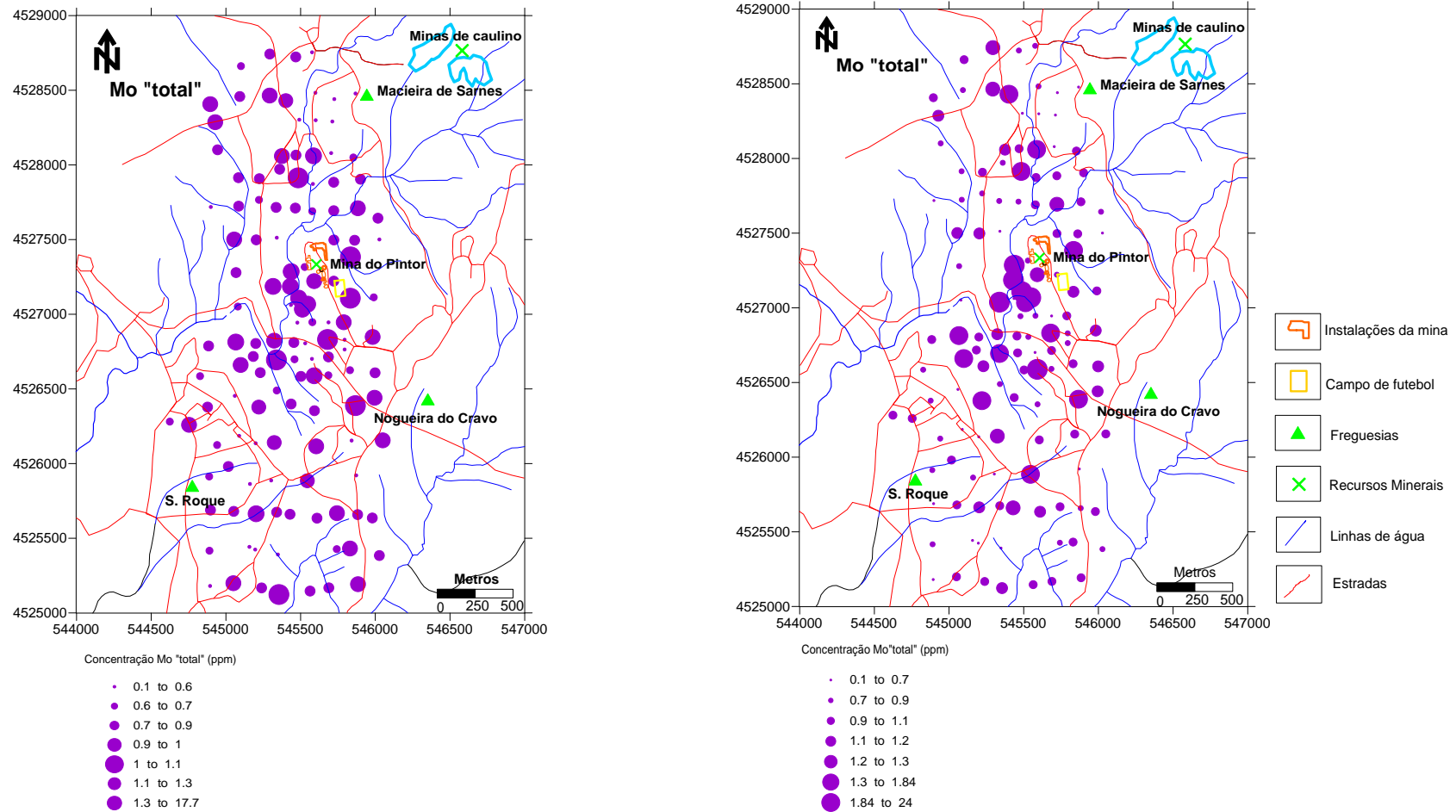


Figura 4.14 - Distribuição espacial dos teores de Molibdénio (Mo).

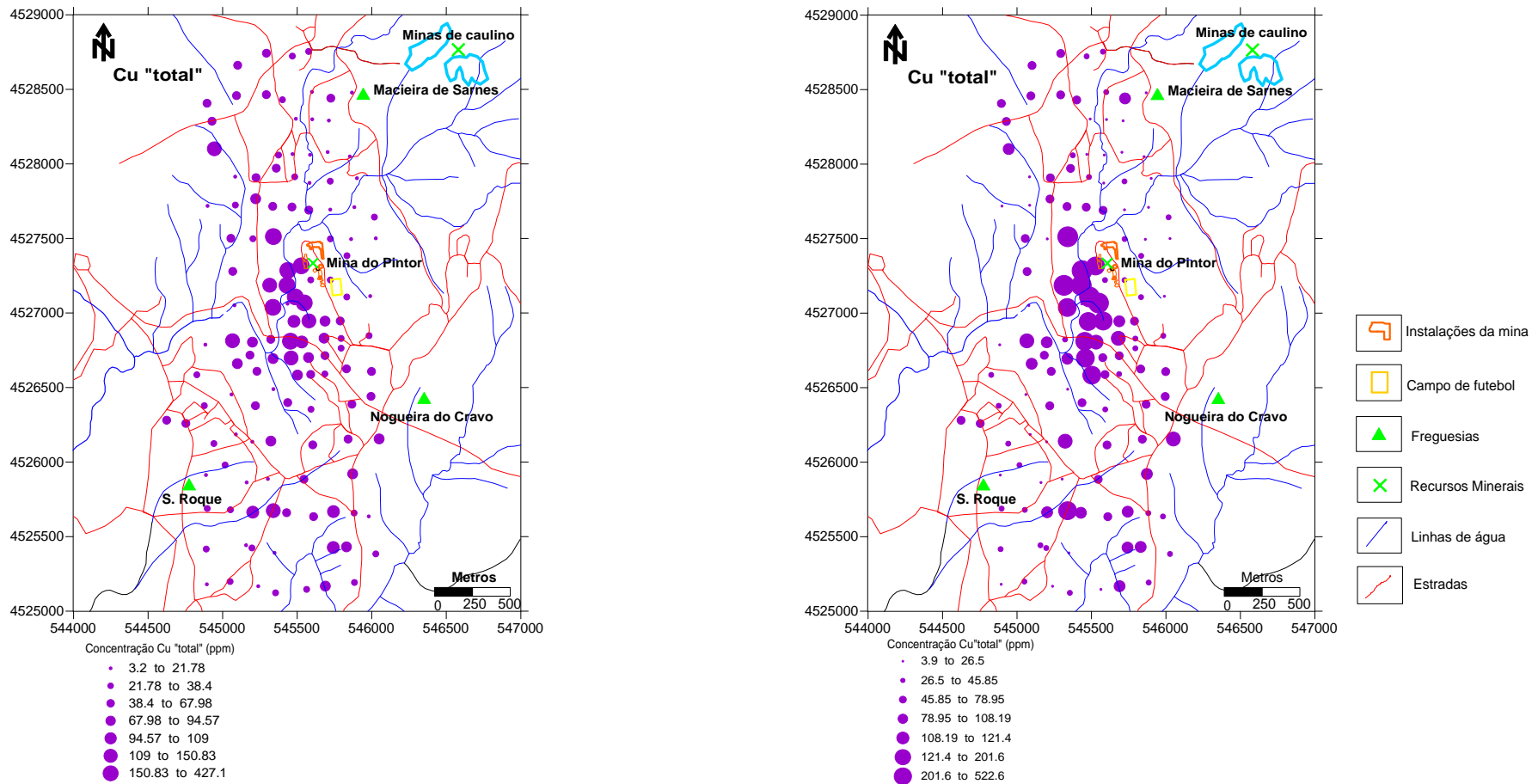


Figura 4.15 - Distribuição espacial dos teores de Cobre (Cu).

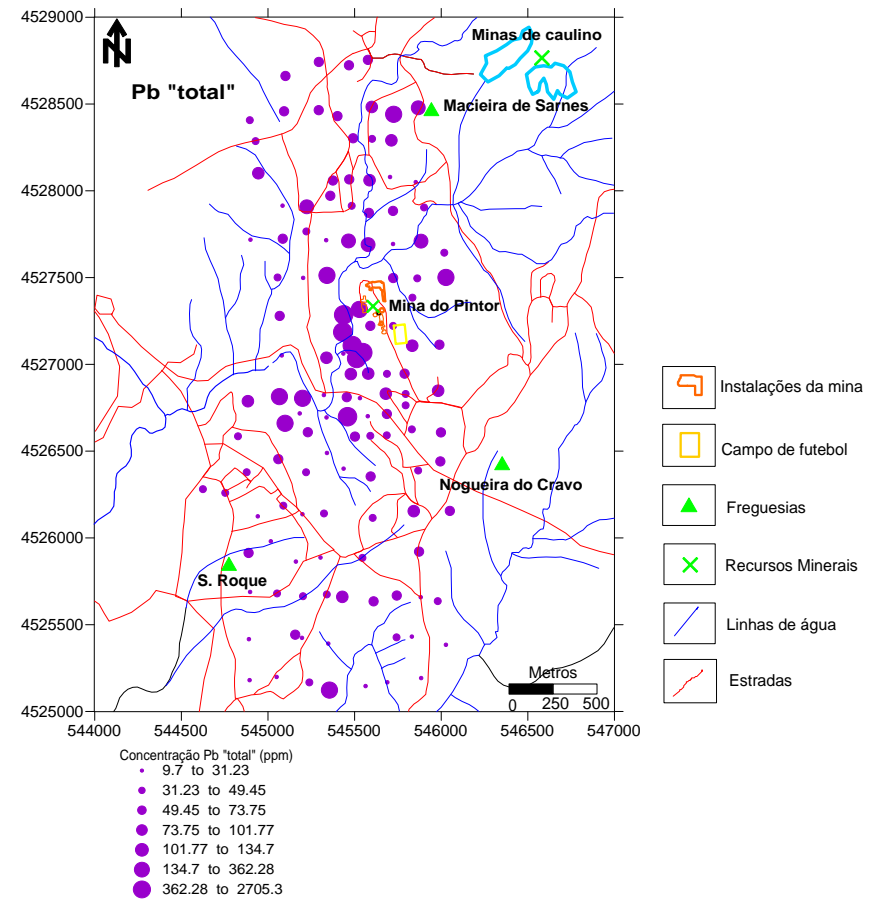
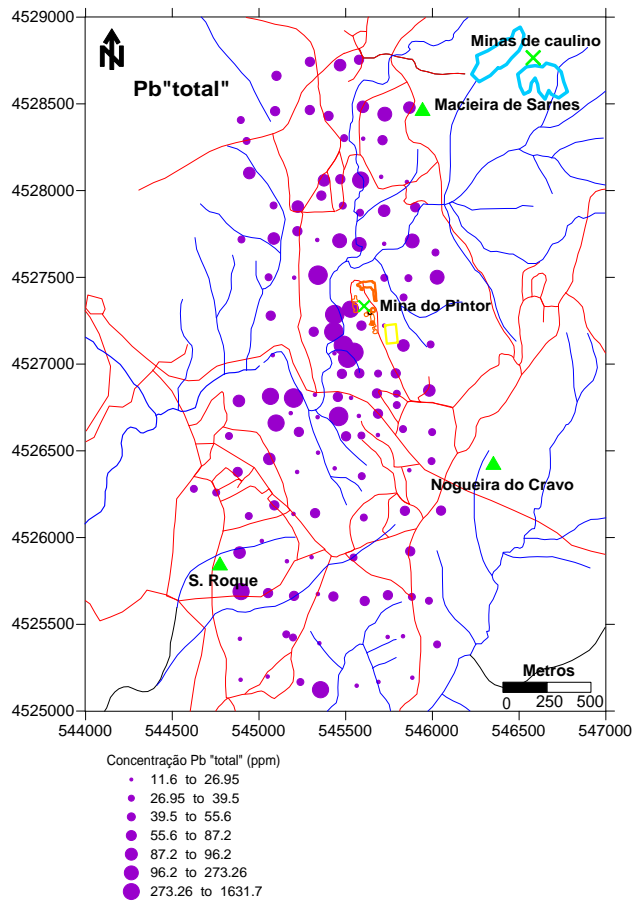


Figura 4.16 - Distribuição espacial dos teores de Chumbo (Pb).

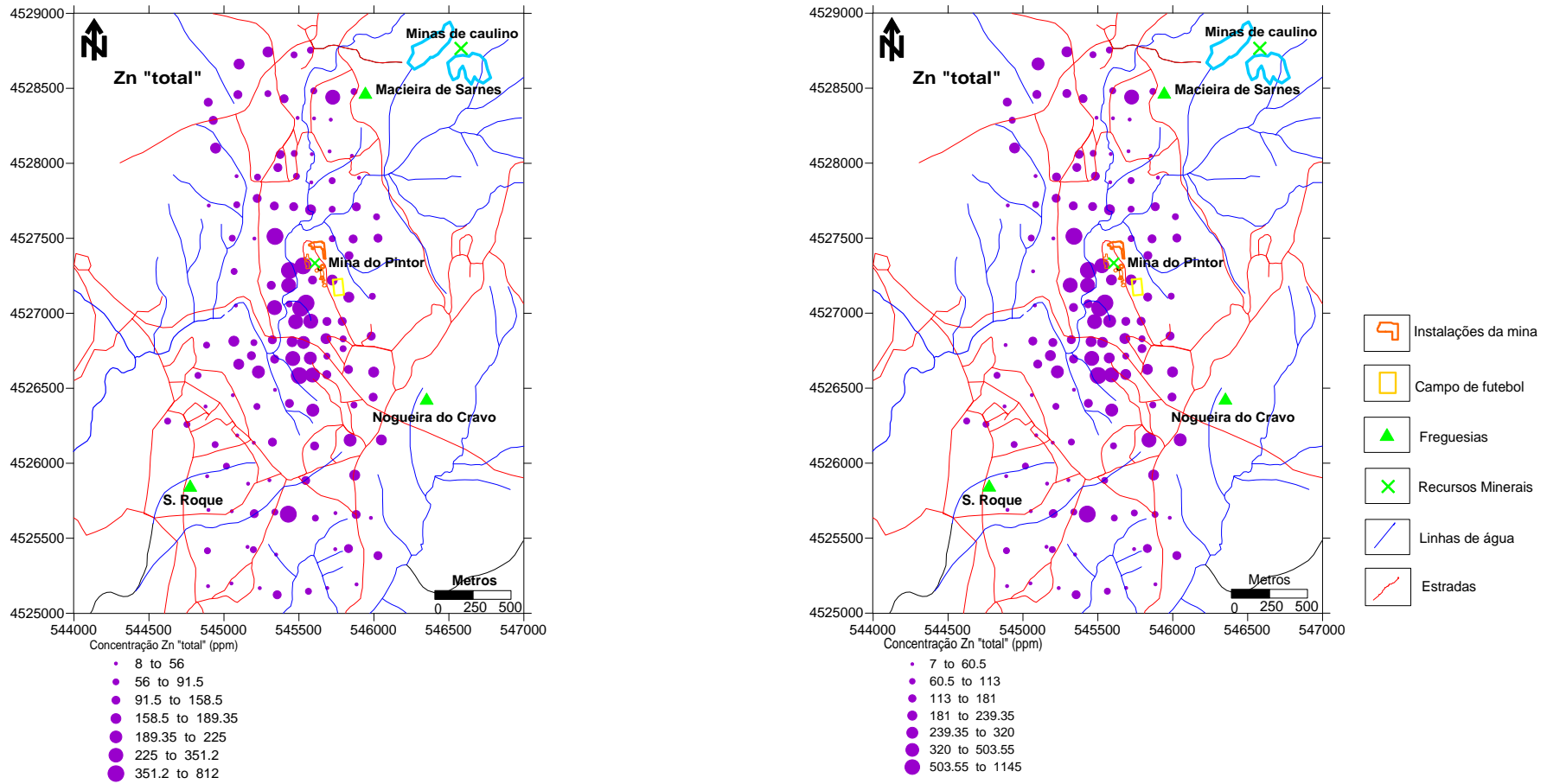


Figura 4.17 - Distribuição espacial dos teores de Zinco (Zn).

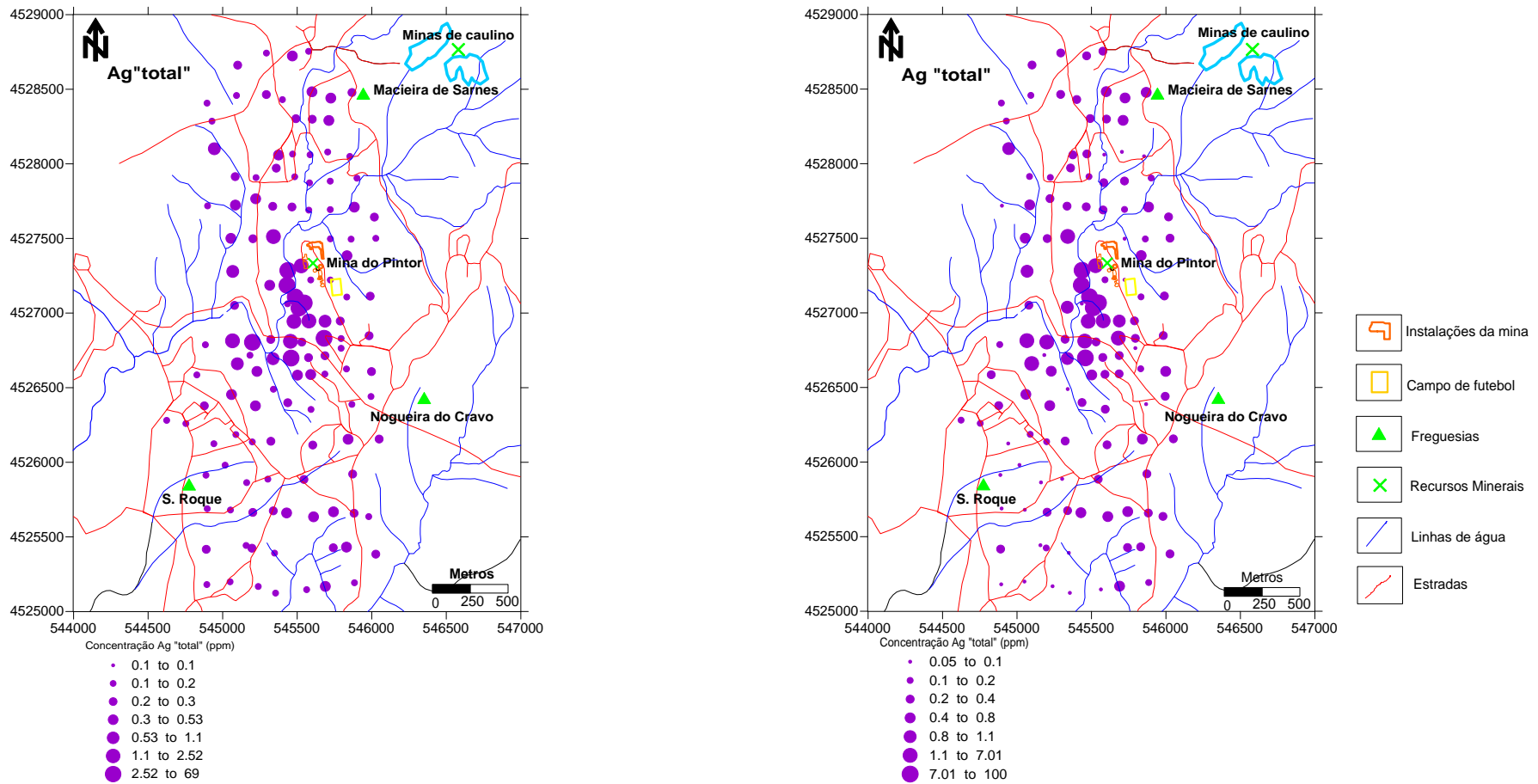


Figura 4.18 - Distribuição espacial dos teores de Prata (Ag).

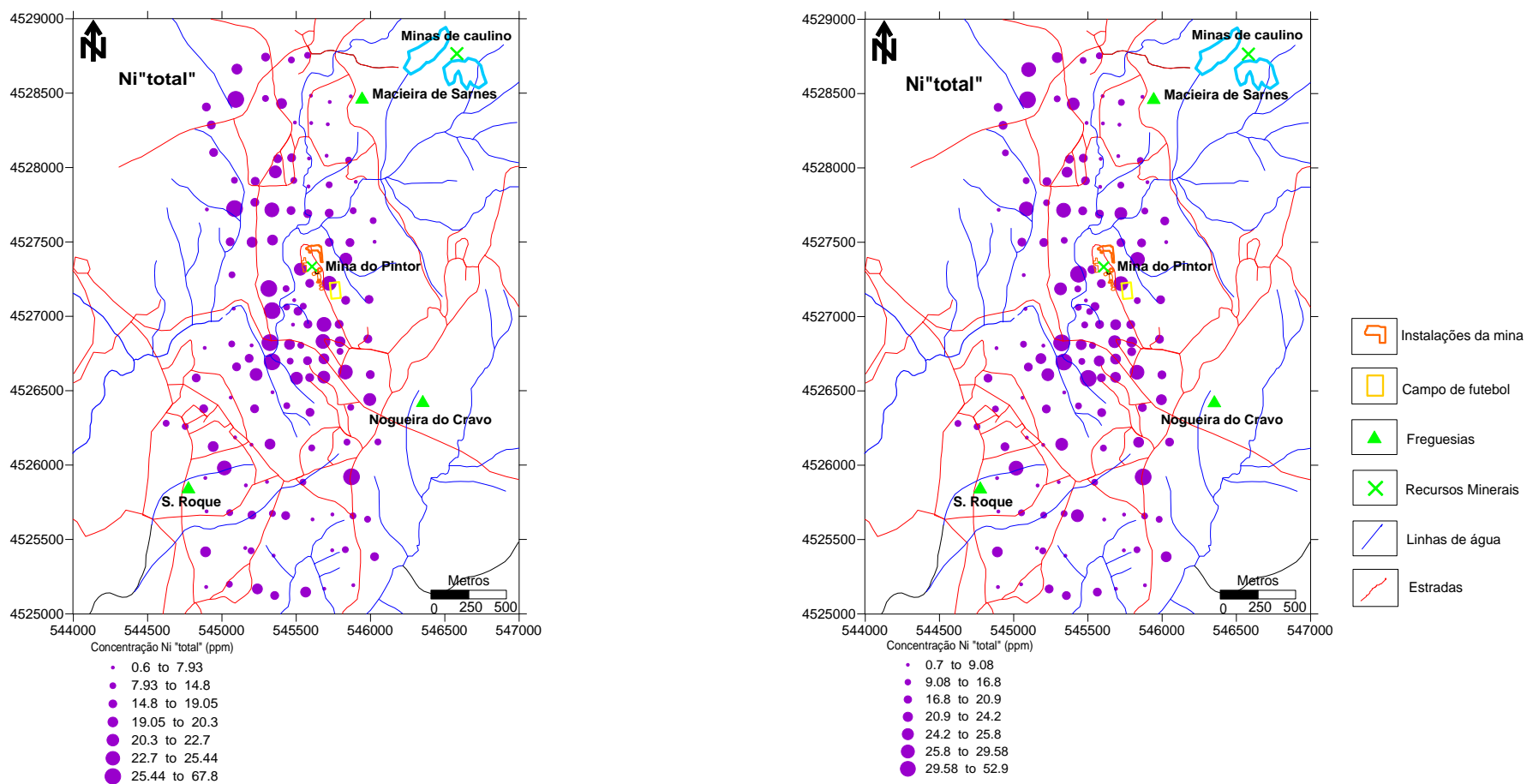


Figura 4.19 - Distribuição espacial dos teores de Níquel (Ni).



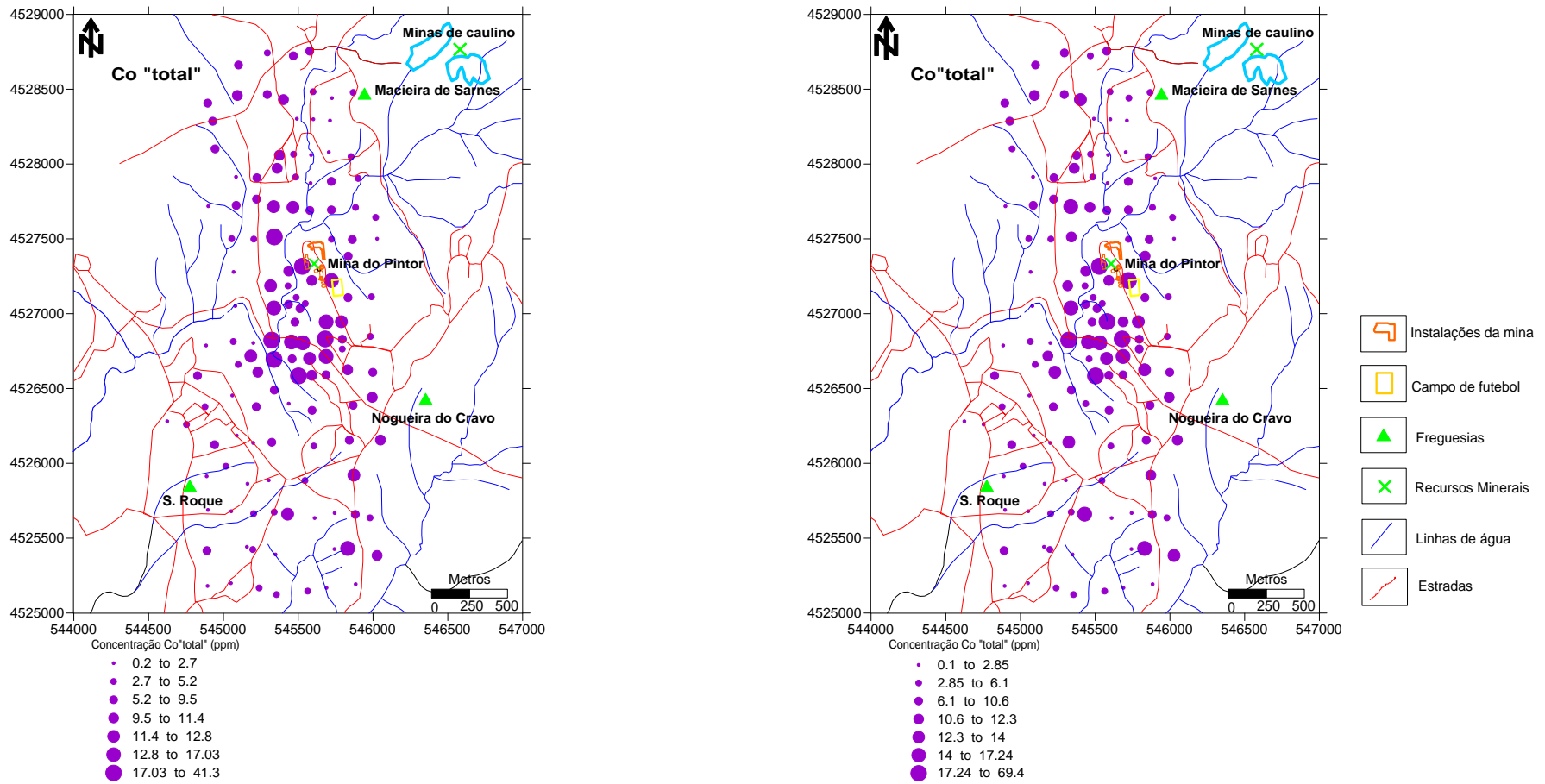


Figura 4.20 - Distribuição espacial dos teores de Cobalto (Co).

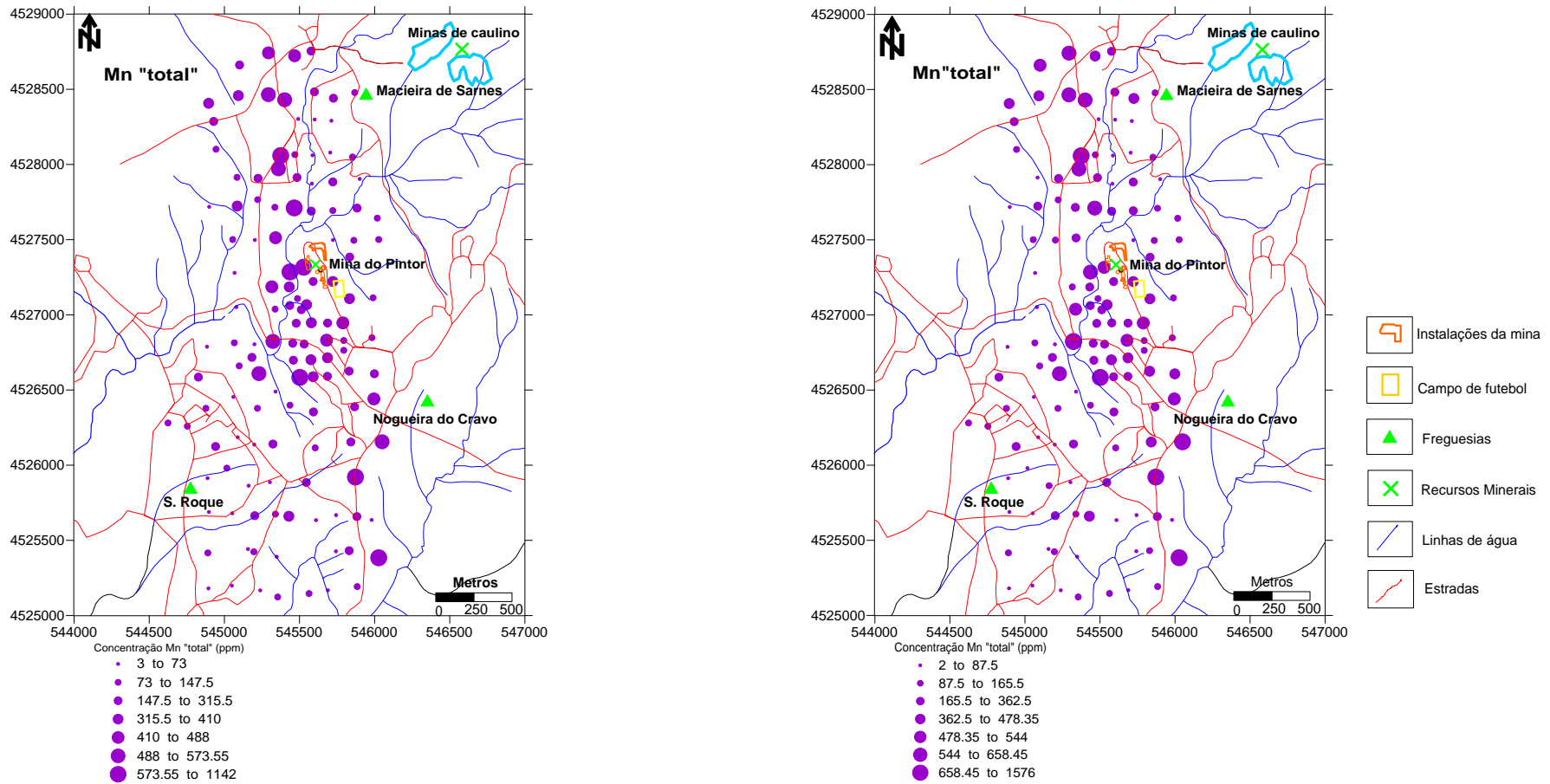


Figura 4.22 - Distribuição espacial dos teores de Manganês (Mn).

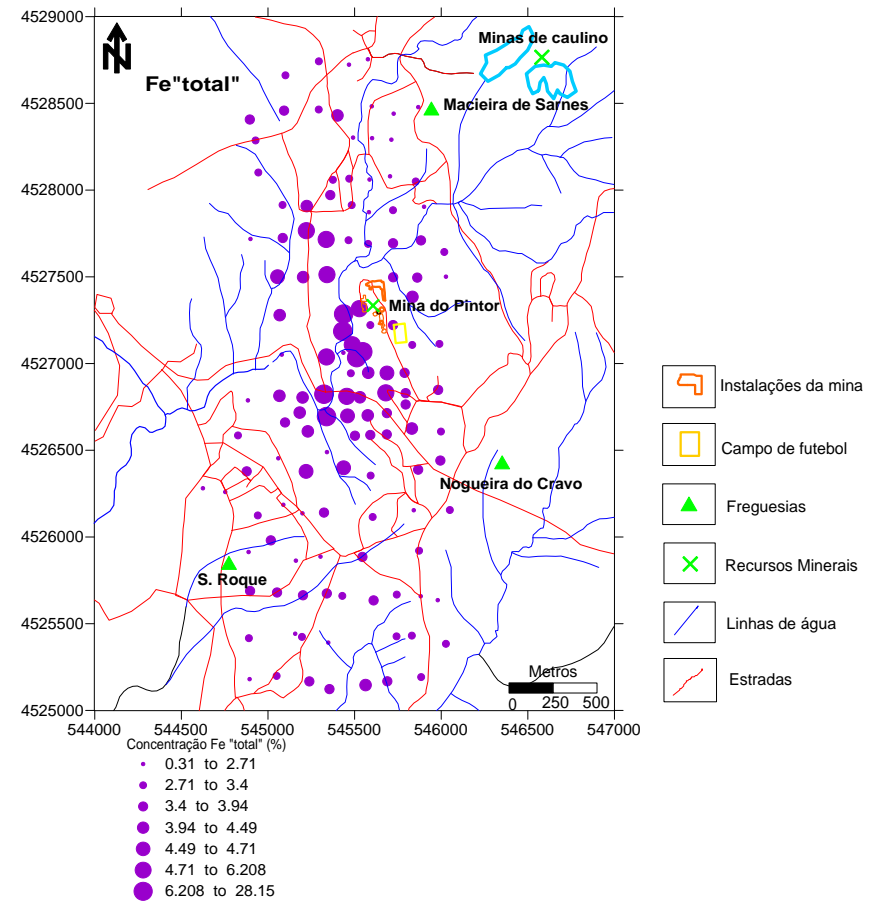
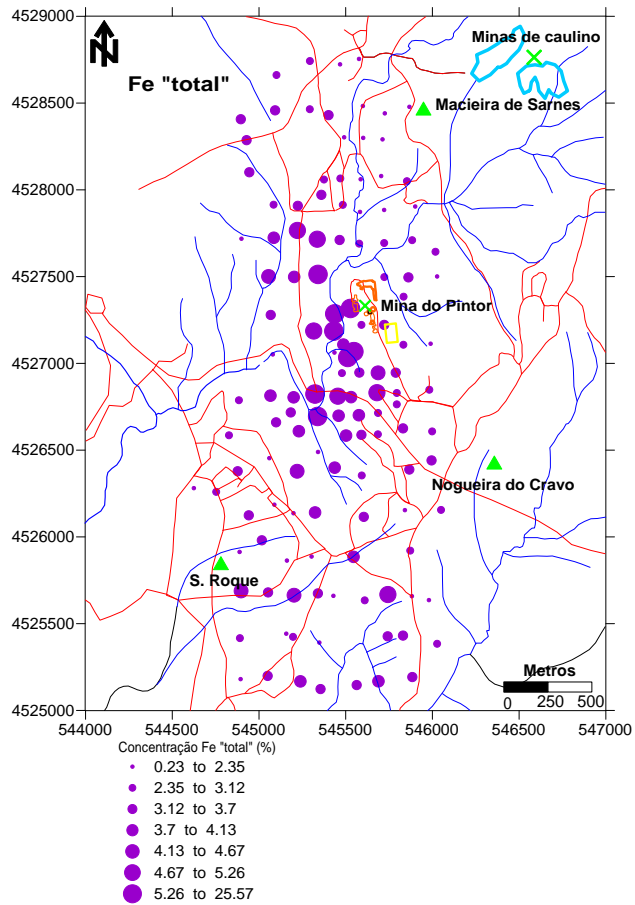


Figura 4.23 - Distribuição espacial dos teores de Ferro (Fe).

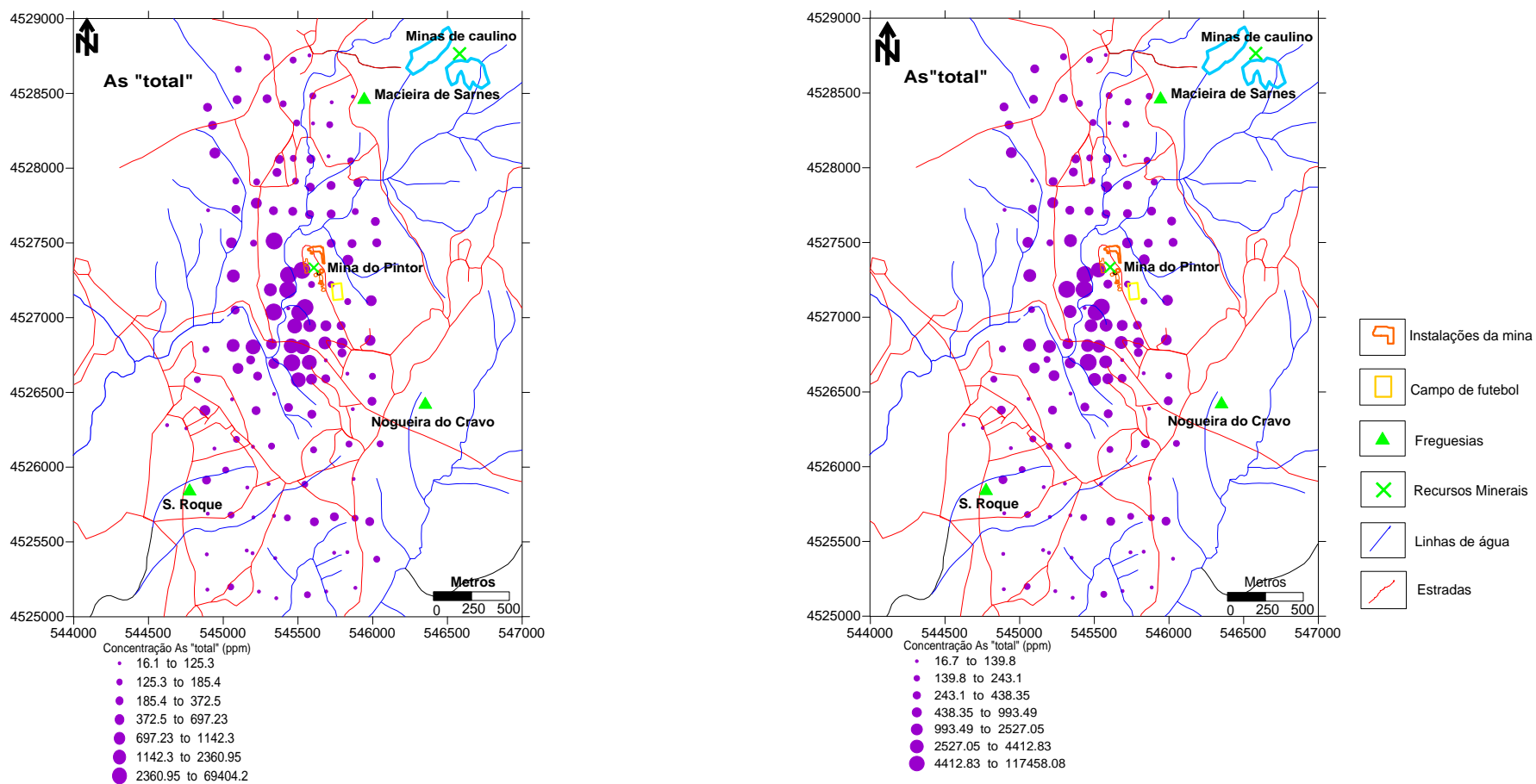


Figura 4.24 - Distribuição espacial dos teores de Arsénio (As).

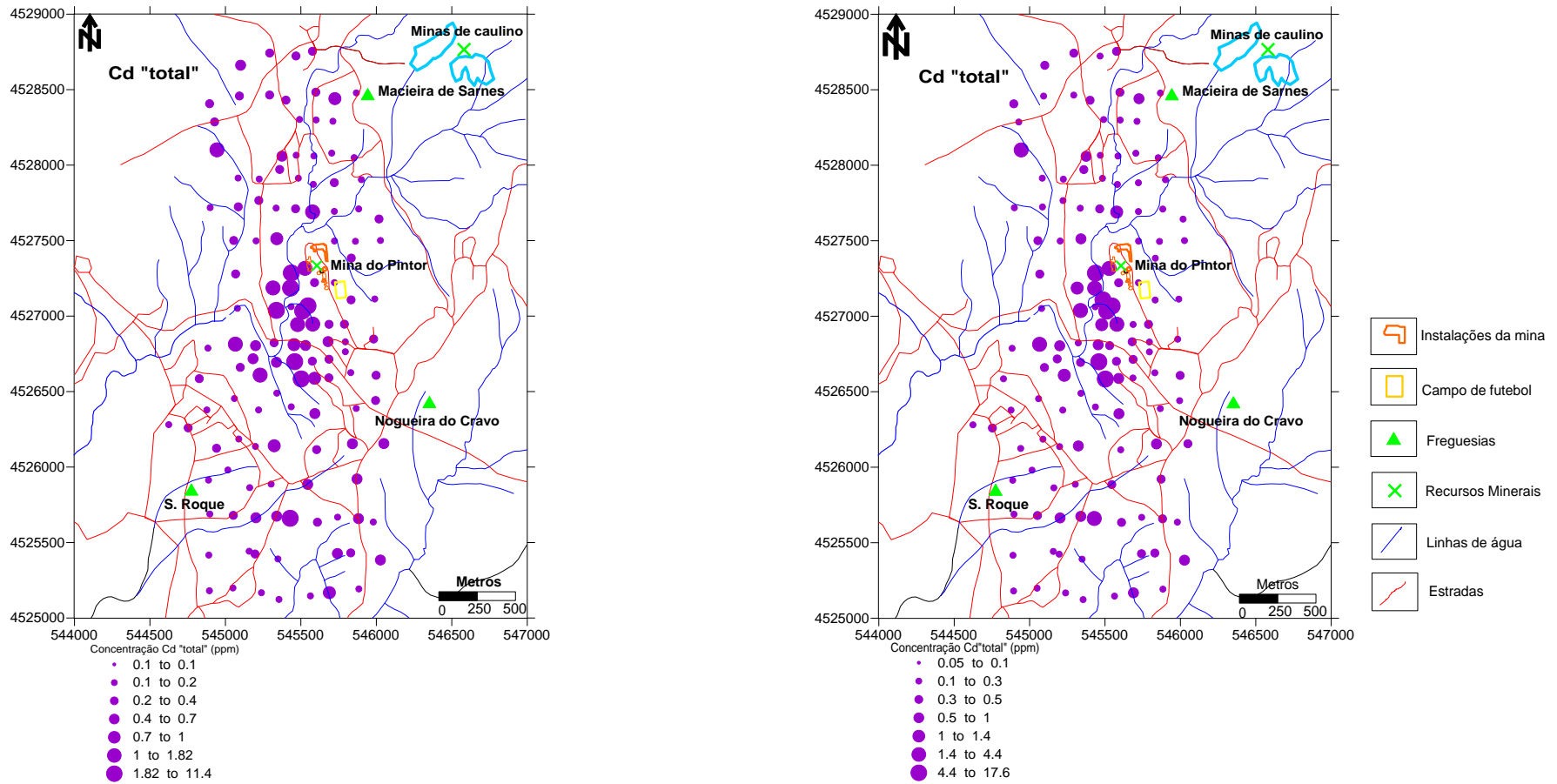


Figura 4.25 - Distribuição espacial dos teores de Cádmio (Cd).

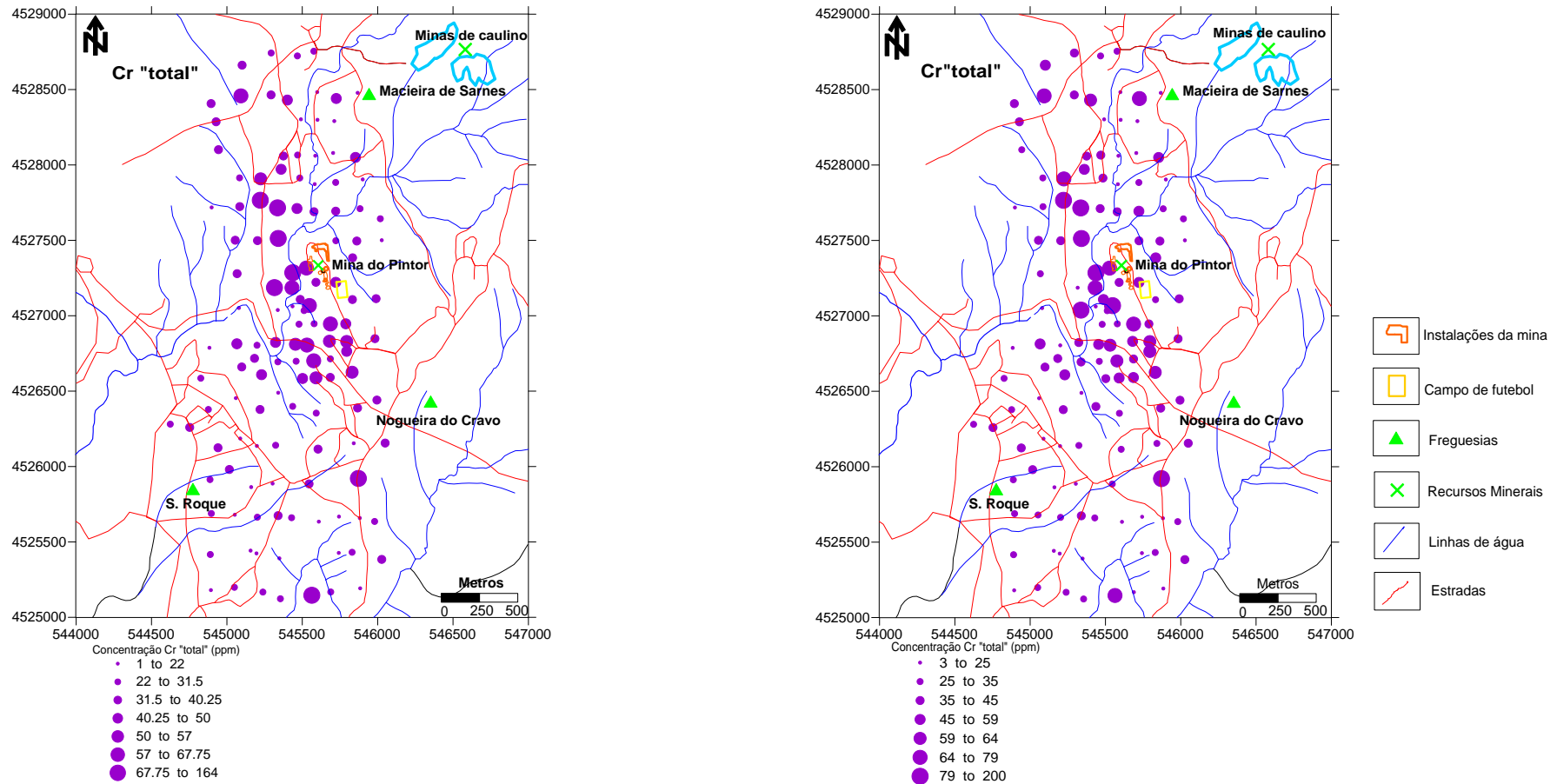


Figura 4.26 - Distribuição espacial dos teores de Crómio (Cr).

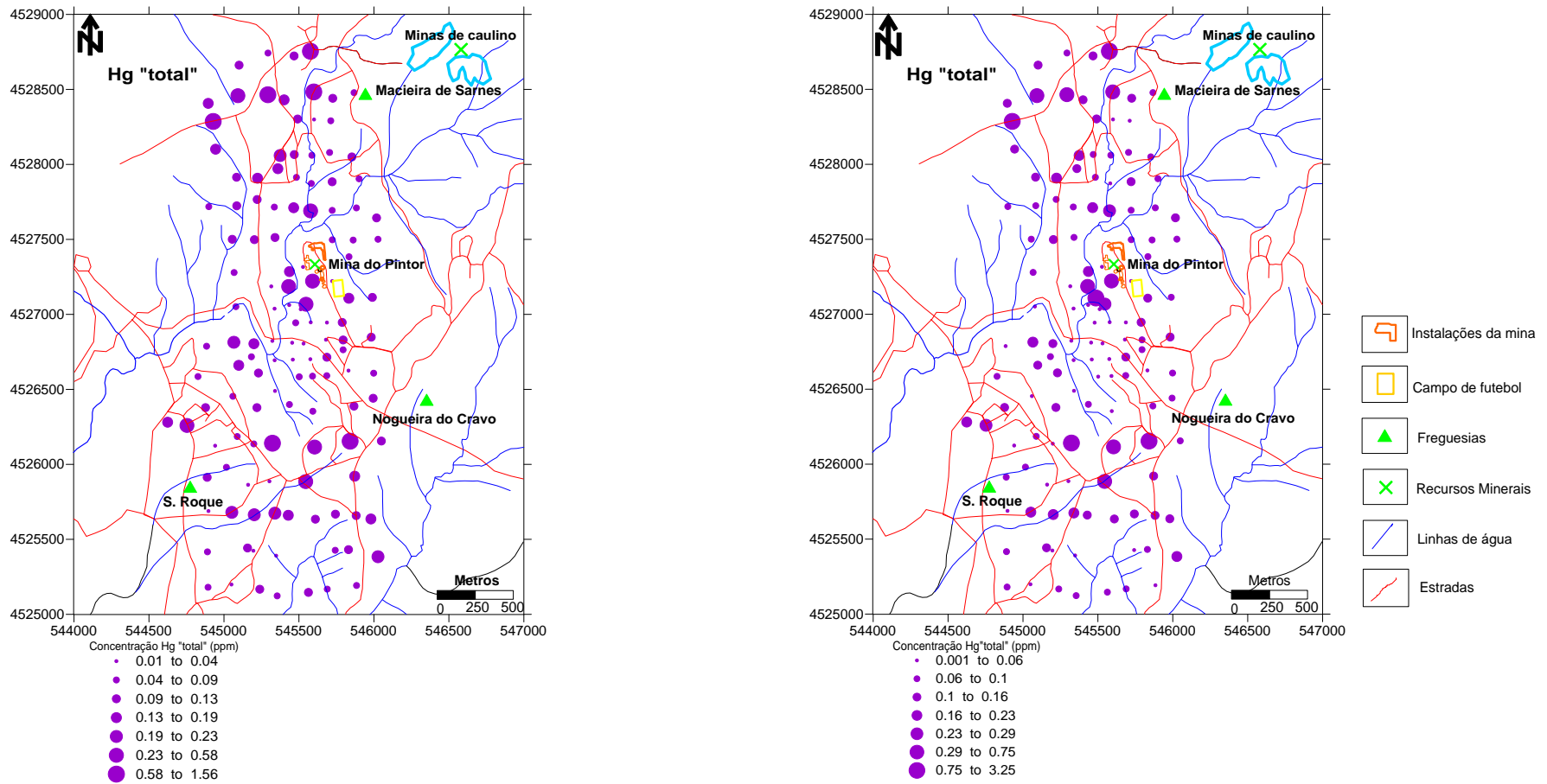


Figura 4.27 - Distribuição espacial dos teores de Mercúrio (Hg).

#### 4.2.4. Análise estatística multivariada dos dados geoquímicos

O objectivo da Análise de Componentes Principais (ACP) é encontrar uma transformação mais representativa e permitir reduzir o número de variáveis necessárias para descrever um conjunto de indivíduos perdendo a menor quantidade de informação possível. A ideia é projectar as variáveis e os indivíduos em gráficos planos de duas dimensões (simulação no espaço) definidos por um pequeno número de eixos. São criadas novas variáveis designadas de eixos, que são extraídas sucessivamente, por ordem decrescente da variância explicada.

A redução da dimensionalidade dos dados é obtido por diagonalização da matriz de correlação dos dados, que transforma um grande número de variáveis em um menor número de componente ortogonais ou factores (Àvila *et al.*, 2008).

O software utilizado para a análise dos métodos factoriais de análise de dados, nomeadamente da ACP foi o programa ANDAD, versão 7.12. O conjunto de dados de partida é constituído por uma matriz de 132 amostras por 35 variáveis activas no caso das amostras de solo de granulometria <2mm e 132 amostras por 36 variáveis activas nas amostras <150µm. As variáveis consideradas foram as seguintes: solos de granulometria <2mm – 35 elementos químicos (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na, K, W, Hg, Sc, Tl, S, Ga e Se); solos de granulometria <150µm – 36 elementos químicos (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na, K, W, Hg, Sc, Tl, S, Ga, Se e Te).

##### **Solos de granulometria <2mm**

Na tabela 4.10 estão representados os valores próprios, a variância explicada e a variância cumulada para cada eixo.





**Tabela 4.10** – Valores próprios e Variância explicada

Eixos	Valor Próprio	Variância explicada (%)	Variância explicada cumulada (%)
1	10.32	28.66	28.66
2	7.12	19.79	48.45
3	3.53	9.82	58.27
4	2.90	8.05	66.32
5	2.15	5.97	72.29
6	1.54	4.28	76.57

Pela análise da scree plot (Figura 4.28), foram retidos os primeiros 3 eixos principais, que explicam 59.77 % da variância total.

Na tabela 4.11 estão representadas as coordenadas das variáveis em cada um dos eixos factorial.

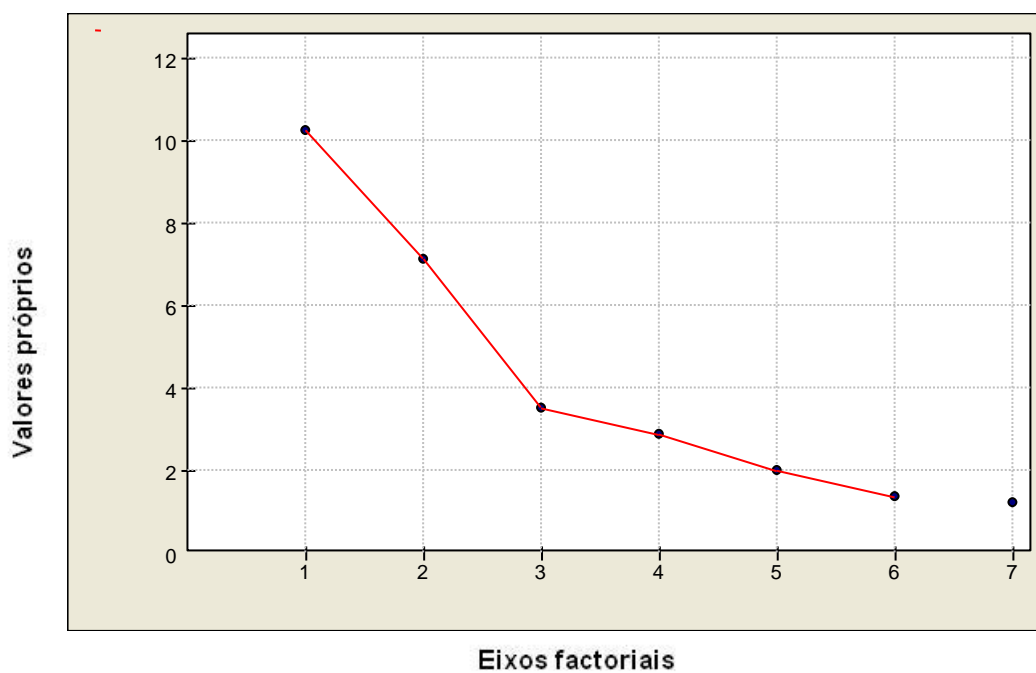
**Figura 4.28** - Valores próprios de cada um dos eixos factoriais (Scree plot).

Tabela 4.11 – Resultados da ACP para as amostras de solo na fracção &lt;2mm da Mina do Pintor

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
Mo	0.644	-0.207	-0.511
Cu	0.831	-0.102	0.020
Pb	0.796	-0.474	0.090
Zn	0.760	0.118	0.327
Ag	0.725	-0.429	-0.442
Ni	0.511	0.577	-0.245
Co	0.359	0.569	-0.157
Mn	0.381	0.622	0.021
Fe	0.781	-0.050	-0.522
As	0.629	-0.346	0.591
U	0.098	0.142	0.320
Au	0.659	-0.414	0.409
Th	-0.095	-0.010	-0.129
Sr	0.614	-0.001	0.358
Cd	0.723	-0.250	0.392
Sb	0.622	-0.374	0.564
Bi	0.693	-0.433	-0.432
V	0.322	0.699	0.016
Mo	0.644	-0.207	-0.511

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
Ca	0.831	-0.102	0.020
P	0.796	-0.474	0.090
La	0.399	0.093	0.393
Cr	0.163	0.327	0.282
Mg	-0.129	0.315	0.055
Ba	0.434	0.592	-0.001
Ti	0.411	0.674	-0.035
Al	0.298	0.604	0.111
Na	0.260	0.709	0.002
K	0.168	0.770	0.096
W	0.703	-0.067	-0.413
Hg	0.379	0.684	-0.042
Sc	0.804	-0.355	-0.189
Tl	0.315	-0.142	0.590
S	0.305	0.657	0.022
Ga	0.672	0.187	-0.231
Se	0.718	-0.317	-0.473
Te	0.331	0.747	0.121
Ga	0.511	-0.434	0.271

As figuras 4.29 e 4.30 representam o primeiro e segundo planos factoriais.

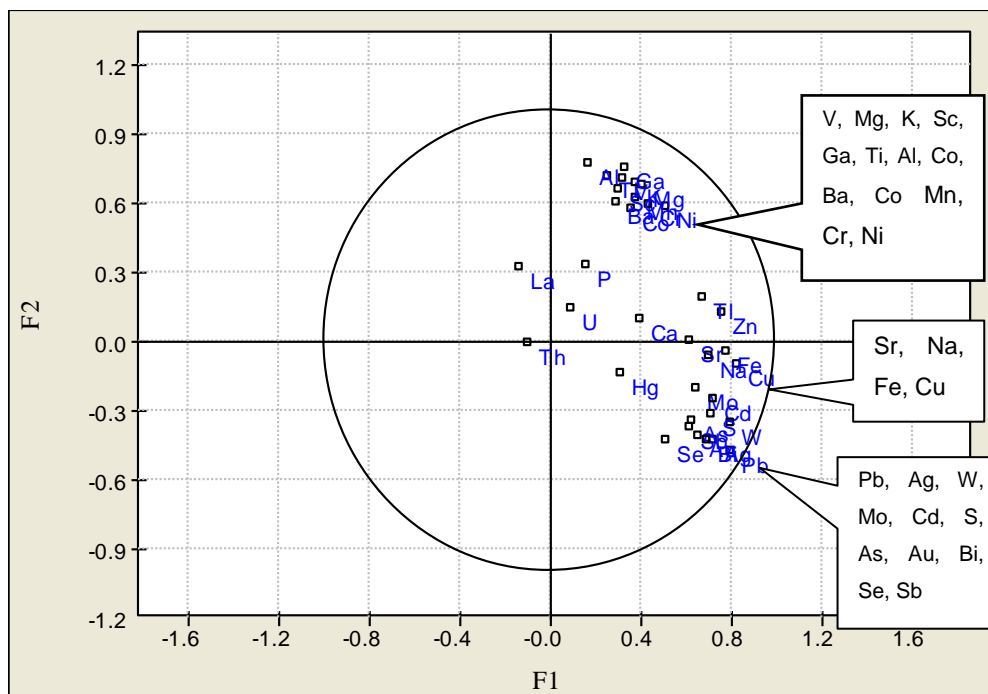
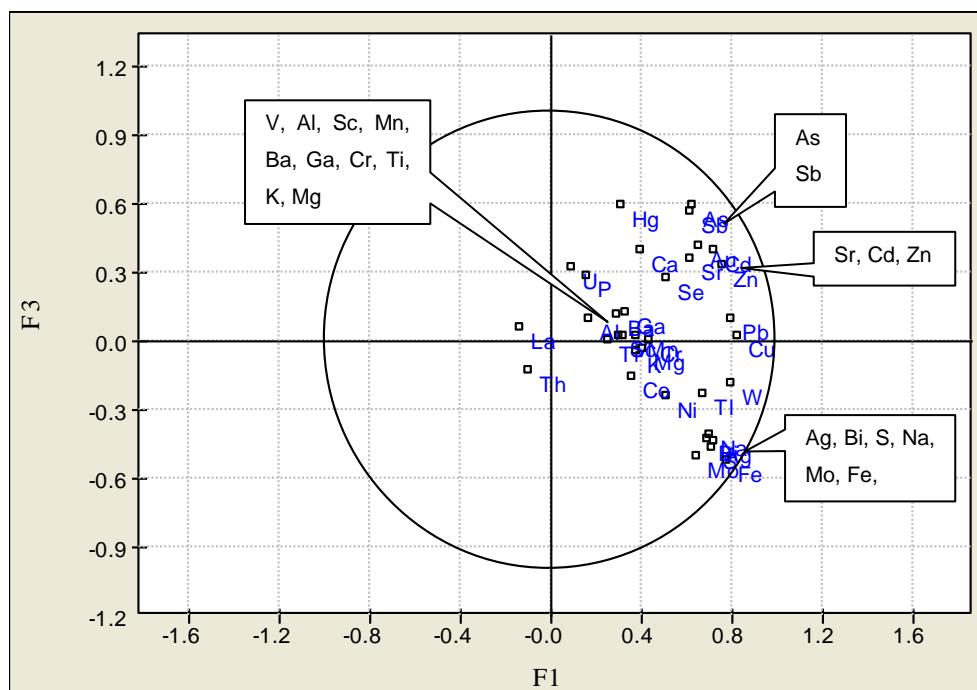


Figura 4.29 – Projecções das variáveis no 1º plano factorial (F1/F2).



**Figura 4.30** - Projeções das variáveis no 2º plano factorial (F1/F3).

Da análise da tabela 4.11 e das projeções das variáveis nos planos F1/F2 e F1/F3 (Figuras 4.28 e 4.29) podemos verificar que:

- ❖ No primeiro plano factorial, o eixo 1 explica 28.66% da variância total, que representa as variáveis Mo-Cu-Pb-Ag-Zn-Fe-As-Au-Sr-Cd-Sb-Bi-Na-W-Ti-S-Se, que indica estarem ligadas á mineralogia. Dentro deste grupo verifica-se forte correlação entre as variáveis Sr-Na-Fe-Cu e as variáveis Pb-Ag-W-Mo-Cd-S-As-Au-Bi-Se-Sb. Este último grupo pode indicar a associação de algumas variáveis químicas que mais fortemente se correlacionam com a mineralogia do jazigo;
- ❖ O eixo 2 que explica 19.79% da variância total, representa as variáveis Ni-Co-Mn-V-Cr-Mg-Ba-Ti-Al-Sc-K-Ga, que indica estar correlacionada com a geologia regional;
- ❖ O eixo 3 explica 9.82% da variância total e está bem representado pelas variáveis Hg, As e Sb em oposição das variáveis Fe e Mo. Da análise do Eixo 3 verifica-se melhor a separação dos elementos que estão só estão relacionados com a mineralogia do jazigo (Ag, Bi, S, Na, Mo, Fe e W) dos elementos correlacionados com a contaminação em metais (As-Cd-Zn-Sb-Cu-Pb), elementos estes relacionados com o minério da própria mina e de minério que foi tratado na mina do Pintor numa segunda fase, provenientes de outras concessões (Mina de Jales, jazigo ouro-argentífero e Mina da Erverdoda, jazigo estano-volframíticas).

**Solos de granulometria <150mm**

Na tabela 4.12 estão representados os valores próprios, a variância explicada e a variância cumulada para cada eixo e na tabela 4.13 estão representados as coordenadas das variáveis em cada eixo.

**Tabela 4.12 - Valores próprios e Variância explicada**

Eixos	Valor Próprio	Variância explicada (%)	Variância explicada cumulada (%)
1	11.11	30.85	30.85
2	7.64	21.23	52.09
3	3.82	10.61	62.70
4	2.94	8.17	70.87
5	1.89	5.25	76.13
6	1.44	4.01	80.13
7	1.26	3.51	83.64

Pela análise da scree plot (Figura 4.31), foram retidos os primeiros 3 eixos principais, que explicam 62.19% da variância total.

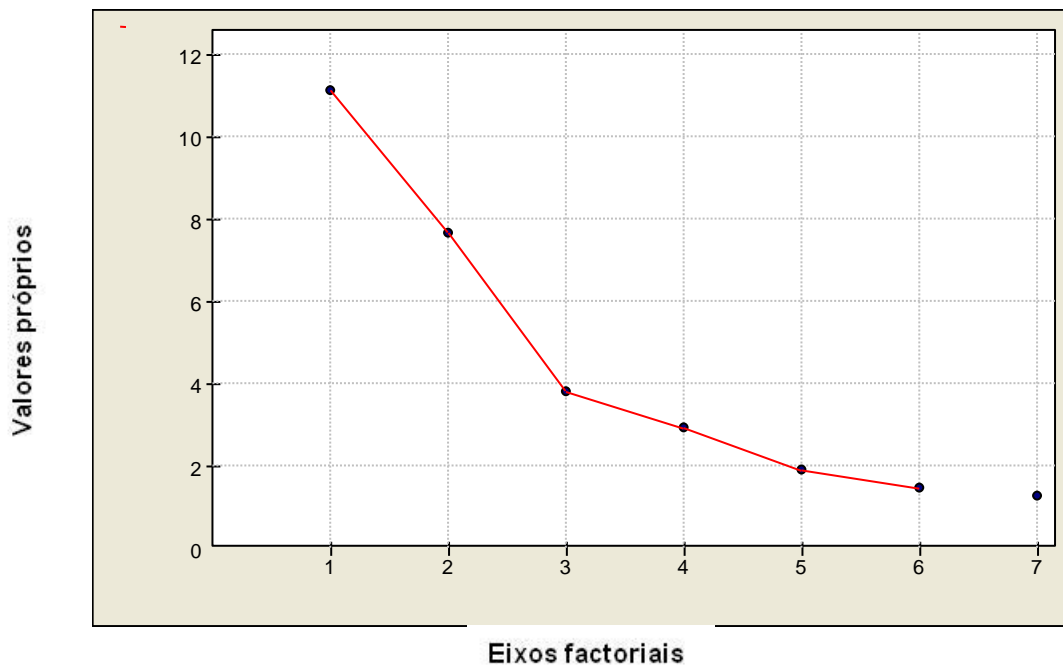
**Figura 4.31 - Valores próprios de cada um dos eixos factoriais (Scree plot).**

Tabela 4.13 – Resultados da ACP para as amostras de solo na fracção <150µm da Mina do Pintor

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
Mo	0.670	-0.254	-0.572
Cu	0.819	-0.083	0.064
Pb	0.840	-0.463	0.018
Zn	0.760	0.113	0.278
Ag	0.758	-0.407	-0.419
Ni	0.436	0.693	-0.158
Co	0.267	0.560	-0.059
Mn	0.324	0.647	-0.071
Fe	0.792	-0.047	-0.446
As	0.625	-0.337	0.667
U	0.179	0.238	0.122
Au	0.717	-0.456	0.366
Th	-0.037	0.013	0.076
Sr	0.587	0.228	-0.215
Cd	0.753	-0.216	0.391
Sb	0.641	-0.371	0.622
Bi	0.695	-0.420	-0.424
V	0.319	0.642	0.222

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
Ca	0.302	0.299	-0.109
P	0.154	0.383	-0.010
La	-0.090	0.468	0.028
Cr	0.367	0.629	0.099
Mg	0.452	0.734	-0.040
Ba	0.382	0.734	-0.019
Ti	0.306	0.697	0.089
Al	0.135	0.710	0.234
Na	0.702	-0.014	-0.480
K	0.466	0.693	-0.110
W	0.803	-0.310	-0.198
Hg	0.419	-0.179	0.588
Sc	0.306	0.592	0.259
Tl	0.731	0.096	-0.321
S	0.705	-0.244	-0.512
Ga	0.375	0.692	0.316
Se	0.677	-0.430	0.367
Te	0.564	-0.391	0.457

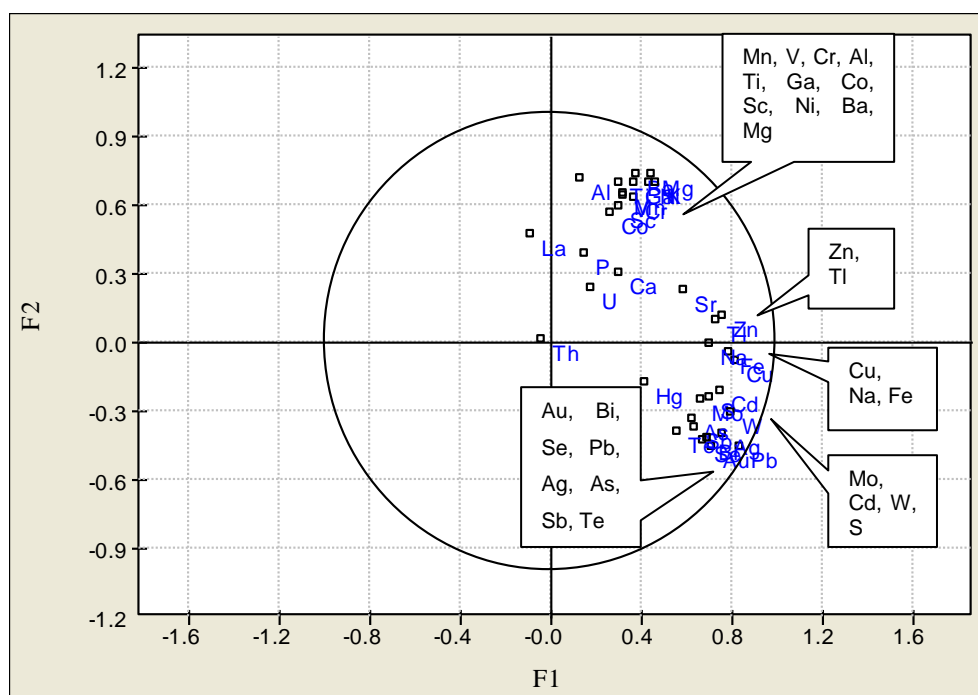
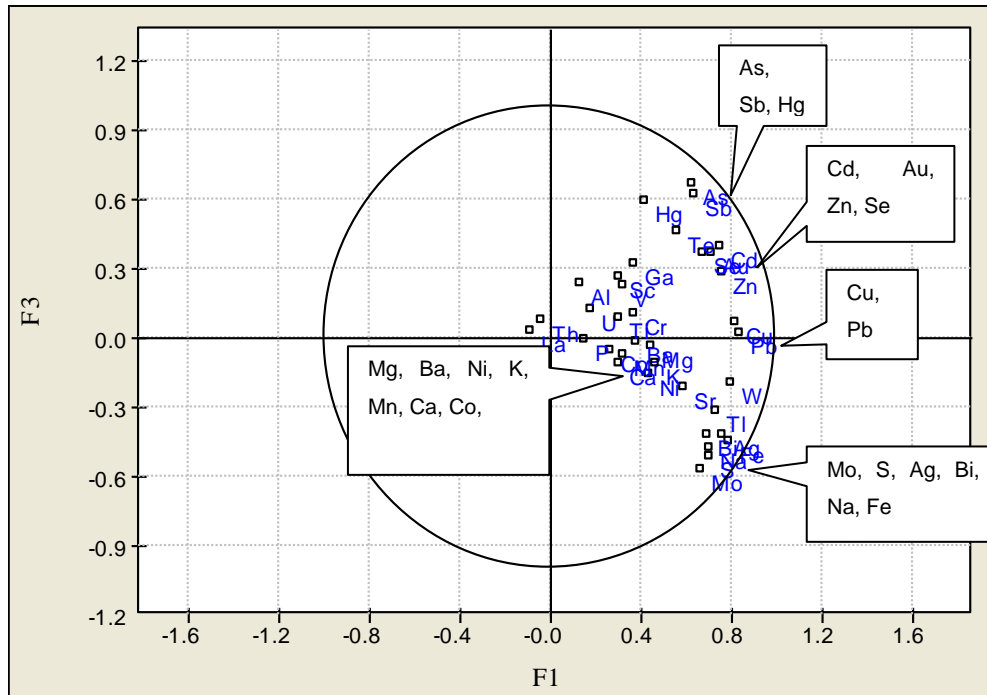


Figura 4.32 – Projecções das variáveis no 1º plano factorial (F1/F2).



**Figura 4.33** – Projecções das variáveis no segundo plano factorial (F1/F3).

Da análise da tabela 4.17 e das projecções das variáveis nos planos F1/F2 e F1/F3 (Figura 4.32 e 4.33) podemos observar:

- ❖ No primeiro plano factorial, o Eixo 1 explica 30.85% da variância total, que é representado pelas variáveis Mo-Cu-Pb-Zn-Ag-Fe-As-Au-Sr-Cd-Sb-Bi-Na-W-Ti-S-Se-Te, variáveis correlacionadas com a mineralogia;
- ❖ O Eixo 2 que explica 21.23% da variância total, é explicado pelas variáveis Ni-Co-Mn-V-Cr-Mg-Ba-Ti-Al-K-Sc-Ga, que estão correlacionadas com a geologia regional. Na parte negativa do eixo 2 encontram-se os elementos relacionados com a mineralogia do jazigo, que está subdividido em três subgrupos: Au-Bi-Se-Pb-Ag-As-Sb-Te, Mo-Cd-W-S que está muito relacionado com o anterior e Cu-Na-Fe (relacionado com os sulfatos);
- ❖ O Eixo 3 explica 10.61% da variância total, que é explicado pelas variáveis As-Sb-Hg em oposição ao Mo-S. Este eixo é bem representado pelos elementos Hg, As-Sb. O Eixo 3 divide os elementos da mineralogia em dois grupos, o primeiro constituído pelo conjunto de variáveis As-Sb-Cd-Au-Zn-Se-Cu-Pb e o segundo pelas variáveis Mo-S-Ag-Bi-Na-Fe-W. O primeiro grupo de variáveis está relacionado com a contaminação em elementos associados ao minério tratado nos fornos da mina proveniente de outras concessões mineiras, anteriormente referidas e o segundo grupo de variáveis relacionado com o enriquecimento de metais associado ao minério explorado do filão mineralizado.

#### 4.2.5. Aplicação da Geoestatística

O principal objectivo da aplicação da geoestatística no estudo do comportamento de variáveis em amostras de solos é a estimação e mapeamento dos atributos do solo em áreas não amostradas (Reis *et al.*, 2010).

A variografia trata-se de uma ferramenta eficaz para avaliar a continuidade espacial, que deverá ser ilustrado antes da aplicação das medidas de estimação/interpolação espacial Krigagem (Kerry e Oliver, 2004 *in* Wu *et al.*, 2008). O objectivo da variografia é a construção de um modelo que caracterize os aspectos estruturais de uma variável regionalizada, e dado que o variograma é uma função de distância, os pesos variam com a distribuição geográfica das amostras (Davis, 1986, *in* Patinha, 2002).

Segundo Davis (1986) *in* Patinha (2002), a krigagem é um método de interpolação linear que fornece a melhor estimação linear imparcial para as variáveis espaciais e usa a informação do variograma na procura do conjunto óptimo de pesos que são usados na estimação da superfície dos locais não amostrados. Neste tipo de interpolação num determinado meio de amostragem contínuo no espaço, os valores mais próximos aos valores estimados vão receber um peso maior do que aqueles que estão mais distantes (Ersoy *et al.*, 2004 *in* Martin *et al.*, 2006). Por outro lado, procura uma melhor estimação do valor real tomado por uma variável regionalizada num determinado domínio, desde que sejam conhecidos os valores da variável em zonas estruturalmente ligadas a esse domínio, desde que sejam obedecidas as condições do não enviezamento e da minimização da variância de estimação (Candeias, 2008).

Neste trabalho o objectivo foi definir os padrões espaciais de variação para as associações dos vários tipos de variáveis identificadas pela ACP e o estudo da geoestatística incidu-se nos dados dos principais eixos de inércia determinados pela ACP em vez das variáveis originais. Para a obtenção dos variogramas e da cartografia de superfície pelo método Krigagem foi utilizado o software Golden Surfer, versão 8. Foram calculados os variogramas experimentais em várias direcções. O modelo teórico de variabilidade foi ajustado a cada variograma calculado para 4 direcções, a 45° entre si.



As tabelas 4.14 e 4.15 apresentam os parâmetros dos variogramas modelados para a fracção <2mm e <150µm, respectivamente.

**Tabela 4.14** – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis F1, F2 e F3 para as amostras de fracção <2mm

Variável	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	Modelo	A	Dir. > A	Anis. geométrica
F1	0.05	0.235	Esférico	400	S10°E	1.3
F2	0.05	0.147	Esférico	420	N75°E	1.2
F3	0.005	0.093	Esférico	360	S5°E	1.4

C<sub>0</sub> – efeito pepita; C<sub>1</sub> – Patamar; A – Amplitude; Dir. > A – direcção de maior Amplitude; Anis. Geométrico = eixo> /eixo <.

**Tabela 4.15** – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis F1, F2 e F3 para as amostras de fracção <150µm

Variável	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	Modelo	A	Dir. > A	Anis. geométrica
F1	0.025	0.048	Esférico	700	N5°E	1.2
F2	0.07	0.14	Esférico	400	N75°E	1.1
F3	0.06	0.097	Esférico	900	S45°E	1.9

C<sub>0</sub> – efeito pepita; C<sub>1</sub> – Patamar; A – Amplitude; Dir. > A – direcção de maior Amplitude; Anis. Geométrico = eixo> /eixo <.

As figuras 4.34 e 4.35 apresentam o variogramas para as direcções de maior e menor continuidade espacial, para os os três eixos factoriais das amostras de solos de fracção <2mm e 150µm, respectivamente.

As Figuras 4.36, 4.37 e 4.38 apresentam a cartografia dos factores 1, 2 e 3 para as amostras de solo de fracção <2mm e <150µm.

Da análise da cartografia dos factores nas amostras de solo de granulometria <2mm verifica-se que:

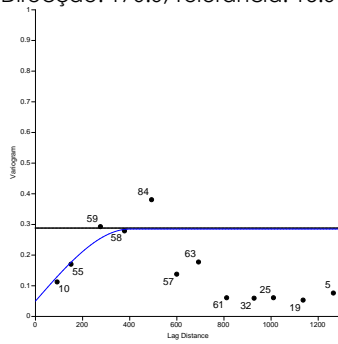
- ❖ No Factor 1 existe uma anomalia positiva que representa a associação Mo, Zn, Ca, Sr, Fe, Cu, S, As, Sb, Se, Ag, Au, Bi, W, Cd e Tl, que representa os elementos relacionados com a tipologia da mineralização;





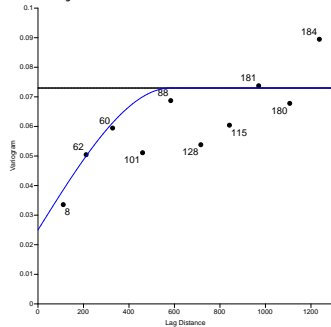
F1

Solos <2mm  
Direcção: 170.0, Tolerância: 15.0



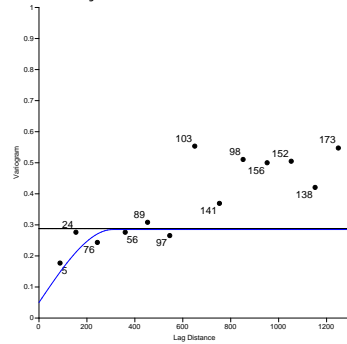
Solos <150µm

Direcção: 95.0, Tolerância: 14.0



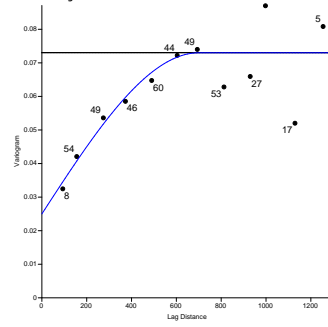
Solos <2mm

Direcção: 80.0, Tolerância: 15.0



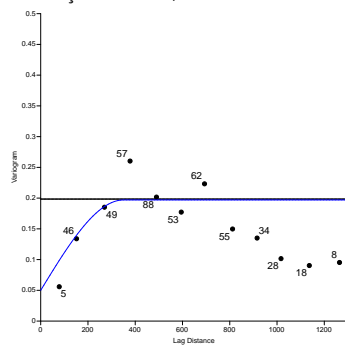
Solos <150µm

Direcção: 5.0, Tolerância: 12.0



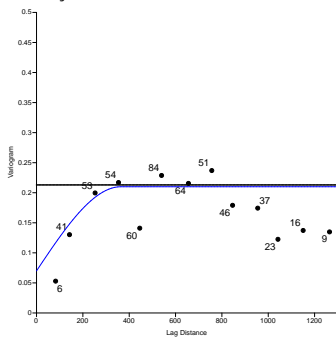
F2

Solos <2mm  
Direcção: 165.0, Tolerância: 15.0



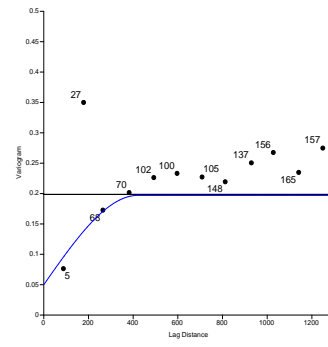
Solos <150µm

Direcção: 165.0, Tolerância: 16.0



Solos <2mm

Direcção: 75.0, Tolerância: 15.0



Solos <150µm

Direcção: 75.0, Tolerância: 18.0

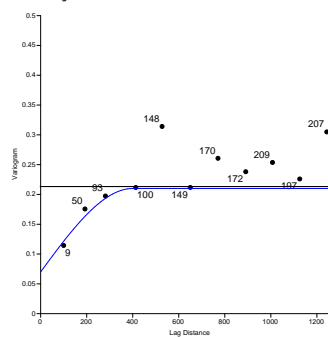
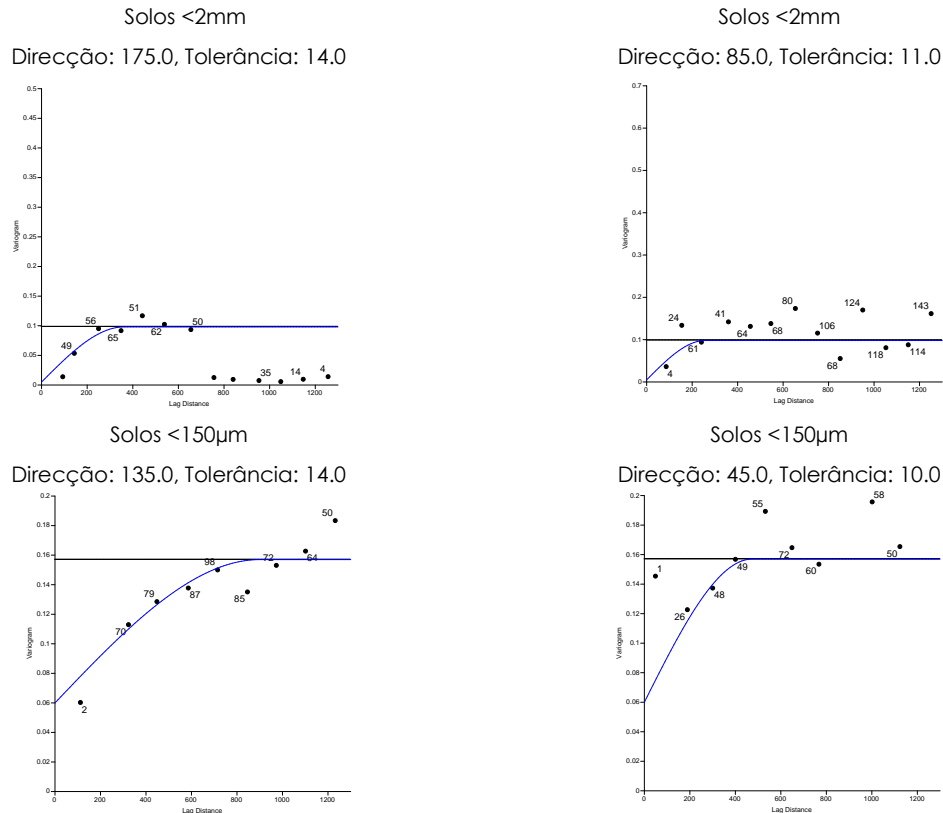


Figura 4.34 – Variogramas para as direcções de maior e menor continuidade espacial do Factor 1 e 2 nas amostras de solos de fracção <2mm e <150µm.



F3



**Figura 4.35** - Variogramas para as direcções de maior e menor continuidade espacial do Factor 3 nas amostras de solos de fracção <2mm e <150µm.

- ❖ O Factor 2 mostra-nos a separação da associação dos elementos relacionados ao filão mineralizado (Au-As-Sb-Bi-Mo-Cd-W-S) identificado pela anomalia negativa com a associação de elementos relacionados com a geologia local (Al-Cr-Co-Mn-Ni-K-Mg-Ga-V-Ti-Sc) identificado pela anomalia positiva, que é conferida particularmente pela ocorrência de xistos, quartzitos e granitóides na zona;
- ❖ O Factor 3 identifica a presença de duas anomalias, a negativa, localizada depois da linha de água, representada pela associação dos elementos Ag-Bi-Na-Mo-Fe-S (elementos associados á mineralização do filão que deu origem a mina do Pintor) e a anomalia positiva, a SE da mina do Pintor, conferida pelos elementos As-Sb-Au-Cd-Ca-Hg, que representa fortemente a escombreira. Os elementos deste último grupo, como já foi referido anteriormente, reflecte a contaminação de metais do tratamento/ustulação do minério proveniente da Mina de Jales e da Ervedosa.



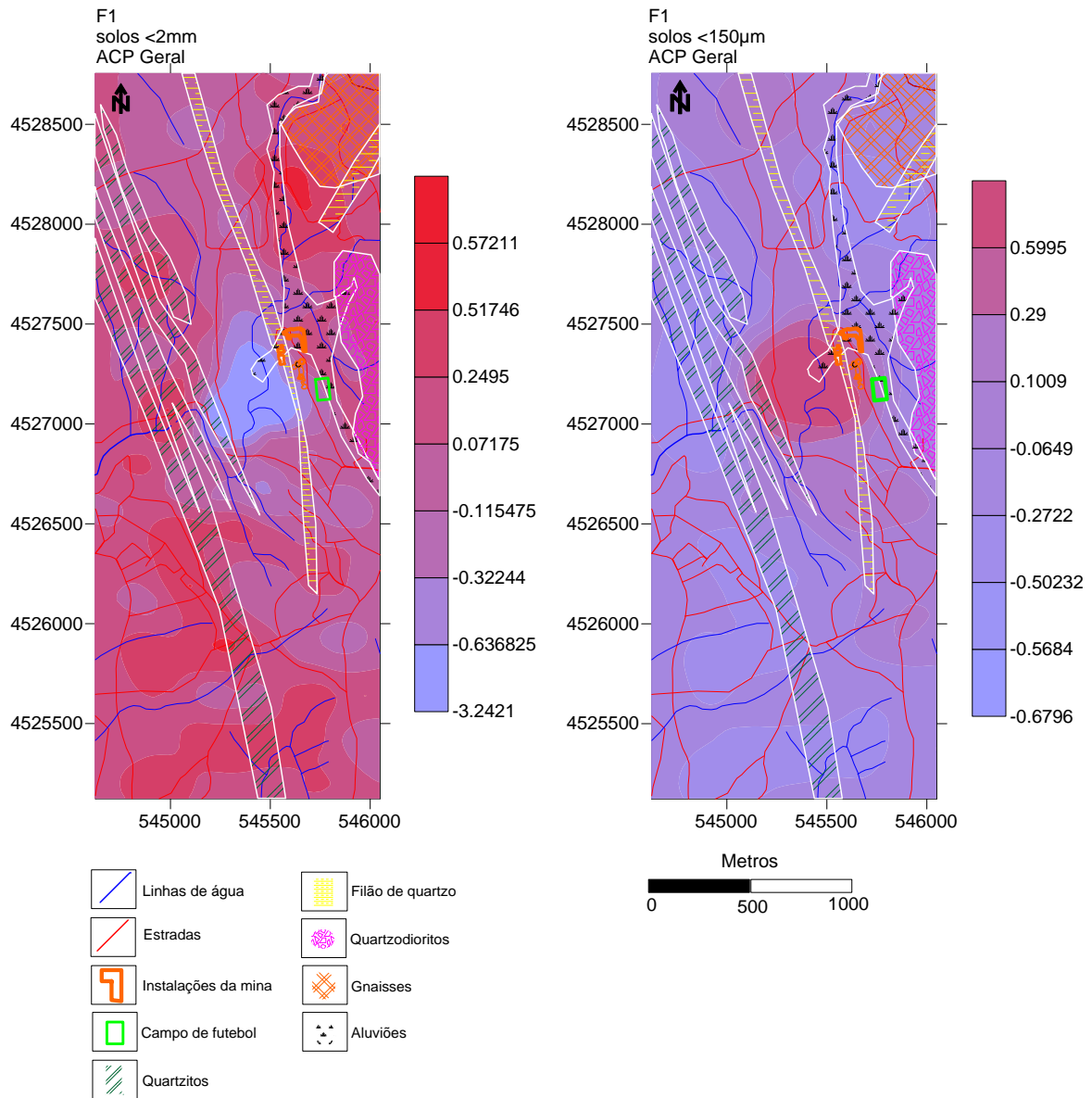
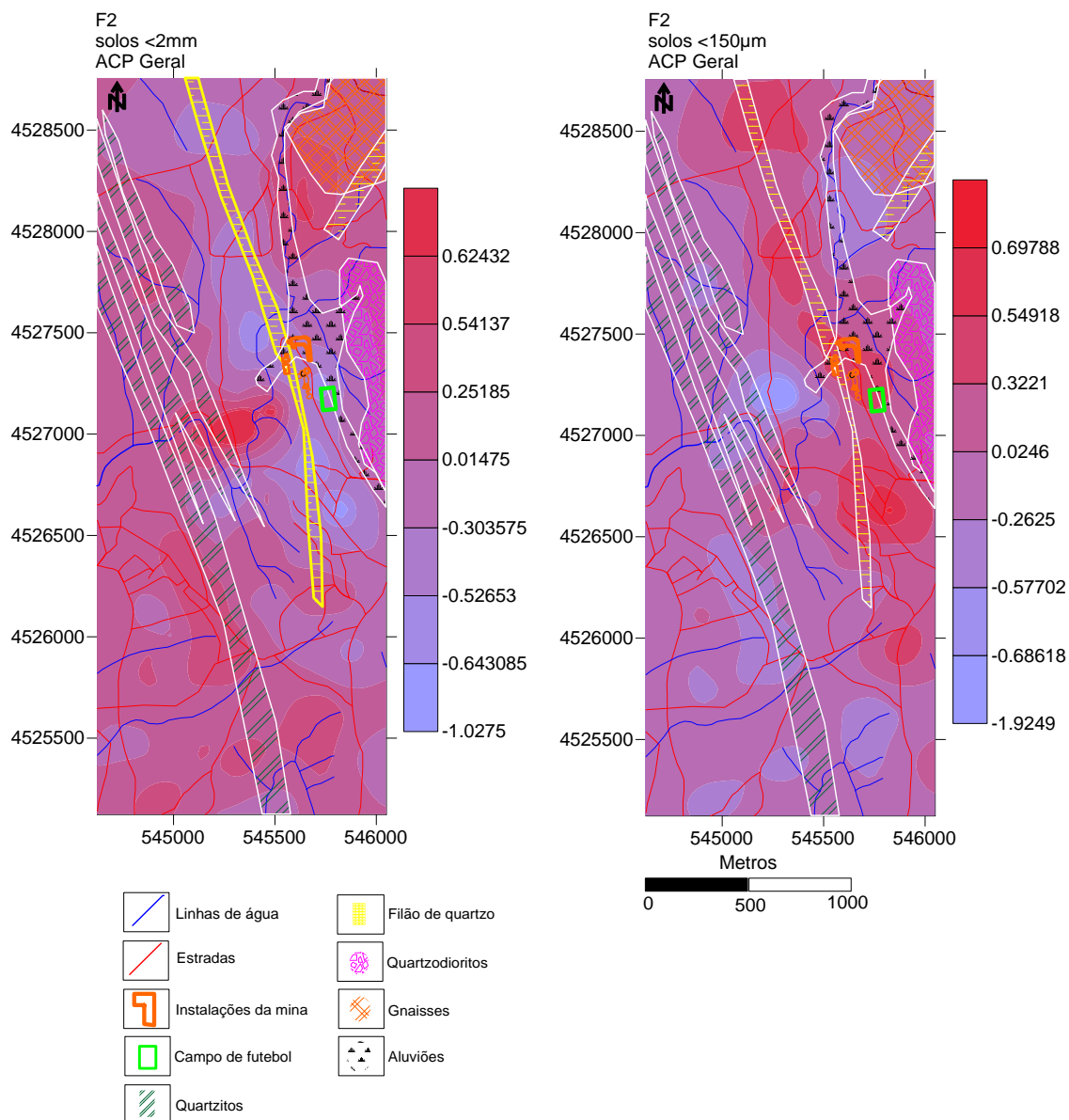


Figura 4.36 – Cartografia do factor 1 utilizando como estimador a krigagem nas amostras de solos.



**Figura 4.37** – Cartografia do factor 2 utilizando como estimador a krigagem nas amostras de solos.

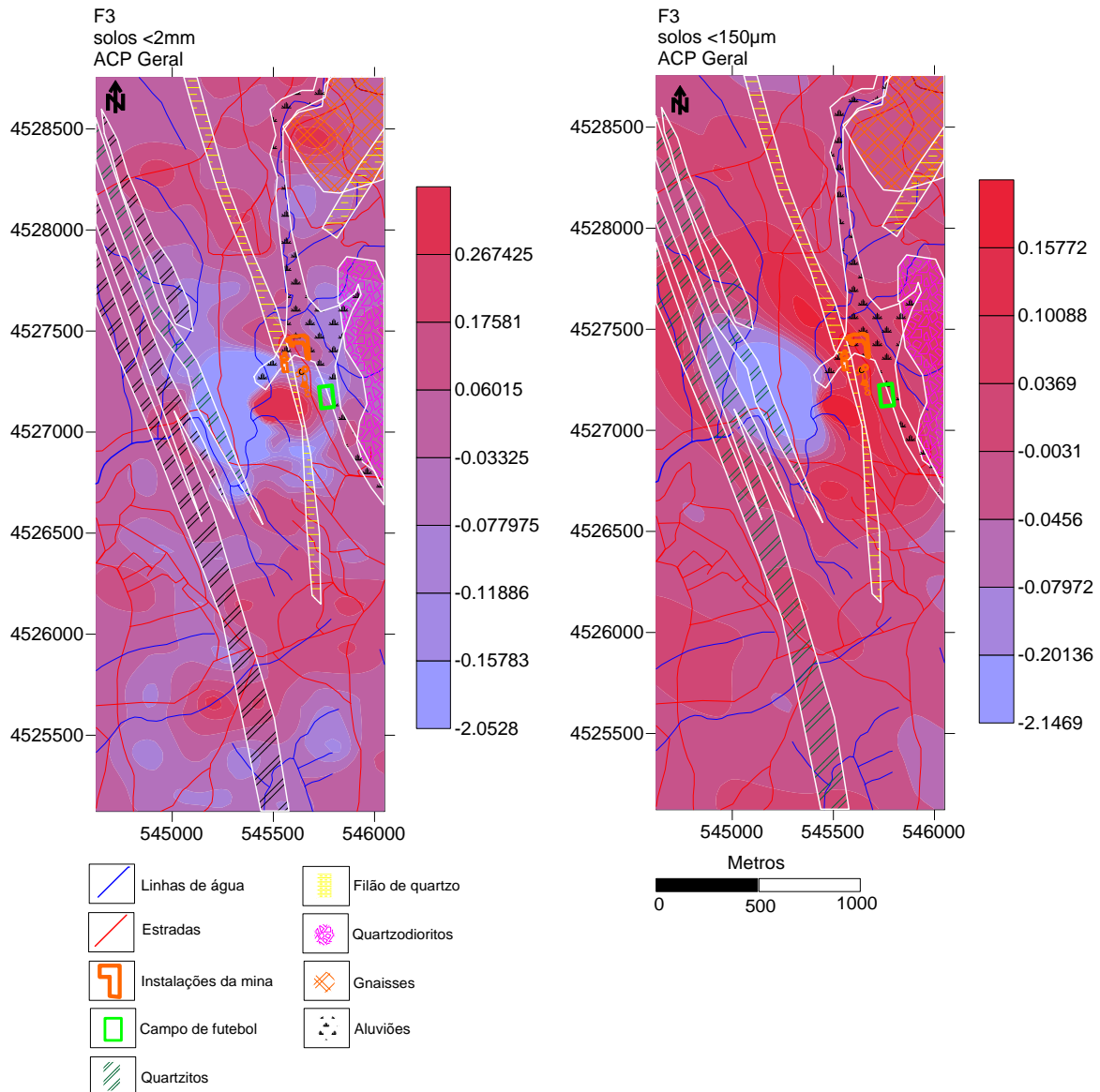


Figura 4.38 – Cartografia do factor 3 utilizando como estimador a krigagem nas amostras de solos.

A cartografia dos factores correspondentes à granulometria <math>< 150\mu\text{m}</math> evidencia que:

- ❖ O Factor 1 evidencia a existência de uma anomalia positiva conferida pela associação Cu-Fe-Na-Cd-S-Mo-As-Te-Sb-Bi-Se-Ag-Pb-Au-W, relacionada com a mineralogia do jazigo;
- ❖ O Factor 2 mostra-nos anomalias positivas conferidas pela associação Ba-Mn-Ni-Ga-Cr-Mg-V-Sc-Co-Al, que está relacionada com a geologia regional. O factor 2 separa a geologia regional da anomalia dada no factor 1.
- ❖ O Factor 3 mostra-nos novamente a separação dos elementos da mineralogia em dois grupos, o primeiro conferido pela anomalia negativa

explicada pela associação Ag-Bi-Na-S-Mo e o segundo pela anomalia positiva explicada pelos elementos As-Sb-Hg-Te.

Os mapas de variação espacial das concentrações dos elementos considerados tóxicos para a saúde pública foram construídos com o programa Golden Software Surfer, versão 8. Os mapas foram efectuados utilizando como estimador a krigagem, tendo por base a análise em geoestatística, com o auxílio do software Surfer. Os limites das classes cartografadas correspondem aos seguintes intervalos: ]25%, 50% [, [50%, 65% [, [65%, 75% [, [75%, 85% [, [85%, 90% [, [90%, 94% [, [94%, 96% [, [96%, 98%].

No que diz respeito à cartografia dos elementos, decidiu-se estudar em pormenor dos EPT's para a saúde pública, que neste caso são o Pb, Zn, As, Cd e o Hg. Um dos objectivos do trabalho foi de estabelecer zonas de vulnerabilidade ambiental na envolvente da Mina do Pintor, ou seja, zonas onde existe uma "combinação das consequências dos efeitos negativos e a probabilidade desses efeitos acontecerem" (Patinha, 2002).

A tabela 4.16 apresenta os valores de corte igual aos valores máximos admissíveis em zonas residências e em solos agrícolas.

**Tabela 4.16** - Valores máximos admissíveis em zonas residências e em solos agrícolas

Elemento	Valor máximo admissível em zonas residências*	Valor máximo admissível em solos
Pb	500	375
Zn	500	600
As	30	20
Cd	5	3
Hg	2	0.8

Todos os dados em ppm. \* Dados retirados do "Interim Canadian Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites" (1991).

Foram determinadas zonas de vulnerabilidade para os elementos Pb, Zn, As, Cd e Zn utilizando como valor de corte o valor máximo admissível em zonas residências e cartas de risco para os elementos Pb, Zn, As e Cd, utilizando como valor de corte o valor máximo admissível em solos agrícolas. Não foi determinado a carta de risco do Hg para as zonas residenciais na fracção <2mm porque os teores de Hg nas amostras de estudo não atingem o valor máximo admissível, nem a carta



de risco do Zn para solos agrícolas porque o valor admissível é superior ao último quartil. Também não foi determinado as zonas de vulnerabilidade do As, quer para zonas residências e solos agrícolas, porque menos de 5% da população apresenta valores abaixo dos valores admissíveis.

As tabelas 4.17 e 4.18 apresentam os parâmetros dos variogramas modelados e as figuras 4.39 e 4.40 apresentam os variogramas para as direcções de maior e menor continuidade espacial dos elementos Pb, Zn, As, Cd e Hg para as duas fracções granulométricas (<2mm e <150µm), respectivamente. As figuras 4.41 a 4.46 representam as cartas de risco dos elementos Pb, Zn, Cd e Hg e o As que só está representado a cartografia de teores pelo motivo referido acima.

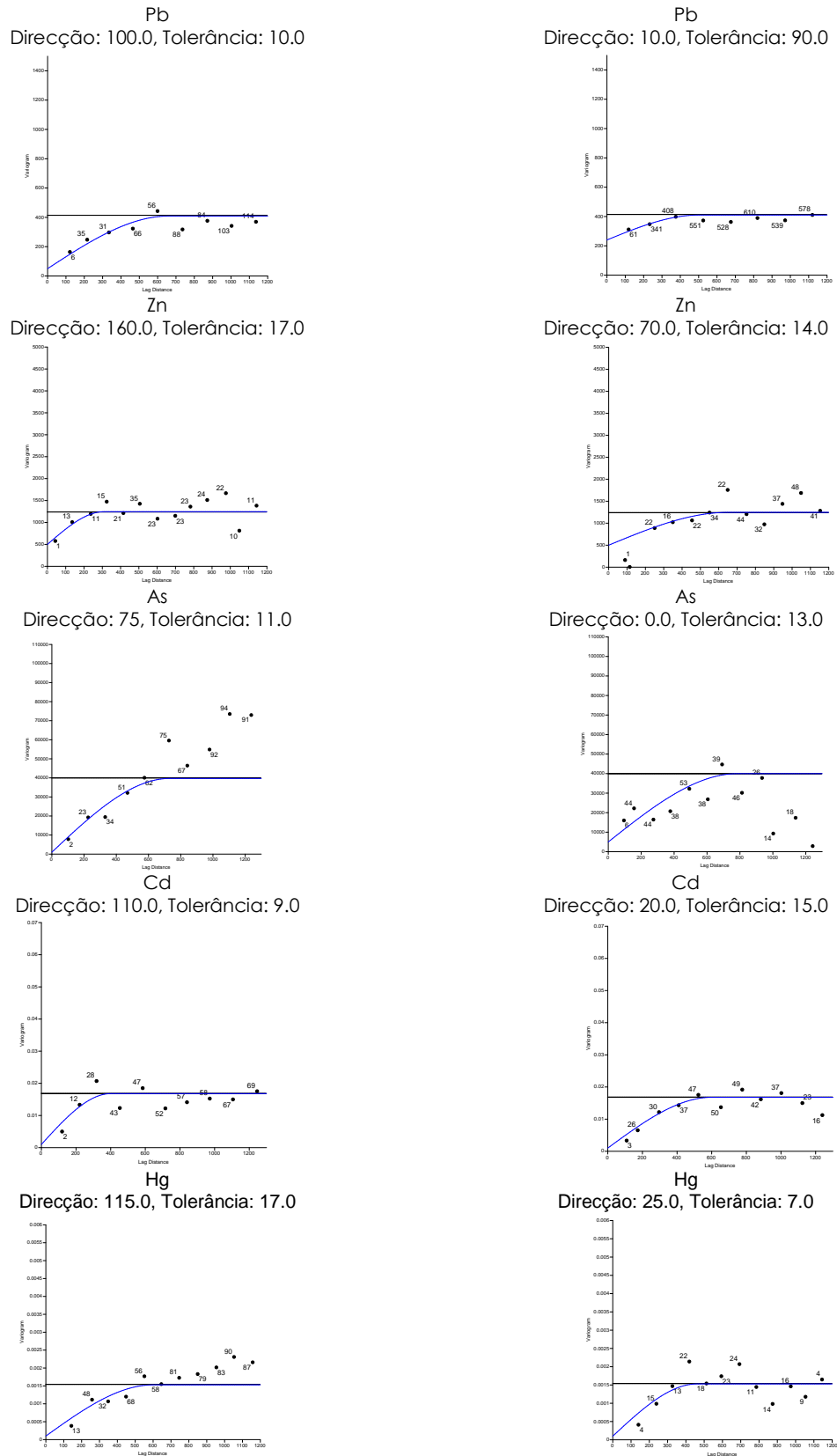
**Tabela 4.17** – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis Pb, Zn, As, Cd e Hg (fracção <2mm)

Elemento	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	Modelo	A	Dir. >A	Anis. Geométrica
Pb	240	170	Esférico	500	N	1
Zn	500	746	Esférico	650	N70°E	2.1
As	5000	35000	Esférico	850	N30°E	1.3
Cd	0.001	0.0158	Esférico	600	N20°E	1.5
Hg	0.0001	0.00143	Esférico	600	S75°E	1.3

**Tabela 4.18** – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis Pb, Zn, As, Cd e Hg (fracção 150µm)

Elemento	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	Modelo	A	Dir. >A	Anis. Geométrica
Pb	200	365	Esférico	650	S80°E	1.6
Zn	300	1550	Esférico	500	E	1.4
As	70000	32000	Esférico	800	N	1
Cd	0.02	0.0135	Esférico	620	N	1
Hg	0.0005	0.0018	Esférico	500	S85°E	1.2

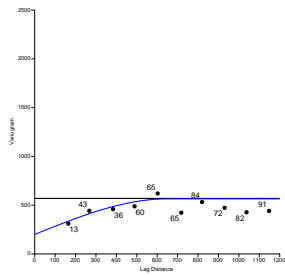




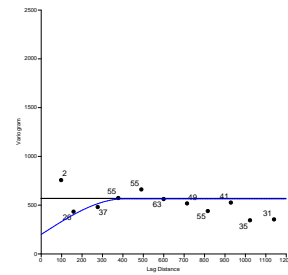
**Figura 4.39** – Variogramas para as direcções de maior e menor continuidade espacial para os elementos Pb, Zn, As, Cd e Hg para as amostras de solo <2mm.



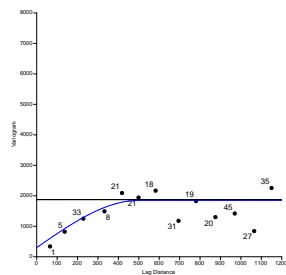
**Pb**  
Direcção: 110.0, Tolerância: 12.0



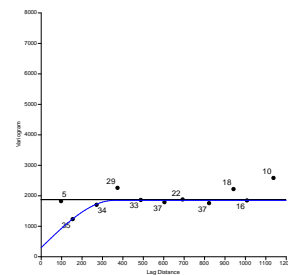
**Pb**  
Direcção: 20.0, Tolerância: 17.0



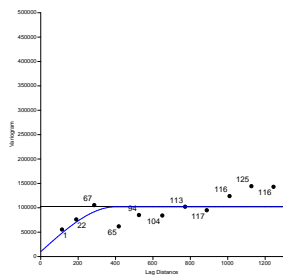
**Zn**  
Direcção: 90.0, Tolerância: 8.0



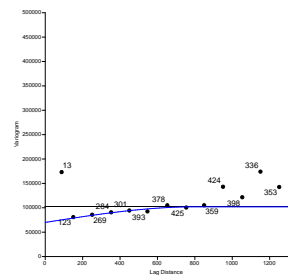
**Zn**  
Direcção: 0.0, Tolerância: 16.0



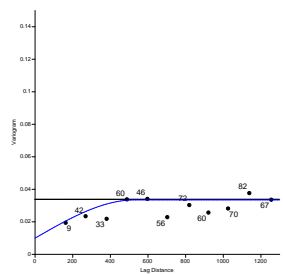
**As**  
Direcção: 115.0, Tolerância: 17.0



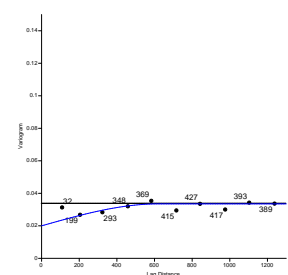
**As**  
Direcção: 25.0, Tolerância: 90.0



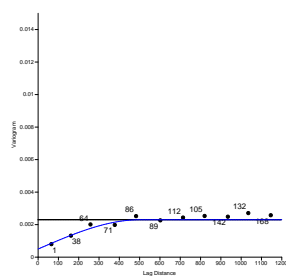
**Cd**  
Direcção: 115.0, Tolerância: 13.0



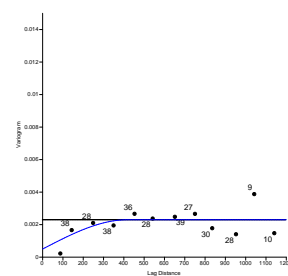
**Cd**  
Direcção: 25.0, Tolerância: 90.0



**Hg**  
Direcção: 95.0, Tolerância: 20.0

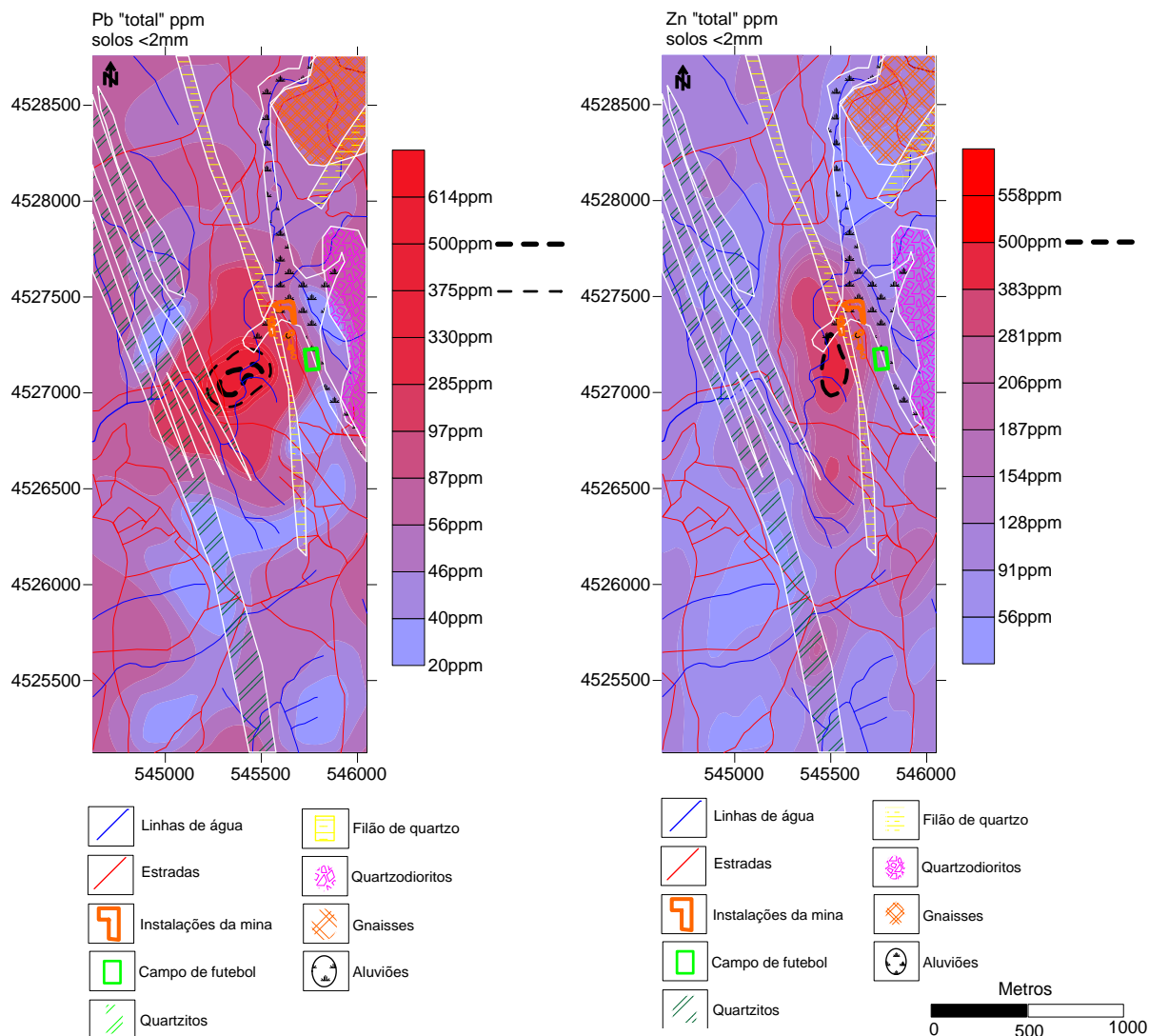


**Hg**  
Direcção: 5.0, Tolerância: 12.0

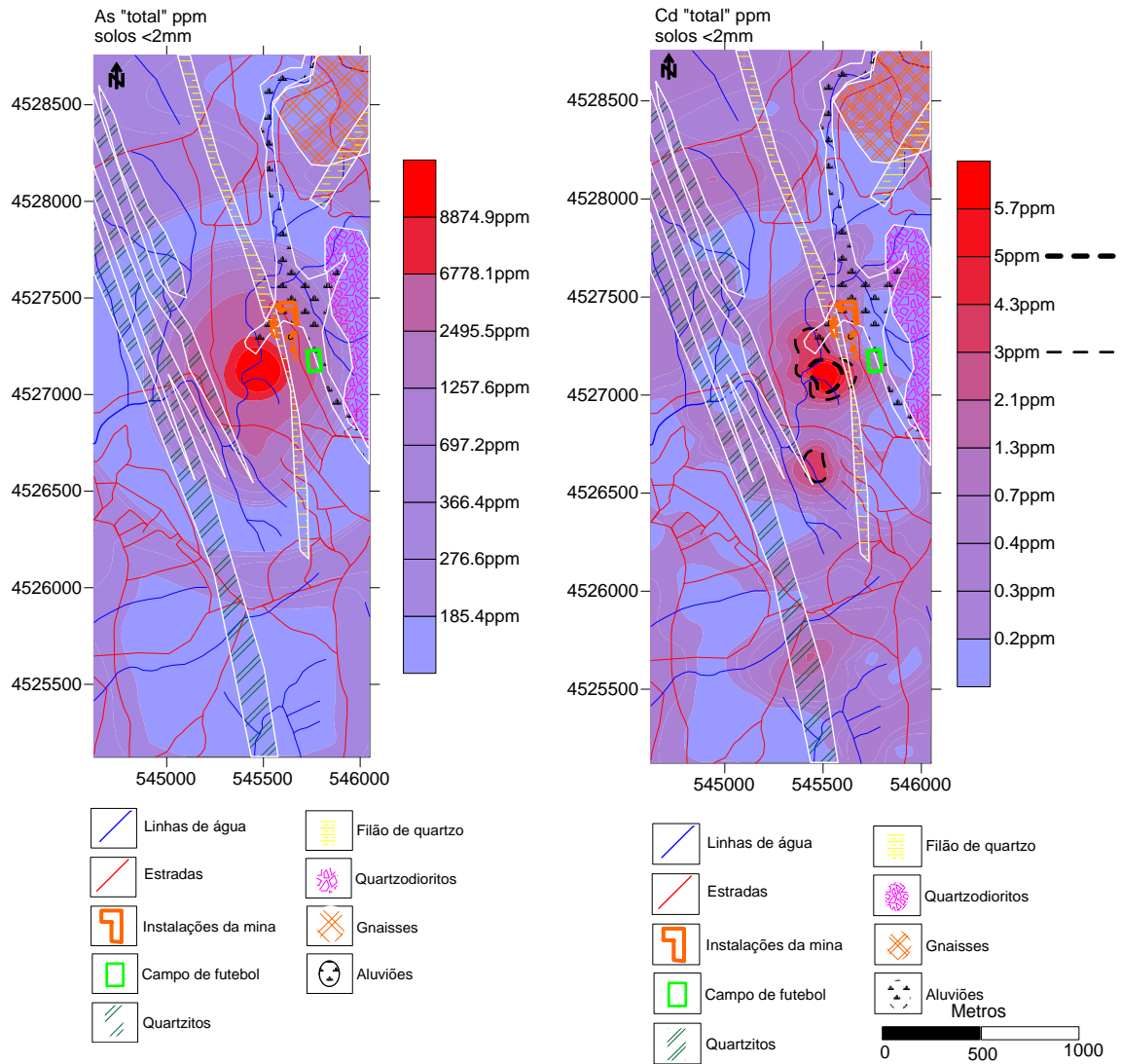


**4.40** –Variogramas para as direcções de maior e menor continuidade espacial para os elementos Pb, Zn, As, Cd e Hg para as amostras de solo <math><150\mu\text{m}</math>.



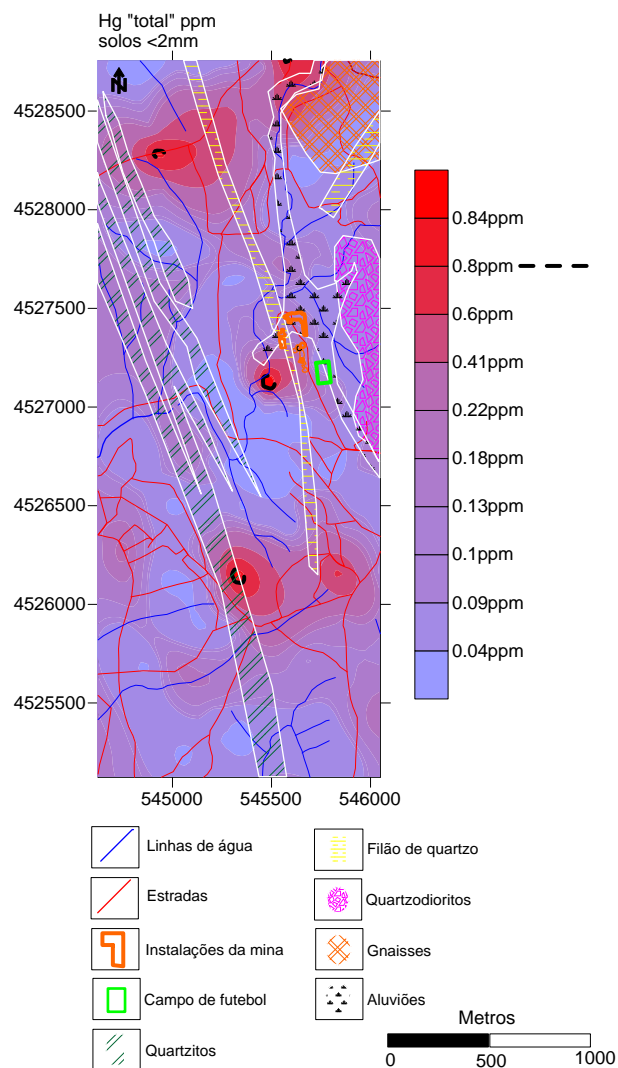


**Figura 4.41** - Cartas de zonas de vulnerabilidade para as variáveis Pb e Zn na fracção <2mm, utilizando como valor de corte o valor máximo admissível para zonas residências (tracejado mais escuro) e para solos agrícolas (tracejado mais claro).

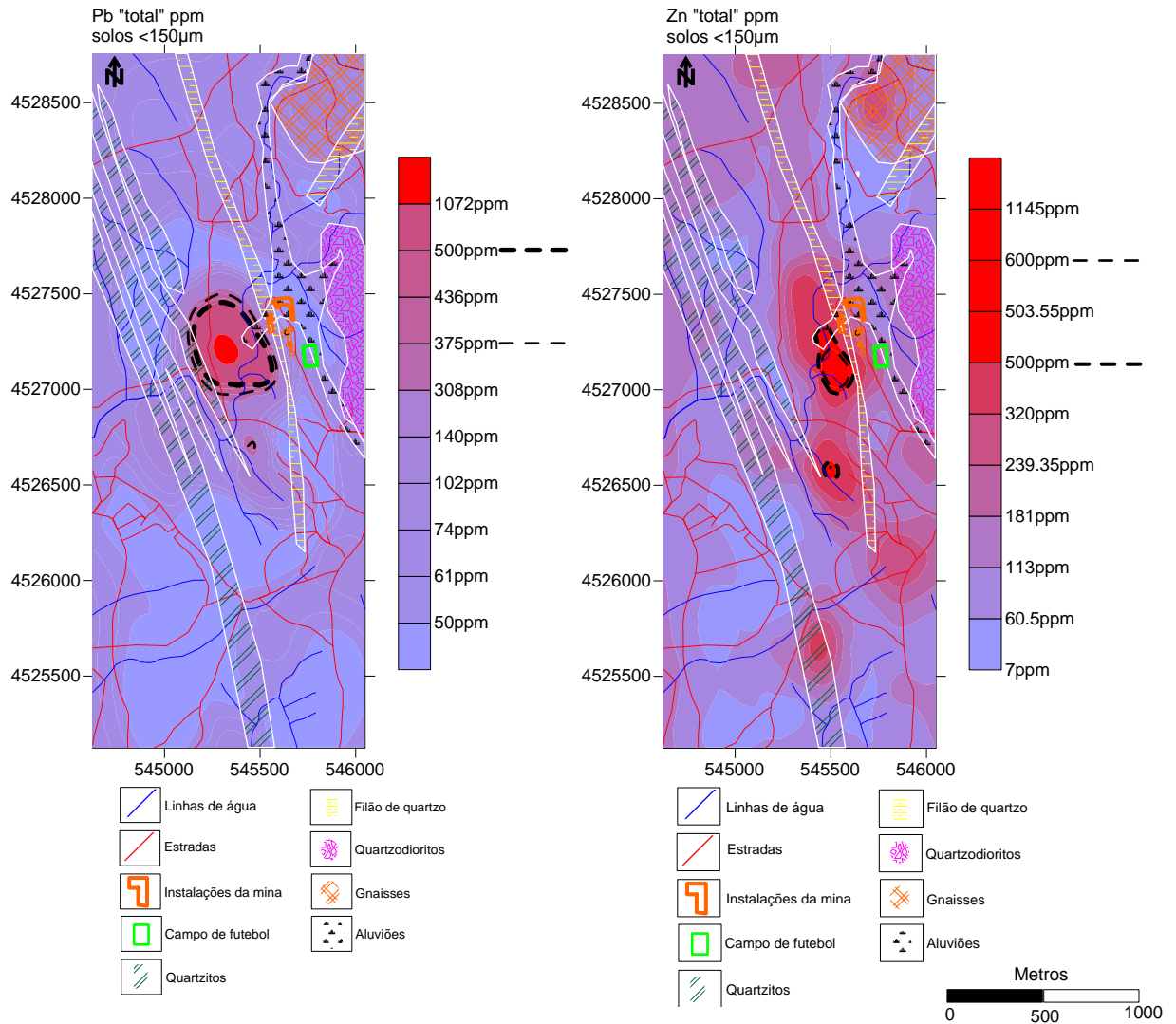


**Figura 4.42** – Cartografia dos teores da variável As e carta de zonas de vulnerabilidade para a variável Cd na fracção <2mm, utilizando como valor de corte o valor máximo admissível para zonas residências (tracejado mais escuro) e para solos agrícolas (tracejado mais claro).



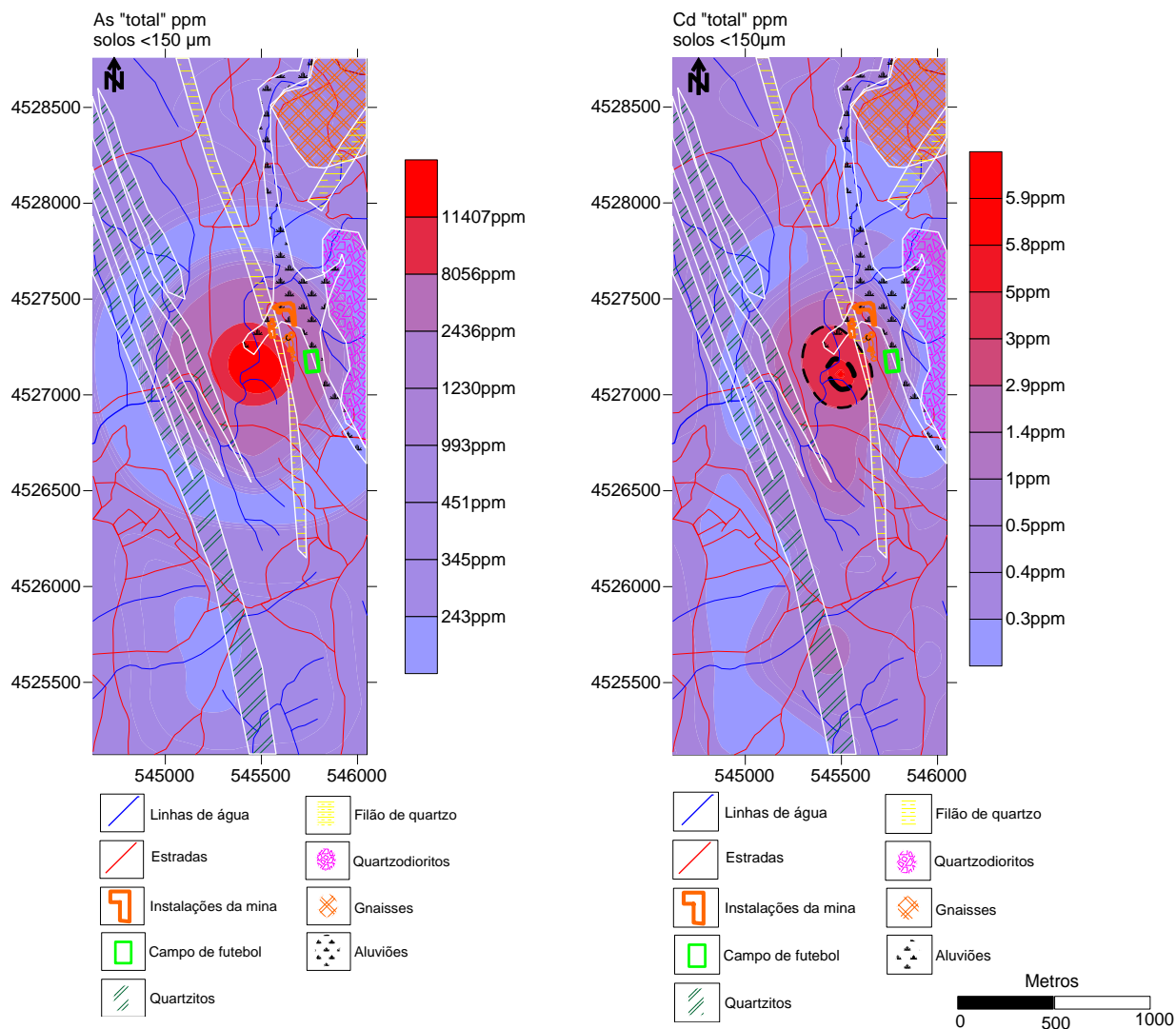


**Figura 4.43** – Carta de zonas de vulnerabilidade da variável Hg na fracção <2mm, utilizando o como valor de corte o máximo admissível para solos agrícolas (tracejado).

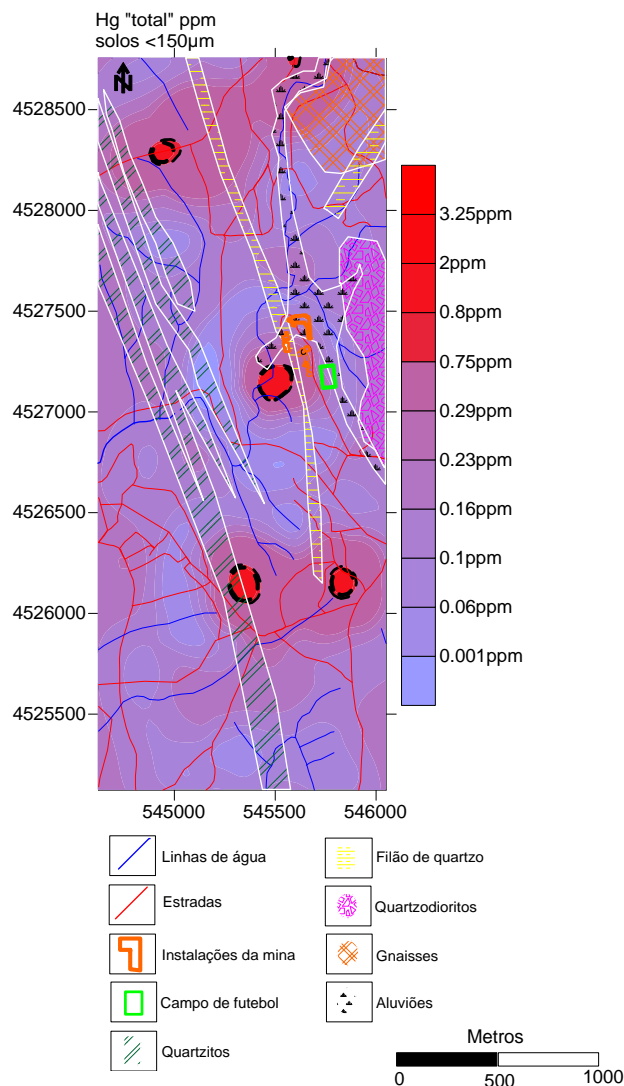


**Figura 4.44** - Cartas de zonas de vulnerabilidade para as variáveis Pb e Zn na fracção <150µm, utilizando como valor de corte o valor máximo admissível para zonas residências (tracejado mais escuro) e para solos agrícolas (tracejado mais claro).





**Figura 4.45** – Cartografia dos teores da variável As e carta de zonas de vulnerabilidade a variável Cd na fracção <math><150\mu\text{m}</math>, utilizando como valor de corte o valor máximo admissível para zonas residências (tracejado mais escuro) e para solos agrícolas (tracejado mais claro).



**Figura 4.46** – Carta de zonas de vulnerabilidade da variável Hg na fracção <150µm, utilizando o como valor de corte o máximo admissível para zonas residenciais (tracejado mais escuro) e para solos agrícolas (tracejado mais claro).

Da análise conjunta da cartografia de superfície permite verificar que:

- ❖ De um modo geral, os elementos Pb, Zn, As, Cd e Hg evidenciam bem o impacto da mina do Pintor.
- ❖ As zonas acima dos limites toleráveis para zonas residênciais e solos agrícolas localizam-se a SE da mina, com a excepção do Hg, que apresenta, para além da zona da mina, duas zonas que ultrapassam o valor de corte. Estas zonas localizam-se nas proximidades de zonas industriais, designadamente a zona industrial de Nogueira do Cravo e a de Travessas.

- ❖ A auréola de contaminação do Pb é diferente dos outros elementos estudados. Este facto deve-se, possivelmente, para além da contaminação da actividade extractiva da mina e tratamento de minério, a outros aspectos antropogénicos, nomeadamente a influência do tráfego automóvel que se faz sentir na zona em estudo e que constitui uma das maiores fontes de contaminação do Pb. Este facto é evidenciado pela cartografia de teores, em que se constata que a auréola de contaminação está associada à estrada principal;
- ❖ A linha de água (Ribeira do Pintor) parece ter uma influência na dispersão da contaminação, já que por um lado esta está localizada nas proximidades das escombreiras e por outro lado é receptora da drenagem ácida de mina proveniente de antigas galerias que se encontram inundadas.
- ❖ Na variável As não foi possível a construção dos mapas de risco já que só 5% da população dos dados está abaixo dos limites toleráveis.

### 4.3. Extracção Química Selectiva do As em amostras de solo

Com o objectivo de conhecer as fases mais solúveis do elemento As e a sua mobilidade realizou-se um estudo mais detalhado, aplicando a técnica da Extracção Química Selectiva nas amostras de solo.

Nos estudos biogeoquímicos contextualizados no compartimento do solo, o termo “biodisponibilidade” tem sido utilizado como sinónimo de “fracção disponível”, considerada como a fracção da concentração total, presente na solução do solo e na fase sólida do solo, que se encontra disponível ou acessível para qualquer organismo receptor (Meers *et al.*, 2007 in Favas *et al.*, 2010).

Geralmente a informação sob as formas físico-químicas dos elementos é muito importante para compreender o seu comportamento no ambiente, pois estas formas vão afectar a solubilidade e conseqüentemente a sua biodisponibilidade (Xian, 1987 in Lena *et al.*, 1997). Por vezes a determinação dos teores totais em metais é insuficiente para estimar o seu impacto causado no ambiente porque é a forma química que determina o comportamento do metal no meio ambiente e a sua capacidade de remobilização (Salomons *et al.*, 1980, in Lena *et al.*, 1997).





Segundo Favas *et al* (2005), esta técnica permite-nos quantificar o grau de associação dos diferentes elementos a distintas fases reactivas do solo de modo a obtermos informações sobre a biodisponibilidade dos elementos poluentes de serem absorvidos pelas plantas, de se incorporarem nas cadeias tróficas e a sua mobilização para os lençóis freáticos.

O arsénio é um elemento vestigial da crosta terrestre, ou seja, apresenta concentrações inferiores a 0.1% (<1000 ppm). Na natureza, encontra-se em estado elementar ou em forma de composto, sendo o último o mais abundante. O arsénio ocorre no ambiente nos estados de oxidação -III (Arsina), 0 (Arsénio), +III (Arsenito) e +V (Arsenato) tanto em espécies orgânicas como inorgânicas. Os estados de oxidação mais importantes são o As(III) (Arsenito) e As(V) (Arsenato).

Este elemento é constituinte de mais de 245 minerais existentes, sendo os minerais mais importantes o ouro-pigmento ( $As_2S_3$ ), realgar (AsS), arsenopirite (FeAsS), cobaltite (CoAsS) e tennantite ( $Cu_{12}As_4S_{13}$ ) (Bissen *et al.*, 2003) (Bissen *et al.*, 2003).

A valência do As é que vai determinar a sua toxicidade, sendo o estado trivalente mais tóxico do que o pentavalente, pois o primeiro é reabsorvido mais rapidamente nos sistemas biológicos.

A mobilidade do arsénio depende da sua espécie, da sua capacidade de absorver compostos do solo, do pH e do Eh (potencial redox). Para além disto, os compostos de arsénio têm a capacidade em se fixar nos óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, húmus e minerais de argila (Bissen *et al.*, 2003). Este metal apresenta alta mobilidade em meios oxidantes, sendo removido facilmente da água, dispersando-se nos sedimentos.

Na tabela 4.19 estão representados os parâmetros estatísticos da variável em estudo, relativos à extracção com Acetato de Amónia e os dados dos teores encontram-se em Anexo VII. Esta primeira fase, de catiões de troca, sais solúveis e carbonatos, permite estabelecer a fracção disponível ou facilmente trocável em função das variáveis físico-químicas do ambiente e os elementos extraídos nesta fracção constituem uma importante parte dos elementos potencialmente disponíveis, podendo ser considerados uma estimativa da biodisponibilidade



(Ernst, 1996; Robinson *et al.*, 1999; Adriano, 2001; Allen, 2002; Sauv e, 2002; Mclaughlin, 2002; Kabata-Pendias, 2004; Walter *et al.*, 2006; Datta *et al.*, 2006; Abollino *et al.*, 2006; Meers *et al.*, 2007; Kidd *et al.*, 2007; Datta *et al.*, 2007; Sarkar *et al.*, 2007; Batista *et al.*, 2007; Gonz alez *et al.*, 2007; Umoren *et al.*, 2007 in Favas, 2008).

Da análise desta tabela verifica-se que existe uma grande discrepância entre a média e a mediana devido à existência de valores muito an malos. Por outro lado, pela análise do Q3 (percentil 75), verifica-se que 25% da população apresenta valores muito an malos (Q3 – 33.71 e Máximo – 4713,97).

**Tabela 4.19** – Parâmetros estatísticos dos teores em As (ppm) extraídos e da % de Extracção com Acetato de Am nia

	Teores de As (ppm) extraídos	% de Extracção com
<b>Média</b>	77.55	8.13
<b>Mediana</b>	15.33	6.13
<b>Mínimo</b>	0.11	0.27
<b>Máximo</b>	4713.97	46.35
<b>Q1</b>	7.23	4.21
<b>Q3</b>	33.71	9.69
<b>Desvio-padrão</b>	419.78	7.09
<b>Variância da amostra</b>	176211.84	50.22
<b>Curtose</b>	117.82	9.91
<b>Assimetria</b>	10.64	2.72
<b>Amplitude</b>	4713.86	46.08

Foram calculados os variogramas experimentais em várias direcções. O modelo teórico de variabilidade espacial foi ajustado a cada variograma calculado para 4 direcções, a 45  entre si. A tabela 4.20 apresenta os parâmetros dos variogramas modelados.

**Tabela 4.20** – Parâmetros do modelo do semivariograma da variável As

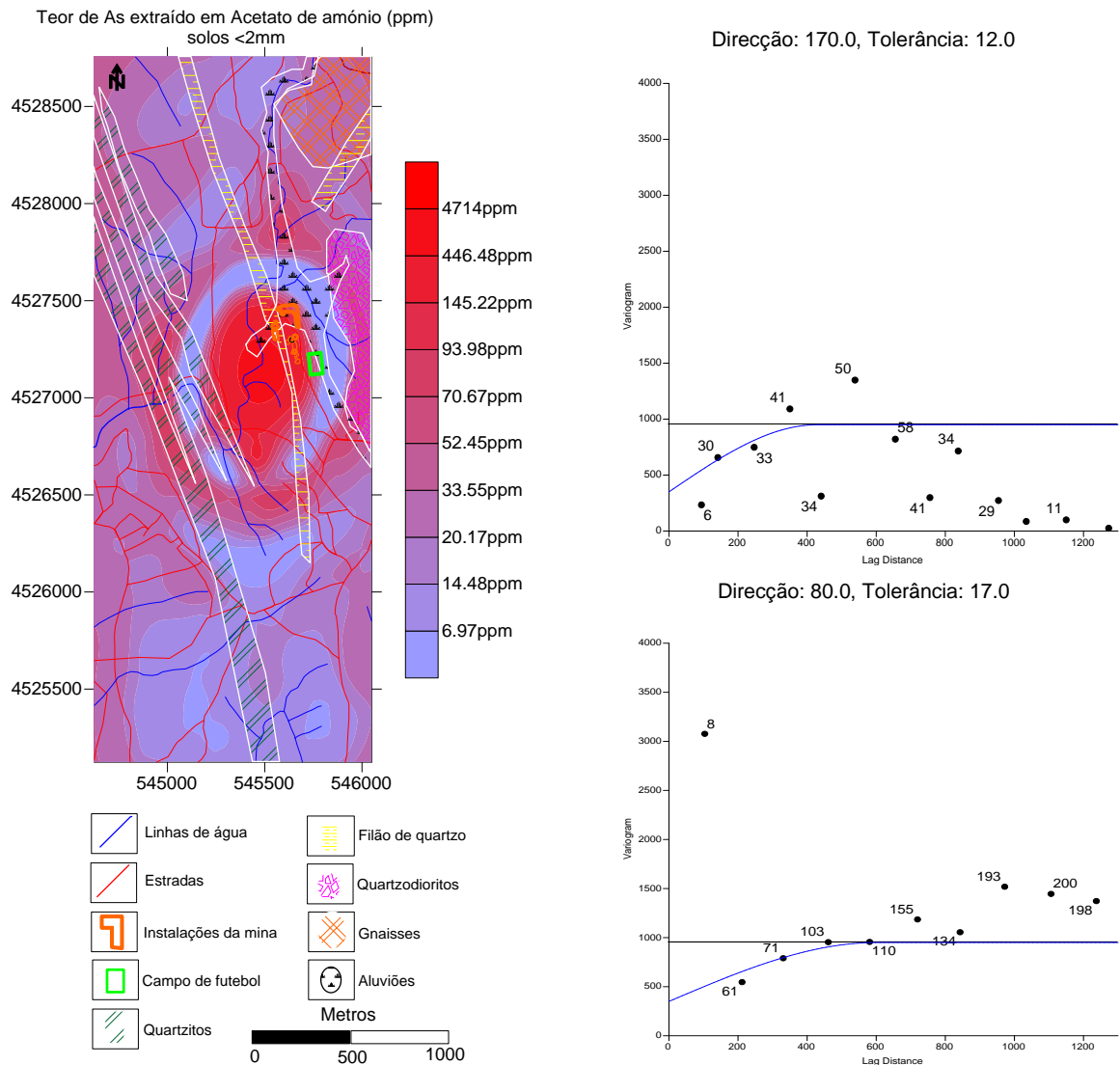
Elemento	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	Modelo	A	Dir. >A	Anis. Geométrica
As	350	600	Esférico	600	80	1.4

De seguida apresenta-se o mapa de variação espacial das concentrações da variável As tendo por base a geoestatística (Figura 4.47). Os limites das classes



cartografadas correspondem aos seguintes intervalos: ] 25%, 50% [, [50%, 65% [, [65%, 75% [, [75%, 85% [, [85%, 90% [, [90%, 94% [, [94%, 96% [, [96%, 98%].

Pela análise da figura 4.42 e da tabela 4.15 que apresenta os resultados para a variável As verifica-se que:



**Figura 4.47** – Carta de teores extraídos do elemento As por Acetato de Amónio e o respectivos variogramas com a direcção maior e menor de continuidade espacial.

- ❖ A % média de extracção de As com acetato de amónio corresponde a 8.13%, com valor mínimo de 0.27% e valor máximo de 46.35%, valores estes que podem ser considerados significativos tendo em consideração as concentrações registadas nas amostras.

- ❖ Os teores em As extraídos apresentam um valor médio de 77.6ppm. Constatase também que 25% da população está acima dos limites toleráveis.
- ❖ O teor máximo extraído (4714ppm) é superior ao valor máximo admissível quer para zonas residências quer para zonas agrícolas (30 e 20 ppm, respectivamente). Actualmente os vários estudos de bioacessibilidade indicam uma correlação com as fracções mais solúveis e os valores de bioacessibilidade.
- ❖ A zona de maior risco localiza-se, sem dúvida, na proximidade da mina. Da análise da figura 4.46 constata-se a existência de uma auréola de contaminação em torno da mina. Fora desta auréola os teores de As vão diminuindo à medida que nos afastamos da mina. É de notar que a auréola de contaminação é limitada por uma zona abaixo dos limites toleráveis, evidenciando a influência da escombreira da mina do Pintor nos teores de As nos solos naquela zona.



## 5. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL E GEOQUÍMICA DAS AMOSTRAS DE POEIRAS

### 5.1. Caracterização textural das amostras de poeiras.

Os ensaios de textura ou granulometria têm como objectivo a determinação da proporção de argila, silte e areia de uma determinada amostra. Estas se diferenciam entre si pelo tamanho das suas partículas (granulometria). A determinação da granulometria teve em conta os parâmetros descritos no Capítulo 3.

Para além da determinação das proporções em argila, silte e areia, um dos objectivos deste ensaio neste trabalho foi determinar a quantidade de poeira que pode ser susceptível a inalação, para um estudo em promenor sobre a perigosidade das partículas, essencialmente as menores. Para esse efeito foi determinado a proporção em  $PM_{10}$  (partículas de diâmetro  $<10\mu m$ ) e  $PM_2$  (partículas de diâmetro  $<2\mu m$ ), pois tradicionalmente a exposição de partículas de poeiras têm sido avaliadas para as partículas em suspensão com este tipo de diâmetro (Baptista *et al.*, 2005). As poeiras  $PM_{10}$ , considerada como "poeira torácica", é aquela que pode passar através do nariz e garganta, atingindo assim a cavidade torácica, ou seja, os pulmões. As poeiras de calibre  $PM_2$  tratam-se da poeira respirável, atingindo assim a região onde se dão as trocas gasosas (Shi *et al.*, 2010), considerando esta fracção a que apresenta maior risco para a saúde humana, dado que os elementos tóxicos atingem profundamente os pulmões (Zhou *et al.*, 2003 in Baptista *et al.*, 2005).

Na Figura 5.1 apresenta-se os resultados das proporções em argila, silte e areia das amostras de poeira da 2ª campanha de amostragem. As amostras 5 e 20 não foram tratadas devido á insuficiente quantidade de material. Na figura 5.1 está representado o diagrama triangular de areia, argila e silte, onde estão projectadas as amostras. Pela análise da Tabela 5.1 e da Figura 5.1 podemos verificar que:



Tabela 5.1 - Dados das proporções em areia, argila, silte na amostra total, PM<sub>10</sub> e PM<sub>2</sub>

Amostra	% Areia	% Argila	% Silte	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2</sub>
1	83.02	1.58	13.75	1.06	0.59
2	82.52	1.69	13.89	1.22	0.68
3	82.47	1.86	13.89	1.22	0.56
4	78.85	2.74	15.84	1.84	0.73
6	91.77	0.44	7.22	0.31	0.26
7	86.63	1.48	11.18	0.71	0.00
8	92.75	0.37	6.67	0.20	0.00
9	81.95	0.09	17.97	0.00	0.00
10	66.15	5.47	25.12	3.15	0.11
11	72.02	4.46	20.89	2.62	0.00
12	85.48	1.52	12.16	0.84	0.00
13	96.45	0.05	3.50	0.00	0.00
14	90.46	0.19	9.30	0.04	0.00
15	87.35	1.32	10.55	0.78	0.00
16	65.43	3.45	29.36	1.76	0.00
17	87.43	1.15	10.85	0.57	0.00
18	86.43	0.79	12.34	0.43	0.00
19	65.51	4.80	26.40	2.94	0.34

- ❖ Todas as amostras se situam no campo das areias, com % de areia entre o intervalo 65.43-96.45%, % de argila entre o intervalo 0.05-5.47% e % de silte entre o intervalo 3.50-29.36.
- ❖ As amostras 6, 8, 13 e 14 pertencem ao grupo das areias, as amostras 1, 2, 3, 4, 7, 9, 12, 15, 17 e 18 ao grupo da areia siltosa e as amostras 10, 11, 16 e 19 ao grupo do silte arenoso, sendo estas últimas as mais finas.
- ❖ A % em PM<sub>10</sub> varia desde 0.04-3.45%, sendo a amostra 10 é aquela que apresenta maior percentagem em PM<sub>10</sub> (3.15%). A % de PM<sub>2</sub>, as partículas mais finas e com maior nível de perigosidade, varia desde 0.11-0.73%, sendo a amostra 4 com maior percentagem em PM<sub>2</sub> (0.73).

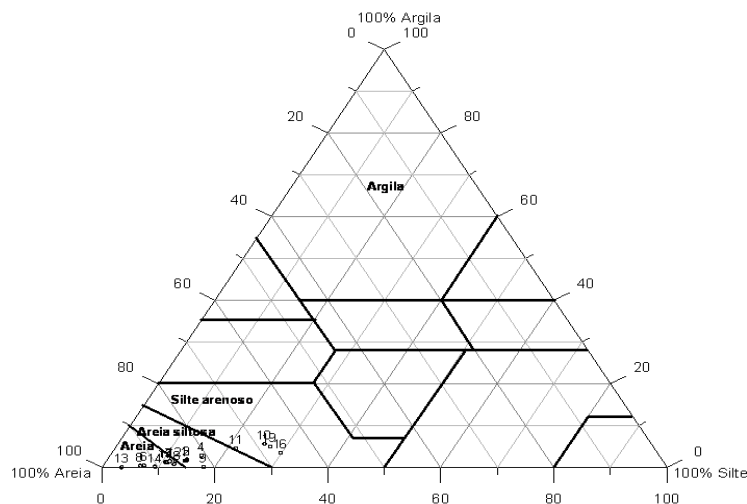


Figura 5.1 – Diagrama triangular de Areia, Argila e Silte com projecção das amostras de poeiras.

## 5.2. Caracterização geoquímica das amostras de poeiras.

### 5.2.1. Análise estatística univariada dos dados geoquímicos

#### *pH*

Os valores de pH medidos nas duas campanhas de amostras de poeiras estão representados no Anexo IX. Na tabela 5.2 encontram-se discriminados os parâmetros estatísticos calculados.

**Tabela 5.2** – Parâmetros estatísticos dos dados do pH medidos nas amostras de poeiras nas duas campanhas de amostragem

Parâmetros	1º campanha	2º campanha
Média	7.0	6.5
Mínimo	3.2	4.0
Quartil 1	6.7	6.3
Quartil 2	7.1	6.8
Quartil 3	7.5	7.1
Máximo	10.6	7.3
Desvio Padrão	1.30	0.80
Coef. Variação	0.18	0.12
Intervalo	7.33	3.37
Coef. Assimetria	-0.32	-2.00

Para o estudo da qualidade de solos na envolvente da *Mina do Pintor* efectuou-se a cartografia pontual dos valores de pH medidos no laboratório. Na figura 5.2 está representado a cartografia pontual dos valores do pH medidos em Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) na 1ª campanha e 2ª campanha de amostragem, respectivamente.

Pela análise cartográfica, os valores mais elevados do pH ocorrem na primeira campanha, com um máximo de 10.6 em comparação com o valor máximo da segunda campanha, 7.3. Todas as amostras apresentam carácter quase neutro e alcalino, com excepção da amostra 20 que apresenta um pH ácido (1ª campanha: 3.2 e 2ª campanha: 4.0). Esta amostra foi colhida em zona de escombreira. Em comparação com os dados de pH das amostras de solo, as amostras de poeiras apresentam pH mais elevado.



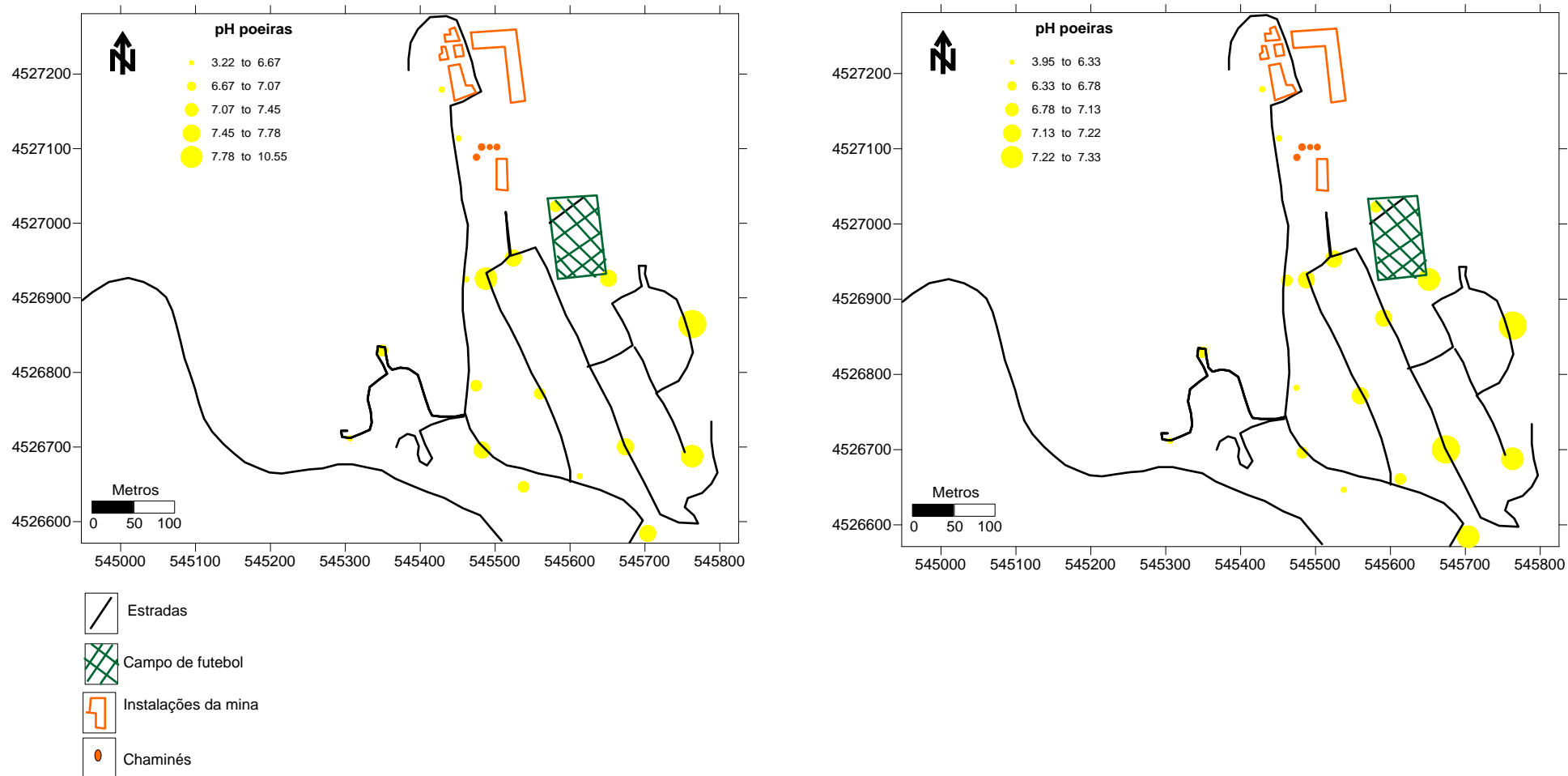


Figura 5.2 – Cartografia dos valores de pH medidos nas amostras de poeiras correspondentes à 1ª campanha de amostragem (à direita) e 2ª campanha (à esquerda)



5.2.2. Análise geoquímica dos elementos maiores e vestigiais

Os parâmetros estatísticos calculados a partir dos teores "totais" de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na, K, W, Sc, Tl, S e Ga em amostras de poeiras, das duas campanhas de amostragem e nas diferentes granulometrias (< 2mm e < 250µm) estão representados nas tabelas 5.3 e 5.4.

Os elementos B, Hg, Se e Te foram retirados da matriz inicial dos dados e não foram considerados no estudo estatístico pois apresentam valores abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado (B, Hg, Se e Te nas amostras da 1º campanha de granulometria <2mm e B, Hg e Te nas restantes).

**Tabela 5.3-** Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos da amostragem de poeiras de granulometria <2mm da 1ª campanha de amostragem

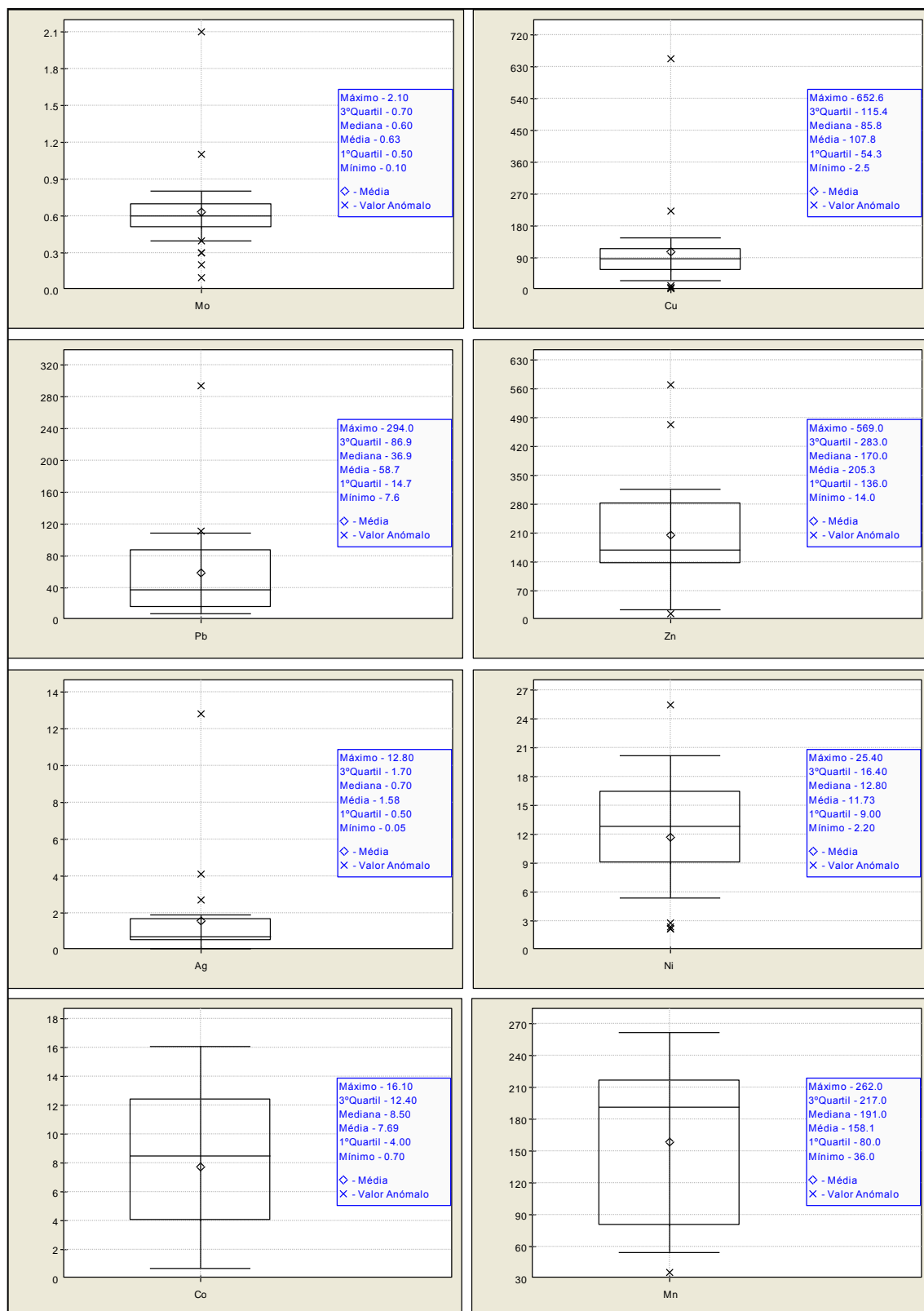
Elemento químico	Média	Mínimo	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Máximo	DV	CV	Intervalo	CA	S'
Mo (ppm)	0.64	0.10	0.50	0.60	0.70	0.72	0.86	1.25	2.10	0.41	64.89	2.00	2.44	0.18
Cu (ppm)	107.75	2.50	54.30	85.80	115.40	123.61	144.96	285.91	652.60	138.47	128.51	650.10	3.49	0.36
Pb (ppm)	58.70	7.60	14.70	36.90	86.90	96.12	105.10	138.54	294.00	65.13	110.96	286.40	2.67	0.30
Zn (ppm)	205.30	14.00	136.00	170.00	283.00	295.10	295.80	346.30	569.00	133.70	65.12	555.00	1.33	0.24
Ag (ppm)	1.58	0.05	0.50	0.70	1.70	1.94	2.98	5.40	12.80	2.82	178.55	12.75	3.67	0.73
Ni (ppm)	11.73	2.20	9.00	12.80	16.40	16.76	18.40	20.13	25.40	6.29	53.62	23.20	0.01	-0.15
Co (ppm)	7.69	0.70	4.00	8.50	12.40	12.85	13.34	14.57	16.10	4.83	62.83	15.40	0.02	-0.10
Mn (ppm)	158.05	36.00	80.00	191.00	217.00	234.50	245.00	254.35	262.00	72.15	45.65	226.00	-0.21	-0.24
Fe (%)	2.35	0.21	1.81	2.56	2.99	3.15	3.47	4.00	5.86	1.30	55.24	5.65	0.58	-0.18
As (ppm)	1658.67	6.60	393.30	1357.80	2238.30	2988.84	3336.40	4983.57	6547.40	1677.46	101.13	6540.80	1.58	0.16
U (ppm)	3.87	1.20	2.40	3.40	5.20	5.43	6.10	8.42	10.20	2.27	58.74	9.00	1.37	0.17
Au (ppb)	166.73	0.25	3.30	5.80	8.80	14.21	58.90	583.94	3074.10	685.06	410.89	3073.85	4.46	29.24
Th (ppm)	6.23	1.60	3.90	5.40	8.00	9.16	9.18	9.16	14.90	3.53	56.68	13.30	1.52	0.20
Sr (ppm)	8.80	2.00	4.00	7.00	10.00	14.30	18.20	27.15	28.00	7.35	83.47	26.00	1.82	0.30
Cd (ppm)	1.58	0.05	0.70	1.40	1.80	2.04	2.32	4.54	7.60	1.69	107.08	7.55	2.65	0.17
Sb (ppm)	0.98	0.10	0.40	0.70	0.90	0.95	1.74	4.05	4.90	1.22	125.08	4.80	2.66	0.55
Bi (ppm)	23.92	0.20	7.60	20.20	25.60	34.02	44.54	79.09	128.90	29.62	123.85	128.70	2.69	0.21
V (ppm)	31.45	3.00	14.00	35.00	45.00	47.90	54.60	61.90	67.00	19.17	60.96	64.00	0.04	-0.11
Ca (%)	0.69	0.03	0.18	0.48	0.81	1.03	1.03	1.64	4.90	1.05	153.01	4.87	3.72	0.33
P (%)	0.05	0.01	0.03	0.04	0.06	0.07	0.07	0.07	0.11	0.03	59.20	0.10	1.48	0.14
La (ppm)	9.85	3.00	7.00	10.00	13.00	14.00	14.40	16.00	16.00	3.57	36.27	13.00	0.14	-0.03
Cr (ppm)	26.45	3.00	16.00	32.00	40.00	41.45	44.80	48.15	49.00	15.58	58.90	46.00	-0.30	-0.23
Mg	0.16	0.03	0.11	0.14	0.20	0.22	0.24	0.28	0.41	0.08	52.11	0.38	1.53	0.19
Ba (ppm)	37.75	5.00	17.00	39.00	50.00	54.65	67.40	84.15	102.00	25.72	68.14	97.00	0.79	-0.04
Ti (%)	0.03	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05	0.06	0.08	0.02	51.31	0.07	0.82	0.00
Al (%)	0.80	0.14	0.49	0.79	0.95	1.26	1.41	1.54	1.58	0.40	50.09	1.44	0.50	0.02
Na (%)	0.01	0.002	0.004	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.005	74.13	0.02	2.74	0.53
K (%)	0.17	0.04	0.14	0.17	0.22	0.23	0.25	0.30	0.35	0.07	40.58	0.31	0.63	0.06
W (ppm)	18.76	0.10	4.40	9.70	28.10	37.13	44.30	64.34	82.70	22.28	118.75	82.60	1.66	0.38
Sc (ppm)	2.55	0.20	1.10	2.80	3.80	4.32	4.52	5.02	5.10	1.58	61.92	4.90	0.02	-0.09
Tl (ppm)	0.23	0.05	0.20	0.20	0.30	0.30	0.30	0.32	0.40	0.08	34.38	0.35	-0.22	0.33
S (%)	0.10	0.03	0.03	0.07	0.12	0.25	0.25	0.29	0.49	0.12	115.32	0.47	2.17	0.35
Ga (ppm)	3.38	0.50	2.00	3.00	5.00	5.00	5.20	6.00	6.00	1.51	44.80	5.50	0.18	0.13

**Tabela 5.4** – Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos da amostragem de poeiras de granulometria <2mm da 2ª campanha de amostragem

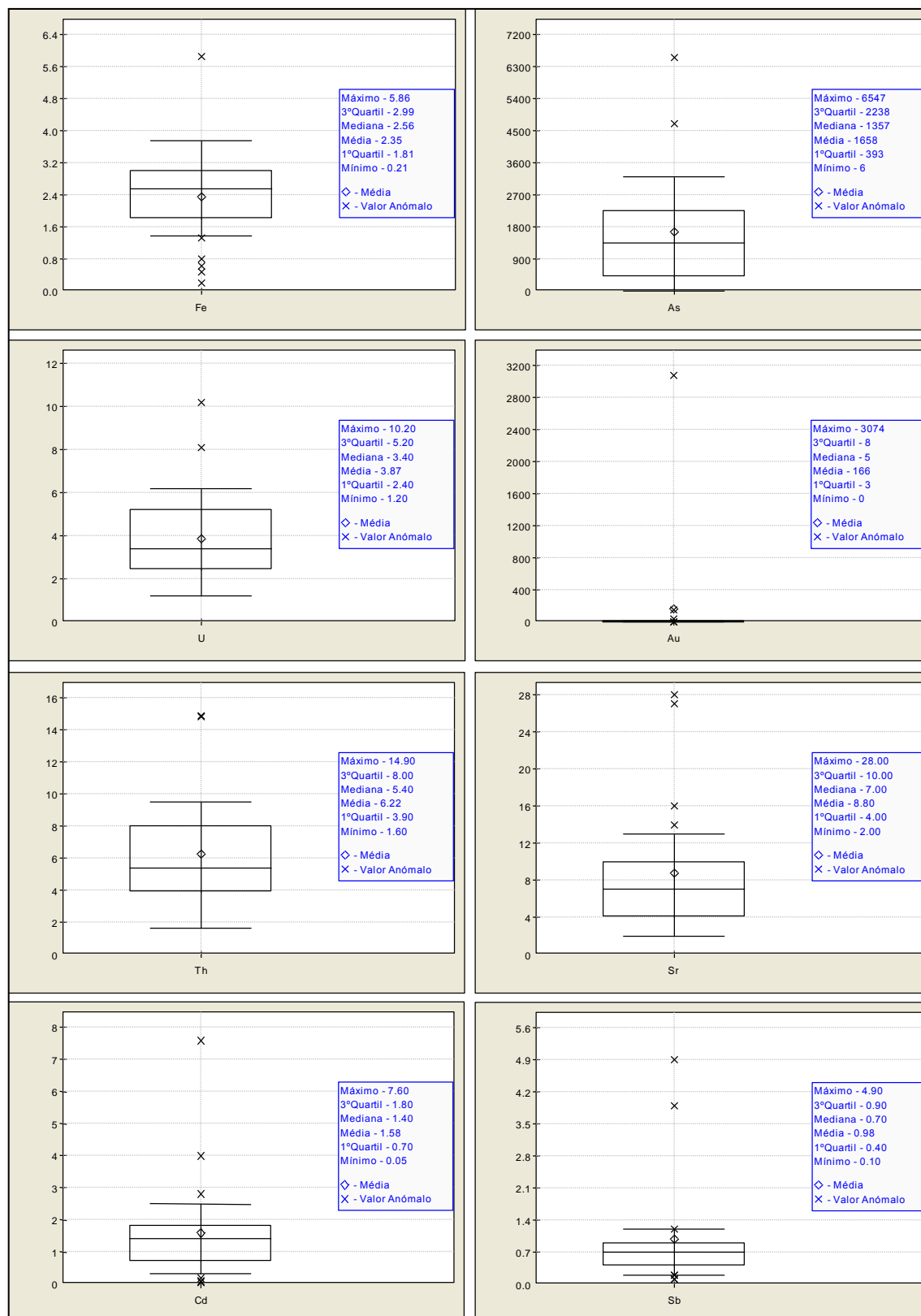
Elemento químico	Média	Mínimo	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Máximo	DP	CV	Intervalo	CA	S'
Mo (ppm)	0.59	0.05	0.30	0.50	0.90	0.92	1.04	1.40	1.40	0.39	65.68	1.35	0.78	0.15
Cu (ppm)	64.59	3.90	29.80	61.10	105.70	109.12	129.70	143.19	194.20	50.26	77.83	190.30	0.94	0.05
Pb (ppm)	50.02	5.90	20.60	32.00	91.20	96.17	103.39	120.48	241.60	56.16	112.29	235.70	2.36	0.26
Zn (ppm)	155.75	51.00	132.00	157.00	189.00	224.70	241.70	257.30	263.00	57.59	36.97	212.00	0.27	-0.02
Ag (ppm)	1.16	0.05	0.20	0.70	2.00	2.35	3.20	3.25	4.20	1.23	106.15	4.15	1.24	0.25
Ni (ppm)	10.19	2.00	7.20	11.10	13.80	14.05	14.68	18.27	21.40	5.25	51.57	19.40	0.14	-0.14
Co (ppm)	5.48	0.90	2.50	4.50	7.20	7.86	9.55	12.21	19.90	4.41	80.62	19.00	2.02	0.21
Mn (ppm)	132.90	40.00	108.00	121.00	156.00	170.50	197.30	217.00	369.00	71.18	53.56	329.00	1.90	0.25
Fe (%)	1.78	0.34	1.29	1.75	2.63	2.78	2.88	2.97	3.90	0.90	50.54	3.56	0.49	0.02
As (ppm)	1295.73	19.70	273.40	548.90	1753.00	2241.05	2449.26	3209.40	9998.10	2217.91	171.17	9978.40	3.49	0.50
U (ppm)	4.29	1.00	1.90	2.50	5.50	6.37	8.09	10.46	23.00	5.00	116.48	22.00	3.08	0.50
Au (ppb)	24.93	0.25	1.60	5.40	15.50	28.42	56.79	104.50	243.10	56.32	225.93	242.85	3.48	1.40
Th (ppm)	5.65	1.80	2.90	4.70	7.60	9.82	10.12	12.39	17.90	4.07	72.17	16.10	1.74	0.20
Sr (ppm)	9.35	2.00	3.00	5.00	8.00	10.05	17.80	35.20	58.00	13.49	144.30	56.00	3.04	0.87
Cd (ppm)	0.86	0.05	0.30	0.70	1.20	1.83	2.01	2.13	2.70	0.74	85.38	2.65	1.24	0.18
Sb (ppm)	3.42	0.05	0.30	0.60	1.60	1.80	2.00	6.24	52.60	11.61	339.44	52.55	4.43	2.17
Bi (ppm)	15.93	0.30	4.30	11.20	29.00	29.92	35.97	44.78	63.40	16.76	105.22	63.10	1.48	0.19
V (ppm)	24.40	4.00	11.00	23.00	31.00	32.60	37.20	50.65	101.00	21.49	88.07	97.00	2.52	0.07
Ca (%)	0.91	0.05	0.13	0.27	0.42	0.78	1.64	2.33	10.90	2.40	263.92	10.85	4.19	2.21
P (%)	0.05	0.02	0.03	0.04	0.06	0.06	0.07	0.12	0.14	0.03	63.03	0.12	1.89	0.32
La (ppm)	8.60	3.00	6.00	7.00	11.00	12.75	17.00	17.20	21.00	4.90	57.01	18.00	1.25	0.32
Cr (ppm)	20.00	4.00	10.00	18.00	28.00	29.30	31.00	32.80	67.00	14.44	72.20	63.00	1.74	0.11
Mg	0.15	0.05	0.10	0.14	0.18	0.20	0.24	0.30	0.45	0.09	59.79	0.40	1.90	0.18
Ba (ppm)	27.10	7.00	19.00	28.00	39.00	39.45	42.50	47.30	53.00	12.36	45.62	46.00	0.42	-0.05
Ti (%)	0.04	0.01	0.02	0.03	0.05	0.05	0.06	0.07	0.07	0.02	50.35	0.06	0.67	0.17
Al (%)	0.69	0.24	0.46	0.63	0.82	0.97	1.02	1.40	1.92	0.40	57.68	1.68	1.71	0.18
Na (%)	0.01	0.002	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.002	37.39	0.01	0.38	0.06
K (%)	0.18	0.07	0.13	0.16	0.24	0.24	0.25	0.31	0.38	0.08	43.90	0.31	0.95	0.17
W (ppm)	15.30	0.10	1.90	10.00	23.10	24.65	25.80	37.21	100.00	22.26	145.47	99.90	3.15	0.25
Sc (ppm)	1.90	0.20	0.70	1.80	2.70	2.85	3.12	3.48	6.90	1.51	79.54	6.70	1.95	0.05
Tl (ppm)	0.22	0.05	0.20	0.20	0.30	0.30	0.30	0.31	0.50	0.10	45.33	0.45	0.95	0.15
S (%)	0.07	0.03	0.06	0.07	0.10	0.11	0.12	0.13	0.13	0.03	44.86	0.10	0.32	0.09
Ga (ppm)	2.88	0.50	2.00	3.00	3.00	4.00	4.10	5.15	8.00	1.65	57.51	7.50	1.45	-0.13
Se (ppm)	0.46	0.25	0.25	0.25	0.60	0.72	0.80	0.85	1.70	0.36	77.23	1.45	2.47	0.60

Da análise das tabelas 5.2 e 5.3, que comparam a estatística descritiva das amostras de poeiras de granulometria <2mm das duas campanhas de amostragem, podemos observar que a maioria dos elementos apresentam maior concentração nas amostras da 1ª campanha de amostragem do que na 2ª campanha, com exceção das variáveis U, Sr, Sb, Ca, Ti, Na e K, como se pode verificar nos histogramas associados à cartografia pontual.

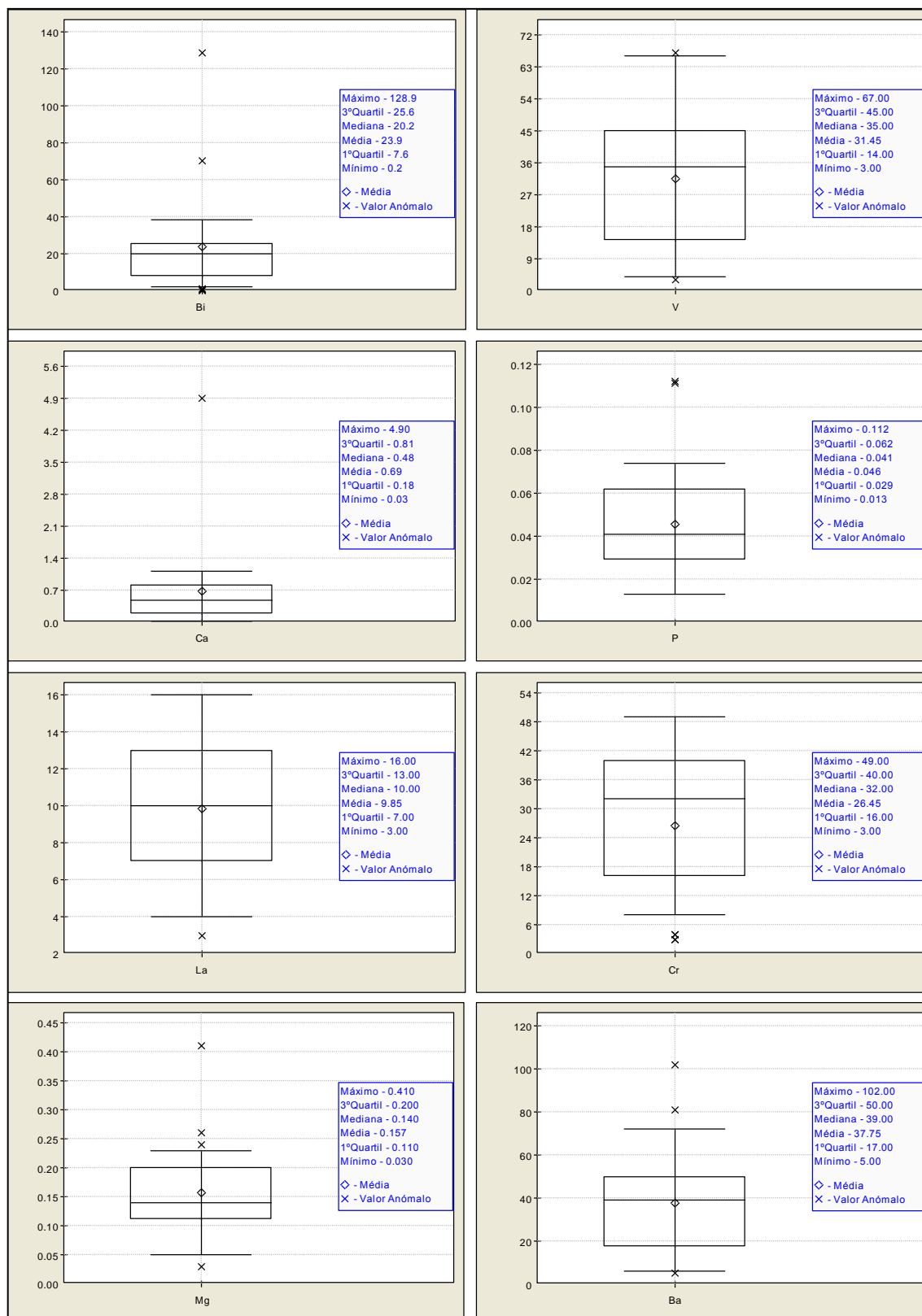
Nos dados correspondentes à 1ª campanha, alguns elementos apresentam uma forte assimetria positiva, conferida pela presença de "outliers" como se pode facilmente constatar nas figuras 5.2 a 5.6 que representam os diagramas de extremos e quartis para cada variável.



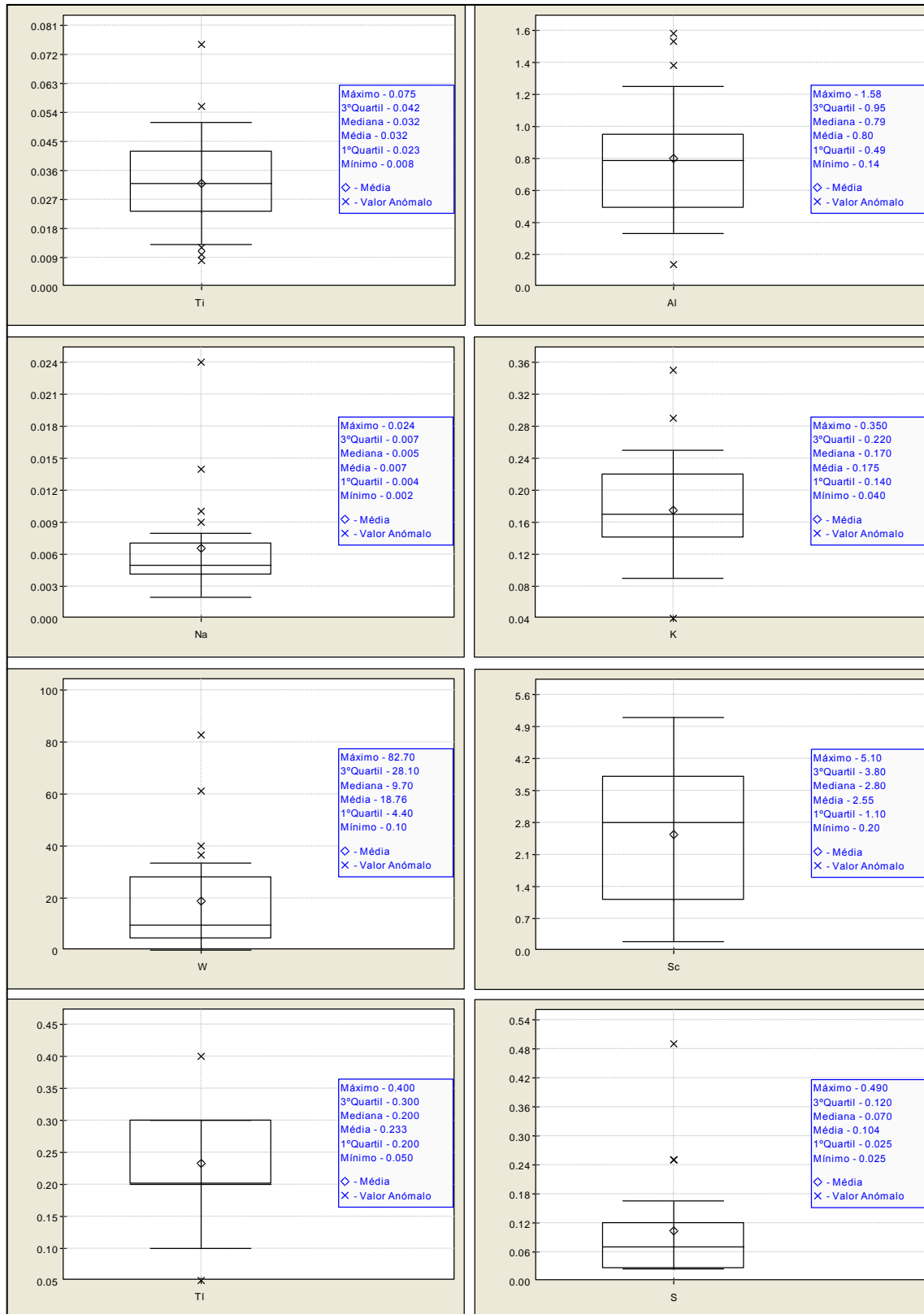
**Figura 5.3** – Diagrama de extremos e quartis para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn relativos às amostras de poeiras (<2mm, 1ª campanha). Os valores estão expressos em ppm (mg/kg).



**Figura 5.4** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb relativos às amostras de poeiras (<2mm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a excepção Fe e do Au, expressos em % e em ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), respectivamente.



**Figura 5.5** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba relativos às amostras de poeiras (<2mm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Ca, P e Mg, expressos em %.



**Figura 5.6** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Sc, Ti, S relativos às amostras de poeiras (<2mm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Ti, Al, Na e K, expressos em %.

Destes elementos destacam-se o Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, W e S. A maioria destes elementos apresentam valores da média significativamente mais elevados que a mediana, e o mesmo acontece com os valores do 3º quartil e o valor máximo.

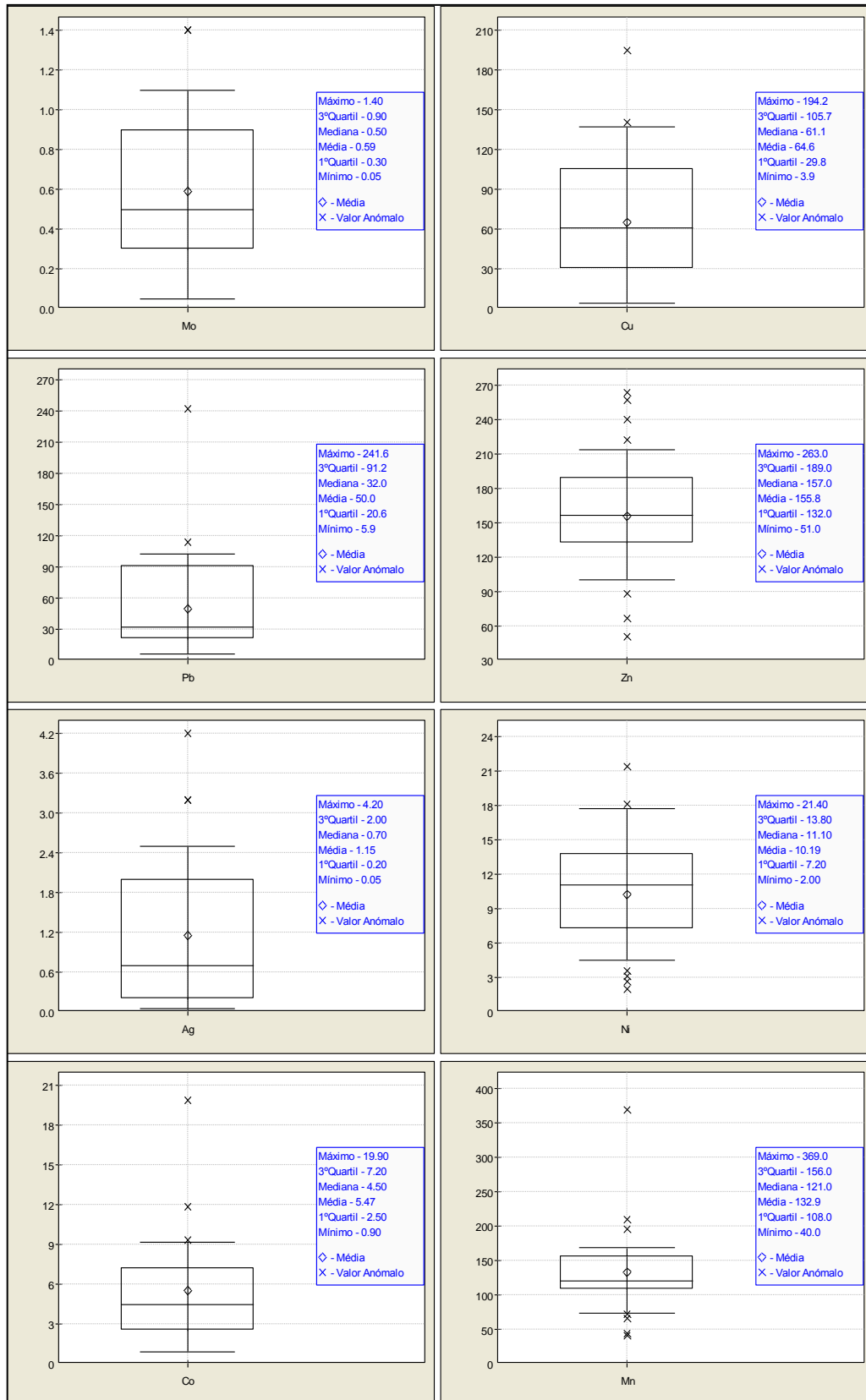
Os elementos referidos acima apresentam um comportamento semelhante em relação á assimetria nas amostras da 2º campanha de amostragem, com a excepção Zn, Ba e do S, que apresentam valores muito próximos do zero, considerando as suas distribuições “quase” simétricas. Elementos como o Co, Mn, V, La, Cr, Sc, Al, Tl, Ga e Se, juntam-se ao grupo dos elementos com assimetria positiva. A presença de “outliers” é facilmente perceptível pela análise das figuras 5.7 a 5.11 que representam os diagramas de extremos e quartis.

Os valores dos coeficientes de variação (CV) expressos em percentagem, indicativos da variabilidade dos elementos, ou seja, da presença de valores extremos muito afastados das médias ou de muitos valores inferiores ao limite de detecção, poderão ser ordenados do seguinte modo:

**1ª campanha:** Au> Ag> Ca> Sb> Bi> W> S> Pb> Cd> As> Sr> Na> Ba> Zn> Mo> Co> Sc> V> P> Cr> U> Th> Fe> Ni> Mg> Ti> Al> Mn> Ga> K> La> Tl

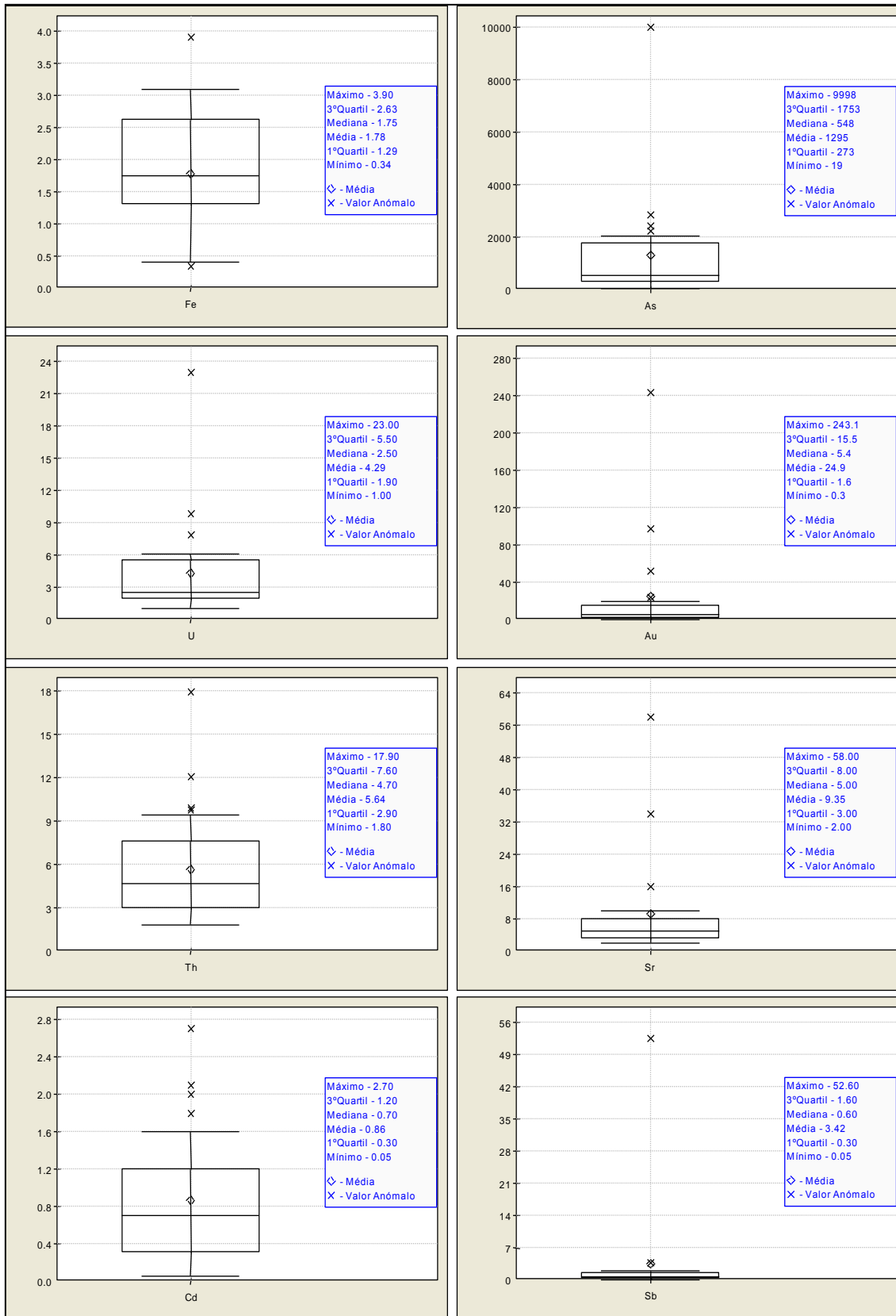
**2ª campanha :** Sb> Ca> Au> As> W> Sr> U> Pb> Ag> Bi> V> Cd> Co> Sc> Cu> Se> Cr> Th> Mo> P> Mg> Al> Ga> La> Mn> Ni> Fe> Ti> Ba> Tl> S> K> K> Na



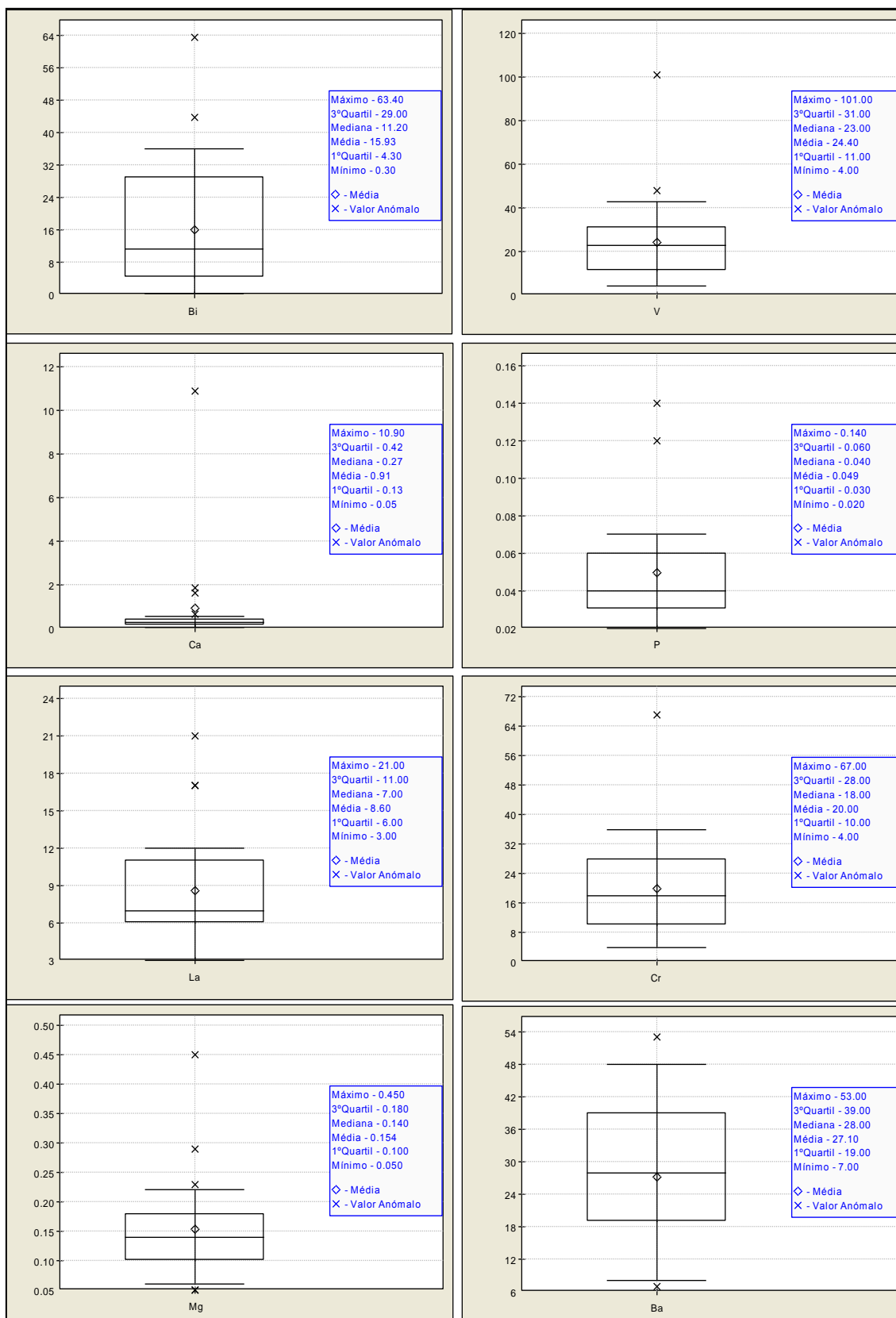


**Figura 5.7** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn relativos às amostras de poeiras (<2mm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg).

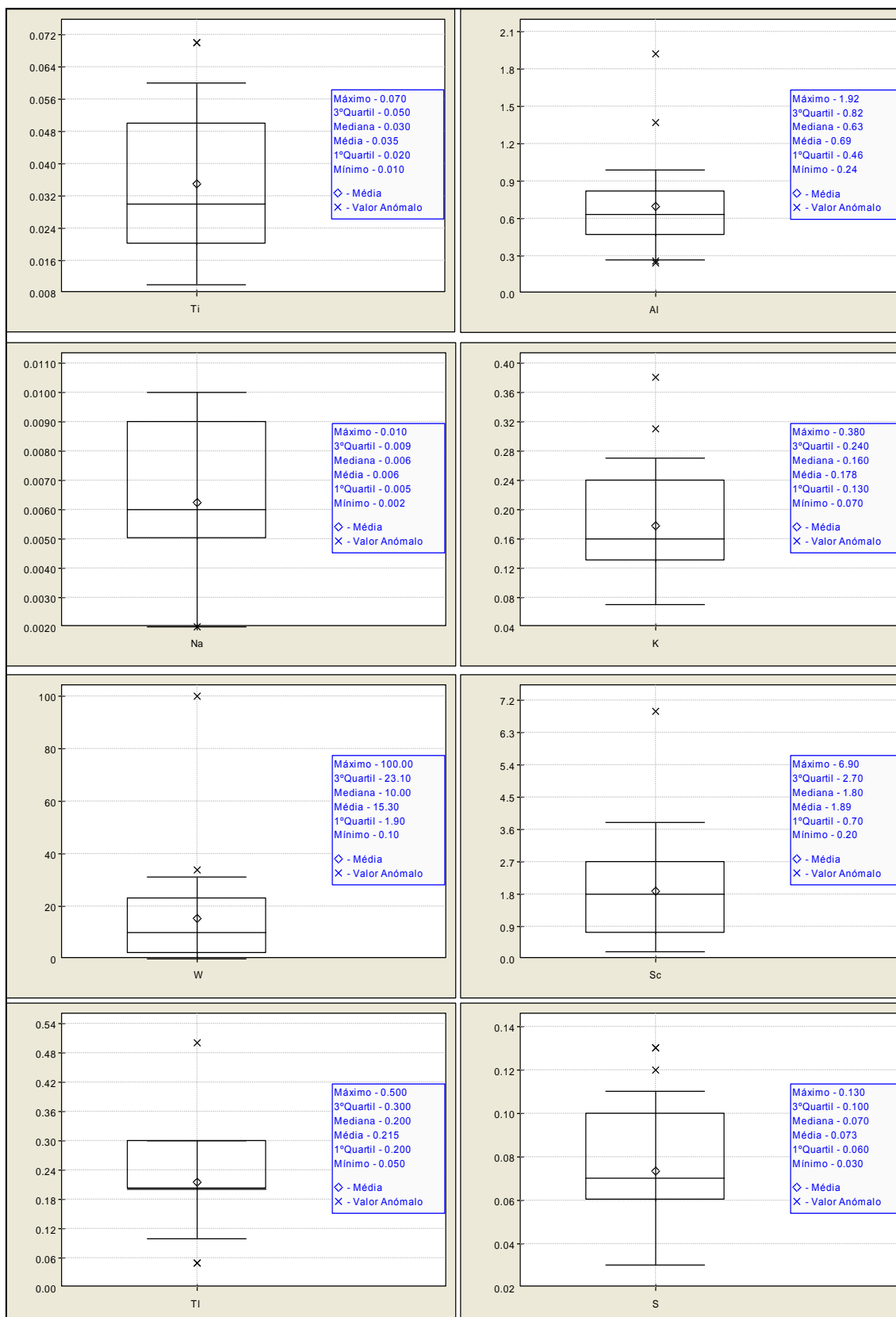




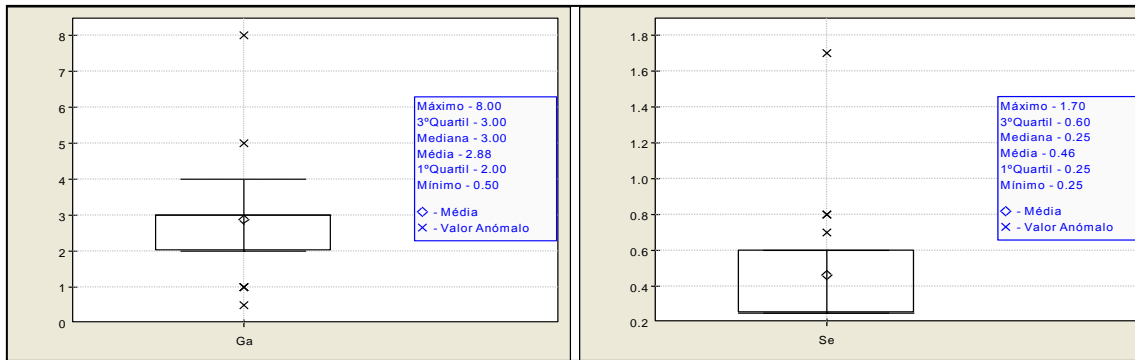
**Figura 5.8** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb relativos às amostras de poeiras (<2mm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção Fe e do Au, expressos em % e em ppb (µg/kg), respectivamente.



**Figura 5.9** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba relativos às amostras de poeiras (<2mm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Ca, P e Mg, expressos em %.



**Figura 5.10** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Sc, TI, S de amostras de poeiras (<2mm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg), com a exceção do Ti, Al, Na e K, expressos em %.



**Figura 5.11** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ga e Se de amostras de poeiras (<2mm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm (mg/kg).

As tabelas 5.5 e 5.6 apresentam a estatística descritiva das amostras de poeiras de granulometria <250µm das duas campanhas de amostragem.

**Tabela 5.5** - Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos de amostras de poeiras de granulometria <250µm, relativamente à 1ª campanha de amostragem

Elemento químico	Média	Mínimo	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Máximo	DP	CV	Intervalo	CA	S'
Mo (ppm)	0.82	0.20	0.60	0.80	1.00	1.00	1.10	1.59	2.10	0.41	50.87	1.90	1.59	0.04
Cu (ppm)	120.98	8.10	80.70	97.60	122.10	135.00	168.68	290.69	706.00	146.95	121.47	697.90	3.60	0.56
Pb (ppm)	50.63	13.90	29.50	36.80	67.40	78.87	90.06	110.67	149.00	34.09	67.34	135.10	1.46	0.36
Zn (ppm)	241.60	45.00	176.00	232.00	299.00	353.05	408.40	498.80	662.00	143.41	59.36	617.00	1.45	0.08
Ag (ppm)	1.42	0.05	0.70	1.00	1.30	1.62	2.64	4.75	9.00	1.99	140.09	8.95	3.28	0.70
Ni (ppm)	16.34	4.00	9.10	15.90	23.10	24.83	27.38	31.15	37.10	8.98	54.98	33.10	0.57	0.03
Co (ppm)	9.30	1.50	5.00	8.40	14.10	15.03	18.18	19.10	20.20	5.65	60.73	18.70	0.50	0.10
Mn (ppm)	196.10	68.00	150.00	188.00	260.00	262.10	274.80	286.40	334.00	73.13	37.29	266.00	-0.08	0.07
Fe (%)	2.76	0.56	2.21	3.19	3.60	3.70	3.74	3.96	4.27	1.11	40.19	3.71	-0.83	-0.31
As (ppm)	1781.66	22.10	489.80	1409.60	2459.60	3841.25	4632.80	4964.00	5512.50	1679.85	94.29	5490.40	1.03	0.19
U (ppm)	5.83	1.30	2.60	4.20	6.30	8.98	9.04	13.27	31.80	6.66	114.15	30.50	3.43	0.44
Au (ppb)	19.59	0.25	3.00	8.00	9.10	24.79	49.80	71.90	181.30	40.67	207.58	181.05	3.69	1.90
Th (ppm)	8.11	1.30	5.00	6.00	9.10	12.43	12.50	12.43	25.10	5.93	73.06	23.80	1.94	0.51
Sr (ppm)	9.65	3.00	5.00	7.00	11.00	17.30	20.80	28.30	30.00	7.86	81.41	27.00	1.73	0.44
Cd (ppm)	1.72	0.05	0.90	1.40	1.90	2.20	2.56	4.76	9.10	1.95	113.30	9.05	3.13	0.32
Sb (ppm)	1.16	0.20	0.60	0.90	1.20	1.41	2.30	3.71	4.90	1.14	98.43	4.70	2.45	0.43
Bi (ppm)	23.96	0.40	10.00	18.40	28.80	35.89	54.08	70.23	107.80	25.56	106.67	107.40	2.16	0.30
V (ppm)	43.75	10.00	23.00	54.00	65.00	70.00	70.40	72.60	76.00	23.06	52.70	66.00	-0.23	-0.24
Ca (%)	0.80	0.04	0.19	0.57	1.07	1.12	1.13	1.92	5.70	1.22	151.78	5.66	3.74	0.26
P (%)	0.07	0.03	0.04	0.06	0.10	0.10	0.10	0.10	0.17	0.04	62.56	0.14	1.30	0.20
La (ppm)	11.85	3.00	9.00	10.00	13.00	17.45	17.60	17.45	26.00	5.70	48.07	23.00	1.18	0.46
Cr (ppm)	35.70	8.00	21.00	42.00	51.00	55.00	56.60	64.20	71.00	20.01	56.05	63.00	-0.05	-0.21
Mg	0.20	0.07	0.15	0.18	0.25	0.27	0.30	0.45	0.51	0.11	54.04	0.44	1.62	0.23
Ba (ppm)	45.95	10.00	25.00	50.00	66.00	77.75	82.60	89.35	114.00	28.50	62.02	104.00	0.66	-1.10
Ti (%)	0.04	0.01	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.10	0.02	48.98	0.09	1.07	0.03
Al (%)	1.01	0.32	0.72	0.99	1.20	1.32	1.76	1.95	2.03	0.47	46.30	1.71	0.81	0.04
Na (%)	0.01	0.002	0.004	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	80.21	0.02	2.70	0.33
K (%)	0.22	0.09	0.16	0.22	0.24	0.29	0.34	0.41	0.46	0.09	43.57	0.37	1.15	-0.05
W (ppm)	8.15	0.30	2.60	5.00	11.80	14.34	24.60	26.47	28.00	8.56	105.06	27.70	1.45	0.34
Sc (ppm)	3.53	0.70	1.80	3.80	5.70	5.72	5.82	5.95	6.20	1.97	55.75	5.50	-0.13	-0.07
Tl (ppm)	0.26	0.10	0.20	0.30	0.30	0.30	0.30	0.32	0.40	0.08	29.77	0.30	-0.59	-0.45
S (%)	0.10	0.03	0.03	0.10	0.11	0.12	0.16	0.26	0.57	0.12	115.89	0.55	3.27	0.05
Ga (ppm)	4.40	1.00	3.00	5.00	6.00	6.15	7.00	7.00	7.00	1.85	41.97	6.00	-0.21	-0.20
Se (ppm)	0.50	0.25	0.25	0.50	0.70	0.80	0.82	0.90	0.90	0.25	50.57	0.65	0.28	-0.01

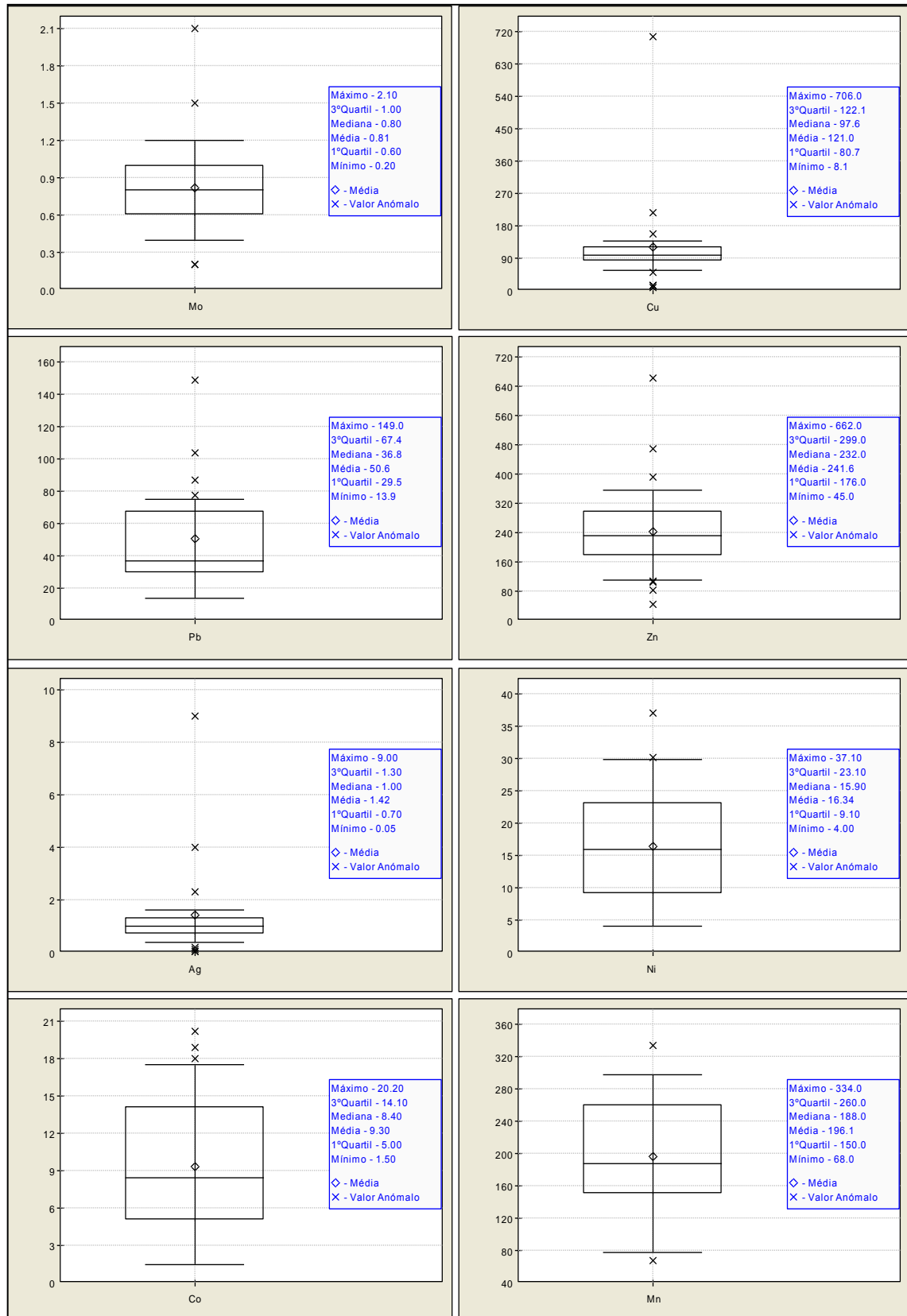
**Tabela 5.6-** Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos de amostras de poeiras de granulometria <250µm, relativamente à 2ª campanha de amostragem

Elemento químico	Média	Mínimo	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Máximo	DP	CV	Intervalo	CA	S'
Mo (ppm)	0.88	0.20	0.60	1.00	1.10	1.13	1.35	1.81	1.90	0.44	50.42	1.70	0.88	-0.25
Cu (ppm)	101.34	8.60	55.40	84.20	145.30	163.33	189.63	262.60	275.80	74.58	73.59	267.20	1.06	0.19
Pb (ppm)	62.10	11.70	28.00	44.70	60.90	79.34	95.77	135.96	357.40	74.98	120.75	345.70	3.53	0.53
Zn (ppm)	239.55	90.00	195.00	242.00	301.00	315.15	334.10	346.90	402.00	80.82	33.74	312.00	0.06	-0.02
Ag (ppm)	1.59	0.10	0.50	1.30	2.20	3.00	4.13	4.47	5.70	1.59	100.01	5.60	1.35	0.17
Ni (ppm)	14.94	3.60	12.80	16.50	20.30	20.35	20.62	20.87	22.20	5.89	39.45	18.60	-0.81	-0.21
Co (ppm)	7.15	1.90	4.20	7.70	9.80	10.10	10.12	10.62	16.70	3.66	51.16	14.80	0.55	-0.10
Mn (ppm)	187.55	69.00	153.00	186.00	243.00	250.15	251.40	258.85	332.00	63.61	33.92	263.00	0.10	0.02
Fe (%)	2.42	0.63	1.85	2.38	3.37	3.40	3.46	3.77	4.51	0.94	39.03	3.88	0.31	0.02
As (ppm)	1589.01	43.10	391.10	826.00	2125.80	2714.61	3415.36	3955.44	14500.00	2258.09	142.11	9956.90	2.99	0.44
U (ppm)	7.11	1.60	2.70	4.30	9.10	9.47	12.34	24.55	27.30	7.09	99.80	25.70	2.05	0.44
Au (ppb)	32.83	0.30	4.40	11.10	31.70	36.74	55.98	179.51	238.50	61.77	188.17	238.20	2.83	0.80
Th (ppm)	8.39	1.70	5.00	6.90	9.60	13.63	18.40	19.42	21.70	5.56	66.37	20.00	1.32	0.32
Sr (ppm)	9.90	3.00	4.00	6.00	9.00	10.20	18.70	35.05	55.00	12.73	128.56	52.00	2.94	0.78
Cd (ppm)	1.32	0.10	0.50	1.10	2.10	2.36	2.80	3.72	4.00	1.12	85.09	3.90	1.26	0.13
Sb (ppm)	5.18	0.20	0.80	0.80	2.10	2.41	3.28	9.45	78.80	17.38	335.79	78.60	4.43	3.37
Bi (ppm)	23.43	0.80	6.00	19.30	34.60	43.48	48.30	58.84	88.00	22.35	95.39	87.20	1.43	0.14
V (ppm)	36.00	8.00	29.00	32.00	46.00	46.90	53.60	70.45	117.00	24.26	67.38	109.00	2.04	0.24
Ca (%)	0.82	0.07	0.16	0.24	0.54	1.03	2.13	3.27	6.32	1.50	183.13	6.25	3.10	1.52
P (%)	0.08	0.03	0.05	0.07	0.09	0.10	0.13	0.17	0.23	0.05	64.30	0.20	1.93	0.14
La (ppm)	12.75	3.00	8.00	11.00	16.00	19.45	22.20	24.35	31.00	6.90	54.09	28.00	1.16	0.22
Cr (ppm)	29.00	7.00	23.00	31.00	37.00	41.15	42.40	47.05	67.00	14.89	51.35	60.00	0.44	-0.14
Mg	0.22	0.09	0.15	0.19	0.25	0.31	0.40	0.45	0.54	0.12	55.13	0.45	1.62	0.25
Ba (ppm)	34.25	12.00	25.00	36.00	42.00	46.35	54.50	59.75	74.00	15.94	46.54	62.00	0.73	-0.10
Ti (%)	0.05	0.02	0.03	0.04	0.07	0.08	0.08	0.09	0.09	0.02	45.81	0.07	0.82	0.28
Al (%)	0.97	0.41	0.69	0.84	1.32	1.47	1.56	1.83	2.52	0.52	53.17	2.11	1.68	0.21
Na (%)	0.01	0.002	0.004	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.002	35.64	0.01	-0.05	-0.17
K (%)	0.21	0.11	0.15	0.18	0.27	0.30	0.33	0.36	0.47	0.09	43.75	0.36	1.21	0.29
W (ppm)	12.60	0.40	2.90	6.80	16.30	17.85	26.41	36.81	78.80	17.96	142.57	78.40	2.95	0.43
Sc (ppm)	2.85	0.50	1.70	2.40	4.00	4.05	4.39	5.41	9.40	2.01	70.65	8.90	1.89	0.19
Tl (ppm)	0.28	0.10	0.20	0.30	0.30	0.30	0.31	0.42	0.70	0.12	42.73	0.60	2.27	-0.20
S (%)	0.09	0.03	0.07	0.09	0.12	0.13	0.13	0.16	0.25	0.05	56.02	0.22	1.23	0.08
Ga (ppm)	4.00	2.00	3.00	4.00	5.00	5.15	6.00	6.20	10.00	1.84	45.88	8.00	1.93	0.00
Se (ppm)	0.65	0.30	0.30	0.50	0.80	0.83	1.00	1.11	3.20	0.65	100.39	2.90	3.42	0.30

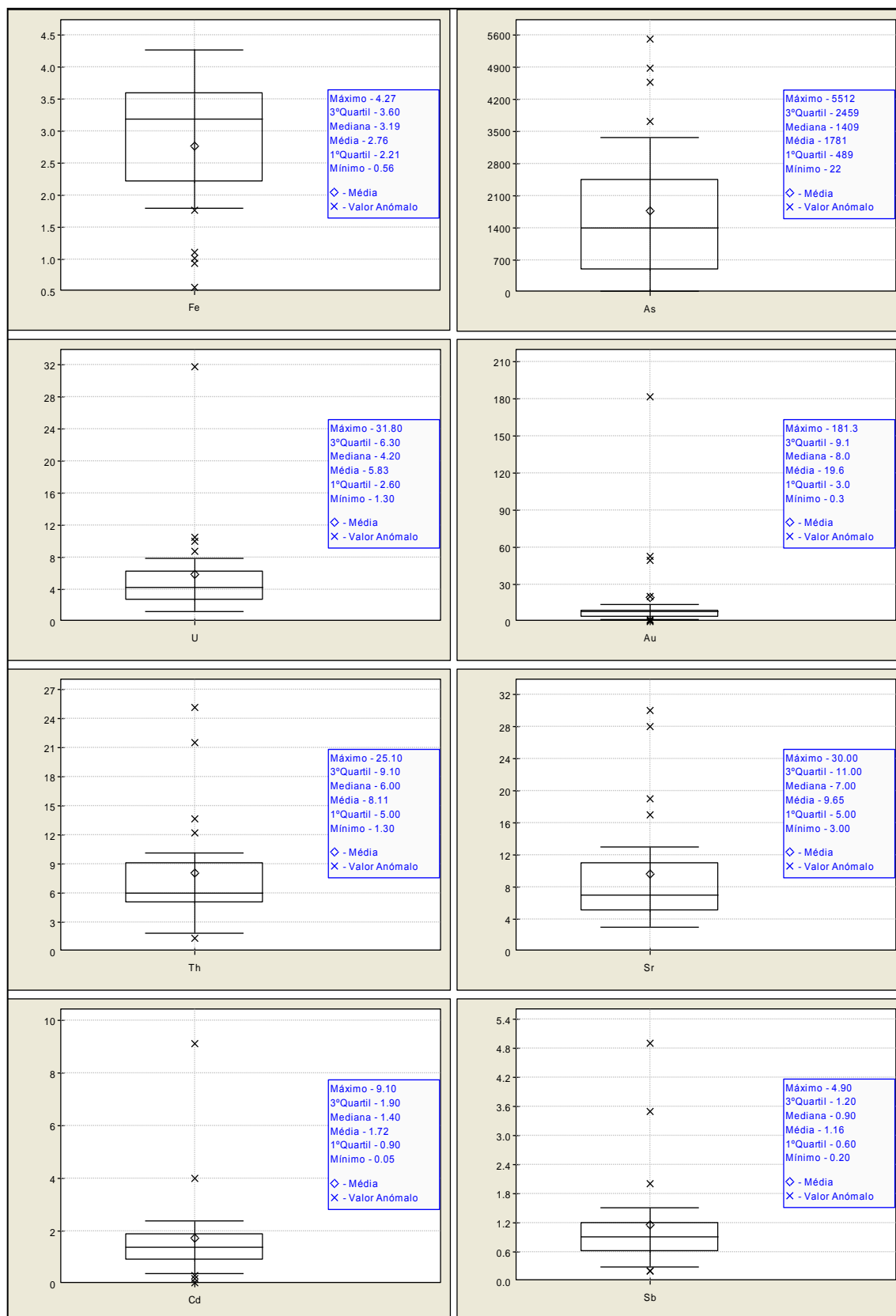
A comparação dos resultados permite constatar que as amostras da 1ª campanha apresentam maiores concentrações em elementos em relação às amostras da 2ª campanha, com excepção dos elementos Mo, Pb, Ag, U, Au, Th, Sr, Sb, La, W e Se, como se pode verificar nos histogramas apresentados na cartografia pontual.

Nos dados da 1ª campanha, a maioria dos elementos apresentam distribuições assimétricas positivas, conferida pela presença de "outliers", como se pode facilmente constatar pela análise dos diagramas de extremos e quartis (Figuras 5.12 a 5.16).

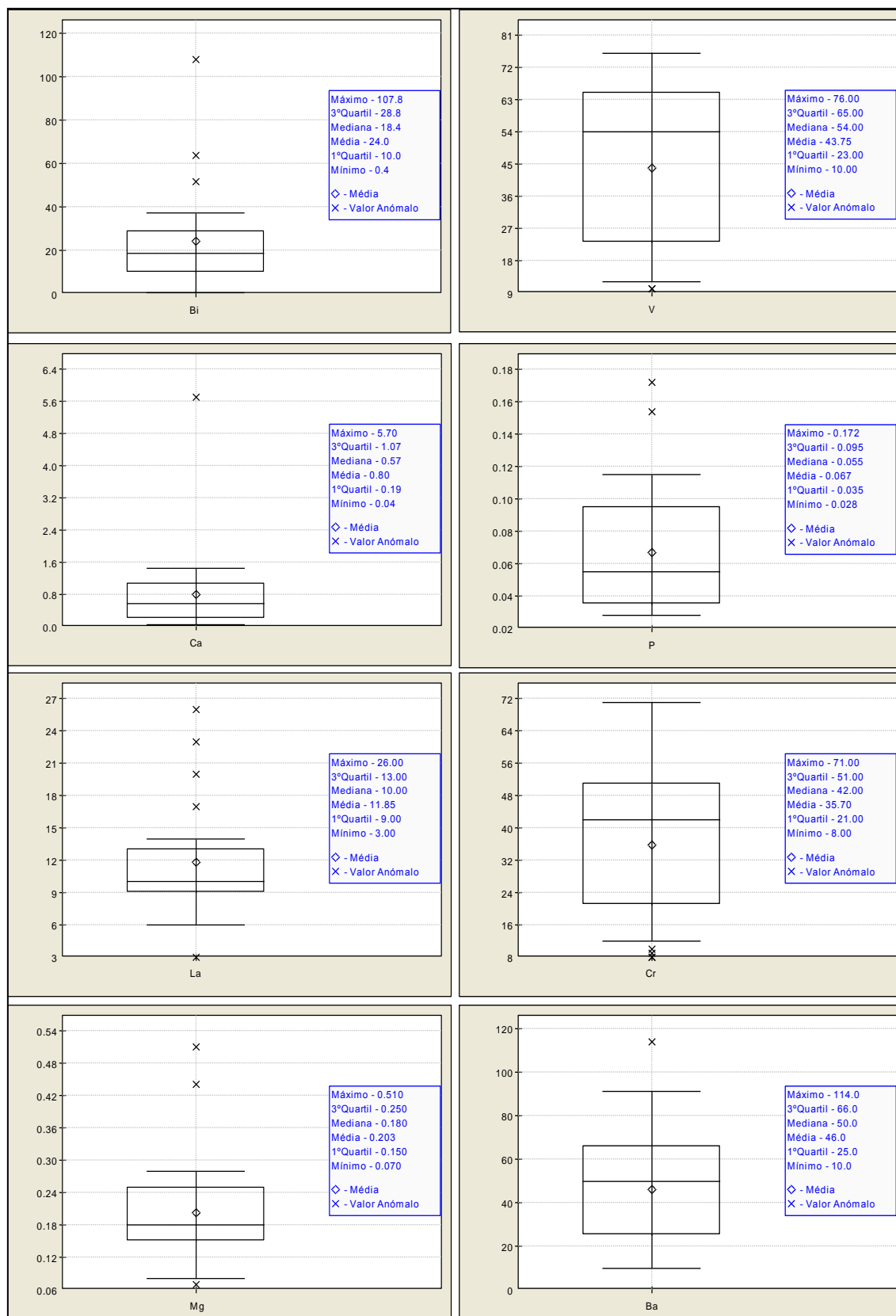




**Figura 5.12** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn relativas às amostras de poeiras (<250µm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm.

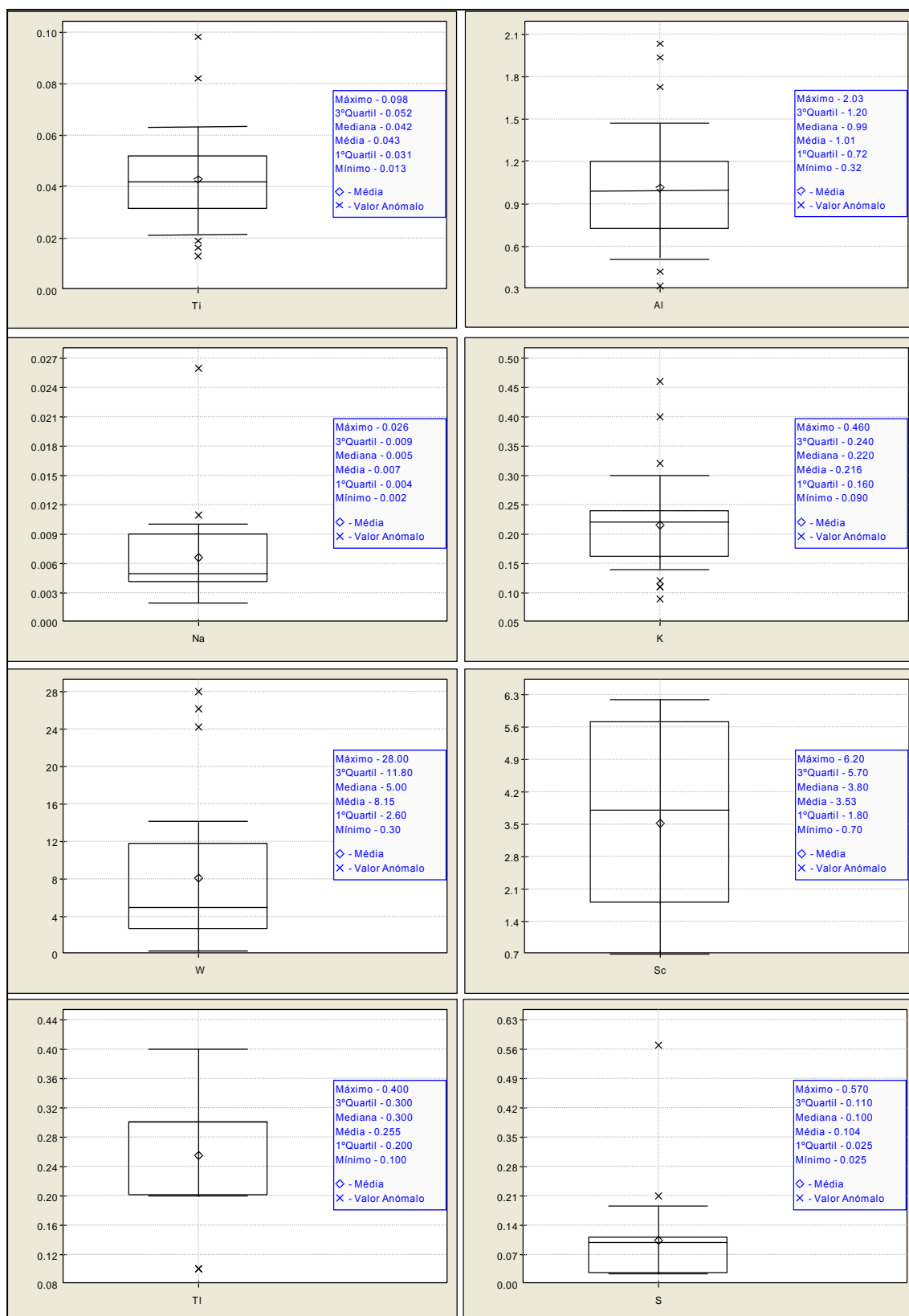


**Figura 5.13** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb relativos às amostras de poeiras (<250µm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a exceção Fe e do Au, expressos em % e em ppb, respectivamente.

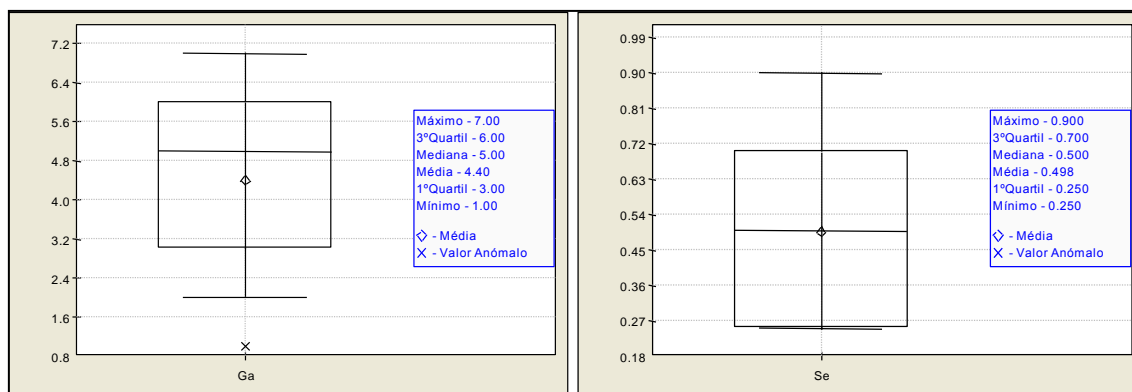


**Figura 5.14** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba relativos às amostras de poeiras (<250 $\mu$ m, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a exceção do Ca, P e Mg, expressos em %.





**Figura 5.15** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Sc, Ti, S relativos às amostras de poeiras (<250µm, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a exceção do Ti, Al, Na e K, expressos em %.



**Figura 5.16** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ga e Se de amostras de poeiras (<math><250\mu\text{m}</math>, 1ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm.

Neste grupo enquadram-se os seguintes elementos: Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, Ca, P, La, Mg, Ba, Ti, Al, Na, K, W e S. A maioria destes elementos apresentam valores da média significativamente mais elevados que a mediana, e o mesmo acontece com os valores do 3º quartil e o valor máximo.

Os elementos referidos acima apresentam um comportamento semelhante em relação á assimetria nas amostras da 2ª campanha de amostragem, com a excepção Zn e do Na, que apresentam valores muito próximos do zero, considerando as suas distribuições “quase” simétricas. Elementos como o V, Sc, Ti, Ga e Se, juntam-se ao grupo dos elementos com assimetria positiva. A presença de “outliers” é facilmente perceptível pela análise das figuras 5.17 a 5.21 que representa os diagramas de extremos e quartis.

De acordo com os Coeficientes de variação (CV) da Tabela 5.4 e e 5.5, nas amostras de poeiras da Mina do Pintor a escala de variabilidade, considerada como uma indicação da presença de valores muito extremos é a seguinte:

**1ª campanha:** Au> Ca> Ag> Cu> S> U> Cd> Bi> W> Sb> As> Sr> Na> Th> Pb> P> Ba> Co> Zn> Cr> Sc> Ni> Mg> V> Mo> Se> Ti> La> Al> K> Ga> Fe> Mn> Ti

e na

**2ª campanha:** Sb> Au> Ca> W> As> Sr> Pb> Se> Ag> U> Bi> Cd> Cu> Sc> V> Th> P> S> Mg> La> Al> Cr> Co> Mo> Ba> Ga> Ti> K> Ti> Ni> Fe> Na> Mn> Zn

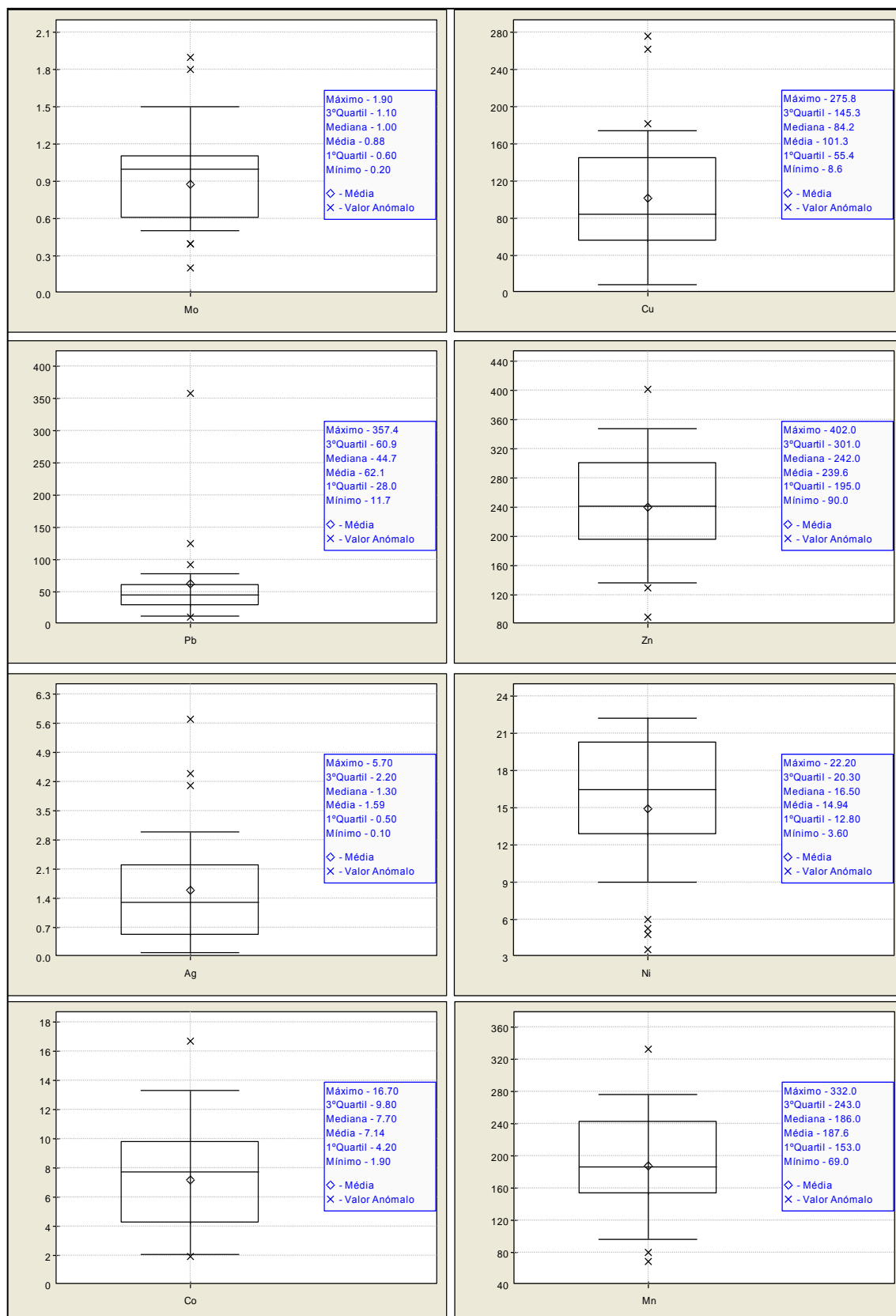
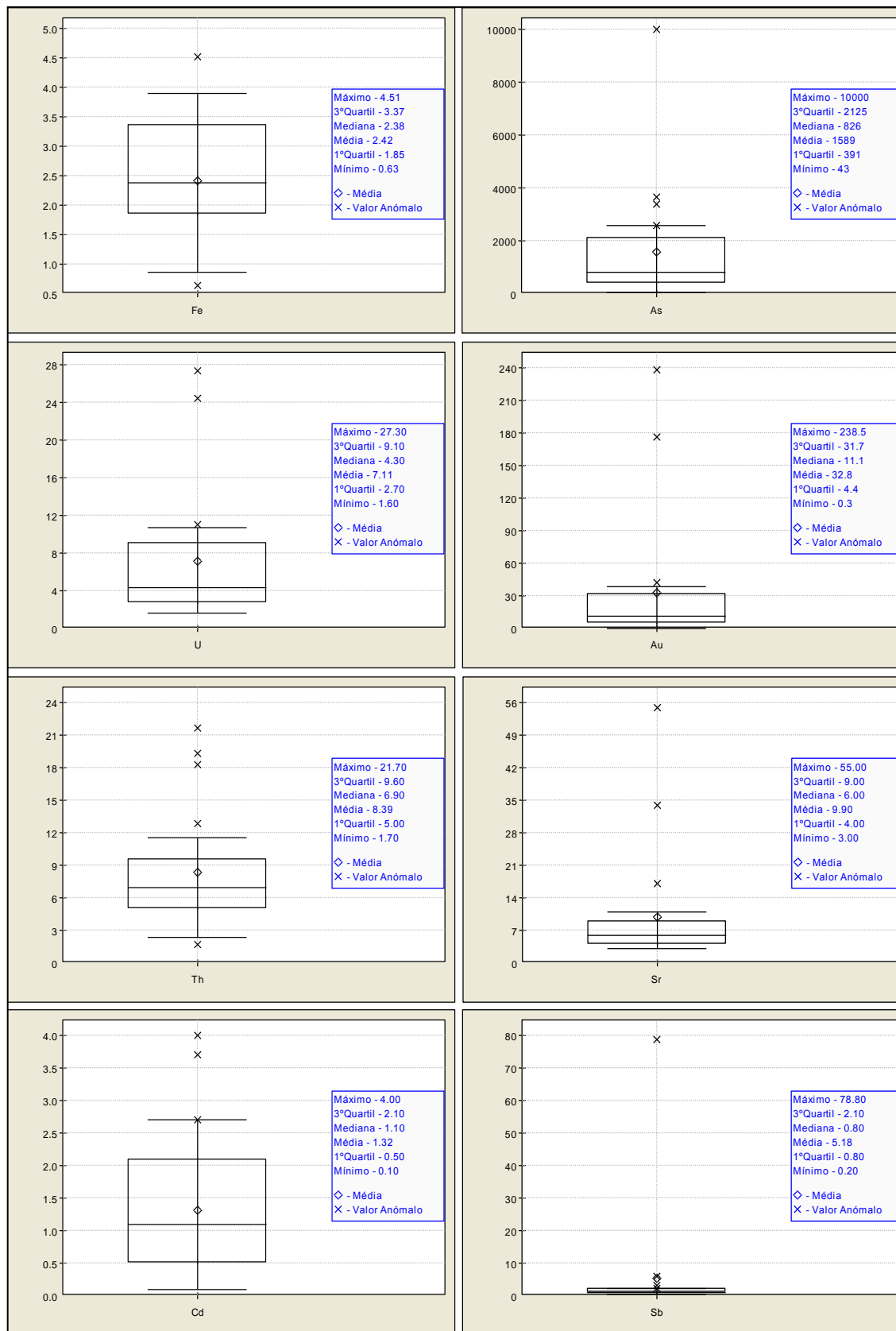
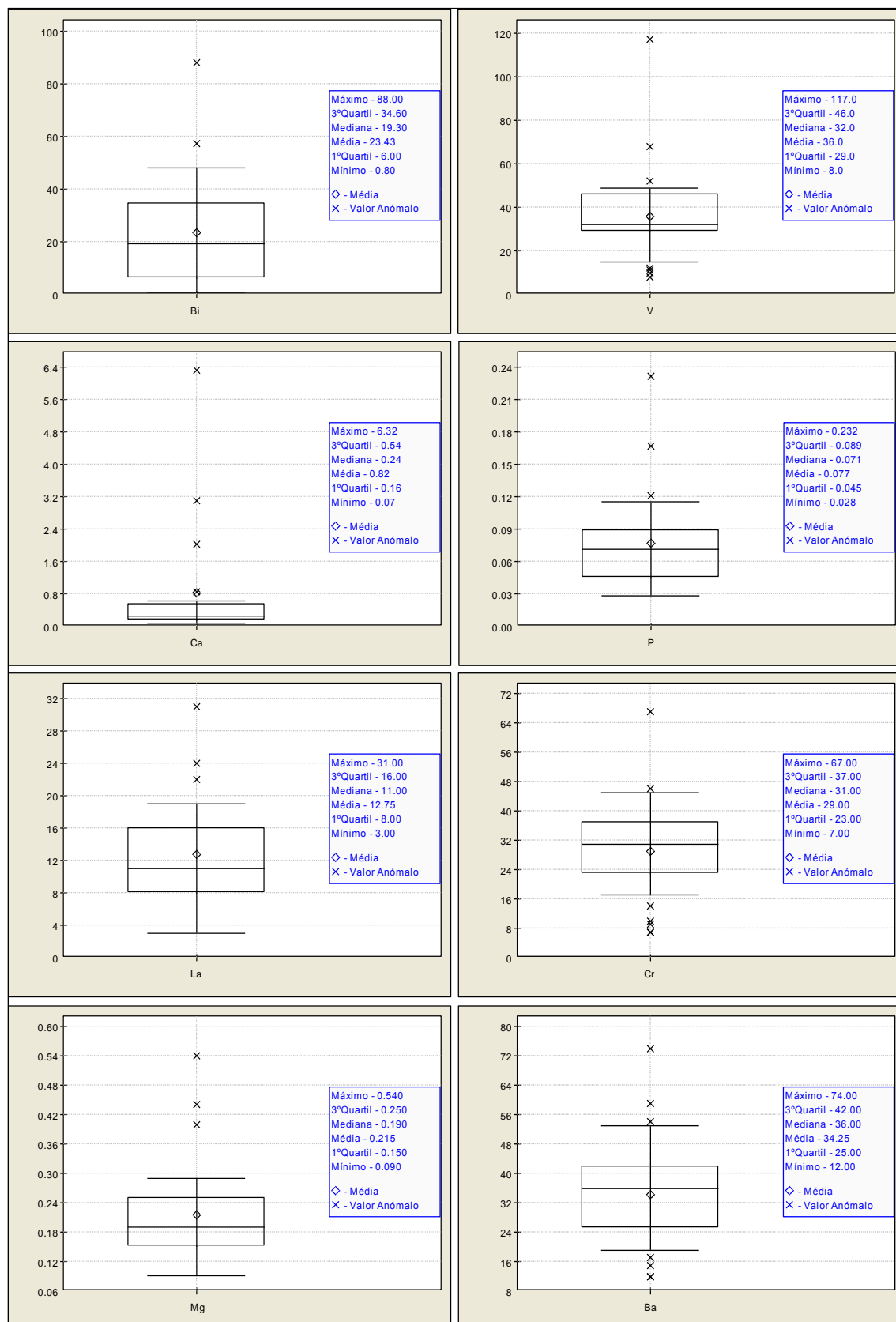


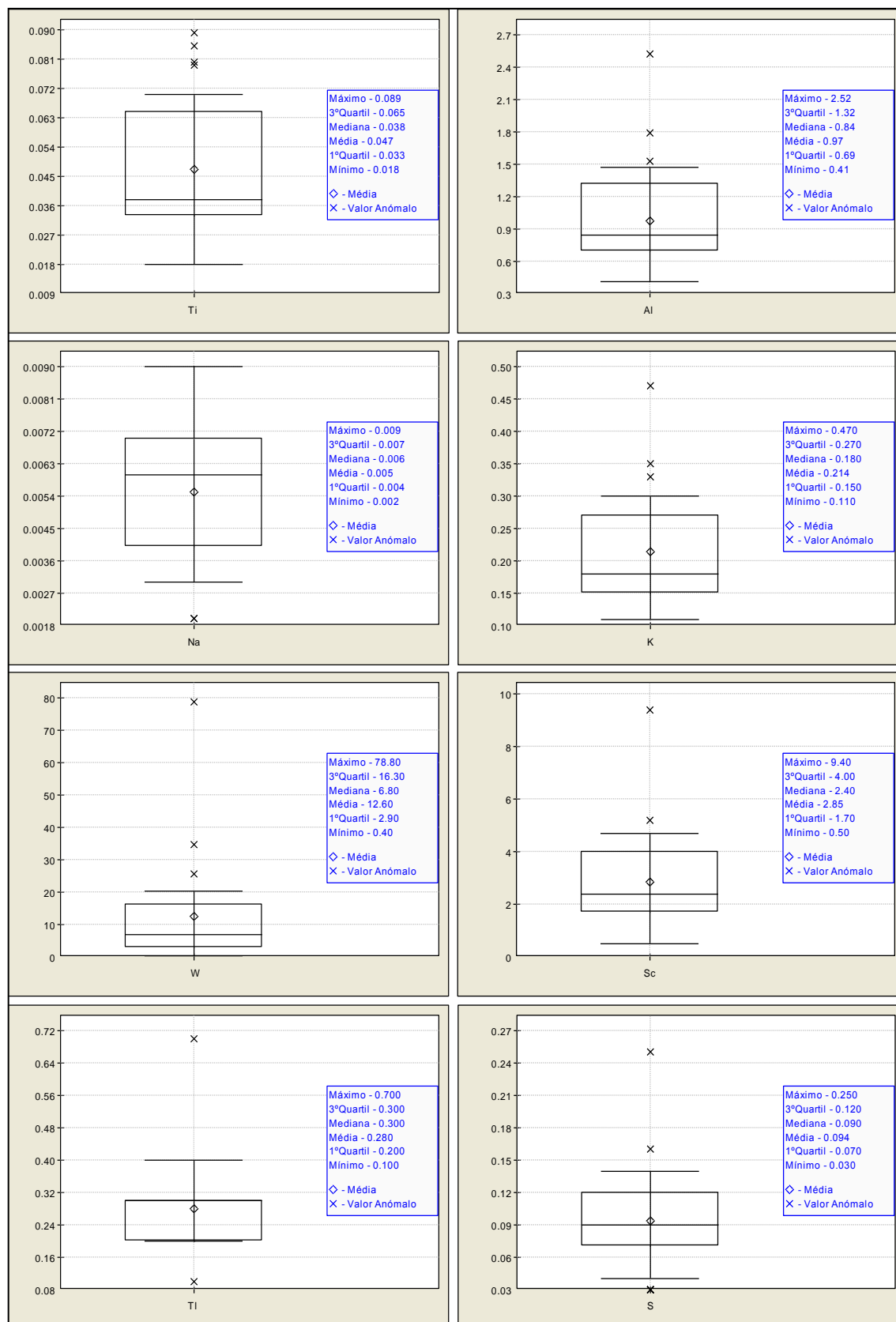
Figura 5.17 - Diagramas de extremos e quartis para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn relativos às amostras amostras de poeiras (<250µm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm.



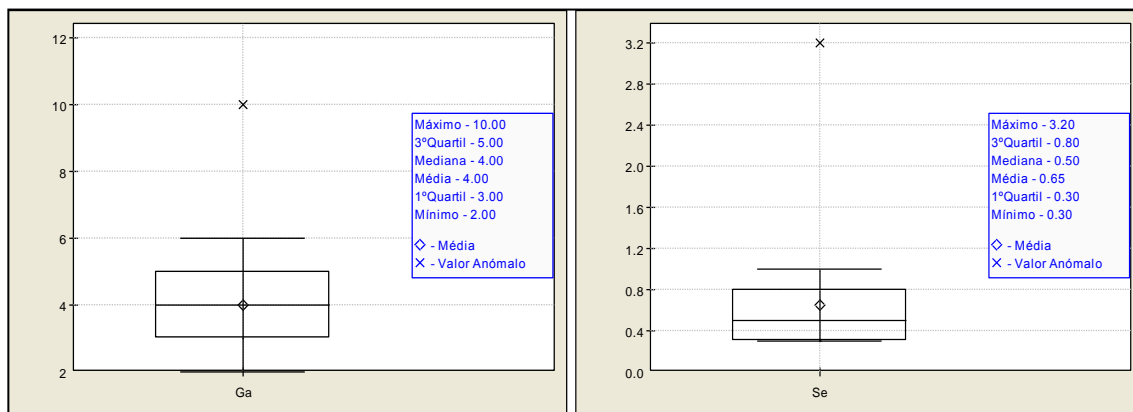
**Figura 5.18** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb relativos às amostras de poeiras (<250 $\mu$ m, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a exceção Fe e do Au, expressos em % e em ppb, respectivamente.



**Figura 5.19** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba de amostras de poeiras (<250µm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a exceção do Ca, P e Mg, expressos em %.



**Figura 5.20** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Sc, TI, S relativos às amostras de poeiras (<250 $\mu$ m, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm, com a exceção do Ti, Al, Na e K, expressos em %.



**Figura 5.21** - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ga e Se de amostras de poeiras (<250µm, 2ª campanha). Todos os elementos estão expressos em ppm.

Para um melhor estudo do comportamento dos metais em amostras de poeiras, apenas nos incidimos no estudo dos metais com cariz tóxico.

Na tabela 5.7 apresentamos os valores normais, os valores aceitáveis e os valores máximos dos metais para este tipo de meio amostral, adaptado de Fabis, 1987 in Sezgin et al., (2003) e os valores máximos atingidos pelos mesmos metais nas amostras em estudo.

**Tabela 5.7** - Valores normais, valores aceitáveis e valores máximos dos metais para neste tipo de meio amostral e comparação com os máximos observados nas duas campanhas

Metais	Amplitude normal	Valores aceitáveis	Valores máximos	1ª campanha		2ª campanha	
				<2mm Máximo	<250µm Máximo	<2mm Máximo	<250µm Máximo
Mo	1-5	5	s/ inf.	2.1	2.1	1.4	1.9
Cu	5-20	50	100	652.6	706	194.2	275.8
Pb	0.1-20	100	100	294	149	241.6	357.4
Zn	10-50	300	300	569	662	263	402
Ni	10-50	50	50	25.4	37.1	21.4	22.2
Co	1-10	50	s/ inf.	16.10	20	19.9	16.7
As	2-20	20	s/ inf.	6547.4	5512.5	9998.1	14500
Cd	0.1-1	3	3	7.6	9.1	2.7	4
Cr	10-50	100	100	49	71	67	67

### 5.2.2. Análise estatística bivariada dos dados geoquímicos

Neste item apresenta-se a análise do comportamento entre pares de elementos através do cálculo da matriz de correlação, sendo apresentados os valores dos coeficientes de correlação superiores a 0.5.



**Tabela 5.8** - Resumo da matriz de correlação das amostras de poeira da 1ª campanha de amostragem (<2mm) tendo em consideração a globalidade dos resultados (n=20)

	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Au	Cd	Cr
Mo	1.00	<b>0.70</b>	<b>0.72</b>		<b>0.65</b>	<b>0.60</b>	<b>0.51</b>			<b>0.56</b>	<b>0.64</b>		<b>0.65</b>
Cu		1.00	<b>0.73</b>	<b>0.67</b>	<b>0.92</b>		<b>0.61</b>		<b>0.80</b>	<b>0.80</b>	<b>0.81</b>	<b>0.71</b>	<b>0.54</b>
Pb		<b>0.92</b>	1.00		<b>0.81</b>				<b>0.52</b>	<b>0.54</b>	<b>0.88</b>		<b>0.51</b>
Zn		<b>0.70</b>	<b>0.58</b>	1.00	<b>0.60</b>				<b>0.54</b>	<b>0.51</b>		<b>0.88</b>	
Ag		<b>0.98</b>	<b>0.91</b>	<b>0.68</b>	1.00		<b>0.55</b>		<b>0.86</b>	<b>0.83</b>	<b>0.89</b>	<b>0.69</b>	<b>0.57</b>
Ni	<b>0.61</b>					1.00			<b>0.52</b>				<b>0.75</b>
Co							1.00	<b>0.91</b>	<b>0.57</b>	<b>0.51</b>	<b>0.54</b>		<b>0.63</b>
Mn						<b>0.57</b>	<b>0.93</b>	1.00	<b>0.52</b>				<b>0.70</b>
Fe		<b>0.84</b>	<b>0.70</b>	<b>0.62</b>	<b>0.79</b>				1.00	<b>0.80</b>	<b>0.71</b>	<b>0.65</b>	<b>0.58</b>
As	<b>0.51</b>	<b>0.87</b>	<b>0.74</b>	<b>0.60</b>	<b>0.85</b>				<b>0.85</b>	1.00	<b>0.71</b>	<b>0.67</b>	
Au		<b>0.93</b>	<b>0.86</b>	<b>0.64</b>	<b>0.94</b>				<b>0.65</b>	<b>0.69</b>	1.00		
Cd		<b>0.91</b>	<b>0.80</b>	<b>0.87</b>	<b>0.92</b>				<b>0.76</b>	<b>0.84</b>	<b>0.84</b>	1.00	
Cr	<b>0.58</b>					<b>0.84</b>	<b>0.70</b>	<b>0.77</b>					1.00

Pela análise da tabela 5.8 observa-se uma maior correlação, por ordem decrescente, entre os elementos: Ag/Cu (0.98), Au/Ag (0.94), Au/Cu (0.93), Mn/Co (0.93), Pb/Cu (0.92), Cu/Ag (0.92), Cd/Ag (0.92), Ag/Pb (0.91), Cd/Cu (0.91), Pb/Au (0.88), Zn/Cd (0.88), As/Cu (0.87), Ag/Fe (0.86), Pb/Au (0.88), As/Ag (0.85), As/Fe (0.85), Cd/As (0.84), Cd/Au (0.84), Cr/Ni (0.84), Fe/Cu (0.80), Cd/Pb (0.80), Cr/Mn (0.77), Cd/Fe (0.76), As/Pb (0.74), Mo/Pb (0.72), As/Au (0.71), Fe/Au (0.71), Mo/Cr (0.70), Zn/Cu (0.70), Fe/Pb (0.70), Cr/Co (0.70), Ag/Zn (0.68), Mo/Cr (0.65), Mo/Ag (0.65), Mo/Au (0.64), Au/Zn (0.64), Fe/Zn (0.62), Ni/Mo (0.61), Cu/Co (0.61), As/Zn (0.60), Zn/Pb (0.58), Fe/Cr (0.58), Mn/Ni (0.57), Co/Fe (0.57), Ag/Cr (0.57), Mo/As (0.56), Ag/Co (0.55), Co/Au (0.54), Cu/Cr (0.54), Ni/Fe (0.52), Mn/Fe (0.52), Mo/Co (0.51), Co/As (0.51), Pb/Cr (0.51).

Da análise dos diagramas de dispersão com regressão (Anexo VI) e da tabela 5.8, correspondente às amostras de solos de granulometria <2mm da 1ª campanha de amostragem, permitiu-nos estabelecer alguns padrões de comportamento entre pares de variáveis:

- i. Pares de variáveis que apresentam uma nuvem de dispersão condicionada pela presença de um único "outlier", como o caso do par: Ag/Cu, Pb/Cu, Cu/Ag, Cd/Ag, Ag/Pb, Cd/Cu, Pb/Au, Pb/Au, As/Ag, As/Fe, Cd/Au, Fe/Cu, Cd/Pb, As/Pb, As/Au, Fe/Au, Zn/cu, Fe/Pb e Zn/Pb.
- ii. Pares de variáveis que apresentam uma nuvem condicionada por problemas analíticos (pares em que os valores são muito próximos,



elementos que estejam abaixo do limite de detecção) e que são excluídos de pares passíveis de correlação, sendo eles: Au/Ag, Au/Cu, Ag/Fe, Mo/Pb, Au/Zn e Cu/Co.

- iii. Pares sem correlação: Ag/Co, Ag/Cr, Co/Au e Cu/Cr.
- iv. Pares de variáveis que possuem coeficientes de correlação significativos mas a nuvem de dispersão mostra não ser significativa: Cd/Fe, Mo/Cr, Ag/Zn, Mo/Ag, Ni/Mo, Fe/Cr, Co/Fe, Mo/As, Ni/Fe, Mo/Co, Co/As e Pb/Cr.
- v. Pares de variáveis que apresentam correlação significativa comprovada pela nuvem de dispersão: Mn/Co, Zn/Cd, As/Cu, Cd/As, Cr/Ni, Cr/Mn, Cr/Co, Fe/Zn, As/Zn, Mn/Ni e Mn/Fe.

**Tabela 5.9** - Resumo da matriz de correlação das amostras de poeira da 1ª campanha de amostragem (<250µm) tendo em consideração a globalidade dos resultados (n=20)

	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Au	Cd	Cr
Mo	1.00					0.67							0.66
Cu		1.00	0.55	0.81	0.76		0.53		0.79	0.91	0.63	0.81	
Pb		0.79	1.00	0.69	0.74				0.52	0.54	0.71		
Zn		0.84	0.77	1.00	0.76		0.59		0.70	0.77	0.67	0.85	
Ag		0.97	0.85	0.82	1.00		0.57		0.82	0.78	0.84	0.71	
Ni	0.73					1.00	0.60	0.58					0.78
Co							1.00	0.95	0.61				0.75
Mn						0.56	0.92	1.00					0.67
Fe		0.57	0.55	0.70	0.56		0.66	0.56	1.00	0.72	0.54	0.74	
As		0.73	0.61	0.72	0.75				0.67	1.00	0.68	0.89	
Au											1.00	0.54	
Cd		0.97	0.81	0.88	0.97				0.59	0.79		1.00	
Cr	0.69					0.82	0.69	0.70	0.51				1.00

Pela análise da tabela 5.9 observa-se uma maior correlação, por ordem decrescente, entre os elementos: Ag/Cu (0.97), Cd/Cu (0.97), Cd/Ag (0.97), Co/Mn (0.95), Cu/As (0.91), As/Cd (0.89), Cd/Zn (0.88), Ag/Pb (0.85), Zn/Cu (0.84), Ag/Au (0.88), Ag/Zn (0.82), Ag/Fe (0.82), Cr/Ni (0.82), Pb/Cu (0.79), Cu/Fe (0.79), Ag/As (0.78), Zn/Pb (0.77), Zn/As (0.77), Co/Cr (0.75), Fe/Cd (0.74), Ni/Mo (0.73), Fe/As (0.72), Pb/Au (0.71), Zn/Fe (0.70), Cr/Mn (0.70), Cr/Mo (0.69), As/Au (0.68), Zn/Au (0.67), Fe/Co (0.66), Cu/Au (0.63), As/Pb (0.61), Ni/Co (0.60), Zn/Co (0.59), Ni/Mn (0.58), Ag/Co (0.57), Fe/Pb (0.55), Fe/Au (0.54) e Cu/Co (0.53).

Da análise dos diagramas de dispersão com regressão (Anexo VI) e da tabela 5.9, correspondente às amostras de solos de granulometria <250µm da 1ª



campanha de amostragem, permitiu-nos estabelecer alguns padrões de comportamento entre pares de variáveis:

- i) Pares de variáveis que apresentam uma nuvem de dispersão condicionada pela presença de um único "outlier", como o caso do par: Ag/Cu, Cd/Cu, Cd/Ag, Zn/Cu, Pb/Cu, Fe/Cd e As/Pb.
- ii) Pares sem correlação: Ag/Au, Cu/Au, Ag/Co e Cu/Co.
- iii) Pares de variáveis que possuem coeficientes de correlação significativos mas a nuvem de dispersão mostra não ser significativa: As/Cd, Cd/Zn, Ag/Zn, Ag/Fe, Cu/Fe, Ag/As, Fe/As, Pb/Au, Cr/Mo, As/Au, Zn/Au, Fe/Pb e Fe/Au.
- iv) Pares de variáveis que apresentam correlação significativa comprovada pela nuvem de dispersão: Co/Mn, Cu/As, Ag/Pb, Cr/Ni, Zn/Pb, Zn/As, Co/Cr, Ni/Mo, Zn/Fe, Cr/Mn, Fe/Co, Ni/Co, Zn/Co e Ni/Mn.

**Tabela 5.10** - Resumo da matriz de correlação das amostras de poeira da 2ª campanha de amostragem (<2mm) tendo em consideração a globalidade dos resultados (n=20)

	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Au	Cd	Cr
Mo	1.00	<b>0.62</b>	<b>0.54</b>		<b>0.53</b>	<b>0.81</b>	<b>0.52</b>		<b>0.58</b>	<b>0.61</b>	<b>0.57</b>	<b>0.51</b>	<b>0.71</b>
Cu	<b>0.51</b>	1.00	<b>0.89</b>	<b>0.55</b>	<b>0.92</b>		<b>0.59</b>		<b>0.75</b>	<b>0.96</b>	<b>0.90</b>	<b>0.91</b>	<b>0.61</b>
Pb		<b>0.91</b>	1.00		<b>0.94</b>				<b>0.71</b>	<b>0.88</b>	<b>0.95</b>	<b>0.91</b>	
Zn		<b>0.66</b>	<b>0.51</b>	1.00		<b>0.62</b>	<b>0.71</b>	<b>0.51</b>	<b>0.71</b>	<b>0.53</b>	<b>0.53</b>	<b>0.54</b>	<b>0.70</b>
Ag		<b>0.93</b>	<b>0.91</b>		1.00				<b>0.67</b>	<b>0.94</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	
Ni	<b>0.66</b>			<b>0.62</b>		1.00	<b>0.73</b>	<b>0.72</b>	<b>0.72</b>				<b>0.88</b>
Co				<b>0.62</b>		<b>0.73</b>	1.00	<b>0.83</b>	<b>0.85</b>	<b>0.59</b>	<b>0.53</b>	<b>0.51</b>	<b>0.87</b>
Mn				<b>0.66</b>		<b>0.76</b>	<b>0.92</b>	1.00	<b>0.76</b>				<b>0.79</b>
Fe		<b>0.72</b>	<b>0.55</b>	<b>0.79</b>	<b>0.53</b>	<b>0.72</b>	<b>0.82</b>	<b>0.83</b>	1.00	<b>0.73</b>	<b>0.72</b>	<b>0.72</b>	<b>0.87</b>
As		<b>0.84</b>	<b>0.95</b>		<b>0.83</b>					1.00	<b>0.91</b>	<b>0.91</b>	<b>0.60</b>
Au		<b>0.60</b>	<b>0.62</b>	<b>0.56</b>							1.00	<b>0.93</b>	<b>0.57</b>
Cd		<b>0.95</b>	<b>0.92</b>	<b>0.61</b>	<b>0.96</b>				<b>0.59</b>	<b>0.82</b>	<b>0.64</b>	1.00	<b>0.52</b>
Cr				<b>0.64</b>		<b>0.85</b>	<b>0.92</b>	<b>0.92</b>	<b>0.87</b>				1.00

Pela análise da tabela 5.10 observa-se uma maior correlação, por ordem decrescente, entre os elementos: Ag/Au (0.96), Cu/As (0.96), As/Pb (0.95), Pb/Au (0.95), Cd/Cu (0.95), Ag/As (0.94), Pb/Ag (0.94), Ag/Cu (0.93), Au/Cd (0.93), Cr/Co (0.92), Mn/Co (0.92), Cr/Mn (0.92), Cd/Pb (0.92), Pb/Cu (0.91), As/Au (0.91), As/Cd (0.91), Cu/Au (0.90), Mo/Ni (0.89), Ni/Cr (0.88), Fe/Cr (0.87), Co/Fe (0.85), Fe/Mn (0.83), Fe/Zn (0.79), Mn/Ni (0.76), Cu/Fe (0.75), Ni/Co (0.73), Fe/As (0.73), Ni/Fe (0.72), Fe/Cd (0.72), Fe/Au (0.72), Mo/Cr (0.71), Zn/Co (0.71), Pb/Fe (0.71), Zn/Cr (0.70), Ag/Fe (0.67), Zn/Cu (0.66),

Mn/Zn (0.66), Mo/Co (0.62), Mo/Cu (0.62), Zn/Ni (0.62), Mo/As (0.61), Cd/Zn (0.61), Cu/Cr (0.61), As/Cr (0.60), Co/As (0.59), Cu/Co (0.59), Mo/Fe (0.58), Au/Cr (0.57), Mo/Au (0.57), Au/Zn (0.56), Mo/Pb (0.54), Mo/Pb (0.53), Co/Au (0.53), Zn/As (0.53), Cd/Cr (0.52), Mo/Cd (0.51) e Co/Cd (0.51).

Da análise dos diagramas de dispersão com regressão (Anexo VI) e da tabela 5.10, correspondente às amostras de solos de granulometria <2mm da 2ª campanha de amostragem, permitiu-nos estabelecer alguns padrões de comportamento entre pares de variáveis:

- i. Pares de variáveis que apresentam uma nuvem de dispersão condicionada pela presença de um único "outlier", como o caso do par: Cu/As, As/Pb, Cd/Cu, Ag/As, Pb/Ag, Ag/Cu, Cr/Co, Mn/Co, Cr/Mn, Pb/Cu, As/Cd, Ni/Co, Zn/Ni, Co/As, Co/Au, Zn/As, Mo/Cd e Co/Cd.
- ii. Pares de variáveis que apresentam uma nuvem condicionada por problemas analíticos (pares em que os valores são muito próximos, elementos que estejam abaixo do limite de detecção) e que são excluídos de pares passíveis de correlação.
- iii. Pares sem correlação: Mo/As e Mo/Au.
- iv. Pares de variáveis que possuem coeficientes de correlação significativos mas a nuvem de dispersão mostra não ser significativa: Ag/Au, Pb/Au, As/Au, Cu/Au, Fe/As, Fe/Au, Mo/Cr, Zn/Co, Pb/Fe, Zn/Cr, Ag/Fe, Mo/Co, Mo/Cu, Cu/Cr, As/Cr, Mo/Fe, Au/Cr, Mo/Pb e Cd/Cr.
- v. Pares de variáveis que apresentam correlação significativa comprovada pela nuvem de dispersão: Cd/Pb, Mo/Ni, Ni/Cr, Fe/Cr, Co/Fe, Fe/Mn, Fe/Zn, Mn/Ni, Cu/Fe, Ni/Fe, Fe/Cd, Zn/Cu, Mn/Zn, Cd/Zn e Cu/Co.

Pela análise da tabela 5.11 observa-se uma maior correlação, por ordem decrescente, entre os elementos:

As/Pb (0.98), Pb/Ag (0.96), Cu/As (0.95), Cd/Cu (0.95), Ag/Cd (0.94), Pb/Au (0.92), As/Cd (0.92), Cr/Co (0.92), Cu/Ag (0.91), Ag/As (0.91), Ag/Au (0.90), Pb/Cd (0.90), Cu/Au (0.89), As/Au (0.89), Cu/Pb (0.88), Mn/Co (0.84), Au/Cd (0.83), Cr/Mn (0.81), Cr/Fe (0.80), Ni/Cr (0.79), Co/Fe (0.78), Fe/Mn (0.75), Fe/As (0.72), Ag/Fe (0.71), Pb/Fe (0.69), Cu/Zn (0.66),



Mn/Ni (0.65), Cu/Fe (0.64), Fe/Cd (0.61), Zn/As (0.59), Fe/Ni (.59), Fe/Au (0.59), Zn/Cd (0.58), Pb/Zn (0.52), Zn/Ag (0.51) e Zn/Fe (0.50).

**Tabela 5.11** - Resumo da matriz de correlação das amostras de poeira da 2ª campanha de amostragem (<250µm) tendo em consideração a globalidade dos resultados (n=20)

	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Au	Cd	Cr
Mo	1.00												
Cu		1.00	<b>0.88</b>	<b>0.66</b>	<b>0.91</b>				<b>0.64</b>	<b>0.95</b>	<b>0.89</b>	<b>0.92</b>	
Pb		<b>0.71</b>	1.00	<b>0.52</b>	<b>0.96</b>				<b>0.69</b>	<b>0.91</b>	<b>0.92</b>	<b>0.90</b>	
Zn		<b>0.60</b>		1.00	<b>0.51</b>				<b>0.50</b>	<b>0.59</b>		<b>0.58</b>	
Ag		<b>0.91</b>	<b>0.83</b>		1.00				<b>0.71</b>	<b>0.91</b>	<b>0.90</b>	<b>0.94</b>	
Ni	<b>0.51</b>					1.00		<b>0.54</b>	<b>0.51</b>				<b>0.66</b>
Co						<b>0.67</b>	1.00	<b>0.75</b>	<b>0.78</b>				<b>0.83</b>
Mn						<b>0.65</b>	<b>0.84</b>	1.00	<b>0.70</b>				<b>0.72</b>
Fe		<b>0.50</b>			<b>0.52</b>	<b>0.59</b>	<b>0.83</b>	<b>0.75</b>	1.00	<b>0.72</b>	<b>0.59</b>	<b>0.61</b>	<b>0.74</b>
As		<b>0.77</b>	<b>0.98</b>		<b>0.86</b>				<b>0.52</b>	1.00	<b>0.89</b>	<b>0.92</b>	
Au		<b>0.62</b>	<b>0.75</b>		<b>0.80</b>					<b>0.75</b>	1.00	<b>0.83</b>	
Cd		<b>0.95</b>	<b>0.72</b>	<b>0.54</b>	<b>0.93</b>					<b>0.79</b>	<b>0.63</b>	1.00	
Cr						<b>0.79</b>	<b>0.92</b>	<b>0.81</b>	<b>0.80</b>				1.00

Da análise dos diagramas de dispersão com regressão (Anexo VI) e da tabela 5.11, correspondente às amostras de solos de granulometria <250µm da 2ª campanha de amostragem, permitiu-nos estabelecer alguns padrões de comportamento entre pares de variáveis:

- i. Pares de variáveis que apresentam uma nuvem de dispersão condicionada pela presença de um único "outlier", como o caso do par: As/Pb, Pb/Ag, Cu/As, Cr/Co, Ag/As, Cu/Pb, Mn/Co e Zn/Ag.
- ii. Pares de variáveis que apresentam uma nuvem condicionada por problemas analíticos (pares em que os valores são muito próximos, elementos que estejam abaixo do limite de detecção) e que são excluídos de pares passíveis de correlação.
- iii. Pares de variáveis que possuem coeficientes de correlação significativos mas a nuvem de dispersão mostra não ser significativa: Pb/Au, Ag/Au, Pb/Cd, Cu/Au, As/Au, Fe/As, Ag/Fe, Mn/Ni, Fe/Cd, Zn/As, Fe/Ni e Fe/Au.
- iv. Pares de variáveis que apresentam correlação significativa comprovada pela nuvem de dispersão: Cd/Cu, Ag/Cd, As/Cd, Cu/Ag, Cr/Mn, Cr/Fe, Ni/Cr, Co/Fe, Fe/Mn, Pb/Fe, Cu/Zn, Cu/Fe, Zn/Cd, Pb/Zn e Zn/Fe.

Pela análise de todas as matrizes de correlação, constata-se uma forte correlação entre os elementos Mo-Cu-Pb-Ag-Au-As e entre os elementos Zn-Ni-Co-Mn-Fe-Cd-Cr. O primeiro grupo está relacionado com a mineralogia do jazigo e o segundo relacionado com a geologia local ou por outras actividades antrópicas não relacionadas com a actividade mineira. É de ter atenção que as próprias actividades do quotidiano e a própria construção de habitações da zona levam a um aumento de metais contaminantes dos diferentes meios amostrais. Por outro lado temos uma correlação muito significativa entre os elementos As, Cu, Pb, Cd, Fe e Zn, que podem estar relacionados com a própria actividade mineira.

Para melhor interpretação dos dados realizou-se a cartografia pontual dos teores "totais" dos elementos em estudo para as ambas granulometrias.

Nas figuras 5.22 a 5.29 está representada a cartografia pontual dos teores "totais" de Mo, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, Cd, As e Au nas amostras de poeiras das 1ª e 2ª campanhas para a granulometria <2mm e nas figuras 5.30 a 5.37 a respectiva representação para a fracção <250µm. Estas cartas têm como objectivo mostrar a variação espacial das concentrações dos vários elementos ao longo da malha de amostragem, principalmente daqueles que apresentam um comportamento contaminante. Estes mapas foram elaborados no programa Surfer, versão 8. Os limites das classes cartografadas correspondem aos seguintes intervalos:] mínimo, 25% [; [25%, 50% [; [50%, 75% [; [75%, 85% [; [85%, 90% [; [90%, 95% [; [95%, máximo [.

Da apreciação global da distribuição dos teores "totais" dos elementos das amostras de poeiras da 1ª campanha e da estatística descritiva podemos observar:

- ❖ Os metais em estudo apresentam uma tendência em apresentar teores mais elevados na fracção <250µm, em ambas as campanhas;
- ❖ Os elementos Mo, Cu, Zn, Ni, Fe e Cd apresentam teores mais baixos na 2ª campanha de amostragem, sendo o Cu e Zn os elementos com as diferenças mais significativas. Por outro lado o elemento As apresenta um comportamento oposto do anterior, apresentando uma diferença na ordem dos 3000ppm dos valores máximos atingidos;



- ❖ De acordo com a distribuição dos teores “totais” dos elementos, nota-se um enriquecimento em metais na zona em torno da *mina*, apesar de alguns elementos apresentarem teores elevados em amostras distantes da *mina*. Uma das possíveis causas deste enriquecimento em metais para zonas distantes da *mina* é o levantamento de poeiras na construção de habitações em torno da mesma, como podem reflectir as actividades do quotidiano, como o movimento de tráfego e os próprios processos urbanos;



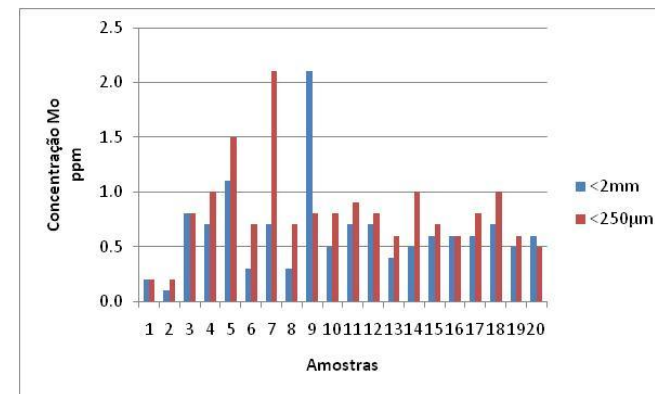
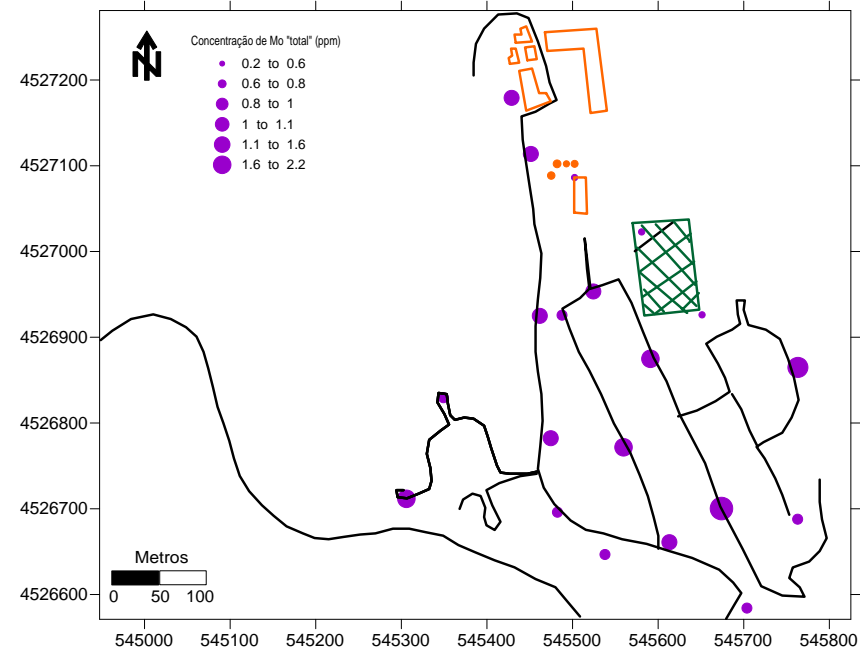
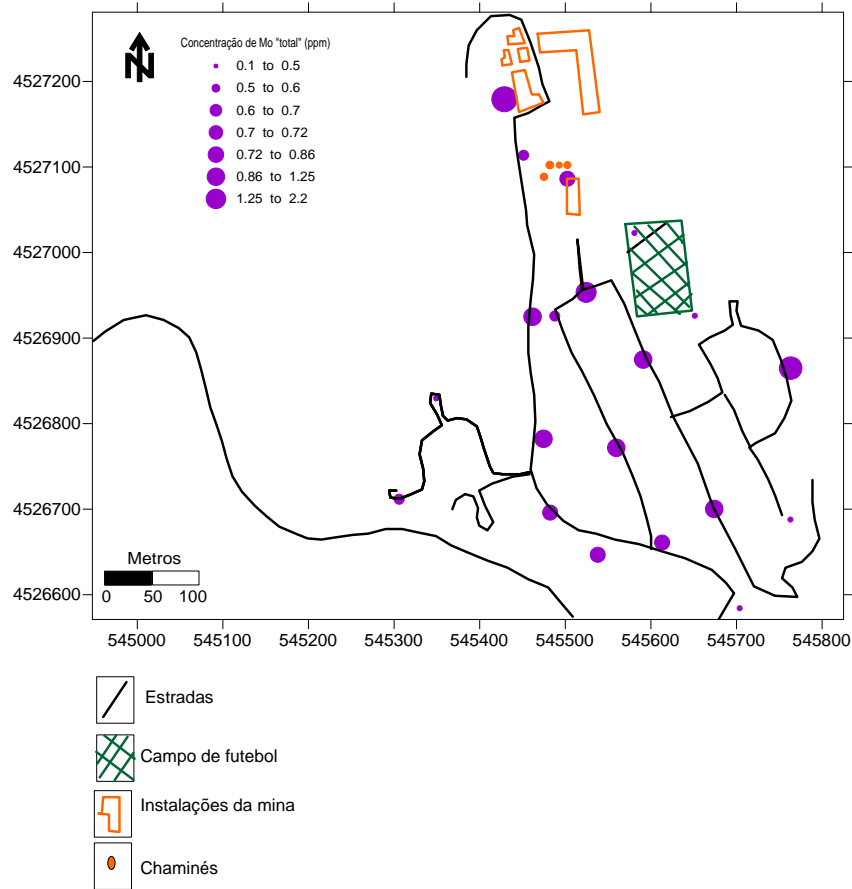
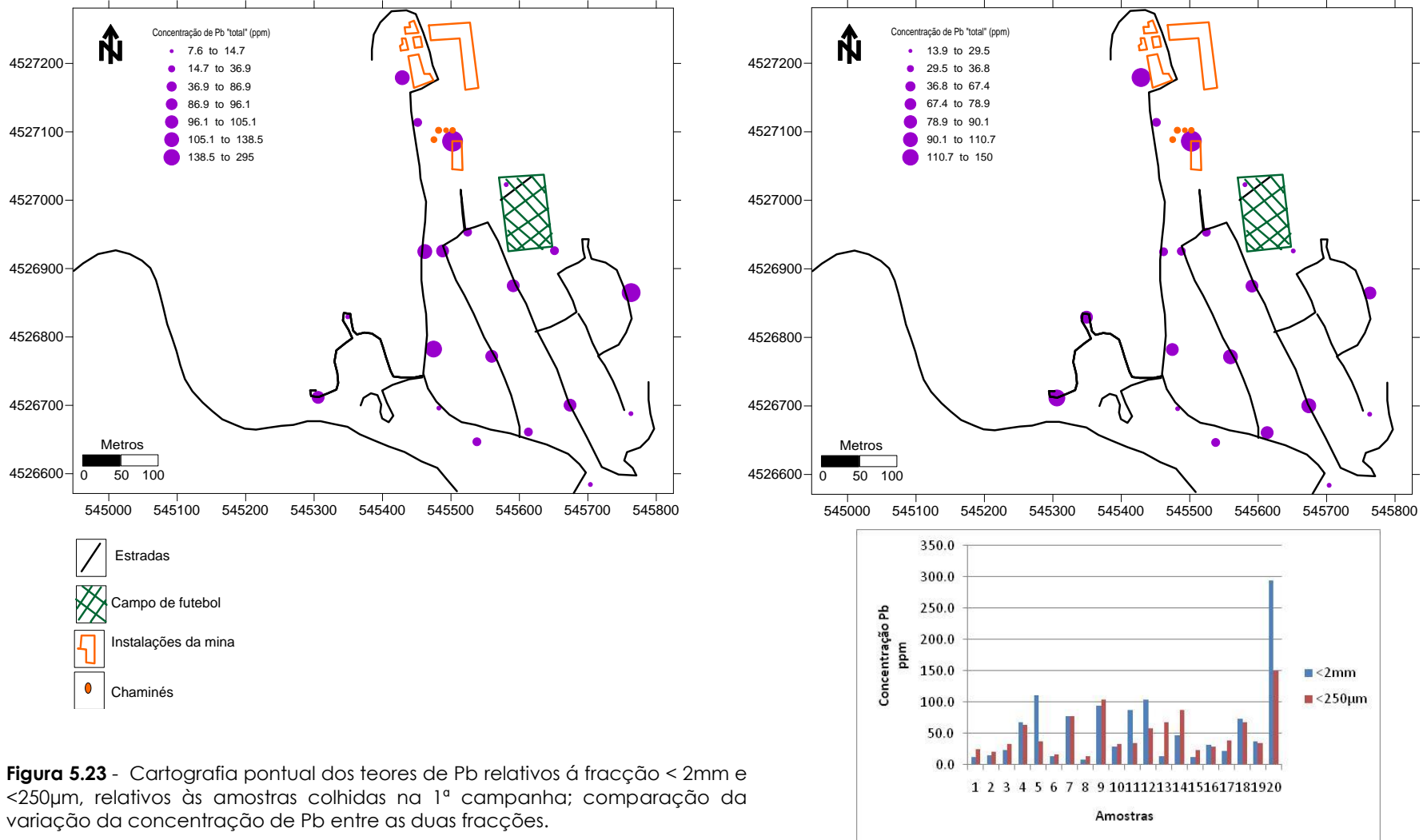
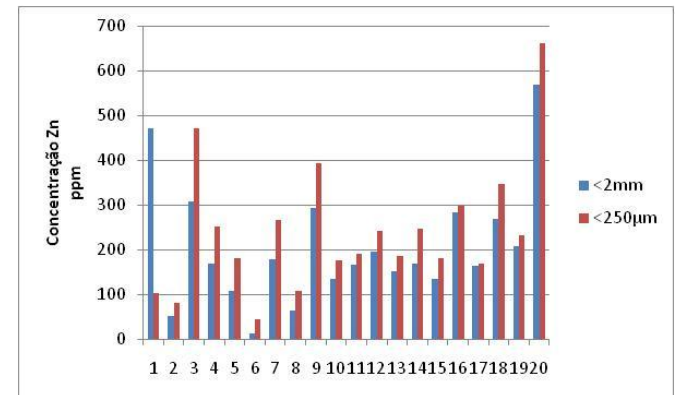
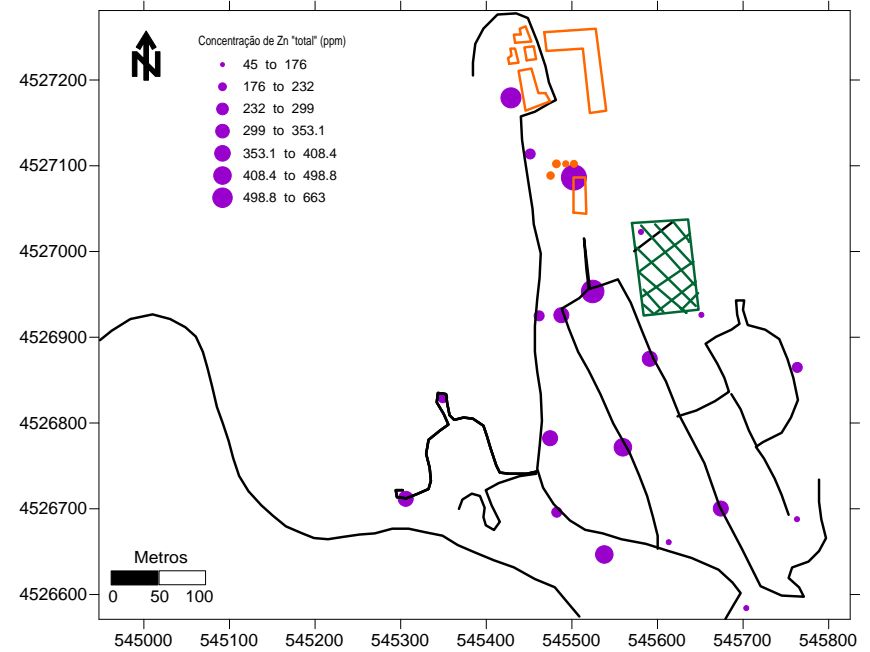
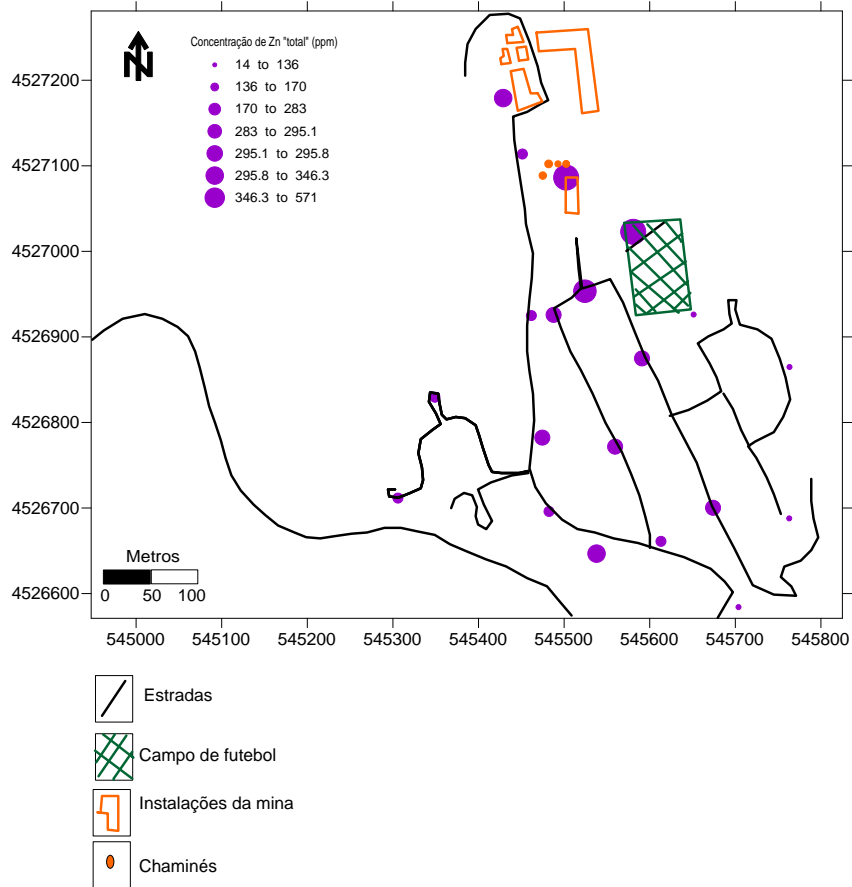


Figura 5.22 - Cartografia pontual dos teores de Mo relativos à fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Mo entre as duas fracções.

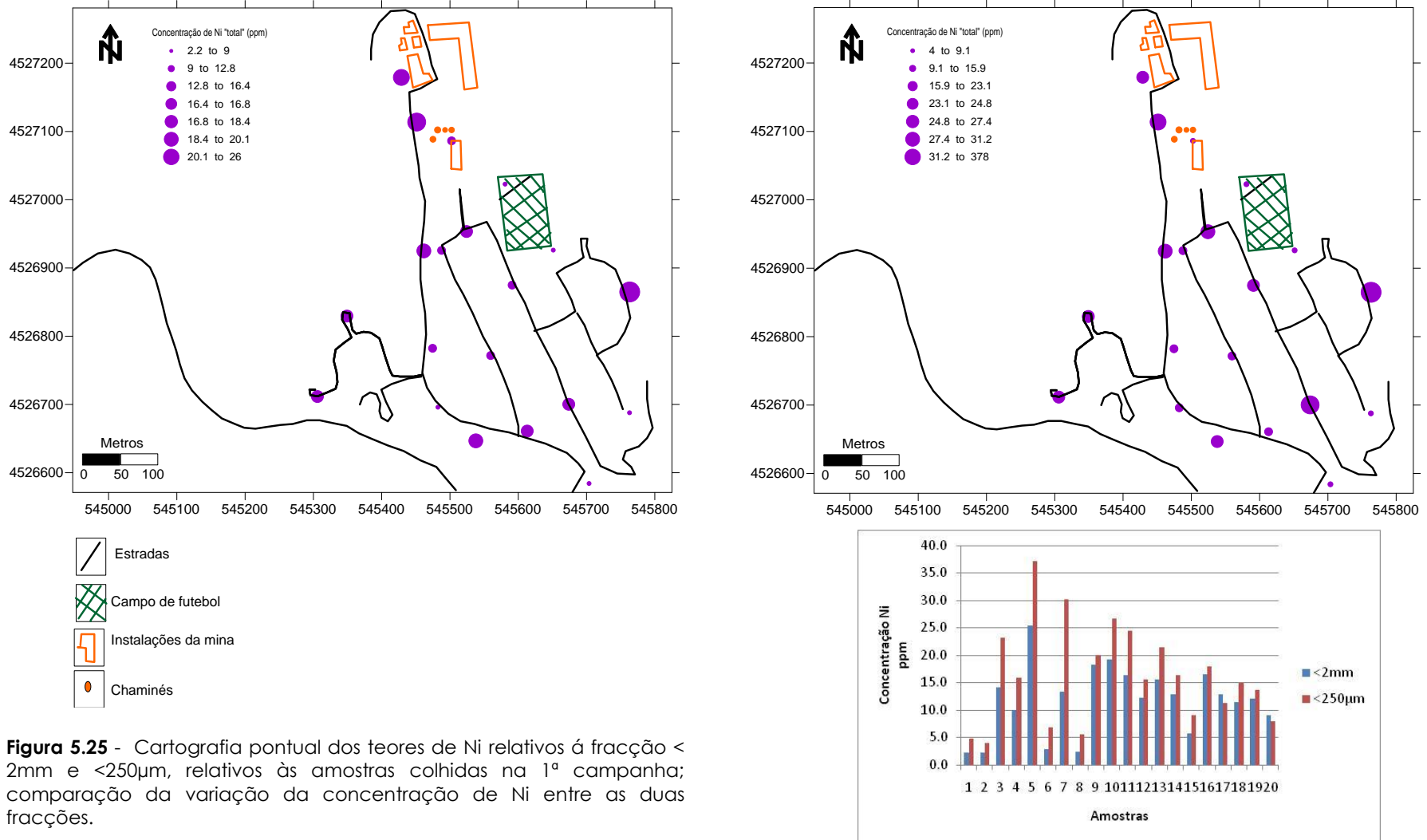


**Figura 5.23** - Cartografia pontual dos teores de Pb relativos à fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Pb entre as duas fracções.

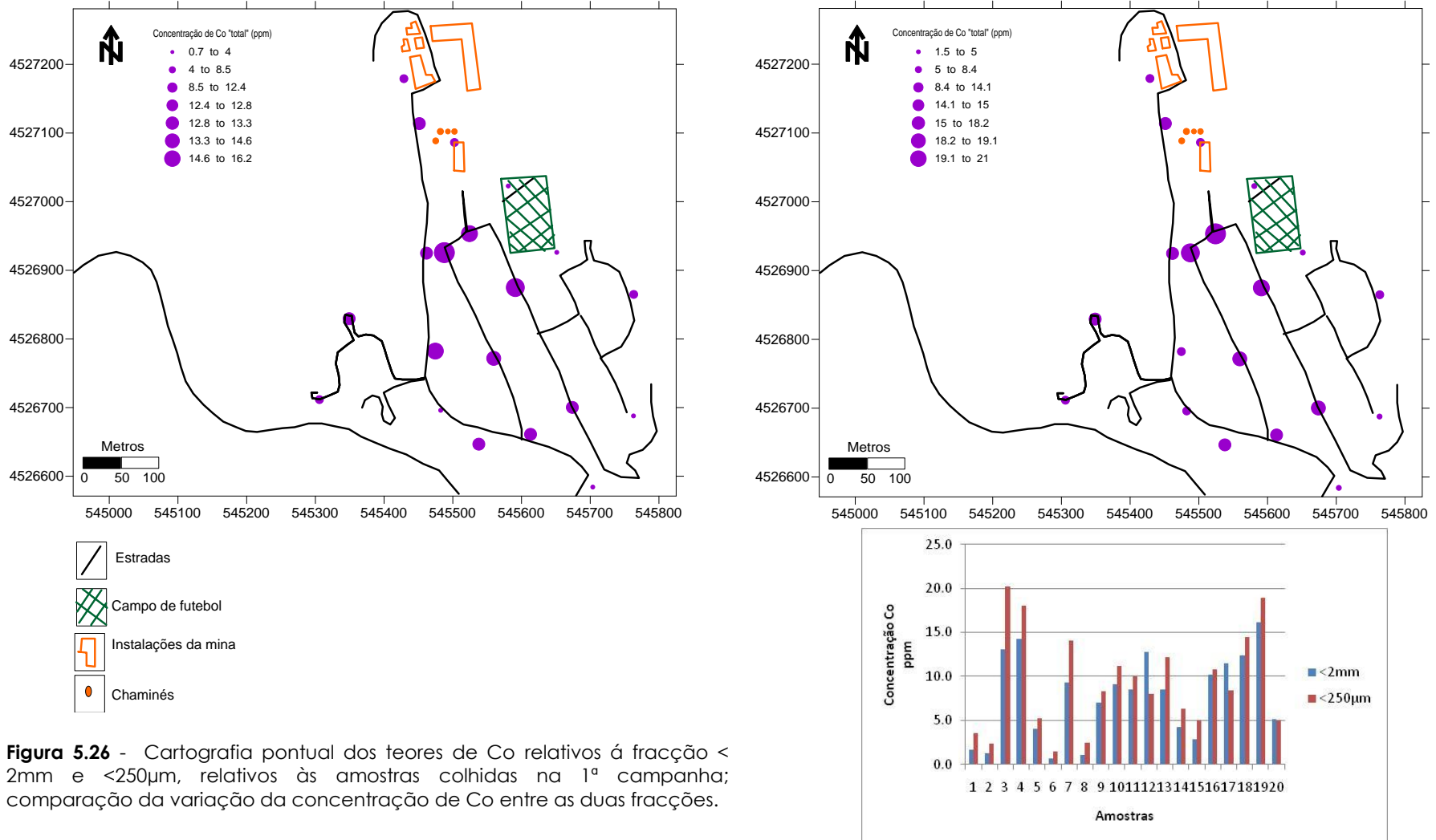




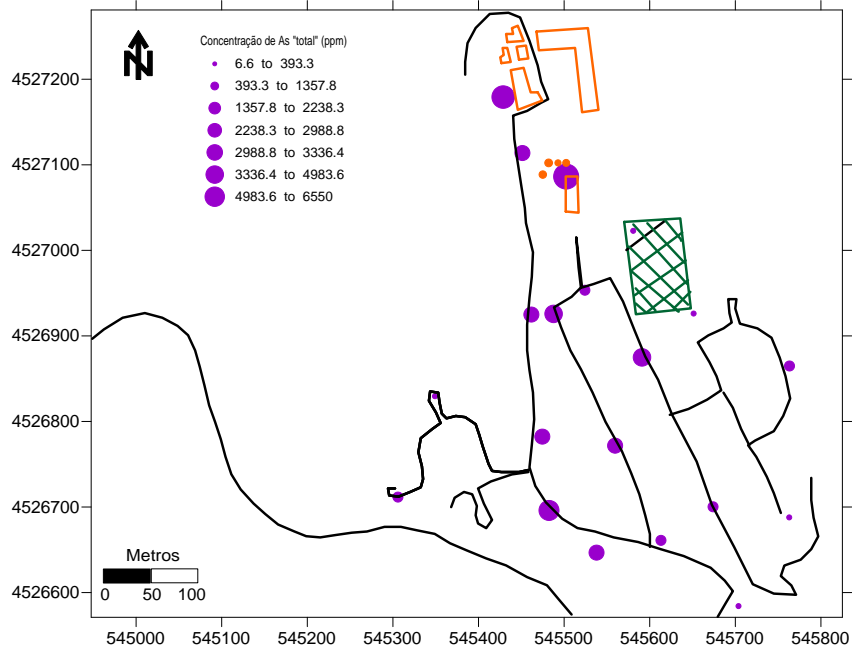
**Figura 5.24** - Cartografia pontual dos teores de Zn relativos à fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Zn entre as duas fracções.



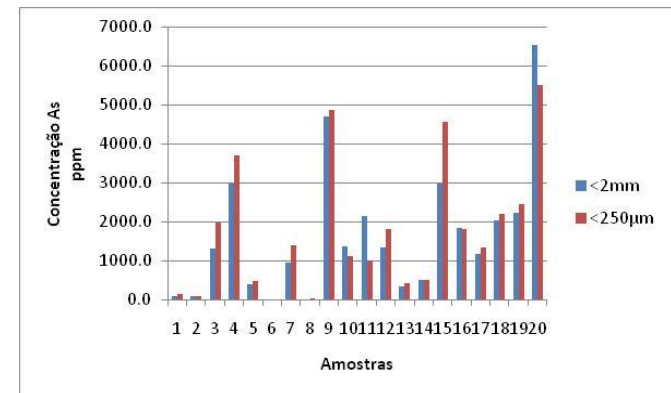
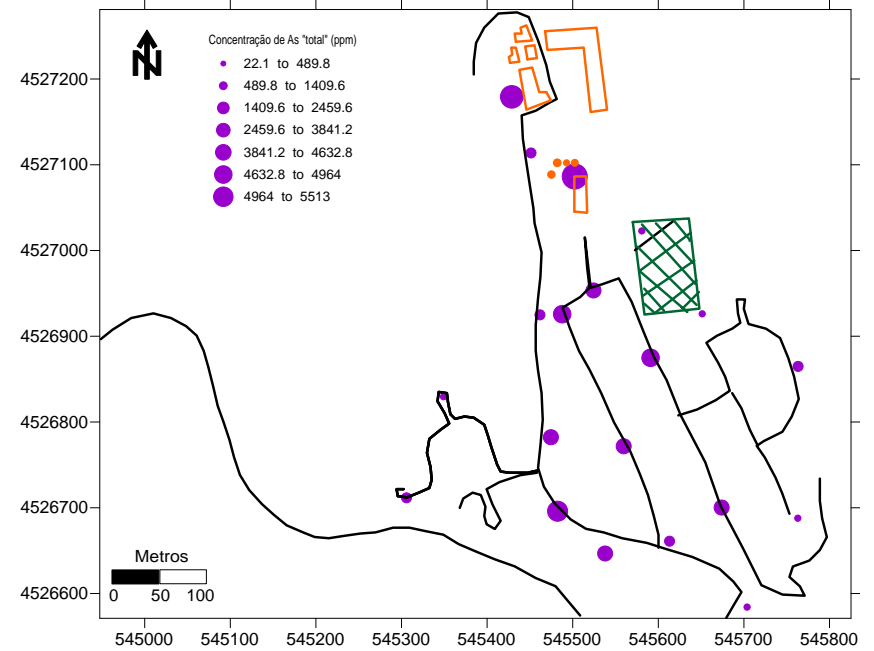
**Figura 5.25** - Cartografia pontual dos teores de Ni relativos à fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Ni entre as duas fracções.

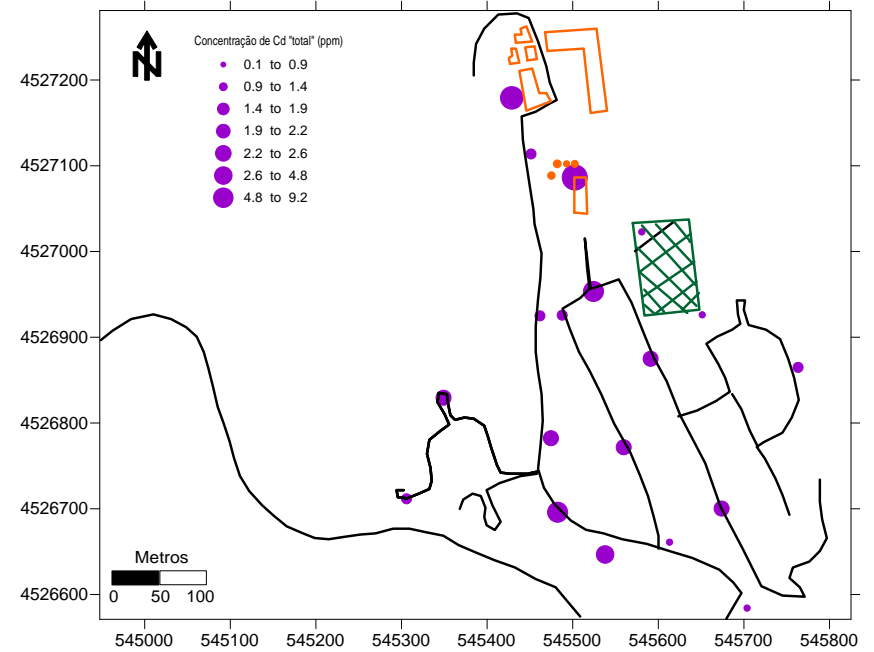
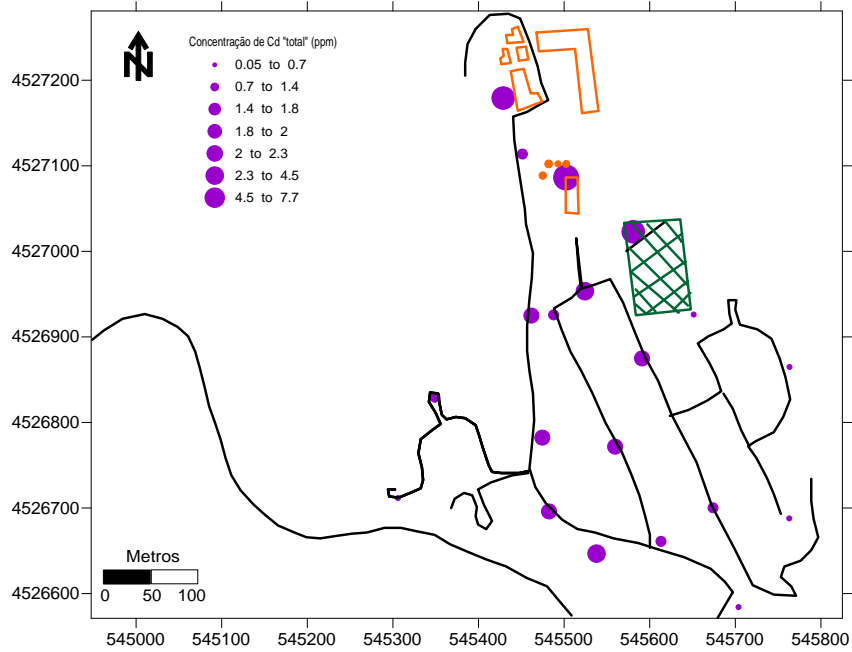


**Figura 5.26** - Cartografia pontual dos teores de Co relativos à fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Co entre as duas fracções.



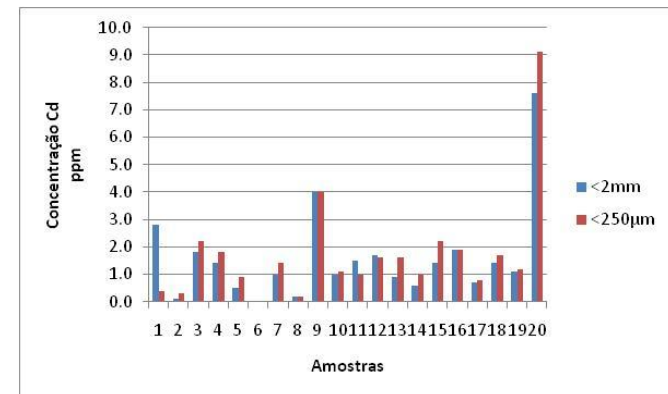
**Figura 5.27** - Cartografia pontual dos teores de As relativos à fracção < 2mm e < 250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de As entre as duas fracções.

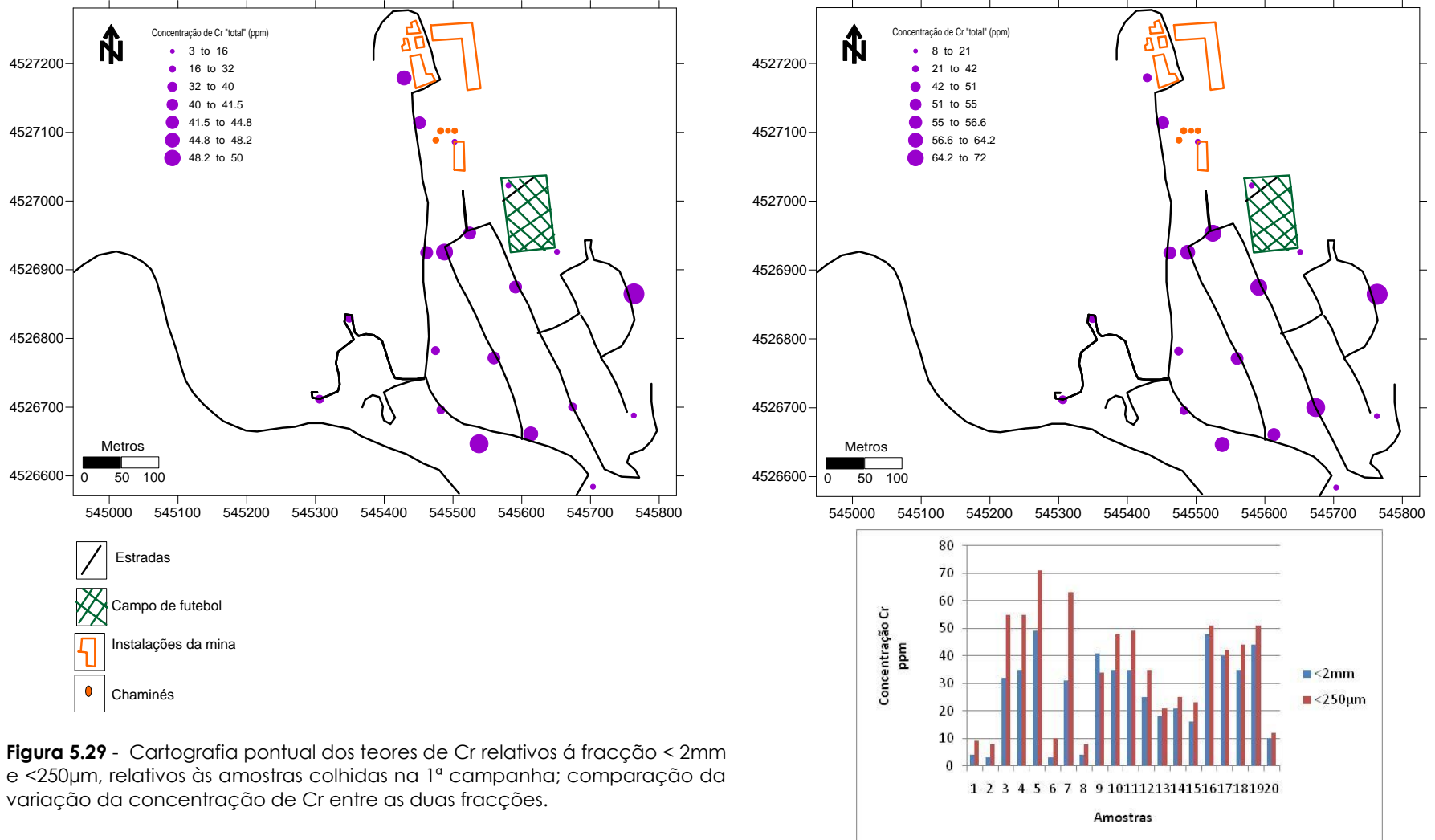




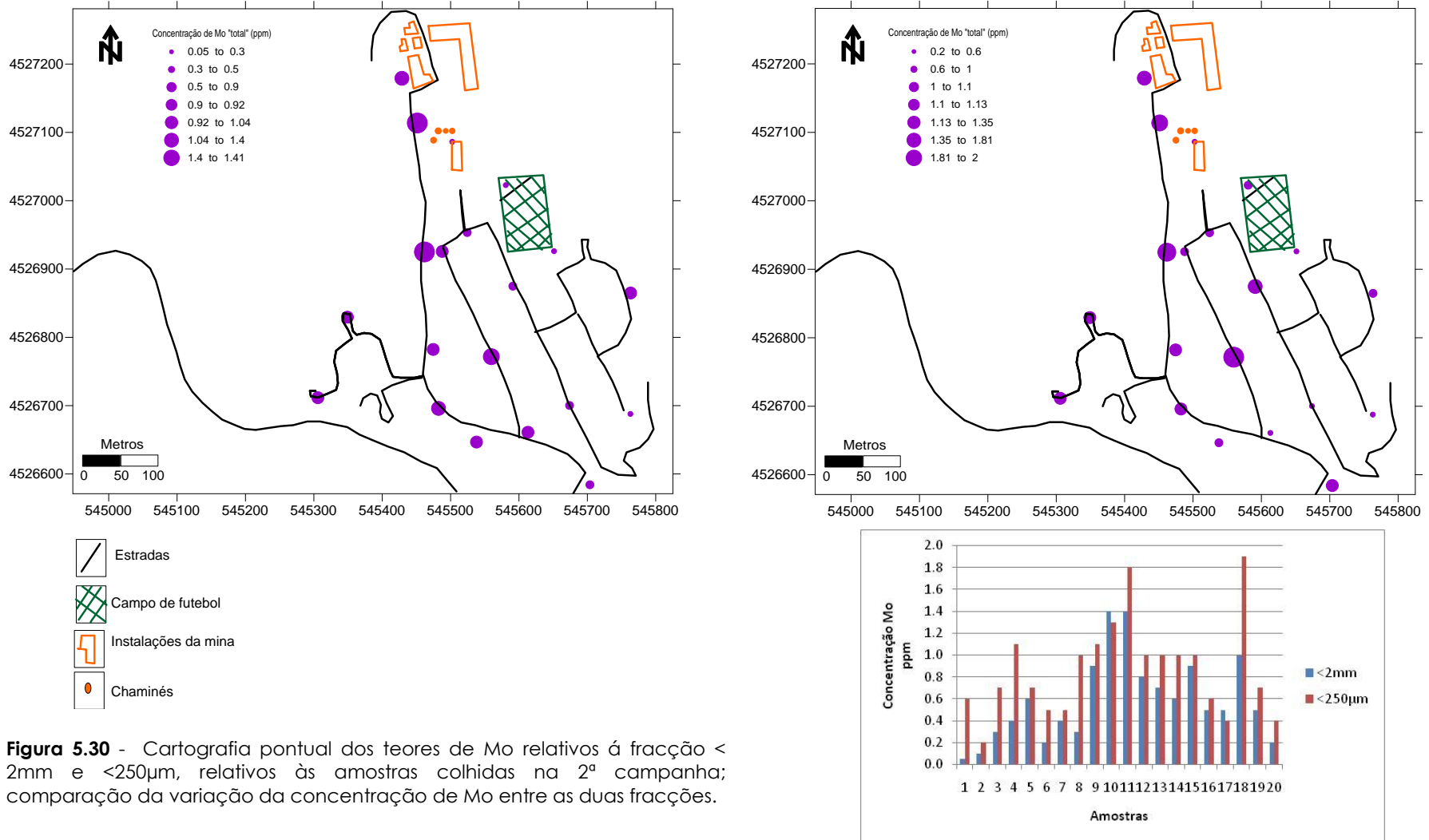
-  Estradas
-  Campo de futebol
-  Instalações da mina
-  Chaminés

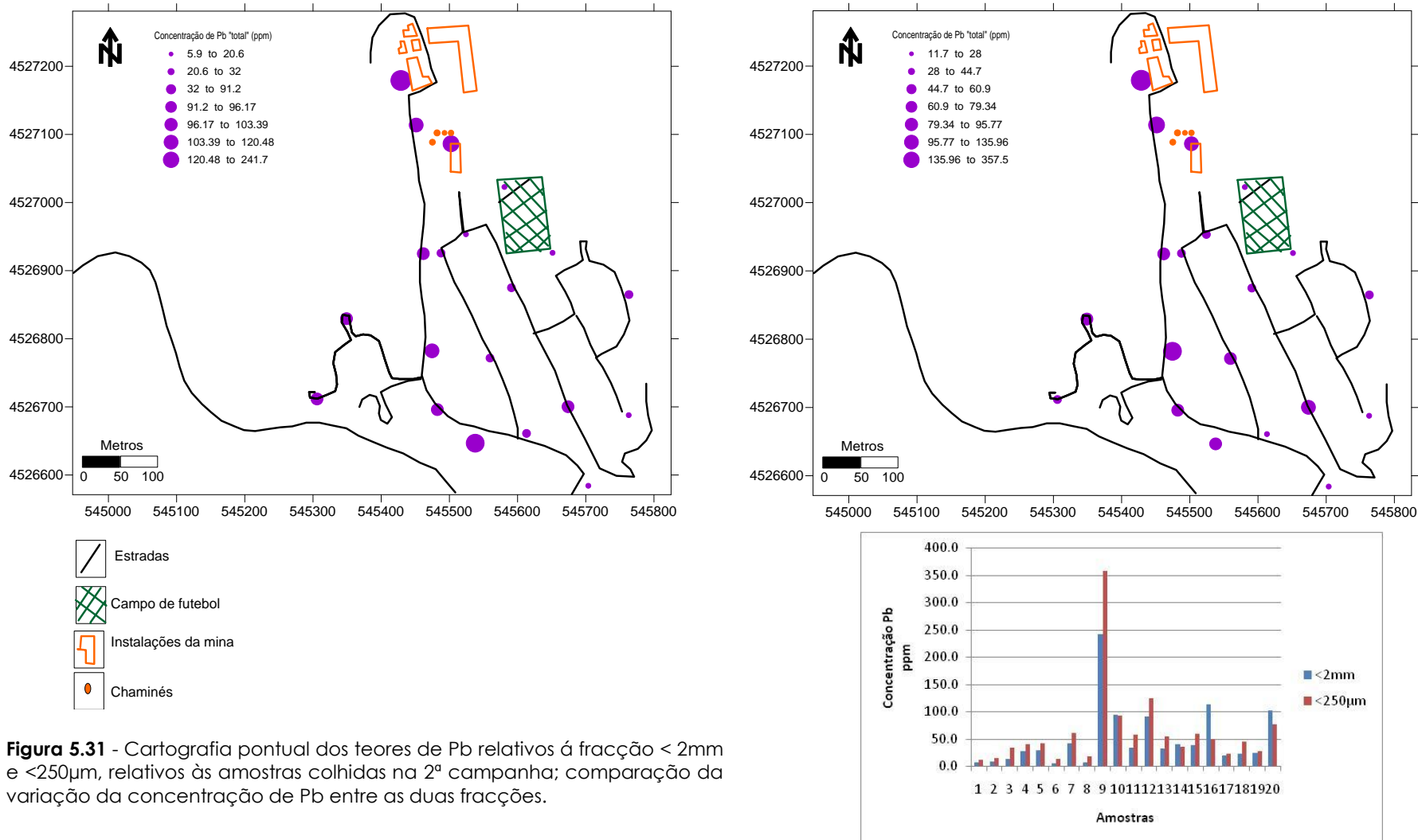
**Figura 5.28** - Cartografia pontual dos teores de Cd relativos à fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Cd entre as duas fracções.





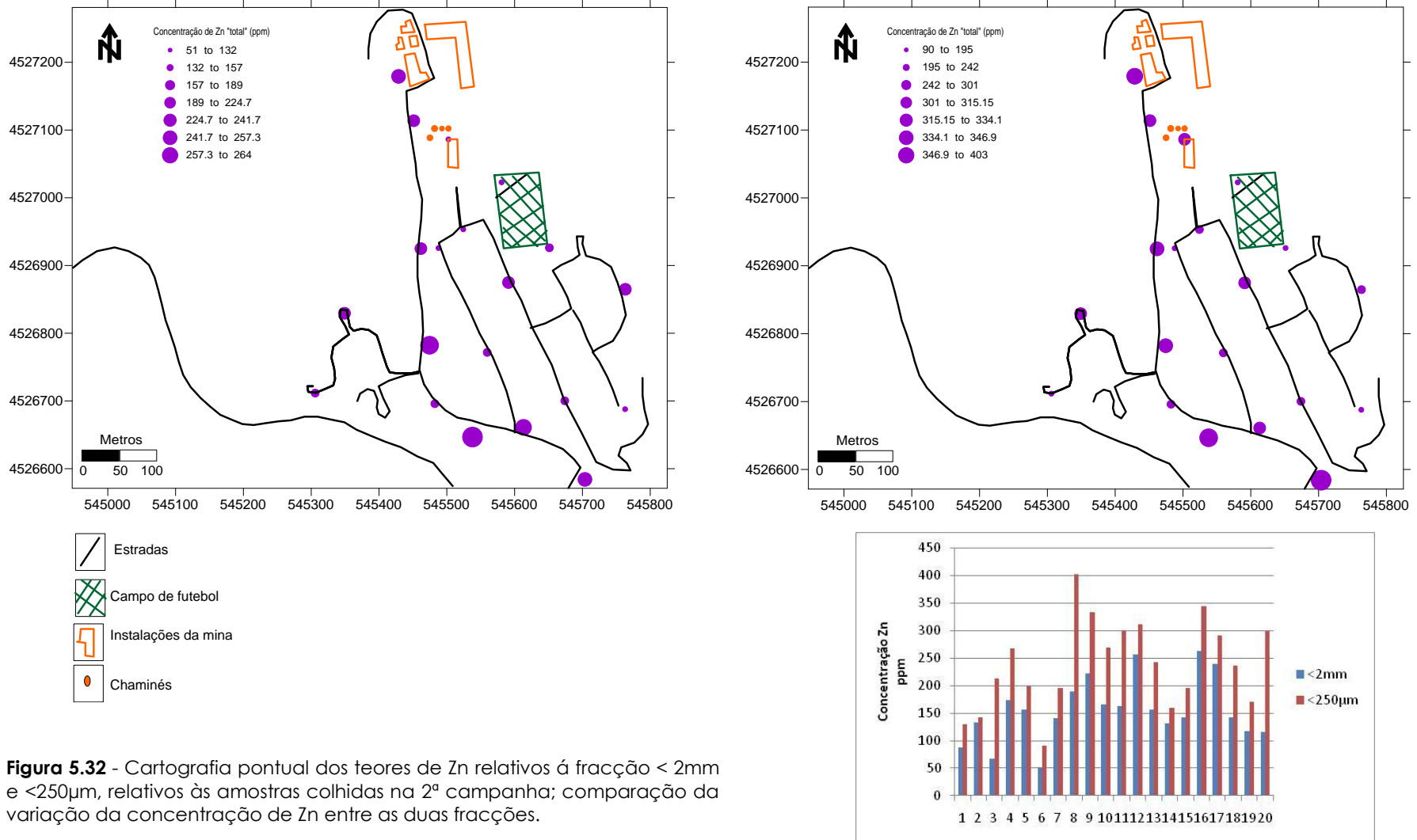
**Figura 5.29** - Cartografia pontual dos teores de Cr relativos à fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 1ª campanha; comparação da variação da concentração de Cr entre as duas fracções.



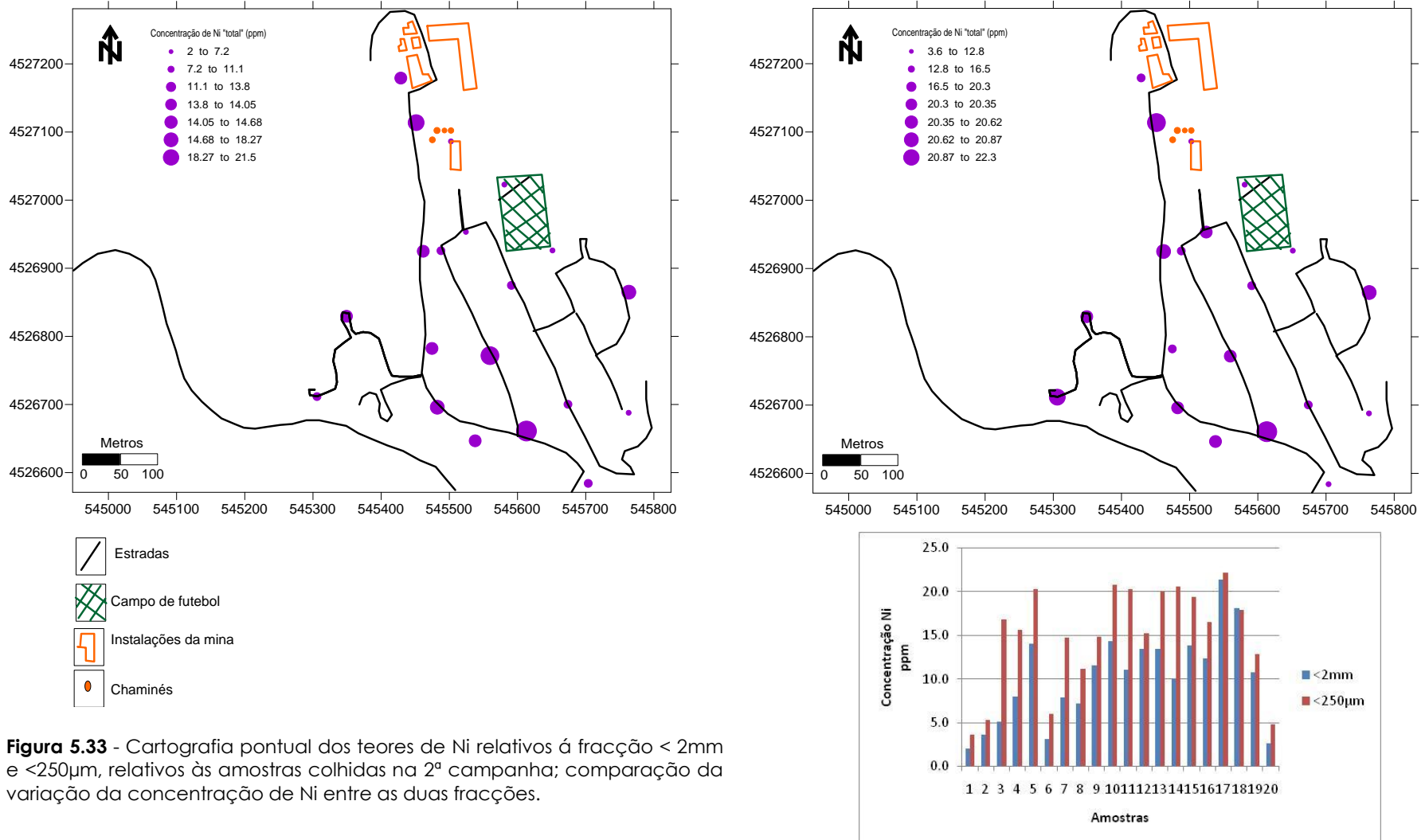


**Figura 5.31** - Cartografia pontual dos teores de Pb relativos à fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Pb entre as duas fracções.

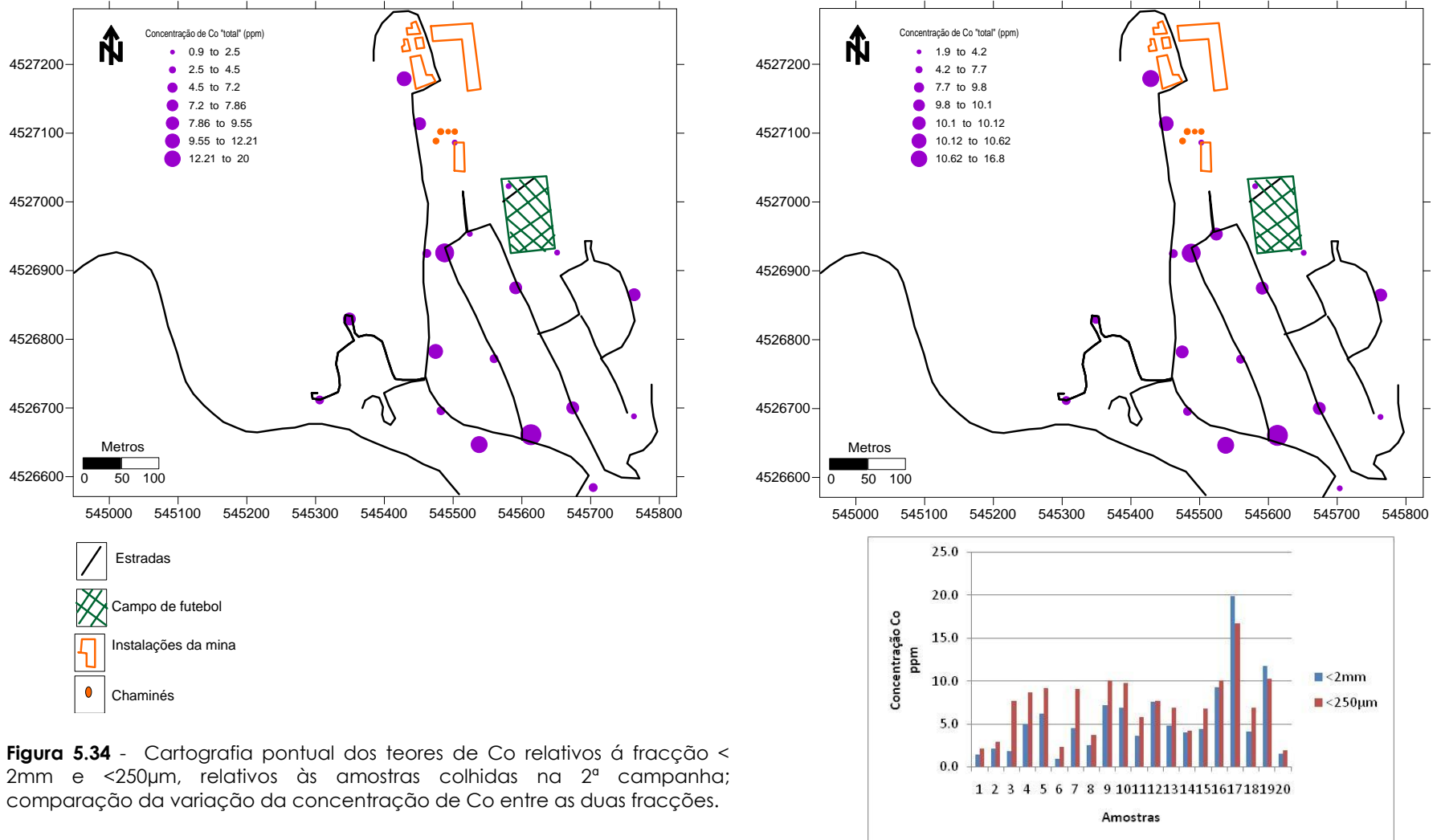




**Figura 5.32** - Cartografia pontual dos teores de Zn relativos à fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Zn entre as duas fracções.



**Figura 5.33** - Cartografia pontual dos teores de Ni relativos à fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Ni entre as duas fracções.



**Figura 5.34** - Cartografia pontual dos teores de Co relativos à fracção <math><2\text{mm}</math> e <math><250\mu\text{m}</math>, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Co entre as duas fracções.

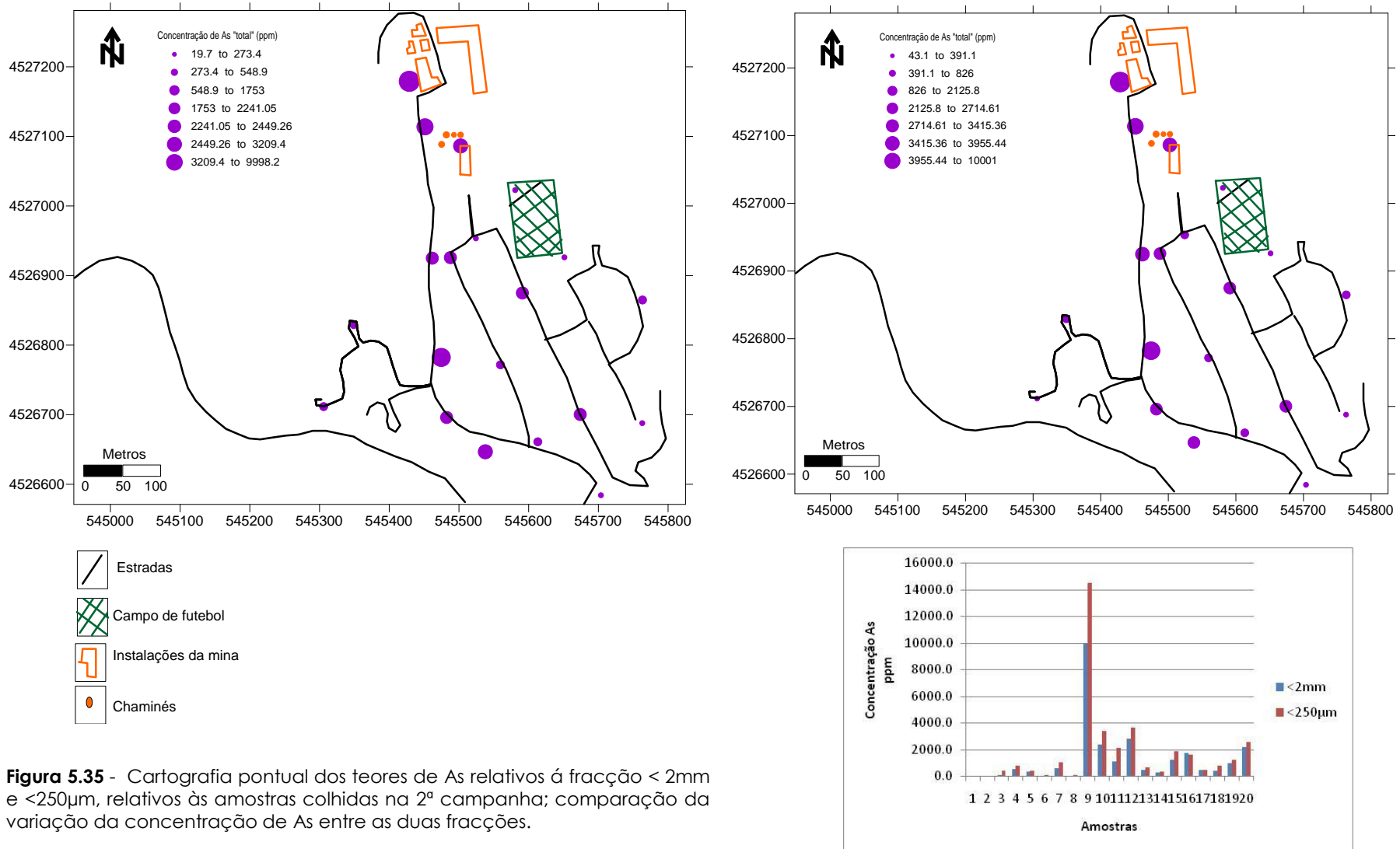


Figura 5.35 - Cartografia pontual dos teores de As relativos à fracção <2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de As entre as duas fracções.

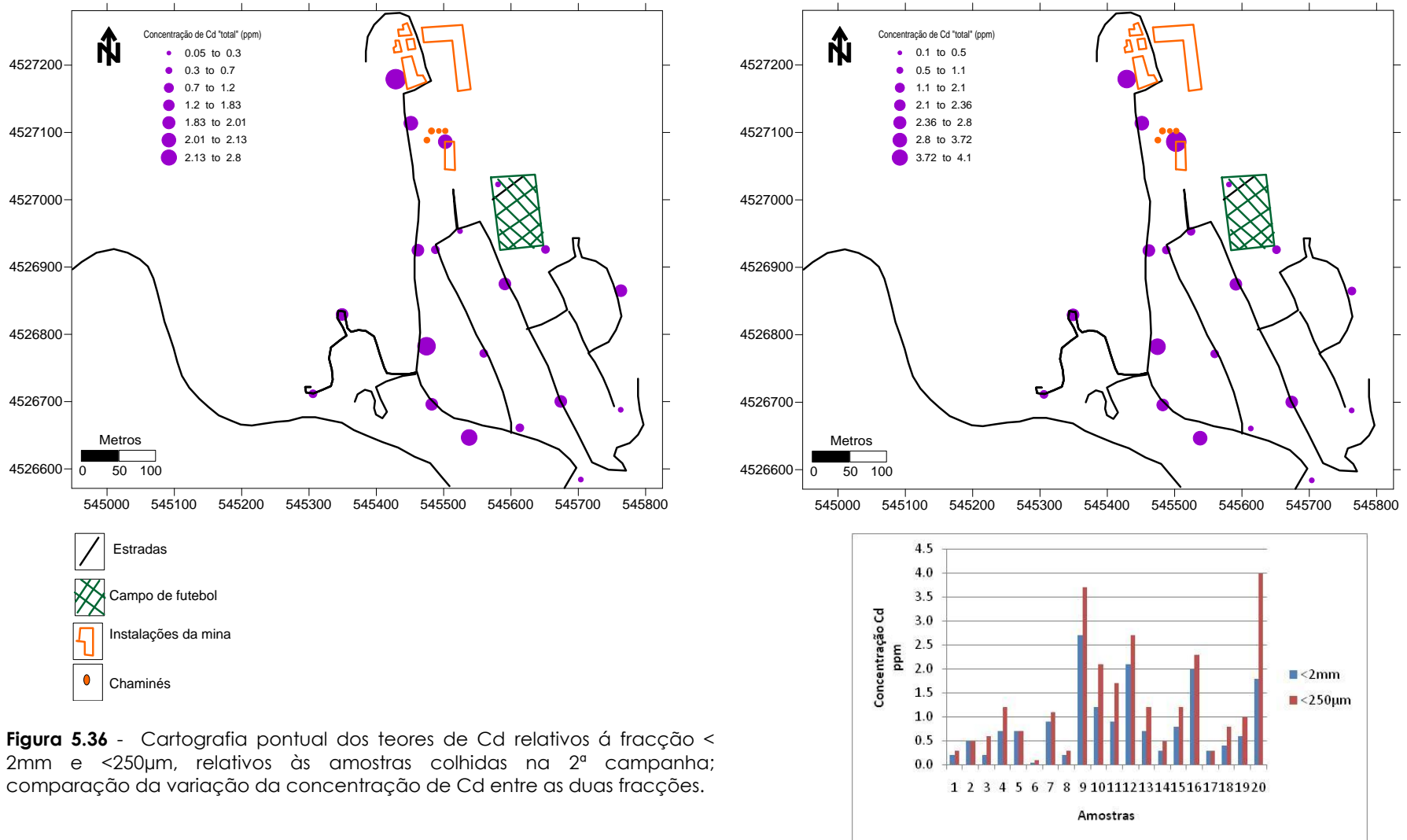
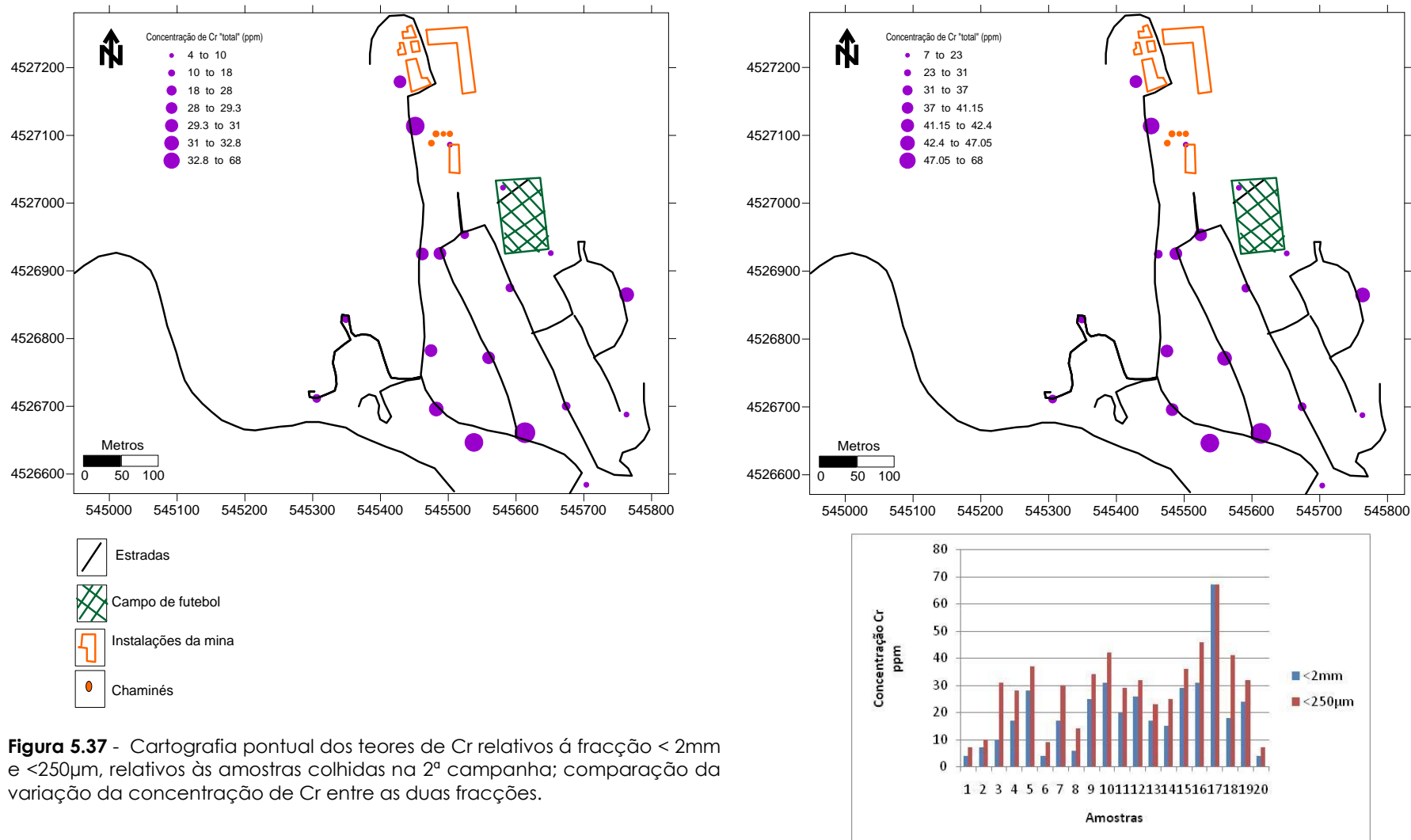


Figura 5.36 - Cartografia pontual dos teores de Cd relativos à fracção < 2mm e <250µm, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Cd entre as duas fracções.



**Figura 5.37** - Cartografia pontual dos teores de Cr relativos à fracção <math><2\text{mm}</math> e <math><250\mu\text{m}</math>, relativos às amostras colhidas na 2ª campanha; comparação da variação da concentração de Cr entre as duas fracções.

- ❖ Elementos como o Mo, Ni, Co e Cr apresentam os teores dentro dos valores admissíveis, de acordo com a tabela 5.6. A presença destes elementos tem uma possível ligação com a litologia presente na área (xistos) e associados a outro tipo de fontes antrópicas, descritas anteriormente.
- ❖ Os restantes elementos (Pb, Zn, As e Cd) apresentam valores acima dos valores admissíveis. As concentrações elevadas nestes elementos derivam possivelmente de contribuições antrópicas; Os elementos As, Pb e o Cd são elementos que possivelmente estão associados à actividade associada à mina do Pintor.
- ❖ Apesar das concentrações mais elevadas estarem associadas a amostras colhidas próximas da mina, existem amostras que foram colhidas em pontos distantes da mina que apresentam teores elevados em metais, nomeadamente do elemento As.
- ❖ A amostra 20, colhida numa zona sob influência directa da zona de escombreira, apresenta teores elevados nos elementos Pb, Zn, As e Cd, enquanto os elementos Mo, Ni, Co, Mn, Fe e Cr apresentam valores muito baixos.
- ❖ Nas amostras da 1ª campanha, verifica-se que para o As cerca de 75% das amostras estão acima do valor considerado aceitável (50 e 20 ppm, respectivamente), enquanto para os elementos Pb e Cd só 15% das amostras apresentam valores acima desse limite (100 e 3ppm, respectivamente). Nas amostras da 2ª campanha de amostragem, os elementos As e Pb apresentam comportamento semelhante à 1ª campanha de amostragem, com excepção do elemento Cd que não chega a atingir o valor aceitável na fracção <2mm mas na fracção <250µm, 15% das amostras estão acima desse valor.
- ❖ Considerando a questão da exposição humana o As é o elemento mais preocupante. Nas amostras onde foi determinado uma proporção em PM<sub>10</sub> superior a 1% (1, 2, 3, 4, 10, 11, 16 e 19) e proporção de PM<sub>2</sub> (1, 2, 3 e 4), a concentração de As em todas é superior ao valor considerado



aceitável (20 ppm). Todos os outros metais encontram-se em concentrações abaixo dos valores considerados aceitáveis;

- ❖ As concentrações elevadas dos elementos Cu, Pb, As e Cd para além de se concentrarem na envolvente da mina, ocorrem em locais residenciais, o que aumenta o índice de exposição a estes metais por ingestão, inalação e contacto cutâneo com as partículas;





## 6. CONCLUSÕES

O objectivo primordial deste trabalho consistia no estudo do impacto a nível ambiental que a actividade mineira, desenvolvida na mina do Pintor, provocou por na qualidade dos solos e poeiras.

Para o levantamento dos problemas ambientais que a zona enfrenta, foram adoptadas metodologias que melhor se enquadravam nos objectivos do trabalho, desde às técnicas de amostragem, técnicas analíticas e métodos usados para a análise dos dados e para a avaliação dos riscos.

Para a análise geoquímica da área foram recolhidas 132 amostras de solo e 40 amostras de poeiras (20 em cada campanha de amostragem), que foram analisadas por métodos estatísticos univariados e bivariados. Os dados relativos às amostras de solos ainda sofreram tratamento estatístico multivariado e geoestatística.

Deste estudo podemos considerar como principais conclusões para os solos:

- I. A análise da estatística univariada, permitiu estimar quais os elementos que apresentam teores acima dos valores de referência e quais os que apresentam valores anómalos "outliers". Nas amostras de fracção <2mm os elementos com teores acima dos valores de referência são o Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, As, U, Au, Cd, Cr, Sb, Bi, W, Hg, Tl e Se, e dentro destes elementos, aqueles que apresentam outliers são o Mo, Pb, Au, Mn, Fe, As, Au, Sb e Bi. Das amostras de fracção <150 $\mu$ m, os elementos com teores acima dos valores de referência são o Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, As, U, Au, Cd, Cr, Sb, Bi, W, Hg, Tl e Se, e dentro destes aqueles que apresentam outliers são Mo, Ag, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Cd, Sb, Bi, Hg e o Tl.
- II. Da análise global dos resultados obtidos pelo estudo bivariado, conseguimos obter correlações dos elementos associados com a geologia regional (Cu, Ni, Co, Fe, Mn e Cr). Foi difícil a obtenção de correlações dos restantes elementos pois a maioria dos diagramas de dispersão foram afectados pela presença de outliers.
- III. A análise global dos resultados obtidos pela ACP permitiu identificar três grupos de associação de elementos: Co-Mn-V-Cr-Mg-Ba-Ti-Al-K-Sc-Ga –



grupo de elementos relacionado com a geologia regional (xistos e quartzítos); Ag, Bi, S, Na, Mo, Fe e W – grupo de elementos relacionados com o filão mineralizado que deu origem à Mina do Pintor. Juntamente com a análise da cartografia dos factores, este grupo aparece bem representado ao longo do filão de quartzo; As-Cd-Zn-Sb-Cu-Pb – grupo de elementos relacionados com o tratamento de minério proveniente da concessão mineira de Jales e de Ervedosa. Pela análise da cartografia dos factores, este conjunto de elementos localiza-se junto da zona de escombreira.

- IV. A análise conjunta da cartografia de teores dos metais Pb, Zn, As, Cd e Hg, permitiu constatar que os teores mais elevados nestes elementos localizam-se próximo da mina do Pintor, evidenciando bem o impacto da mesma. O Hg e o Pb, apesar de estarem ligados à contaminação proveniente da mina, apresentam outros focos de contaminação. Para o Hg existem zonas de enriquecimento próximas de zonas industriais localizadas na zona de estudo enquanto que para o Pb nota-se uma dispersão da auréola de contaminação que vai desde a mina do Pintor até junto à estrada principal, indicando como provável segunda fonte de contaminação o tráfego de veículos. As zonas de contaminação destes elementos a SE da mina do Pintor atingem a Ribeira do Pintor, que trata-se de uma zona vulnerável de contaminação, ameaçando assim a qualidade da água superficial e dos solos associados. O elemento As é sem dúvida o mais preocupante. Da análise da cartografia dos teores, só 5% da população de dados se encontra abaixo dos valores máximos admissíveis, o que nos permite inferir que grande parte da zona de estudo está sob stress ambiental no que diz respeito a este elemento.
- V. Da análise da Extração Química Selectiva da variável As com Acetato de Amónio permitiu constatar que este elemento tem uma maior probabilidade de estar bioacessível. A zona onde os teores são mais elevados (acima dos 145ppm) está associada à mina do Pintor, mas existem zonas que estão significativamente afastadas da mina que apresentam valores desde os 33 a 100ppm, estando acima dos limites toleráveis (20ppm).

Relativamente às amostras de poeiras ("road dust") podemos considerar as principais conclusões:

- I. Da análise dos resultados obtidos pela caracterização textural das amostras permitiu constatar que as amostras são arenosas. Em relação à proporção em  $PM_{10}$  e  $PM_2$ , constatou-se que as amostras desta zona de estudo podem ser susceptíveis de serem inaladas, aumentando assim o risco de inalação e ingestão de metais.
- II. A análise estatística univariada permitiu estabelecer a presença de outliers nas amostras de fracção <2mm de ambas as campanhas de amostragem, como o Mo, Cu, Pb, Ag, Au, As, Sr, Cd, Sb, Bi e S e nas amostras de fracção <250 $\mu$ m como o Cu, Pb, Ag, As, U, Au, Cd, Sb, Bi, S e Se.
- III. A análise dos resultados obtidos pela estatística bivariada permitiu constatar a presença de dois grandes grupos de variáveis correlacionadas, o grupo associado à mineralogia do jazigo e da actividade mineira (Cu-Pb-Ag-Au-As) e dos elementos associados à geologia local, constituída geralmente por xistos e associados a outras actividades antrópicas (Zn-Ni-Co-Mn-Fe-Cd-Cr).
- IV. Da análise da cartografia pontual dos teores "totais" dos elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, As, Cd e Cr, a zona de maior enriquecimento de metais localiza-se na envolvente da mina. À medida que nos afastamos da mesma, os teores começam a diminuir apesar de existir zonas onde os teores são relativamente altos. Este facto tem por consequência provável o levantamento de poeiras pelo vento, ou ainda, por naquela zona estarem a ser construídas habitações, o que faz com que haja um movimento de terras, levantamento de poeiras e consequente dispersão dos metais para zonas com distância à mina consideráveis.
- V. Os elementos As e o Cd que são considerados elementos cancerígenos, apresentam concentrações muito elevadas em comparação com os valores de referência para este tipo de poeira. As exposições destes teores são preocupantes para a saúde pública.



A zona envolvente à Mina do Pintor apresenta teores elevados em metais, quer em amostras de solos quer em "road dust", e de acordo com o estudo realizado, podemos afirmar que os dados são preocupantes no que diz respeito à contaminação do ambiente e das populações em redor, quando um dos factos mais agravantes é o crescimento da urbanização naquela zona, constituindo um risco elevado para a população residente.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### Referências bibliográficas citadas no texto

#### A

Abreu, M. M., Santos, E. S., & Magalhães, M. C. F. (2009) – Fases portadoras do arsénio em solos da área mineira de São Domingos e em solos não contaminados do Pomarão e Serra do Caldeirão. Ver. De Ciências Agrárias, vol. 32, n. 1, 155-169.

#### B

Baptista, L. F. & De Miguel, E. (2005) – Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment. Atmospheric Environment (39): 4501-4512.

Bessa, E. M. M. P. (2008) – Implementação de Ecopontos Florestais. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Ambiente, Universidade d Aveiro, 105pp.

#### C

Candeias, C. M. L. (2008) – Caracterização Ambiental da zona envolvente á área mineira de Aljustrel. Dissertação de Mestrado em Engenharia Geológica, Universidade de Aveiro, 275pp.

Carvalho, C. I. M. (2008) – Maus tratos conjugais nos idosos: propostas para a prevenção e intervenção sócio-educativa. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Granada, 413pp.

Cerqueira M. A., Magalhães F. P. & Silva J. F. (2006) – Monitorização da qualidade de água do rio Antuã. 8º Congresso da Água. Portugal, 8p.

Chaminé, H. I., Gomes, A., Teixeira J., Fonseca, P.E., Pinto de Jesus, A., Gama Pereira, L. C., Soares de Andrade, A. A., Fernandes, J. P., Moço, L. P., Flores, D., Araújo, M. A. & Rocha, F. T. (2004) – Geologia, Geomorfologia e estratigrafia dos domínios estruturais de Carvoeiro-Caldas de S. Jorge e de Soutelo-Arrancada do Vouga (faixa de cisalhamento de Porto-Coimbra-Tomar, NW de Portugal): implicações tectonoestratigráficas. Cadernos Lab. Xeol. Laxe, A Coruña, vol. 29: 299-300.

Chao, T. T. & Sanzalone, R. F. (1992) – Decomposition techniques. Journal of Geochemical Exploration, 44, 1-3, 65-106.

Chatterjee, A. & Banerjee, R. (1999) – Determination of lead and other metals in a residential area of greater Calcutta. Science of the Total Environment 227, 175-185.

Cheng, Q., Bonham-Carter, G. F., Hall, G. E. M. & Bajc, A. (1997) – Statistical study of trace elements in the soluble organic and amorphous Fe-Mn phases of surficial sediments, Sudbury Basin. 1. Multivariate and spatial analysis. J. Geochem. Explor., 59: 27-46.

#### D

Darnley, A. G., Björklund, A; Bolviken, B; Gustavsson, N.; Koval, P. V.; Plant, J. A.; Steenfelt, A.; Tauchid, M. & Xie Xuejing (1995) – A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for international geochemical mapping. Final report of IGCP project 259. UNESCO Publishing.

Decreto lei nº 166/2008 – Diário da República Iª Série Nº 162 de 22 de Agosto de 2008: 5865-5884.

Dong, A., Chesters, G. & Simsiman, G. V. (1984) – Metal composition of soil, sediments and urban dust and dirt samples from the Menomonee River watershed. Wisconsin, USA. Water, Air and Soil Pollution 22, 257-275.



**F**

Favas, P., Pratas, J. & Gomes, E. (2010) – Biodisponibilidade do tungsténio em solos em áreas mineiras parageneticamente diferenciadas (Norte de Portugal). VIII Congresso Nacional de Geologia 2010, vol. 13, n. 11, 1-4.

Fernandes, D. F. R. (2009) - Avaliação e monitorização integrada do estado de qualidade da água do rio Antuã. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro, 109pp.

Favas, P.; Cala River, V. e Gomes, E. (2005) "Extracção química selectiva de metais e arsénio em amostras de escomboreiras e solos contaminados da envolvente da Mina de Ervedosa (Norte de Portugal): implicações ambientais", V Congresso Ibérico de Geoquímica/IX Congreso de Geoquímica de España, Soria, Actas CD-room, Sección 5, 9 pgs.

Ferreira da Silva, E. (1995) – Geoquímica de elementos maiores e vertigiais em sistemas perturbados. Contribuição para a caracterização ambiental do concelho de Águeda utilizando meios amostrais diferenciados. Dissertação de Doutoramento em Geociências, Universidade de Aveiro, 286pp.

Ferreira da Silva, E., Almeida, S. F., Nunes, M. L., Luís, A. T., Borg, F., Hedlund, M., De Sá, C. M., Patinha, C. & Teixeira, P. (2009) – Heavy metal pollution downstream the abandoned Coval da Mo mine (Portugal) and associated effects on epilithic diatom communities. *Sci. Total Environmental*. 407: 5620-5636. (AEP, BL, Bacillariophyceae, Conser).

Ferreira, A. M. P. J. (2000) - Dados Geoquímicos de Base de Sedimentos Fluviais de Amostragem de Baixa Densidade de Portugal Continental: Estudo de Factores de Variação Regional. Dissertação de Doutoramento em Geociências, Universidade de Aveiro, 226pp.

Ferreira, M. M. S. I. (2004) – Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade. Dissertação de Doutoramento em Geociências, Universidade de Aveiro, 286pp

Fleischhauer, H. L. & Korte, N. (1990) – Formulation of cleanup standards for trace elements with probability plots. *Environ. Management*, 14 (1): 95-105.

**G**

Godinho, B. R. C. (2009) - Avaliação da qualidade ambiental da envolvente das Minas da Panasqueira. Vertente solo-água-*Arbutus unedo*. Um caso de estudo com orientação ambiental e social. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade Técnica de Lisboa, 74pp.

Gomes, M. J. A. R. (1999) – Riscos para a saúde de complexos mineiros abandonados. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Universidade do Porto, 105pp.

**I**

Instituto Nacional de Estatística – INE (1991) - "Censos 91-Norte. Resultados Definitivos". Instituto Nacional de Estatística, Direcção Regional do Norte, 281pp.

**K**

Kim, J. Y., Myung, J. H., Ahn, J. S. & Chon, H. T. (1998) – Heavy metal speciation in dust and stream sediments in the Taejon area, Korea. *Journal of Geochemical Exploration* 64, 409-419.



**M**

Ma, L. Q. & Rao, G. D. (1997) – Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal Environment Qual* 26, 259-264.

Mirão, J. & Candeias, A. J. & Candeias, A. Riscos Geoquímicos em Minas Abandonadas. Acedido a 25 de Novembro de 2009, em:

Moreno, F. S. B. A. (2000) – Estudo dos mecanismos de dispersão de elementos vertigiais em sedimentos de corrente e águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Antuã. Dissertação de Doutoramento em Geociências, Universidade de Aveiro, 273pp.

Moreno, F. S. B. A., Silva, E. F., Reis, A. P. M. M. D., Patinha, C. A. F., Fonseca, E. M. C. (1997) – Impacte Ambiental de uma mina abandonada na qualidade da água superficial: o exemplo da Mina do Pintor. *Actas da X Semana de Geoquímica e Iv Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Universidade do Minho*: 479-482.

**N**

Nunes, M. L.; Silva, E. F. & Almeida, S. (2005) – Caracterização e Avaliação do Impacto Químico causado por antigas minas abandonadas na bacia hidrográfica do Rio Caima - Portugal. *Geochimica Brasiliensis* 19 (2): 98-102.

**P**

Patinha, C. A. F. (1996) – Distribuição de elementos maiores e vestigiais em meios amostrais diferenciados: Contribuição para o conhecimento da influência da actividade antrópica na qualidade de água em fontenários do Concelho de Águeda. Dissertação de Mestrado em Geoquímica, Universidade de Aveiro, 155p.

Patinha, C. A. F. (2002) – Impacto de elementos vestigiais na envolvente de antigas explorações mineiras utilizando meios amostrais diferenciados. Dissertação de Doutoramento em Geociências, Universidade de Aveiro, 273pp.

Pereira E., Gonçalves, L. S. M. & Moreira A. (1980) – Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia Explicativa da Folha 13-D, Oliveira de Azeméis. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 68pp.

Pereira, E., Ribeiro, A. & Meireles, C. (1993) – Cisalhamentos hercínicos e controlo das mineralizações de Sn-W, Au e U na zona Centro-Ibérica em Portugal. *Cadernos Lab. Xeol. Laxe, A Coruña*, vol. 18: 89-119.

Plano Regional de Ordenamento florestal da área metropolitana do Porto e entre o Douro e Vouga (2006) – Fase 2, Proposta de Plano. 230p.

Prazeres, C. M., Batista, M. J., Patinha, C., Reis, A. P., Dias, A. C., Ferreira da Silva, E., Cachada, A., Sousa, A. J., Figueira, R. & Sérgio, C. (2010) – Urboil-Lisbon – Geoquímica dos solos e poeiras da cidade de Lisboa: caracterização e cartografia, suporte para futuros estudos de saúde humana. Resultados preliminares. VIII Congresso Nacional de Geologia 2010, vol. 9, n. 18, 4p.

**R**

Reis, A. P., Patinha, C., Ferreira da Silva, E., Sousa, A., Figueira, R., Sérgio, C. & Novais, V. (2010) – Assessment of human exposure to environmental heavy metals in soils and bryophytes of the central region of Portugal. *International Journal of Environmental Health Research*. Vol. 20, n. 2: 87-113.

Relatório de Actividades – Inspecção Geral do Ambiente e Ordenamento do Território (2005). Acedido a 7 de Junho de 2010, em: [http://www.igaot.pt/wp-content/uploads/2009/05/2\\_IGAOT\\_cercal1.pdf](http://www.igaot.pt/wp-content/uploads/2009/05/2_IGAOT_cercal1.pdf).



Resumo não técnico do estudo de impacte ambiental – A32/IC2-Oliveira de Azeméis/IP1 (S. Lourenço) (2006). Ambiente, Qualidade e Formação. Acedido a 13 de Abril de 2010 em: [http://www.eib.org/attachments/pipeline/20020676\\_nts2\\_pt.pdf](http://www.eib.org/attachments/pipeline/20020676_nts2_pt.pdf).

Rose, A. W.; Hawkes, E. H. & Webb, J. S. (1979) – *Geochemistry in mineral exploration*. Second Edition. Academic Press, London.

## S

Santos, S. C. F. (2002) – Município de Oliveira de Azeméis: Azemel é vida. Reviver Editora, Paredes, 95p.

Schumacher, B. A. (2002) – Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. Ecological Risk Assessment Support Center. US. Environmental Protection Agency, 23p.

Shi, G., Chen, Z., Bi, C., Wang, Li., Teng, J., Li, Y. & Xu, S. (2010) – A comparative study of health risk of potentially toxic metals in urban and suburban road dust in the most populated city of China. *Atmospheric Environment* XXX, 1-8.

Silva, A. C., Torrado, P. V. & Junior, J. S. A. (1999) – Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. *Revista da Universidade de Alfenas, Alfenas, MG*, vol. 5, n. 1: 21-26.

Sinclair, A. J. (1974) – Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *J. Geochem. Explor.*, 3(2): 129-149.

Swennen, R. & Van Der Sluys, J. (1998) – Zn, Pb, Cu and As distribution patterns in overbank and medium-order stream sediment samples: their use in exploration and environmental geochemistry. *J. Geochem. Explor.*, 65: 27-45.

## T

Teixeira, J. A. A. (2006) – Geomorfologia e morfotectónica de relevos de quartzíticos: implicações na gestão dos georrecursos. Dissertação de Mestrado em Minerais e Rochas Industriais. Universidade de Aveiro, 156pp.

Thompson, M. (1983) – Analytical methods in applied environmental geochemistry. In *Applied Environmental Geochemistry*. Academic Press, London, 75-101.

## V

Valle Aguado B. (1992) – Geologia estrutural de la Zona de Cizalla de Porto-Tomar en la región de Oliveira de Azeméis – Serra da Arada (Norte de Portugal). Dissertação de Doutoramento, Universidade de Salamanca, 254pp.

Velho, J. L. (2005) – *Mineralogia Industrial – Princípios e Aplicações*. Lidel. 624p.

Vitorino, F. Estruturas empresariais e investimento estrangeiro nas minas do distrito de Aveiro: o caso das Minas do Vale do Vouga. Acedido a 7 de Junho de 2010, em: <http://www2.egi.ua.pt/xxiiaphes/Artigos/a%20Francisco%20Vitorino.PDF>.





**Sites consultados**

<http://www.alentejolitoral.pt/PortalAmbiente/RiscosAmbientais/Riscosgeologicos/Paginas/Riscosgeoquimicoseminasabandonadas.aspx>, Acedido a 17 de Dezembro de 2009.

[http://adamastor.dao.ua.pt/previsao\\_gar/evn.htm](http://adamastor.dao.ua.pt/previsao_gar/evn.htm), Acedido a 17 de Dezembro de 2009.

<http://portalgeografico.cm-oaz.pt/>, Acedido a 7 de Junho de 2010.

<http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp>, Acedido a 7 de Junho de 2010.

[http://www.yearofplanetearth.org/content/downloads/portugal/brochura4\\_web.pdf](http://www.yearofplanetearth.org/content/downloads/portugal/brochura4_web.pdf), Acedido a 21 de Fevereiro de 2010.

<http://www.edm.pt/html/enquadramento.htm>, Acedido a 17 de Dezembro de 2010.





## 8. ANEXOS



---

## **Anexo I**

Dados do pH em amostras de solos

---

Dados do pH em solos medidos em água e cloreto de cálcio, passado 2 horas e passado 22 horas

Amostra	M	P	Passado 2 horas		Passado 22 horas	
			pH (H <sub>2</sub> O)	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (CaCl <sub>2</sub> )
1	545431.57	4527185.66	4.11	3.67	4.09	3.66
2	545436.81	4527285.29	5.90	5.63	6.08	5.63
3	545435.14	4527062.33	5.93	4.92	5.88	4.92
4	545486.57	4527108.29	4.46	4.12	4.58	4.20
5	545478.23	4526943.88	6.83	6.32	7.05	6.55
6	545454.71	4526810.83	4.52	4.13	4.61	4.18
7	545322.65	4526823.27	4.70	4.16	4.83	4.14
8	545337.95	4526694.16	5.20	4.39	5.25	4.34
9	545459.15	4526698.30	5.20	4.89	5.45	4.97
10	545590.64	4526588.10	6.44	5.90	6.71	6.15
11	545575.90	4526701.18	4.65	4.22	4.62	4.27
12	545530.80	4526805.44	5.12	4.18	5.06	4.18
13	545578.59	4526946.96	4.50	4.12	4.49	4.12
14	545686.71	4526945.47	4.72	4.02	4.75	4.04
15	545680.17	4526831.03	4.84	4.13	4.83	4.13
16	545686.28	4526714.20	5.10	4.46	5.04	4.45
17	545685.63	4526591.15	6.49	5.86	6.59	5.92
18	545721.97	4527221.68	4.97	4.24	4.96	4.22
19	545794.55	4526763.90	4.49	3.81	4.53	3.86
20	545830.51	4526625.36	6.12	5.34	6.22	4.98
21	545511.83	4527034.13	3.61	3.48	3.65	3.54
22	545794.61	4526829.27	4.57	3.95	4.63	3.99
23	545788.50	4526946.41	4.56	3.89	4.72	3.99
24	545315.50	4527186.49	8.58	7.02	8.32	7.51
25	545337.48	4527037.99	3.05	2.92	3.00	2.92
26	545527.41	4527316.38	4.06	3.77	4.10	3.83
27	545590.70	4527221.79	5.87	5.01	6.07	5.16
28	545547.19	4527067.65	6.70	6.40	6.71	6.53
29	545229.89	4526609.00	5.66	4.80	5.86	5.06
30	545183.13	4526717.26	5.92	5.04	6.06	5.29
31	545098.53	4526660.31	4.34	3.64	4.41	3.62
32	545199.68	4526804.32	4.34	3.51	4.36	3.49
33	545079.52	4527051.52	4.54	3.71	4.60	3.71
34	545067.60	4527279.02	4.40	3.80	4.45	3.81
35	545866.86	4526388.14	5.80	4.96	5.93	5.12
36	545841.40	4526154.24	6.15	5.32	6.29	5.62
37	546049.68	4526155.54	6.73	5.92	6.77	6.35
38	545995.01	4526440.74	5.04	4.29	2.20	4.43
39	545998.41	4526607.90	5.88	4.97	5.97	5.18
40	545982.17	4526848.02	4.35	3.60	4.32	3.62
41	545989.64	4527113.26	4.47	3.77	4.48	3.87
42	545832.66	4527107.35	6.12	5.32	6.48	5.46
43	545833.75	4527384.27	4.93	4.32	4.98	4.35
44	545872.10	4525920.99	5.67	4.91	5.81	5.04
45	545545.14	4525885.05	5.02	4.31	5.14	4.43
46	545604.33	4526115.46	5.42	4.54	5.45	4.60
47	545592.56	4526354.06	<b>7.33</b>	<b>6.70</b>	<b>7.06</b>	<b>6.73</b>
48	545501.98	4526583.85	5.98	5.17	6.10	5.29
49	545066.00	4526813.99	4.28	3.55	4.28	3.54
50	544884.10	4526787.59	4.87	4.12	4.90	4.14

**Dados do pH em solos medidos em água e cloreto de cálcio, passado 2 horas e passado 22 horas**

51	545577.75	4527689.82	5.75	4.76	6.04	4.85
52	545721.86	4527693.48	4.75	4.24	4.80	4.22
53	545883.20	4527709.91	4.67	4.05	4.71	4.05
54	546017.69	4527643.21	4.60	3.87	4.67	3.88
55	546027.24	4527500.80	4.47	3.98	4.49	3.97
56	545861.61	4527495.46	4.82	4.25	4.80	4.23
57	545722.60	4527497.37	4.47	3.84	4.46	3.74
58	545464.84	4527711.01	5.01	4.16	5.45	4.24
59	545335.88	4527715.46	4.91	4.21	4.94	4.26
60	545221.39	4527765.95	4.44	3.83	4.52	3.90
61	545055.25	4527500.66	4.83	4.28	4.91	4.23
62	545202.91	4527498.17	4.80	4.07	4.86	4.07
63	545340.41	4527512.58	4.77	3.95	4.78	3.99
64	545085.24	4527723.79	4.90	4.09	4.97	4.14
65	544898.79	4527718.34	4.12	3.31	4.12	3.36
66	545084.07	4527914.36	4.58	3.88	4.68	3.93
67	544944.19	4528101.30	5.10	4.55	5.17	4.58
68	544928.32	4528286.22	5.89	5.21	6.18	5.50
69	545092.91	4528458.06	5.59	4.89	6.07	5.28
70	544895.06	4528406.90	5.78	4.83	6.11	5.16
71	545374.71	4528059.22	5.57	4.66	5.81	4.75
72	545223.80	4527907.81	6.18	5.07	6.23	5.26
73	545359.58	4527971.24	5.60	4.73	5.95	4.98
74	545468.97	4528065.66	4.80	4.19	4.87	4.22
75	545491.13	4528302.63	4.86	3.77	4.73	3.70
76	545712.30	4528290.73	5.31	4.26	5.04	4.12
77	545600.88	4528299.30	4.82	3.80	4.63	3.84
78	545100.79	4528661.63	6.08	5.21	6.12	5.21
79	545292.91	4528464.53	4.85	4.07	4.83	4.14
80	545400.97	4528430.35	5.61	4.69	5.78	4.76
81	545467.48	4528723.09	5.72	5.02	5.64	5.05
82	545293.54	4528742.38	6.33	5.48	6.39	5.60
83	545576.78	4528754.30	6.22	5.44	6.31	5.58
84	545599.04	4528483.07	4.94	4.32	5.08	4.36
85	545704.49	4528079.45	4.07	3.25	4.02	3.29
86	545586.21	4528060.84	4.65	3.60	4.53	3.61
87	545853.01	4528049.85	4.98	4.09	4.98	4.09
88	545900.95	4527903.98	4.45	3.78	4.42	3.80
89	545721.61	4527884.05	4.82	4.30	4.83	4.30
90	545582.46	4527872.71	4.28	3.42	4.20	3.40
91	545483.24	4527913.42	6.43	6.04	6.66	6.07
92	545725.41	4528440.68	6.51	5.95	6.63	6.14
93	545867.42	4528478.26	4.90	4.23	4.90	4.16
94	544941.03	4526124.34	6.01	6.57	6.96	6.65
95	545088.56	4526185.68	4.08	3.03	4.13	3.05
96	545016.33	4525980.48	4.73	4.07	4.79	4.05
97	544753.22	4526259.49	5.90	5.01	6.09	5.07
98	544624.37	4526280.91	5.59	4.71	5.67	4.75
99	545160.98	4525863.57	5.64	4.80	5.72	4.93
100	545339.54	4525674.40	4.61	3.79	4.73	3.80
101	545429.03	4525660.46	5.94	5.55	6.09	5.55
102	545609.64	4525634.44	3.92	3.18	3.94	3.15
103	545742.00	4525427.11	4.52	3.68	4.55	3.63
104	545688.83	4525168.06	4.54	3.91	4.70	3.90
105	545563.28	4525146.31	4.39	3.60	4.34	3.57

---

**Dados do pH em solos medidos em água e cloreto de cálcio, passado 2 horas e passado 22 horas**

<b>106</b>	545884.12	4525192.40	6.25	5.44	6.17	5.49
<b>107</b>	545743.31	4525667.95	4.22	3.31	4.12	3.29
<b>108</b>	545979.90	4525635.81	4.65	3.84	4.60	3.78
<b>109</b>	546027.11	4525384.17	5.89	5.15	5.98	5.33
<b>110</b>	545881.69	4525658.33	4.24	3.64	4.28	3.60
<b>111</b>	545830.44	4525431.36	4.53	3.77	4.49	3.84
<b>112</b>	545303.13	4525886.95	4.81	3.69	5.01	3.73
<b>113</b>	545198.86	4526136.40	3.98	3.12	4.06	3.16
<b>114</b>	545059.54	4526453.78	3.81	2.87	3.82	2.90
<b>115</b>	545323.34	4526140.86	4.89	4.21	5.13	4.38
<b>116</b>	545219.84	4526378.28	4.61	3.80	4.72	3.82
<b>117</b>	545436.42	4526399.04	4.37	3.66	4.46	3.71
<b>118</b>	545340.38	4526489.42	5.11	4.21	5.26	4.28
<b>119</b>	545196.20	4525424.05	6.52	5.74	6.66	5.80
<b>120</b>	545348.07	4525391.06	5.39	4.15	5.59	4.18
<b>121</b>	545049.89	4525198.97	6.79	6.07	7.09	6.35
<b>122</b>	545238.74	4525167.44	4.88	4.06	4.89	4.10
<b>123</b>	545354.87	4525123.13	4.52	3.81	4.57	3.86
<b>124</b>	545201.99	4525664.00	6.15	5.34	6.34	5.67
<b>125</b>	545157.24	4525442.31	5.56	4.65	5.73	4.73
<b>126</b>	545052.33	4525680.04	4.91	4.05	4.93	4.09
<b>127</b>	544893.88	4525180.45	4.54	3.71	4.57	3.74
<b>128</b>	544889.87	4525416.63	5.02	4.48	5.18	4.55
<b>129</b>	544896.64	4525688.65	5.67	4.88	5.79	4.94
<b>130</b>	544888.02	4525913.40	4.16	3.26	4.01	3.26
<b>131</b>	544826.83	4526585.57	4.16	4.27	5.23	4.39
<b>132</b>	544877.00	4526378.35	4.16	3.82	4.73	3.89



---

## **Anexos II**

Dados do pH em amostras de poeiras (1ª e 2ª campanha de amostragem)

---

**Dados do pH nas amostras de poeiras da 1ª campanha de amostragem medidos em água e cloreto de cálcio, passado 2 horas e passado 22 horas**

Amostra	M	P	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (CaCl <sub>2</sub> )
1	545580.7	4527022.84	7.485	6.535	7.81	6.88
2	545651.27	4526926.14	8.56	7.56	7.99	7.11
3	545524.27	4526953.41	8.19	7.28	7.91	7.32
4	545590.97	4526874.88	10.78	10.54	10.66	10.56
5	545763.27	4526864.85	9.09	8.67	8.11	7.66
6	545762.96	4526687.84	8.14	7.86	7.77	7.22
7	545673.96	4526700.24	8.09	7.56	7.68	7.34
8	545703.7	4526584.17	8.29	7.3	7.8	7.21
9	545428.8	4527179.17	7.64	6.13	6.25	5.69
10	545451.284	4527113.766	7.34	6.35	6.88	6.38
11	545461.73	4526924.96	6.72	6.3	6.91	6.51
12	545474.54	4526782.27	7.48	6.89	7.53	7.11
13	545349.104	4526829.496	7.44	6.9	7.47	6.99
14	545305.874	4526711.596	7.17	6.625	6.85	6.455
15	545482.33	4526695.97	8.25	7.43	8.29	7.45
16	545537.86	4526646.67	7.44	7.06	7.54	7.07
17	545613.12	4526661.01	7.08	6.66	7.23	6.67
18	545559.55	4526771.69	7.7	6.98	7.53	7.15
19	545487.7	4526925.74	8.25	7.77	7.98	7.71
20	545502.374	4527086.256	3.35	3.245	3.245	3.19

**Dados do pH nas amostras de poeiras da 2ª campanha de amostragem medidos em água e cloreto de cálcio, passado 2 horas e passado 22 horas**

Amostra	M	P	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (CaCl <sub>2</sub> )
1	545580.7	4527022.84	7.34	6.9	6.66	6.65
2	545651.27	4526926.14	7.46	7.14	7.62	7.12
3	545524.27	4526953.41	7.565	7.09	7.325	7
4	545590.97	4526874.88	7.37	6.93	6.8	6.76
5	545763.27	4526864.85	8.03	7.33	7.75	7.31
6	545762.96	4526687.84	7.95	7.22	7.49	7.06
7	545673.96	4526700.24	8.22	7.3	7.86	7.27
8	545703.7	4526584.17	8.17	7.24	7.89	7.18
9	545428.8	4527179.17	6.4	5.44	5.55	5.06
10	545451.284	4527113.766	6.58	5.86	6.22	6.055
11	545461.73	4526924.96	7.08	6.46	7.26	6.81
12	545474.54	4526782.27	6.915	6.185	6.815	6.19
13	545349.104	4526829.496	6.86	6.25	6.94	6.49
14	545305.874	4526711.596	6.84	6.08	6.7	6.05
15	545482.33	4526695.97	6.99	6.47	7.12	6.8
16	545537.86	4526646.67	6.88	6.29	6.9	6.36
17	545613.12	4526661.01	6.93	6.44	6.995	6.665
18	545559.55	4526771.69	7.38	6.7	7.28	6.86
19	545487.7	4526925.74	7.48	6.76	7.38	6.9
20	545502.374	4527086.256	4.1	3.94	3.93	3.95

---

## **Anexos III**

Dados dos teores em matéria orgânica nas amostras de solo

---

**Dados da % de perda em massa (% teor em Matéria Orgânica) em amostras de solos**

<b>Amostra</b>	<b>M</b>	<b>P</b>	<b>%perda de massa</b>
1	545431.57	4527185.66	4.22
2	545436.81	4527285.29	3.16
3	545435.14	4527062.33	1.84
4	545486.57	4527108.29	4.82
5	545478.23	4526943.88	2.08
6	545454.71	4526810.83	6.08
7	545322.65	4526823.27	4.63
8	545337.95	4526694.16	2.59
9	545459.15	4526698.30	2.97
10	545590.64	4526588.10	8.00
11	545575.90	4526701.18	5.90
12	545530.80	4526805.44	3.35
13	545578.59	4526946.96	2.44
14	545686.71	4526945.47	3.79
15	545680.17	4526831.03	3.68
16	545686.28	4526714.20	14.86
17	545685.63	4526591.15	10.61
18	545721.97	4527221.68	2.50
19	545794.55	4526763.90	12.38
20	545830.51	4526625.36	6.21
21	545511.83	4527034.13	3.22
22	545794.61	4526829.27	14.49
23	545788.50	4526946.41	12.18
24	545315.50	4527186.49	1.36
25	545337.48	4527037.99	3.15
26	545527.41	4527316.38	3.17
27	545590.70	4527221.79	4.15
28	545547.19	4527067.65	2.28
29	545229.89	4526609.00	6.95
30	545183.13	4526717.26	5.87
31	545098.53	4526660.31	19.35
32	545199.68	4526804.32	16.98
33	545079.52	4527051.52	7.44
34	545067.60	4527279.02	5.72
35	545866.86	4526388.14	2.61
36	545841.40	4526154.24	7.08
37	546049.68	4526155.54	9.74
38	545995.01	4526440.74	8.25
39	545998.41	4526607.90	7.67
40	545982.17	4526848.02	14.95
41	545989.64	4527113.26	15.43
42	545832.66	4527107.35	4.74
43	545833.75	4527384.27	9.36
44	545872.10	4525920.99	15.53
45	545545.14	4525885.05	17.89
46	545604.33	4526115.46	14.35
47	545592.56	4526354.06	5.98
48	545501.98	4526583.85	4.09
49	545066.00	4526813.99	26.90
50	544884.10	4526787.59	5.33

**Dados da % de perda em massa (% teor em Matéria Orgânica) em amostras de solos**

51	545577.75	4527689.82	6.54
52	545721.86	4527693.48	13.14
53	545883.20	4527709.91	10.58
54	546017.69	4527643.21	21.41
55	546027.24	4527500.80	14.28
56	545861.61	4527495.46	12.53
57	545722.60	4527497.37	11.54
58	545464.84	4527711.01	9.51
59	545335.88	4527715.46	12.20
60	545221.39	4527765.95	17.99
61	545055.25	4527500.66	12.20
62	545202.91	4527498.17	17.40
63	545340.41	4527512.58	12.90
64	545085.24	4527723.79	14.73
65	544898.79	4527718.34	14.81
66	545084.07	4527914.36	19.00
67	544944.19	4528101.30	13.47
68	544928.32	4528286.22	6.26
69	545092.91	4528458.06	6.76
70	544895.06	4528406.90	6.55
71	545374.71	4528059.22	15.34
72	545223.80	4527907.81	8.15
73	545359.58	4527971.24	9.65
74	545468.97	4528065.66	16.87
75	545491.13	4528302.63	16.84
76	545712.30	4528290.73	11.46
77	545600.88	4528299.30	4.76
78	545100.79	4528661.63	5.36
79	545292.91	4528464.53	9.16
80	545400.97	4528430.35	8.53
81	545467.48	4528723.09	7.44
82	545293.54	4528742.38	6.66
83	545576.78	4528754.30	9.43
84	545599.04	4528483.07	12.91
85	545704.49	4528079.45	1.40
86	545586.21	4528060.84	5.77
87	545853.01	4528049.85	18.48
88	545900.95	4527903.98	11.06
89	545721.61	4527884.05	10.70
90	545582.46	4527872.71	5.95
91	545483.24	4527913.42	7.63
92	545725.41	4528440.68	10.43
93	545867.42	4528478.26	5.29
94	544941.03	4526124.34	4.95
95	545088.56	4526185.68	14.05
96	545016.33	4525980.48	23.40
97	544753.22	4526259.49	11.60
98	544624.37	4526280.91	11.92
99	545160.98	4525863.57	5.94
100	545339.54	4525674.40	9.46
101	545429.03	4525660.46	12.42
102	545609.64	4525634.44	23.82
103	545742.00	4525427.11	5.93
104	545688.83	4525168.06	19.18
105	545563.28	4525146.31	19.00

---

**Dados da % de perda em massa (% teor em Matéria Orgânica) em amostras de solos**

106	545884.12	4525192.40	11.12
107	545743.31	4525667.95	19.65
108	545979.90	4525635.81	23.86
109	546027.11	4525384.17	14.67
110	545881.69	4525658.33	20.85
111	545830.44	4525431.36	16.78
112	545303.13	4525886.95	2.03
113	545198.86	4526136.40	5.85
114	545059.54	4526453.78	7.20
115	545323.34	4526140.86	11.90
116	545219.84	4526378.28	16.81
117	545436.42	4526399.04	10.73
118	545340.38	4526489.42	2.32
119	545196.20	4525424.05	3.71
120	545348.07	4525391.06	0.59
121	545049.89	4525198.97	3.02
122	545238.74	4525167.44	14.76
123	545354.87	4525123.13	10.56
124	545201.99	4525664.00	12.43
125	545157.24	4525442.31	6.08
126	545052.33	4525680.04	22.47
127	544893.88	4525180.45	13.20
128	544889.87	4525416.63	10.61
129	544896.64	4525688.65	2.90
130	544888.02	4525913.40	21.24
131	544826.83	4526585.57	17.33
132	544877.00	4526378.35	17.79



---

## **Anexo IV**

Controlo da qualidade dos dados analíticos

---

**Dados da % em RSD e variação entre amostras duplicadas em dados do pH em amostras de solos**

Amostra Duplicadas	Passado 2 horas		Passado 22 horas	
	%RSD pH (H <sub>2</sub> O)	Variação pH (H <sub>2</sub> O)	% RSD pH (CaCl <sub>2</sub> )	Variação pH (CaCl <sub>2</sub> )
4a				
4b	0.32	0.02	0.00	0.00
7a				
7b	0.15	0.01	0.00	0.00
15a				
15b	0.29	0.02	0.17	0.01
20a				
20b	0.23	0.02	0.66	0.05
21a				
21b	0.20	0.01	0.20	0.01
28a				
28b	0.11	0.01	0.55	0.05
32a				
32b	0.16	0.01	0.00	0.00
36a				
36b	0.46	0.04	0.27	0.02
43a				
43b	0.14	0.01	0.00	0.00
50a				
50b	0.00	0.00	0.00	0.00
54a				
54b	0.15	0.01	0.00	0.00
59a				
59b	0.29	0.02	0.34	0.02
62a				
62b	0.29	0.02	0.00	0.00
68a				
68b	0.60	0.05	0.41	0.03
71a				
71b	0.25	0.02	0.00	0.00
80a				
80b	0.63	0.05	0.15	0.01
85a				
85b	0.17	0.01	1.52	0.07
90a				
90b	0.00	0.00	0.00	0.00
94a				
94b	1.11	0.11	0.65	0.06
100a				
100b	0.31	0.02	0.00	0.00
105a				
105b	0.16	0.01	0.39	0.02
109a				
109b	0.36	0.03	0.00	0.00
113a				
113b	0.18	0.01	0.23	0.01
119a				
119b	0.65	0.06	0.00	0.00
121a				
121b	0.21	0.02	1.40	0.12
129a				
129b	1.12	0.09	0.72	0.05

---

**Dados da % em RSD para as amostras duplicadas nos dados dos Teores em Matéria Orgânica nas amostras de solo**

<b>Amostras</b>	<b>% RSD</b>
6a	22.18
6b	
9a	0.64
9b	
12a	2.67
12b	
17a	3.57
17b	
22a	1.73
22b	
39a	1.02
39b	
42a	0.14
42b	
46a	2.45
46b	
52a	1.09
52b	
59a	1.93
59b	
66a	0.87
66b	
69a	1.90
69b	
72a	4.85
72b	
87a	0.58
87b	
91a	2.42
91b	
93a	6.10
93b	
98a	1.20
98b	
103a	0.40
103b	
106a	7.94
106b	
112a	1.57
112b	
118a	4.00
118b	
122a	2.65
122b	
124a	4.40
124b	
128a	0.42
128b	
130a	3.57
130b	

**Dados da % em RSD e Variação entre amostras duplicadas nos dados do pH em amostras de poeiras  
1ª campanha, passado 2 horas**

Amostra	Passado 2 horas			
	%RSD pH (H <sub>2</sub> O)	Variação pH (H <sub>2</sub> O)	%RSD pH (CaCl <sub>2</sub> )	Variação pH (CaCl <sub>2</sub> )
1a	0.66	0.07	0.97	0.09
1b				
6a	0.17	0.02	0.72	0.08
6b				
14a	0.39	0.04	1.60	0.15
14b				
20a	0.42	0.02	0.65	0.03
20b				

**Dados da % em RSD e Variação entre amostras duplicadas nos dados do pH em amostras de poeiras  
1ª campanha, passado 22 horas**

Amostra	Passado 22 horas			
	%RSD pH (H <sub>2</sub> O)	Variação pH (H <sub>2</sub> O)	%RSD pH (CaCl <sub>2</sub> )	Variação pH (CaCl <sub>2</sub> )
1a	0.54	0.06	0.41	0.04
1b				
6a	0.55	0.06	0.20	0.02
6b				
14a	0.62	0.06	0.11	0.02
14b				
20a	0.22	0.01	0.44	0.02
20b				

**Dados da % em RSD e Variação entre amostras duplicadas nos dados do pH em amostras de poeiras  
2ª campanha, passado 2 horas**

Amostra	Passado 2 horas			
	%RSD pH (H <sub>2</sub> O)	Variação pH (H <sub>2</sub> O)	%RSD pH (CaCl <sub>2</sub> )	Variação pH (CaCl <sub>2</sub> )
3a	0.09	0.01	0.20	0.02
3b				
10a	0.43	0.04	1.45	0.12
10b				
12a	0.31	0.03	1.94	0.17
12b				
17a	0.20	0.02	0.66	0.06
17b				

**Dados da % em RSD e Variação entre amostras duplicadas nos dados do pH em amostras de poeiras  
2ª campanha, passado 22 horas**

Amostra	Passado 22 horas			
	%RSD pH (H <sub>2</sub> O)	Variação pH (H <sub>2</sub> O)	%RSD pH (CaCl <sub>2</sub> )	Variação pH (CaCl <sub>2</sub> )
3a	0.87	0.09	0.00	0
3b				
10a	1.14	0.1	1.28	0.11
10b				
12a	0.10	0.01	0.23	0.02
12b				
17a	0.10	0.01	0.74	0.07
17b				

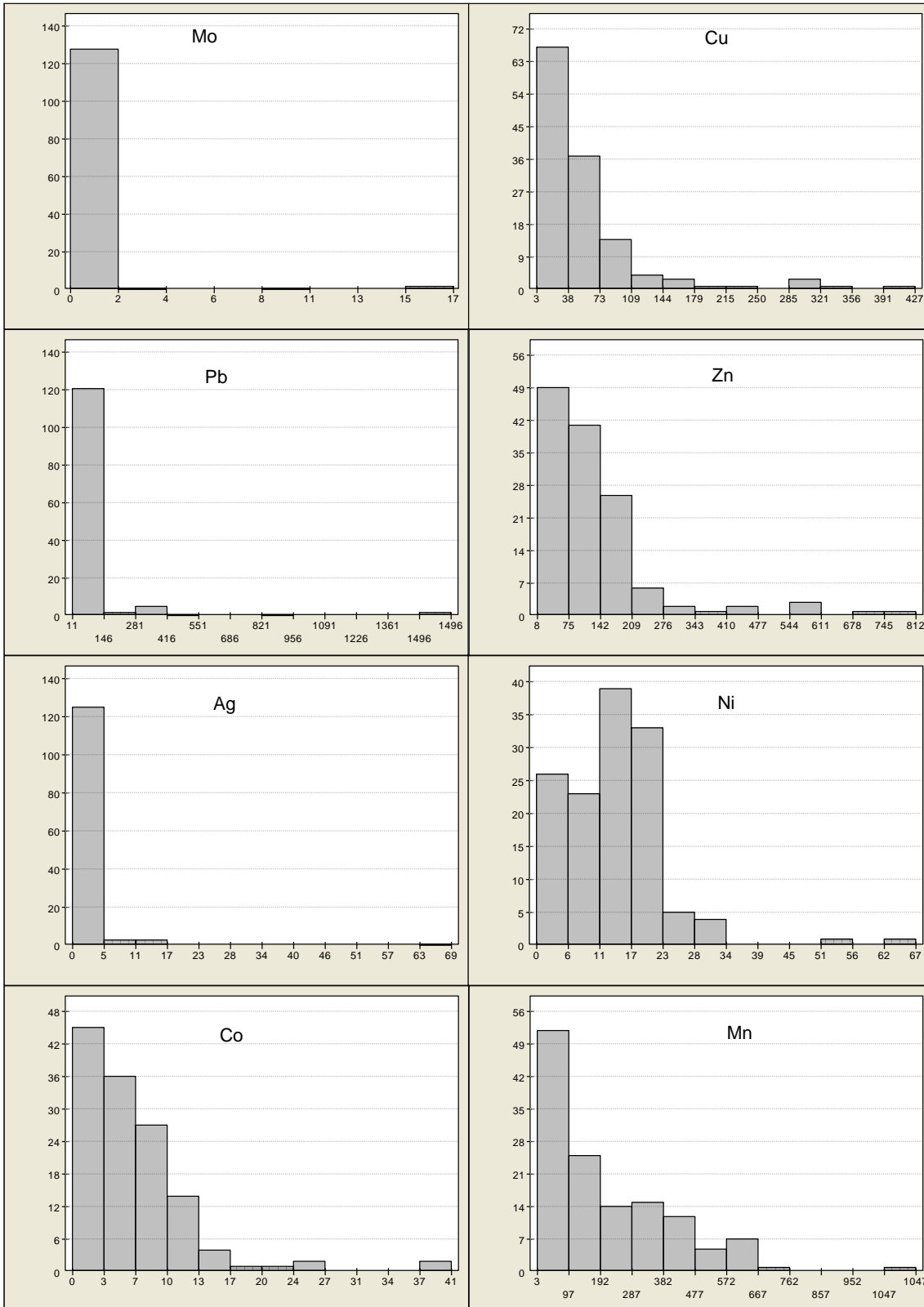
---

## **Anexos V**

Dados estatísticos das amostras de solos

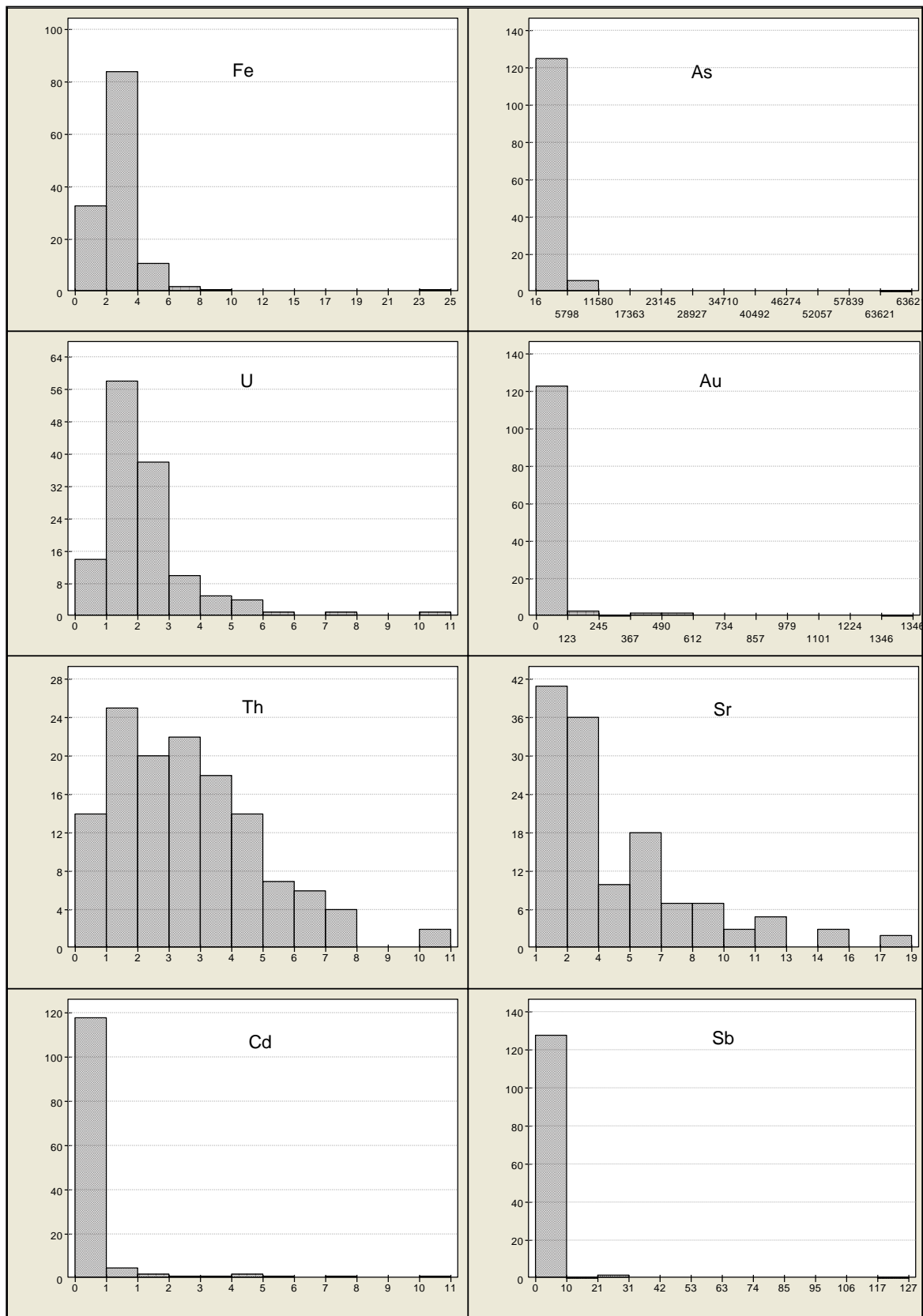
---

**Histogramas para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co e Mn nas amostras de solos de fracção <2mm**

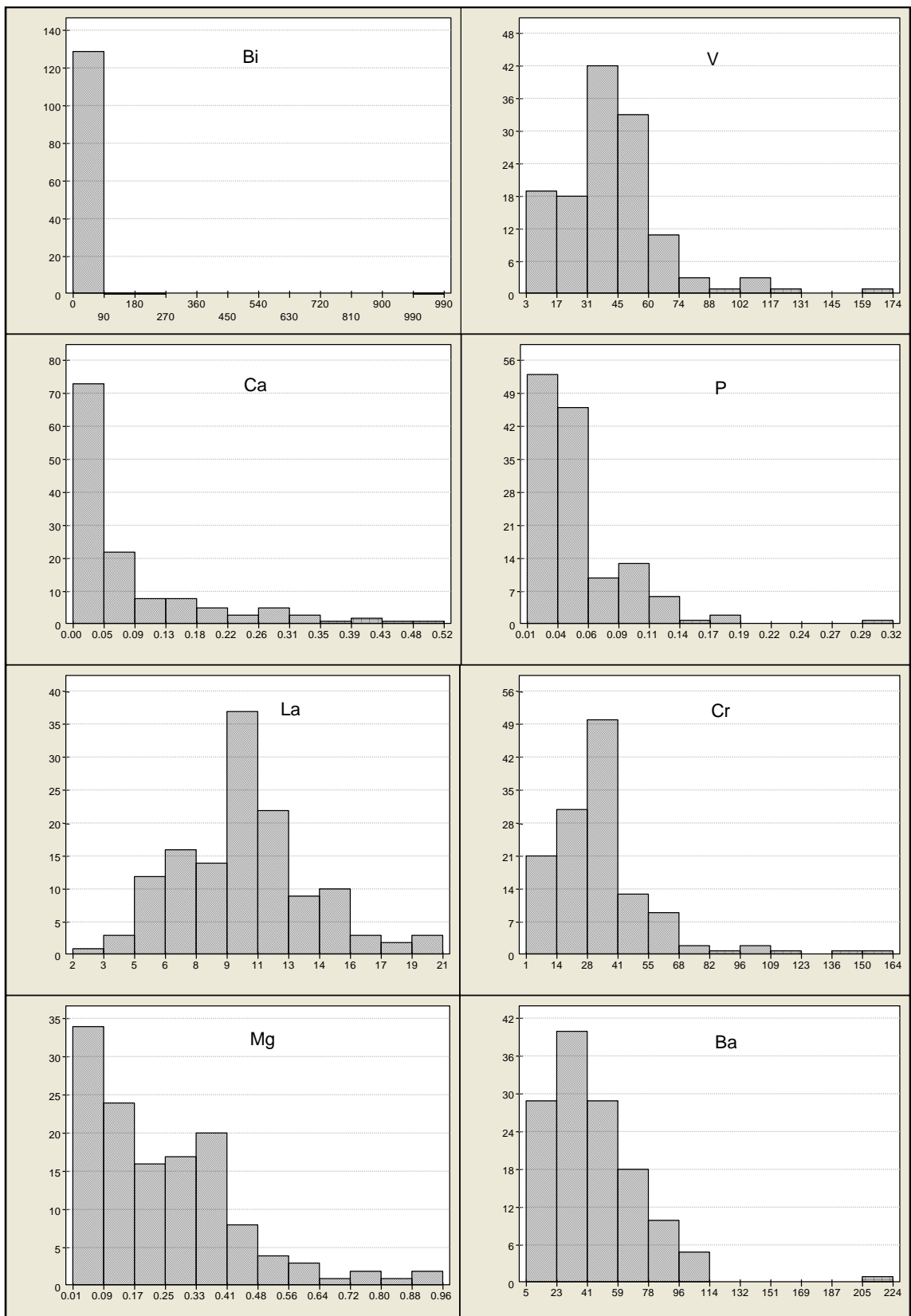




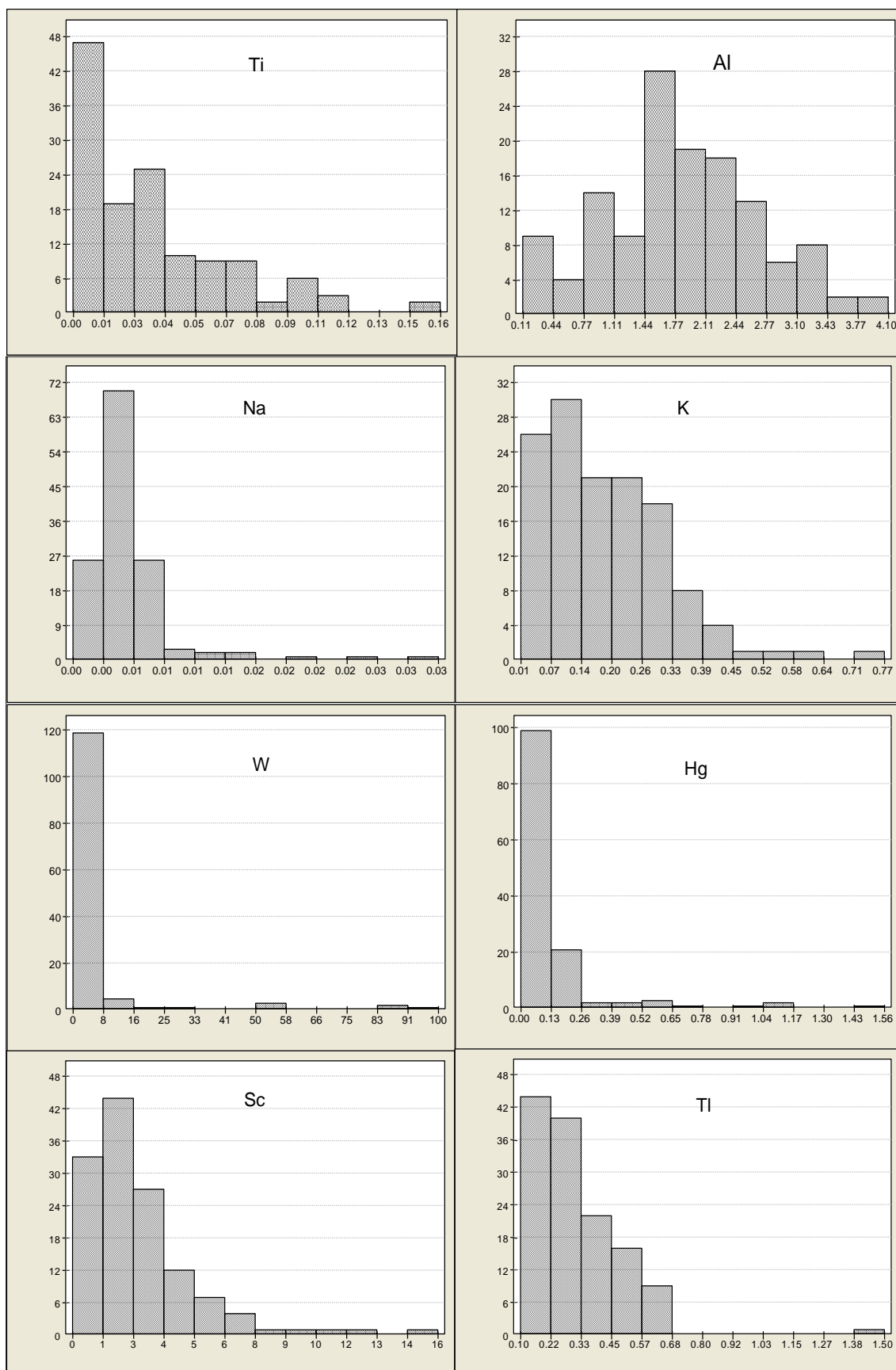
Histogramas para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd e Sb nas amostras de solos de fracção <2mm



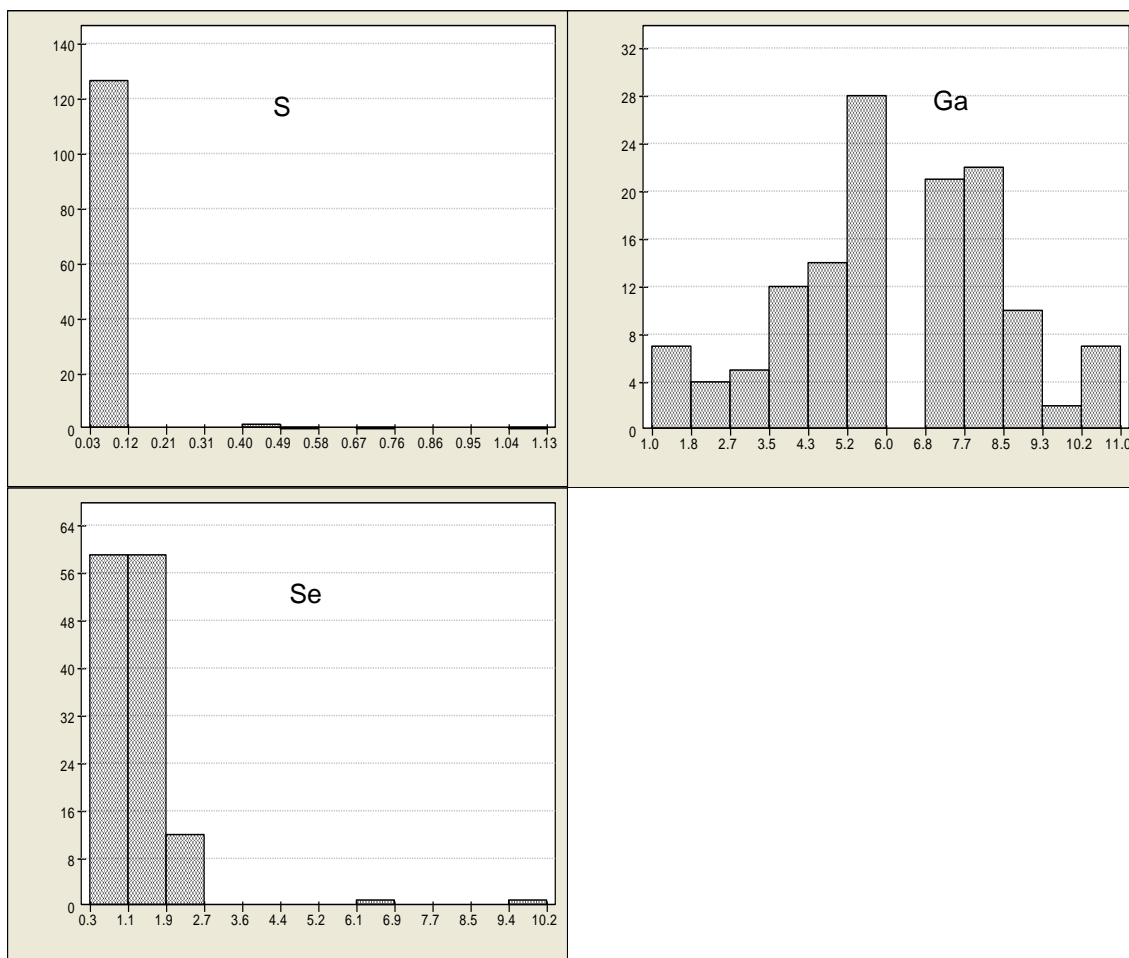
Histogramas para os elementos Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg e Ba nas amostras de solos de fracção <2mm



Histogramas para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Hg, Sc e Tl nas amostras de solos de fracção <2mm

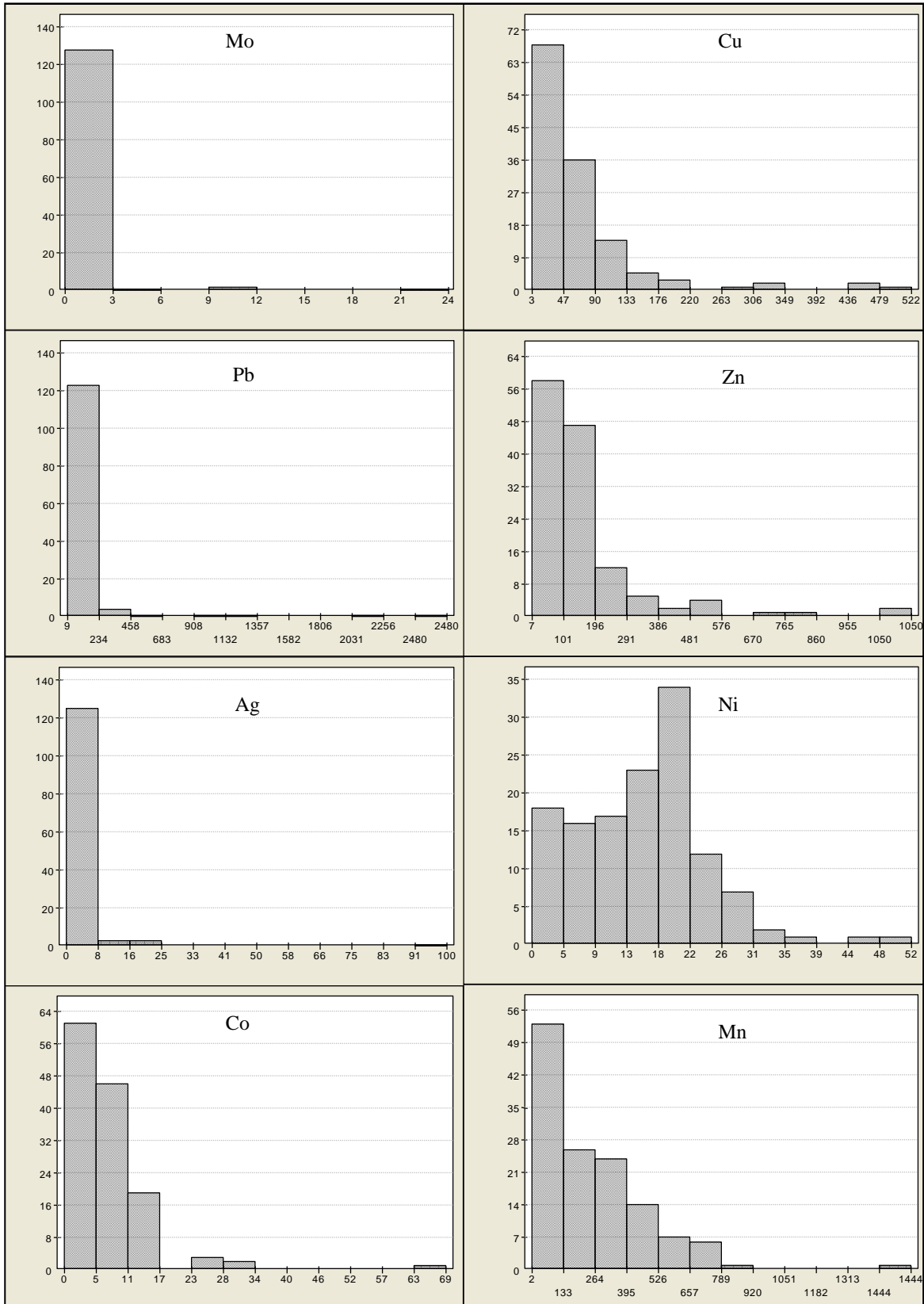


Histogramas para os elementos S, Ga e Se nas amostras de solos de fracção <2mm

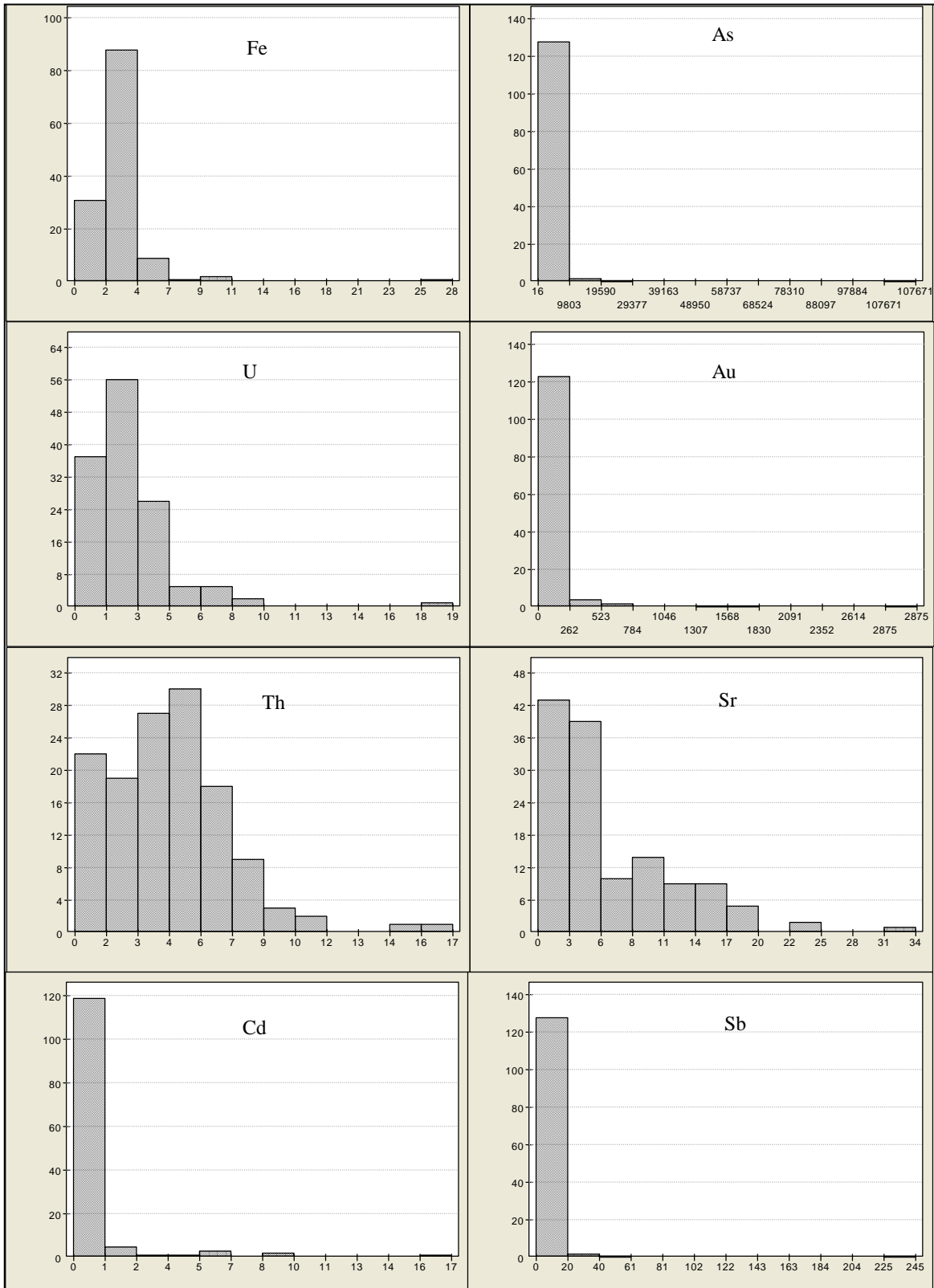


---

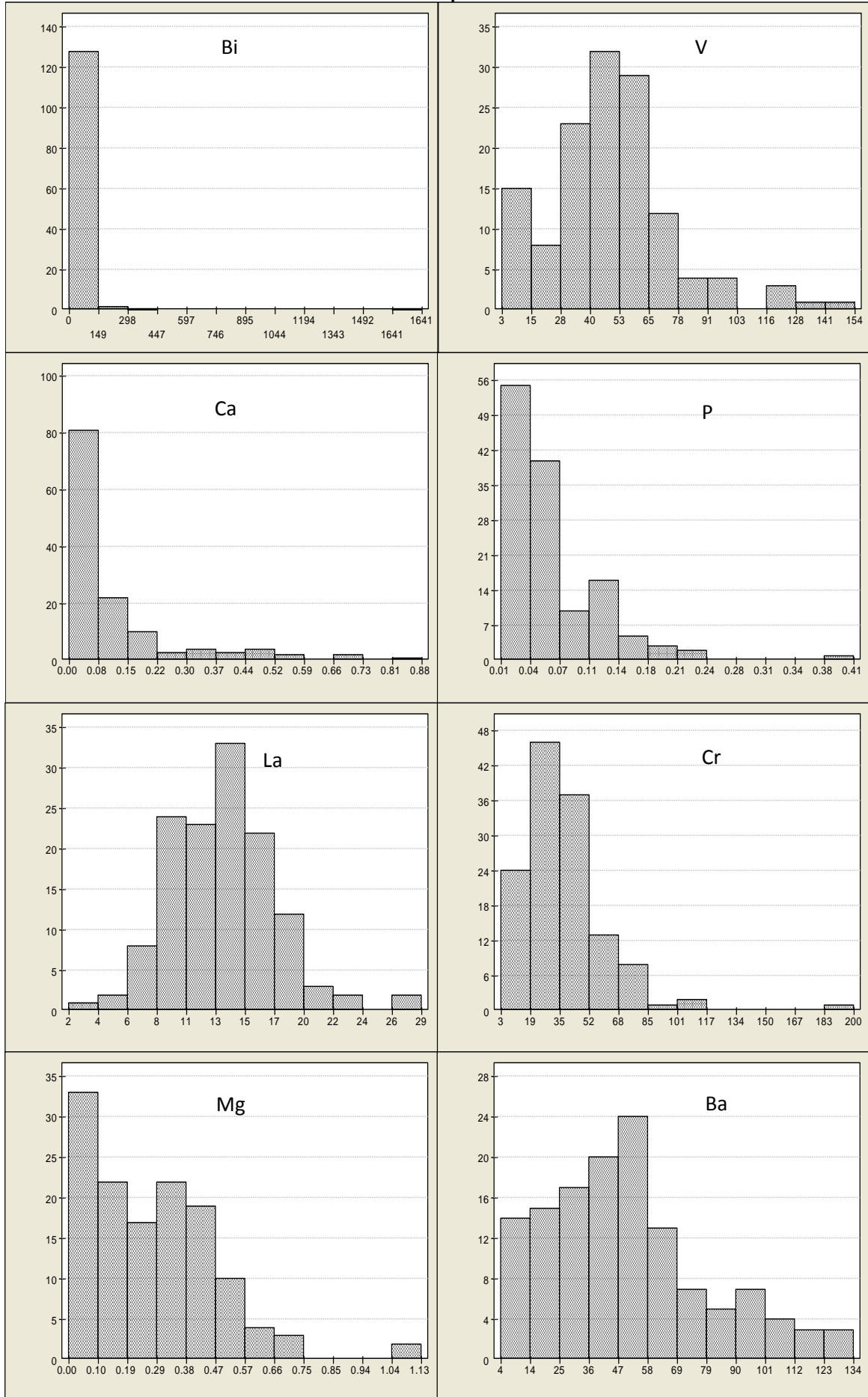
**Histogramas para os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co e Mn nas amostras de solos de fracção <150µm**



**Histogramas para os elementos Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd e Sb nas amostras de solos de fracção <150µm**

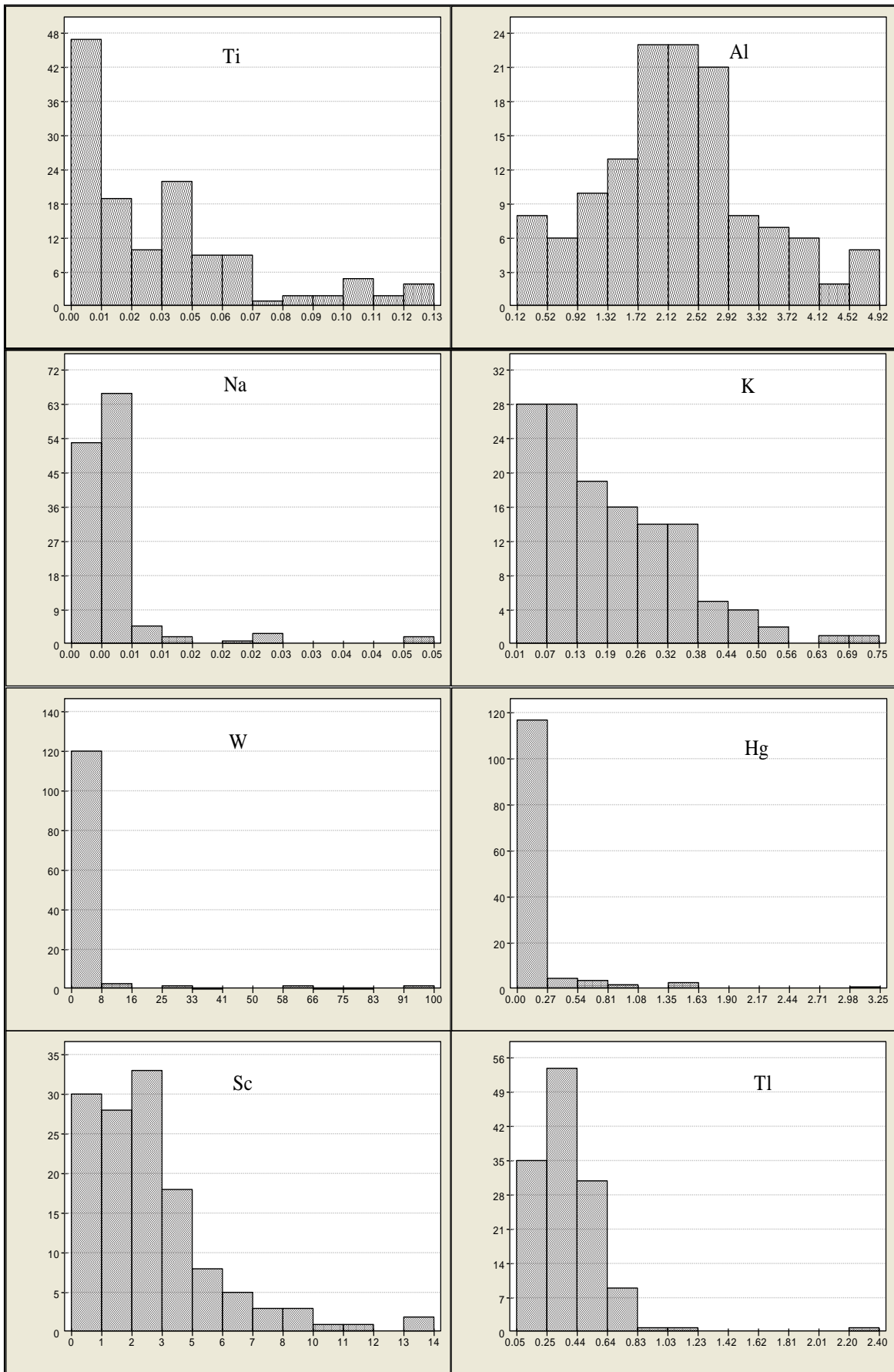


**Histogramas para os elementos Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg e Ba nas amostras de solos de fracção <math><150\mu\text{m}</math>**

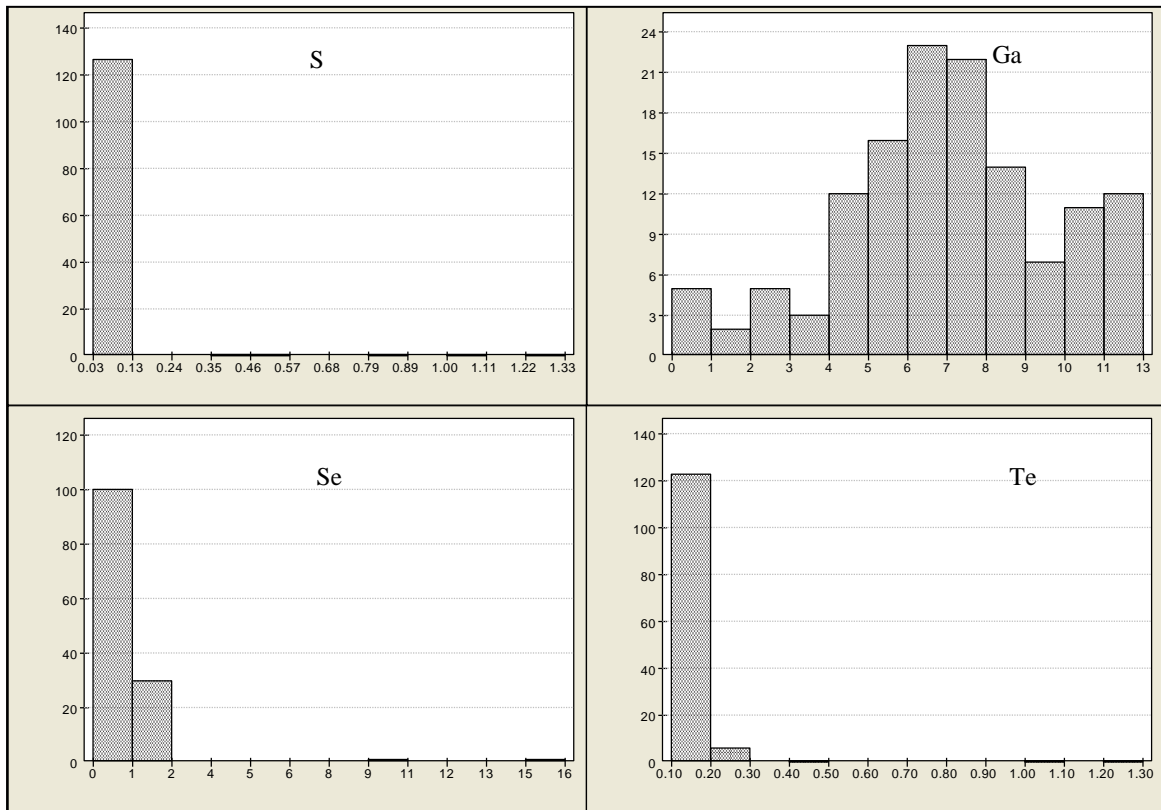




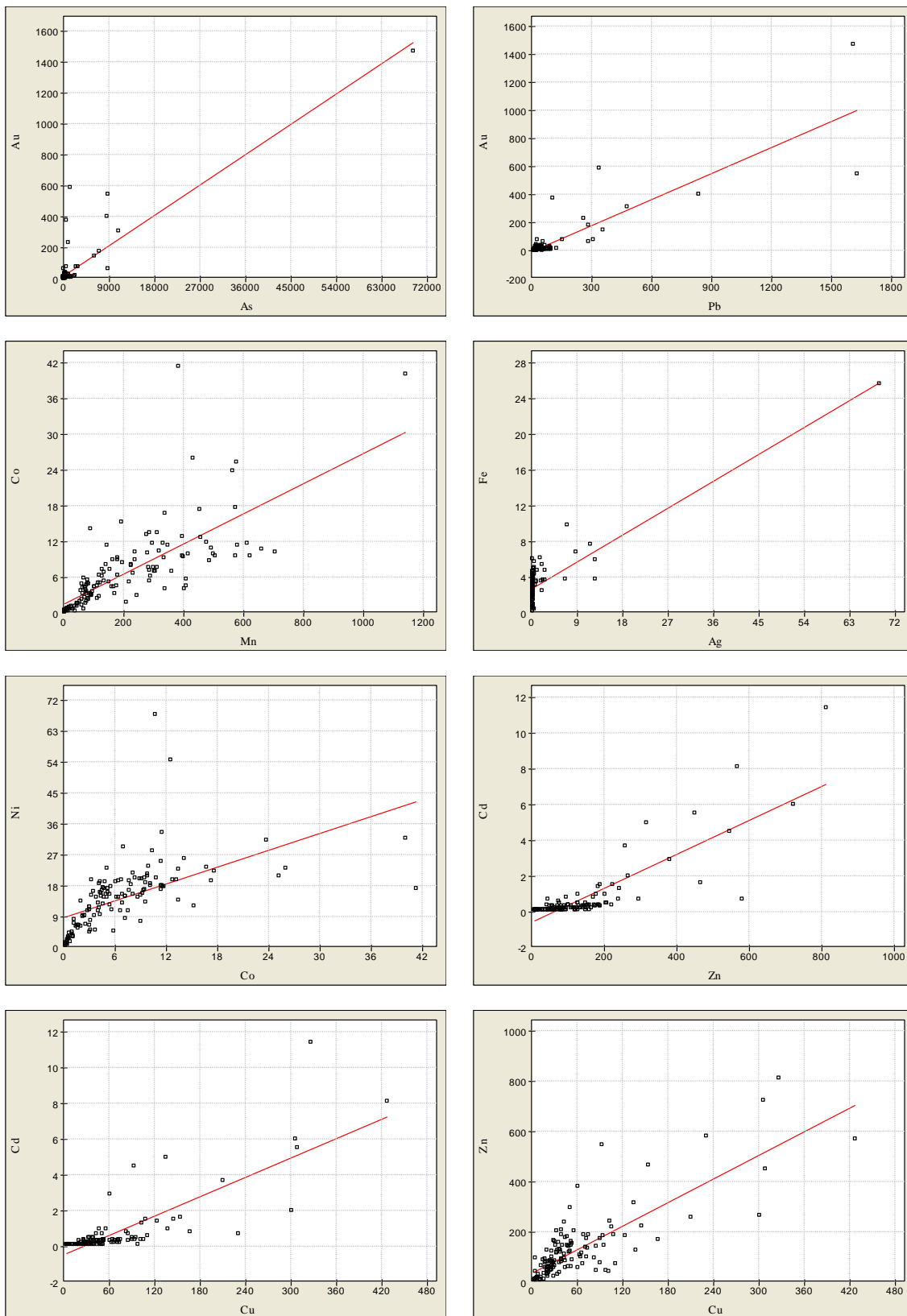
Histogramas para os elementos Ti, Al, Na, K, W, Hg, Sc e Tl nas amostras de solos de fracção <math><150\mu\text{m}</math>



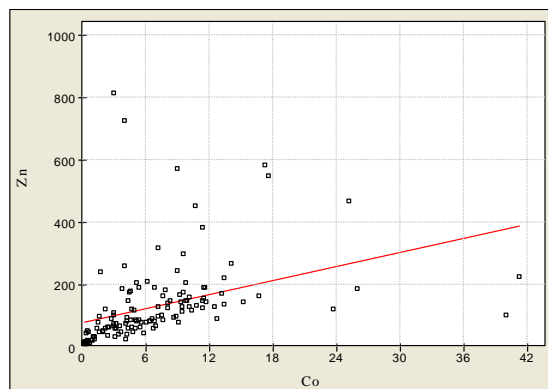
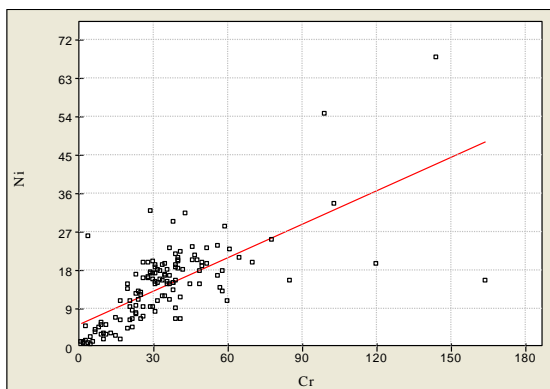
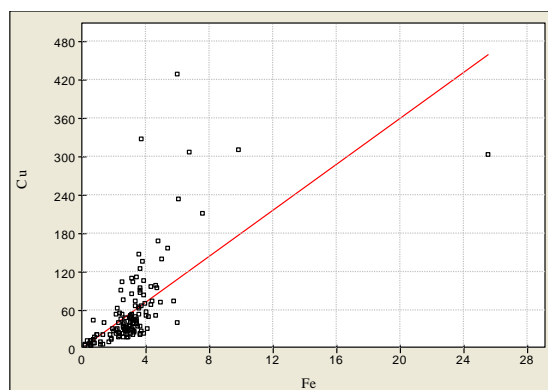
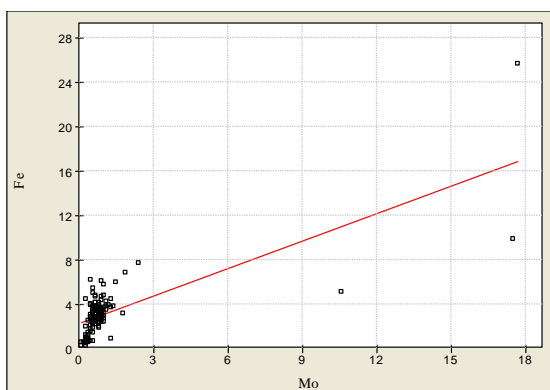
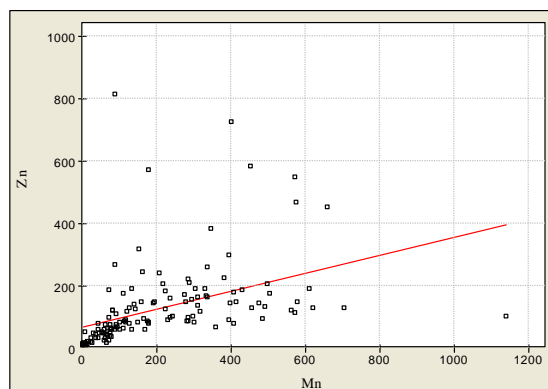
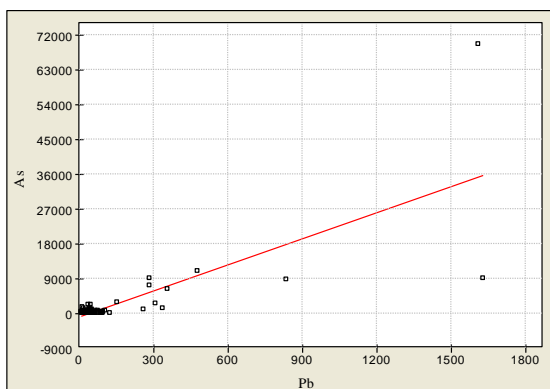
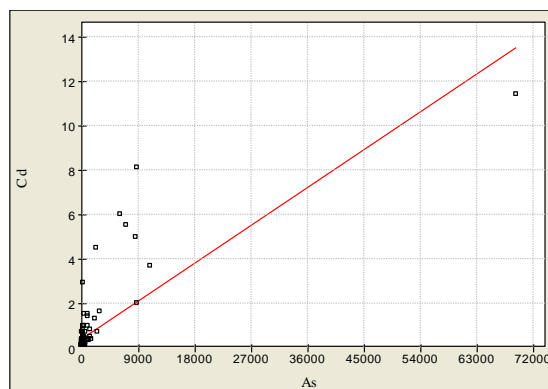
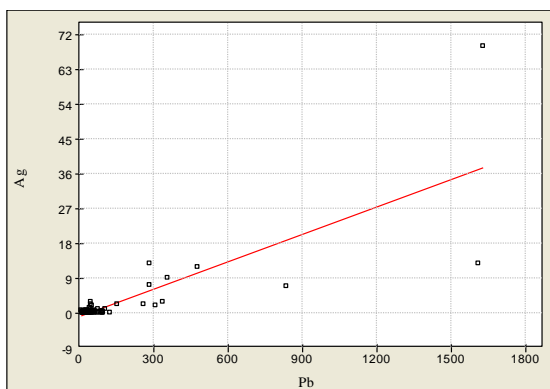
Histogramas para os elementos S, Ga, Se e Te nas amostras de solos de fracção <math><150\mu\text{m}</math>



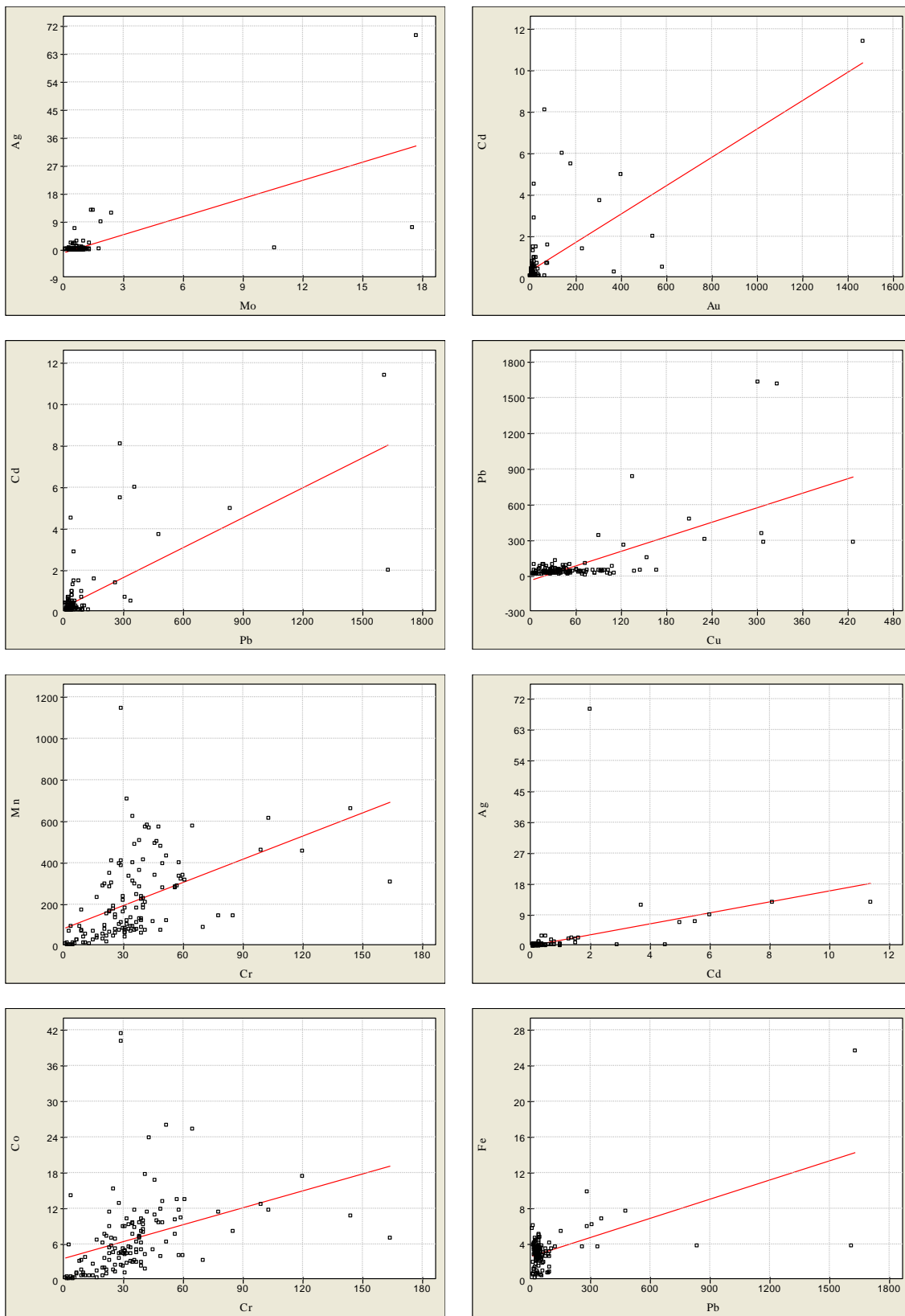
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fracção <2mm



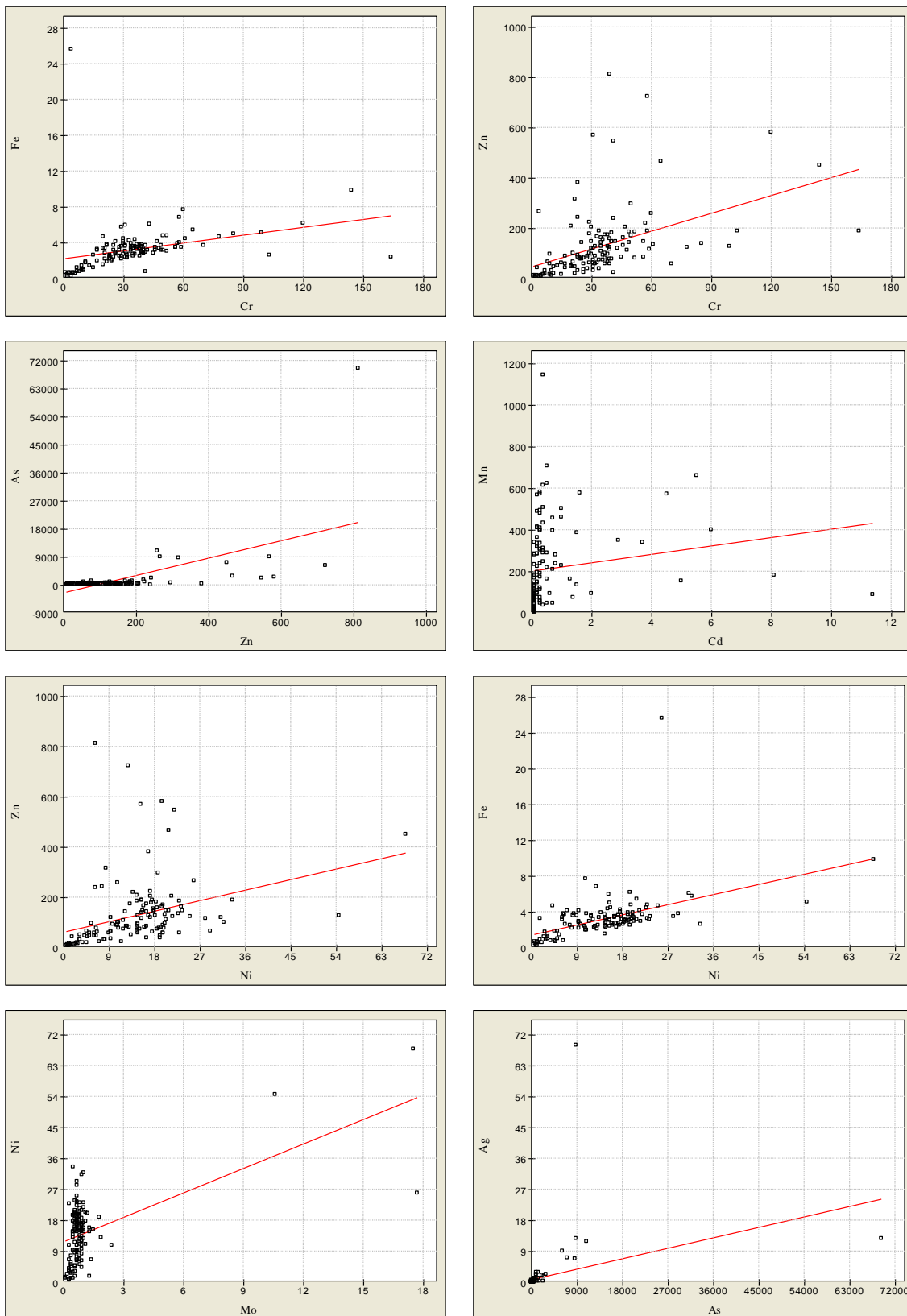
### Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fracção <2mm



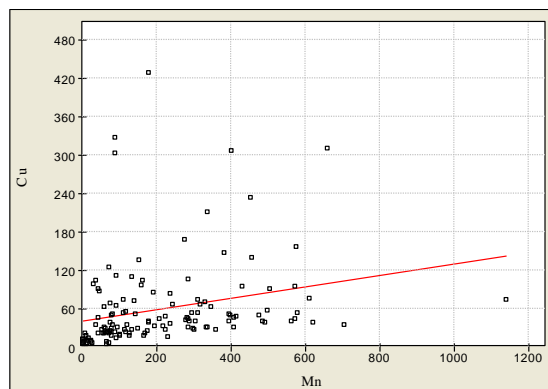
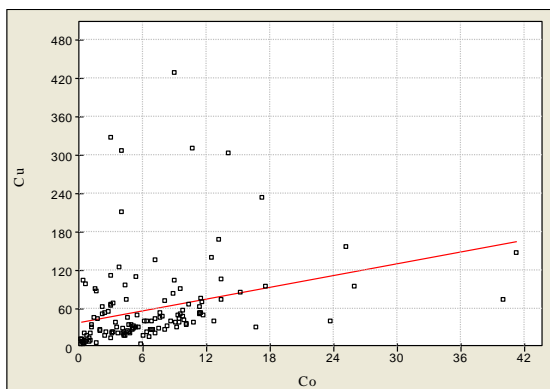
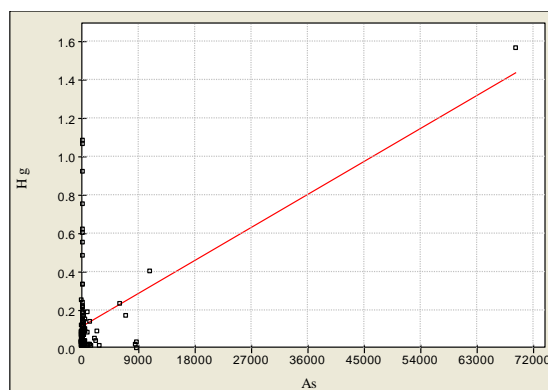
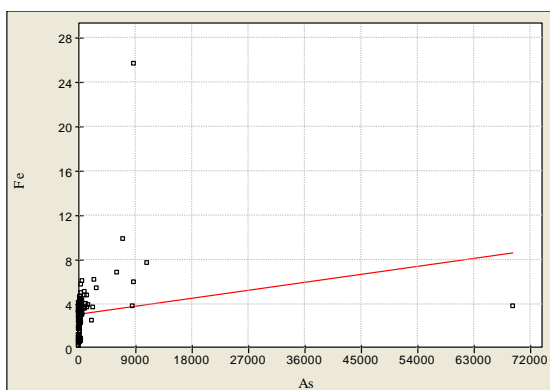
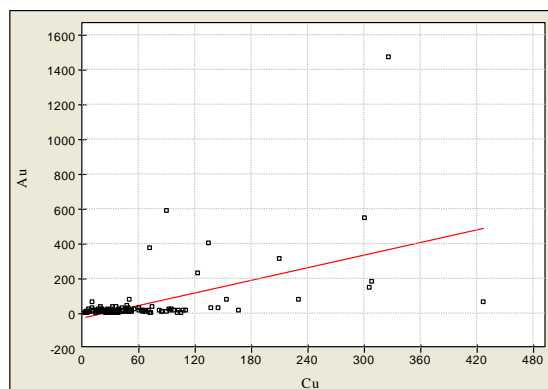
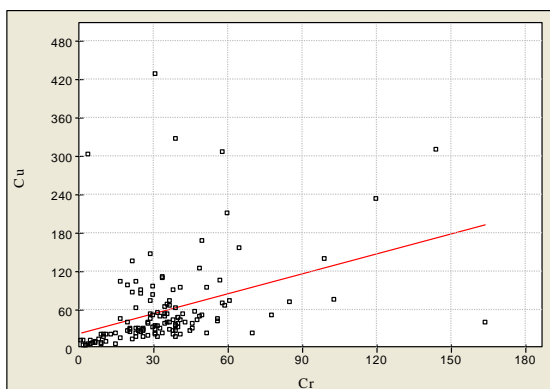
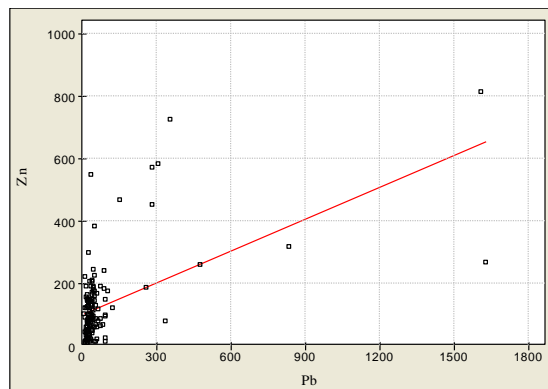
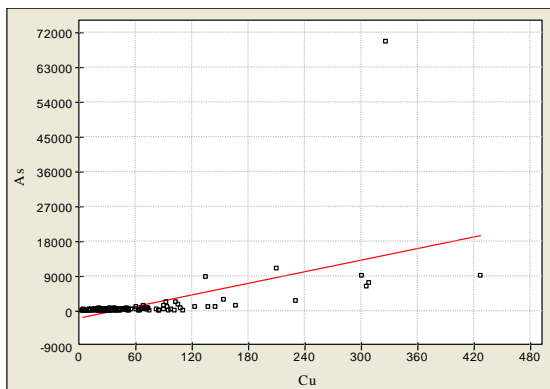
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fracção <2mm



Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fracção <2mm

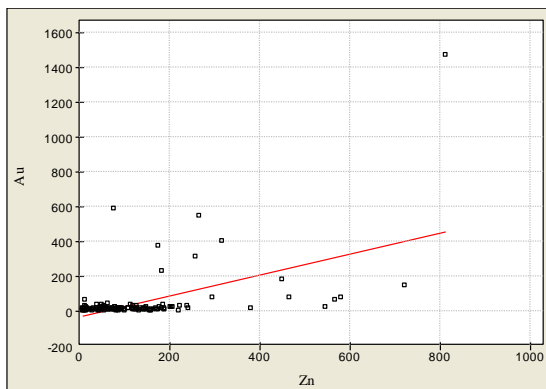


Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fracção <2mm



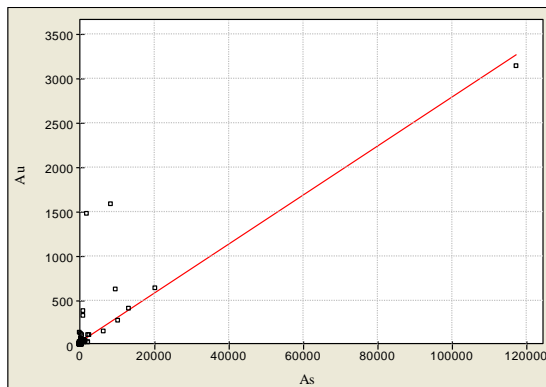
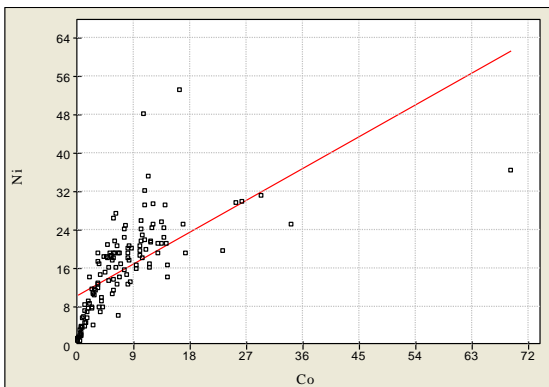
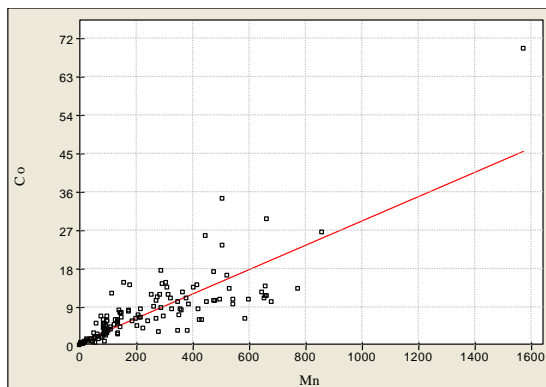
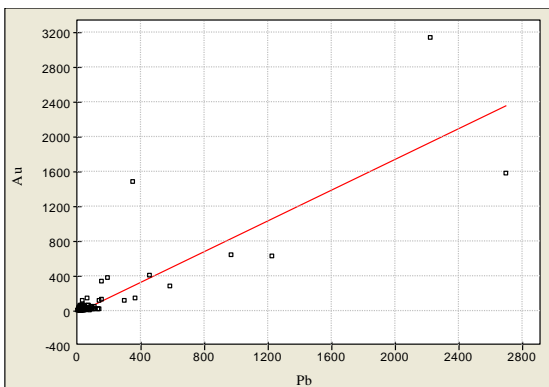
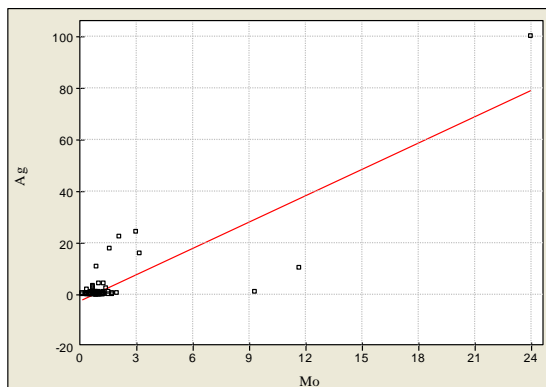
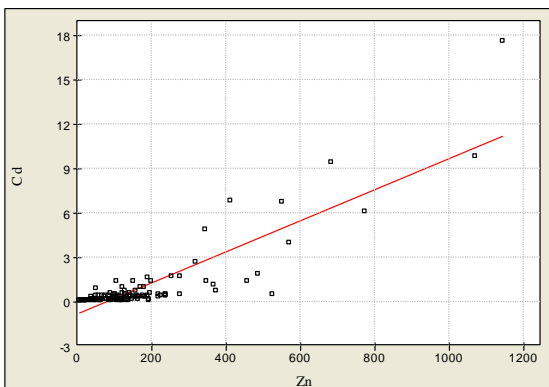
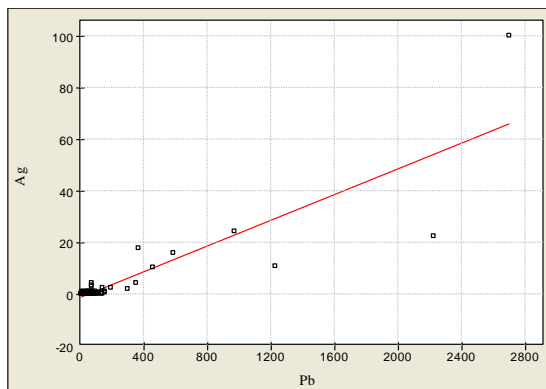
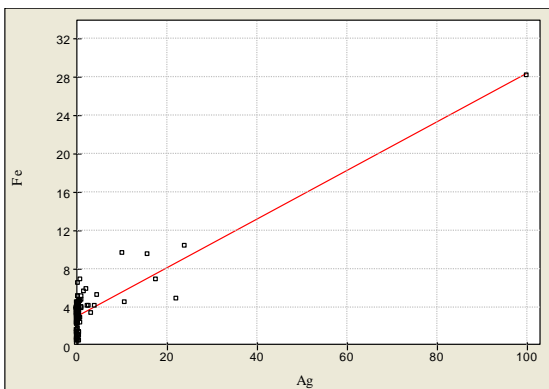
---

**Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fracção <2mm**

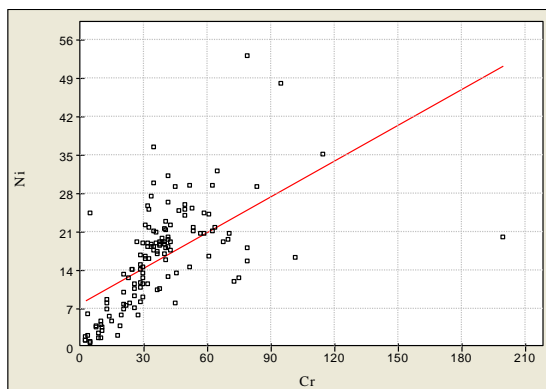
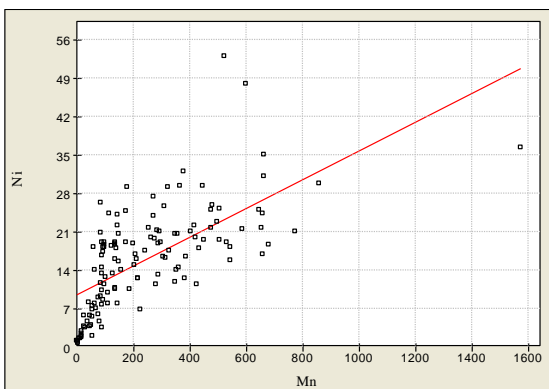
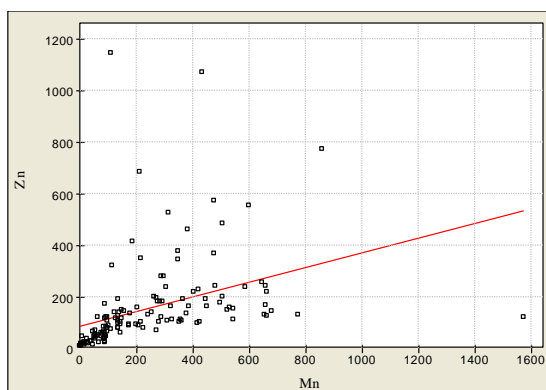
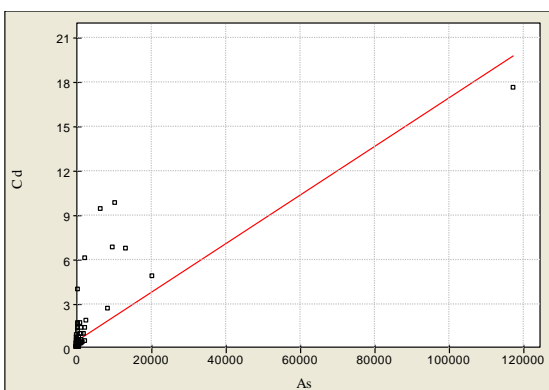
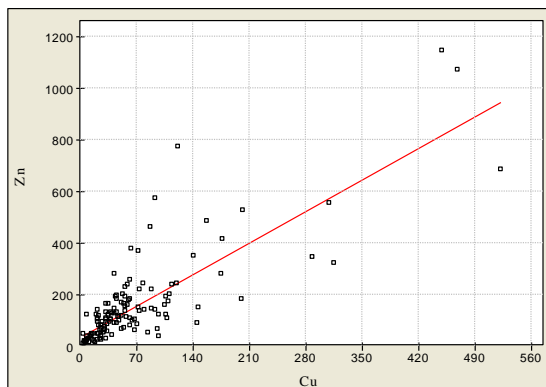
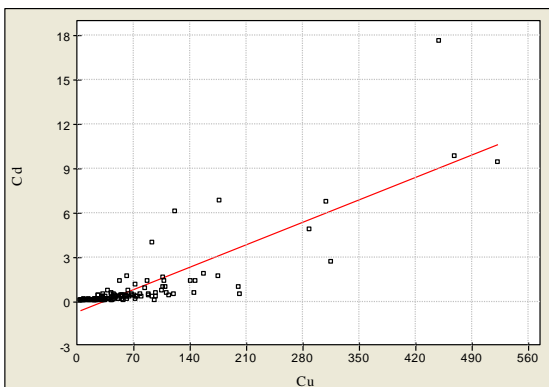
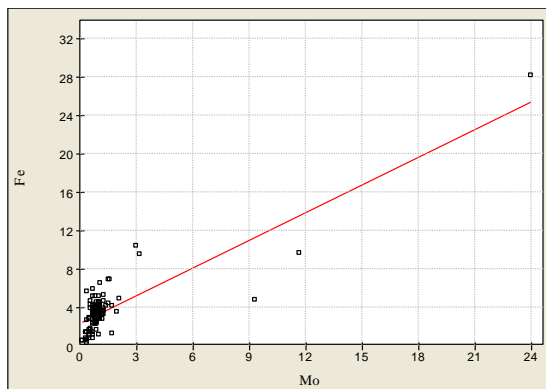
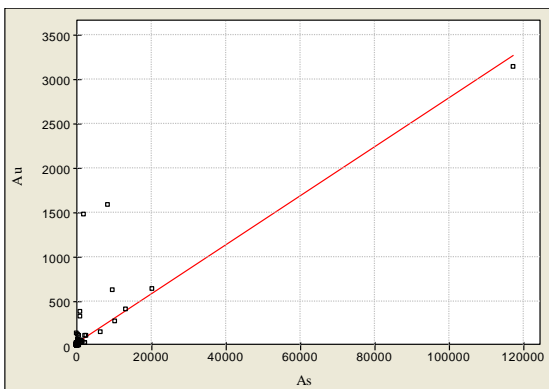




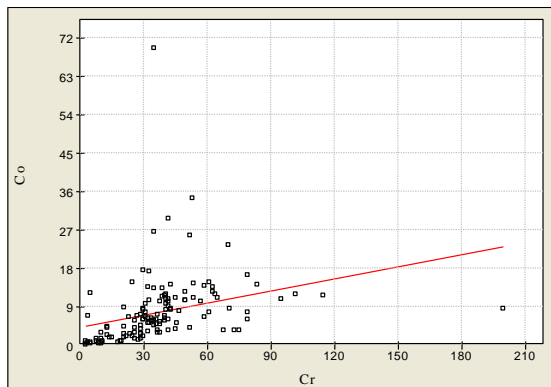
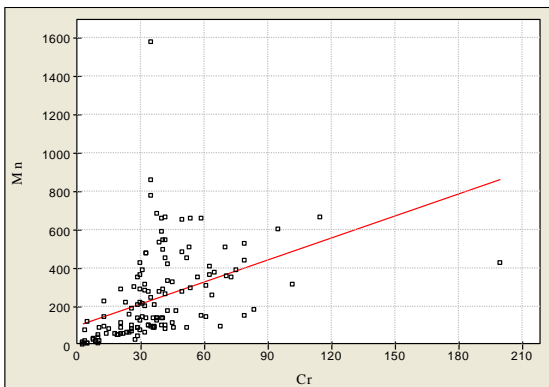
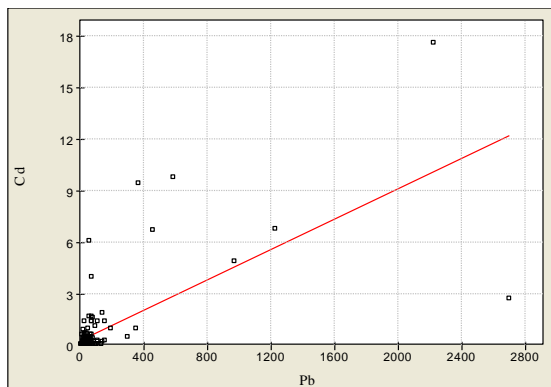
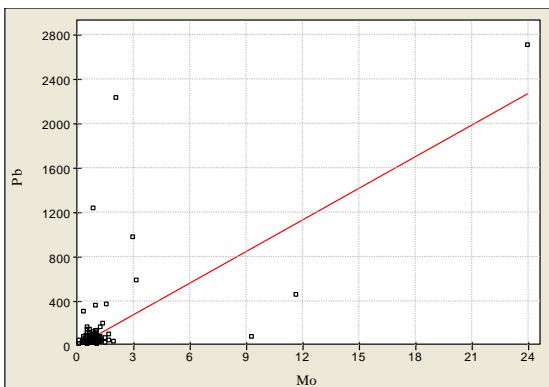
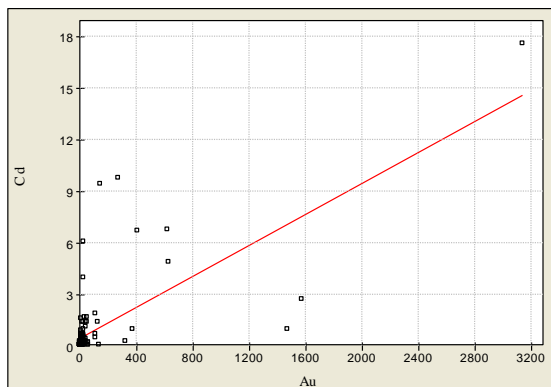
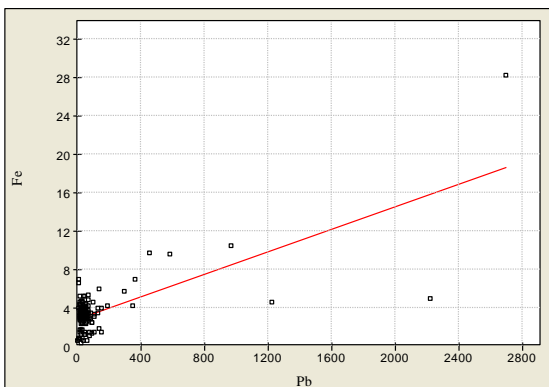
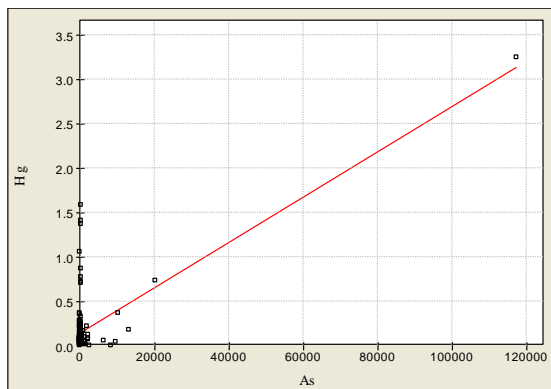
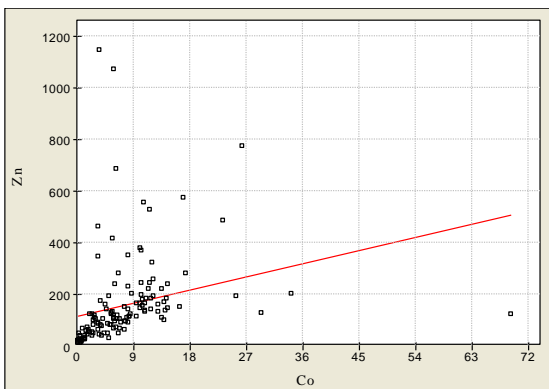
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fração <150µm



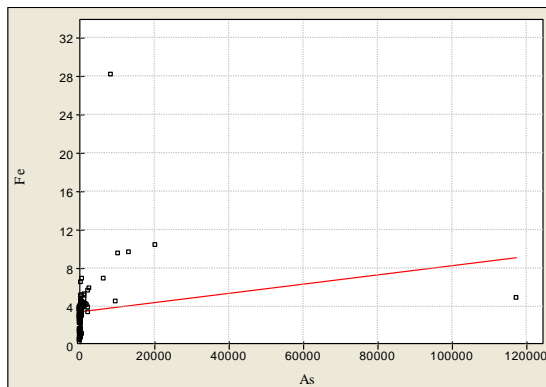
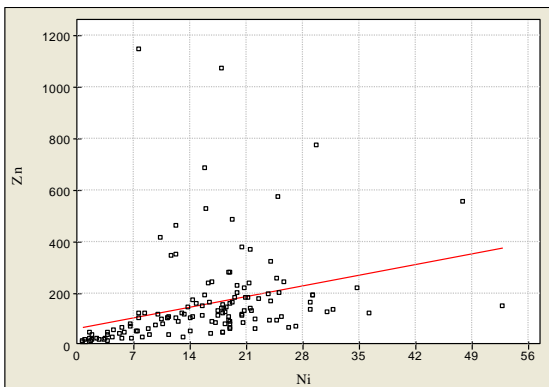
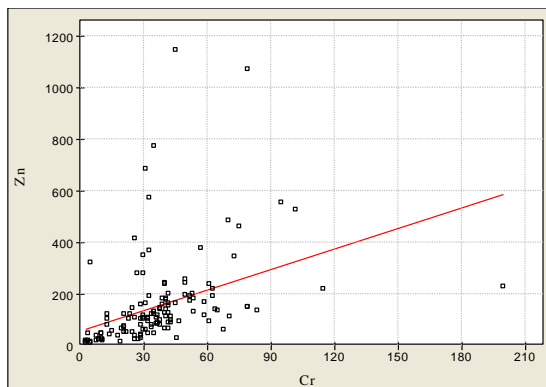
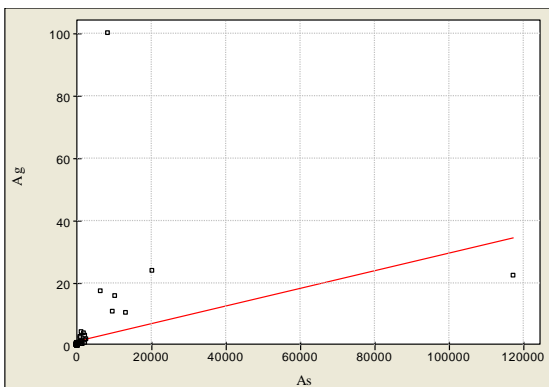
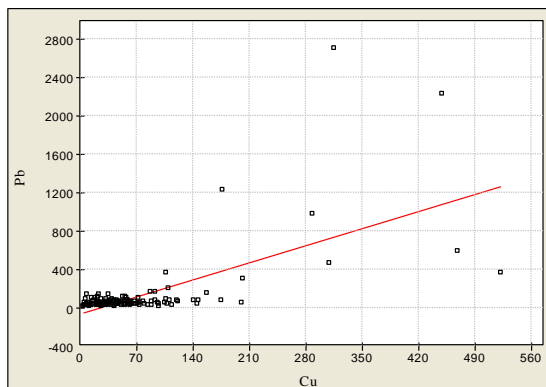
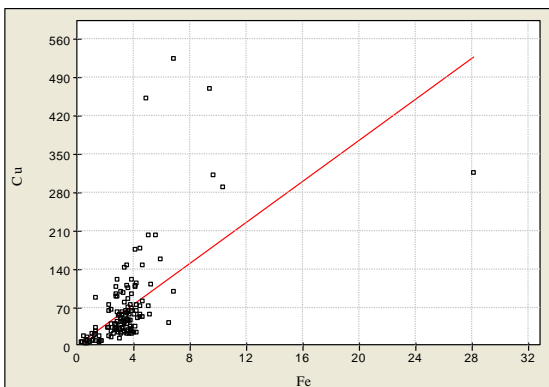
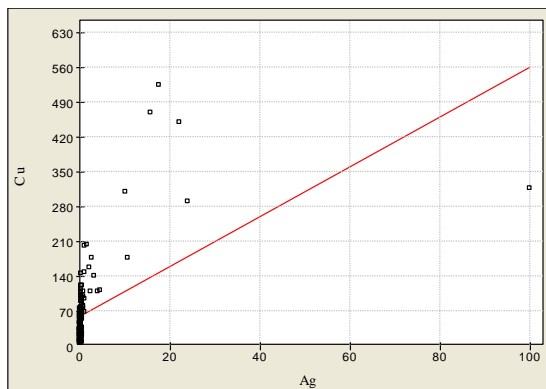
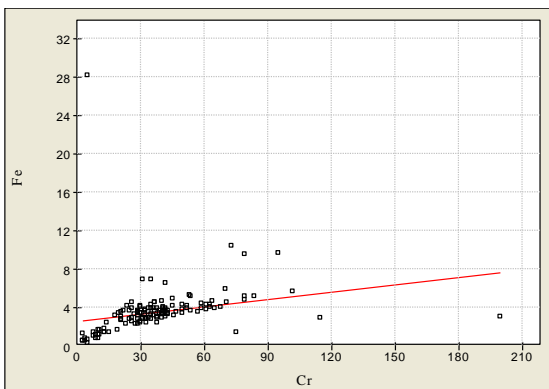
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fração <150µm



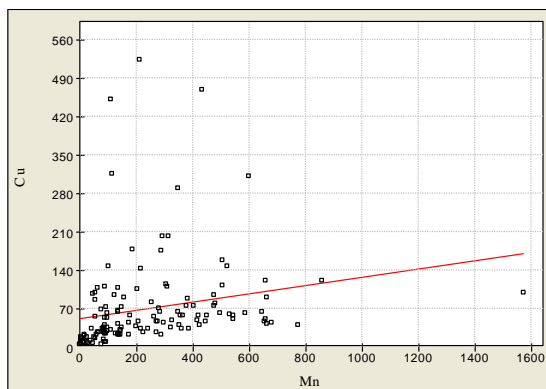
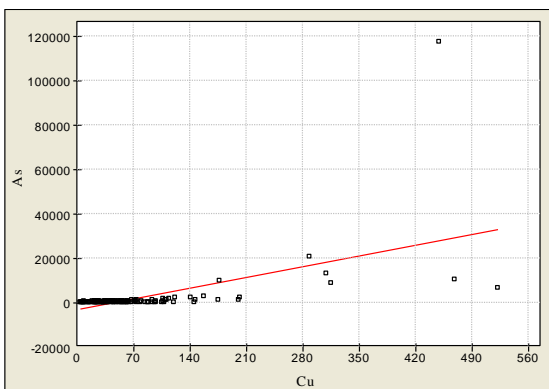
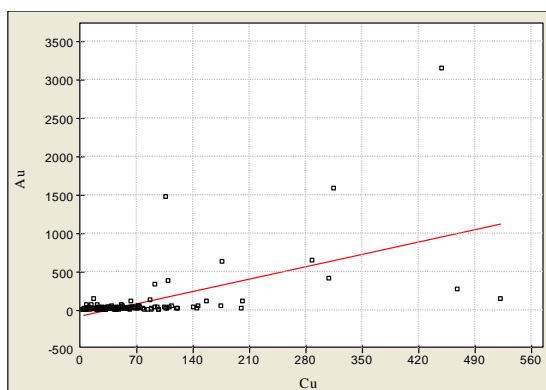
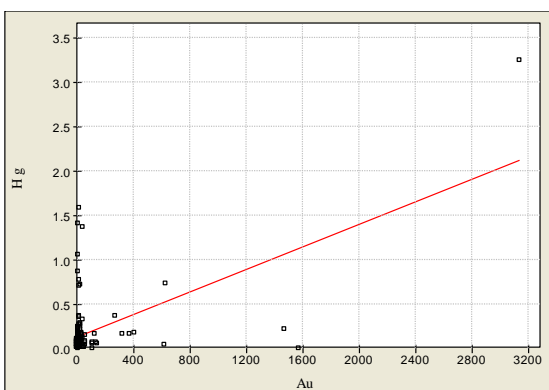
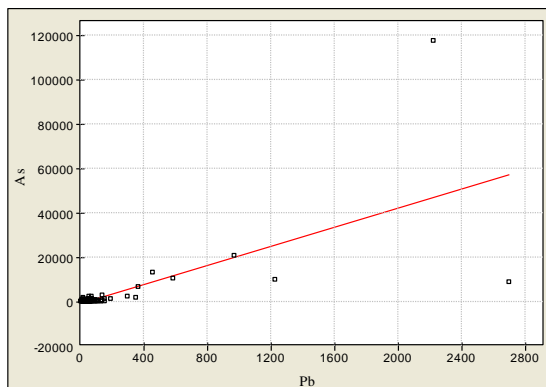
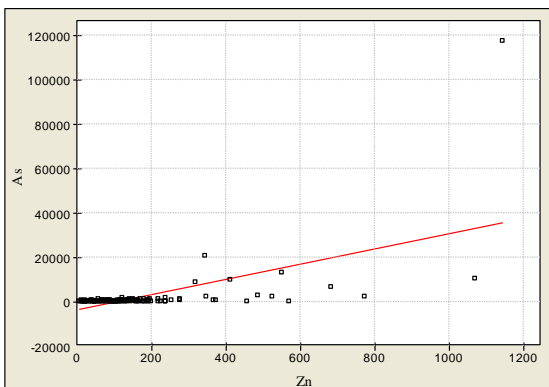
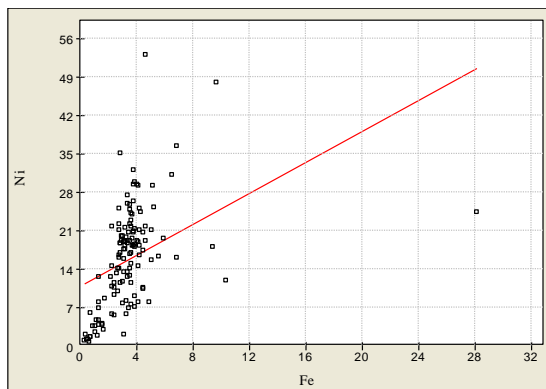
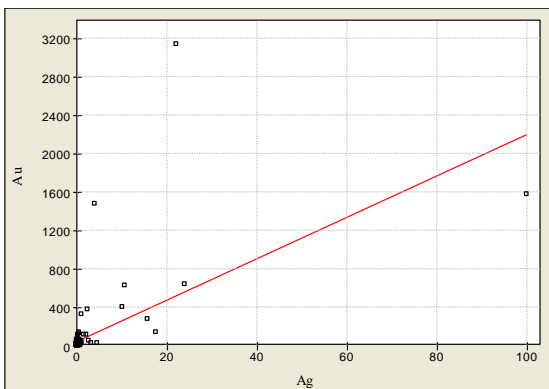
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fração <150µm



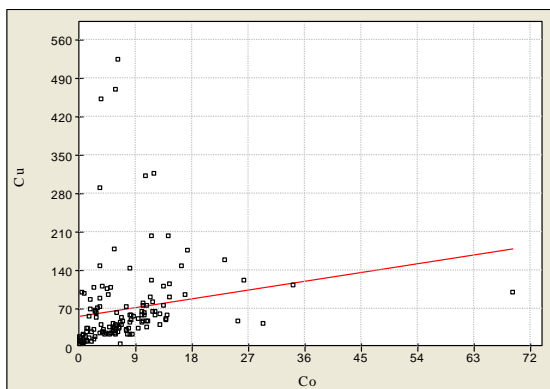
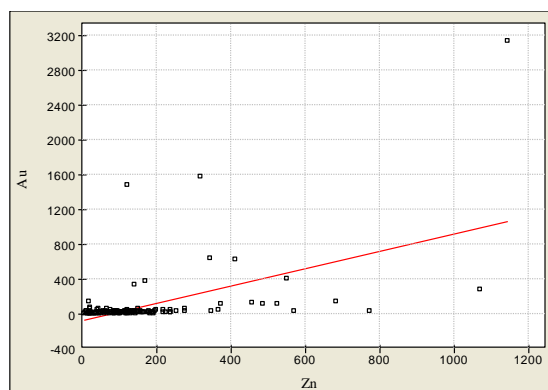
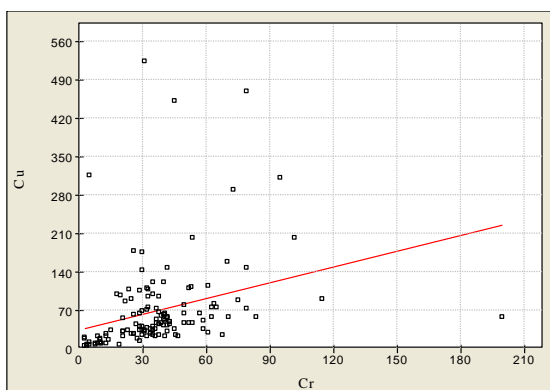
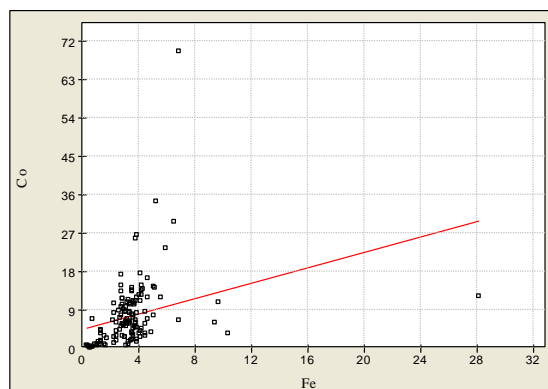
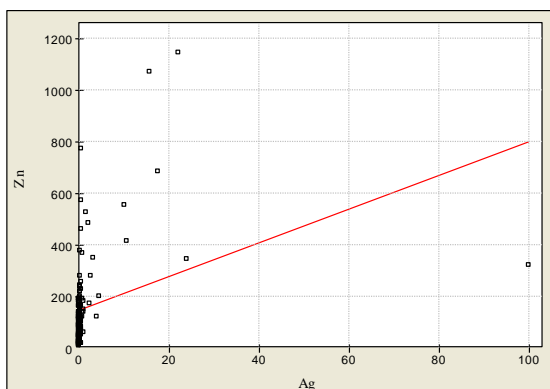
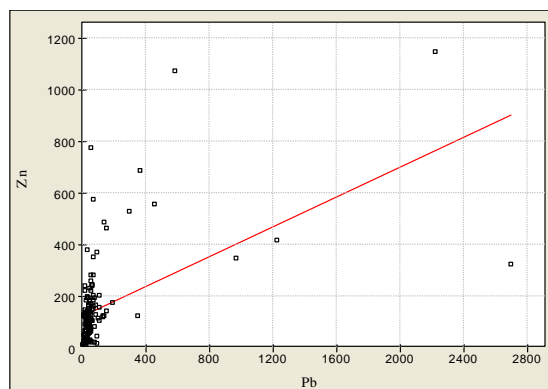
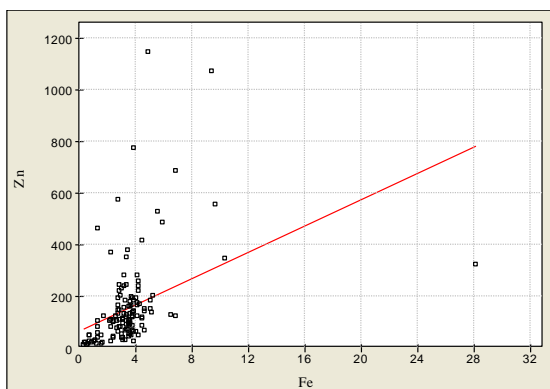
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fração <150µm



Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fração <150µm



Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de solos de fracção <math><150\mu\text{m}</math>



---

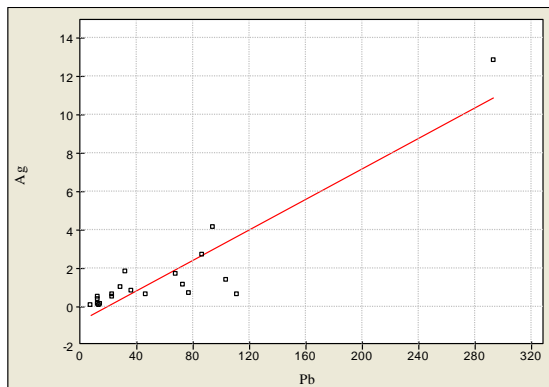
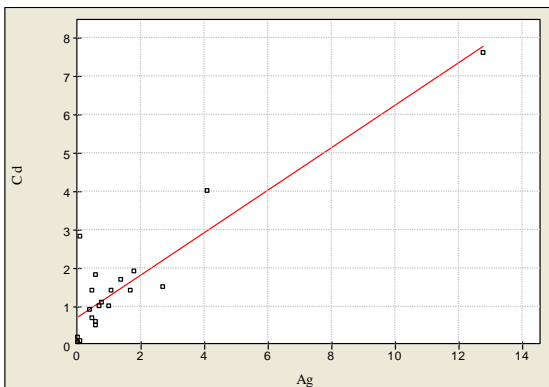
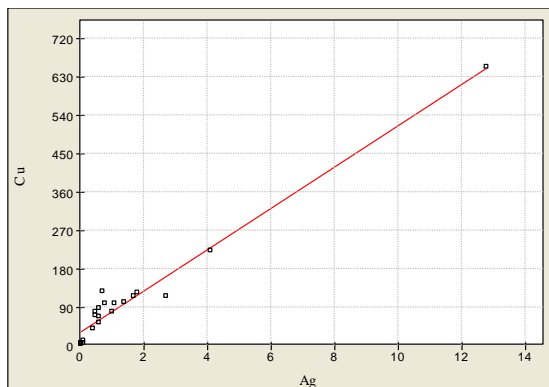
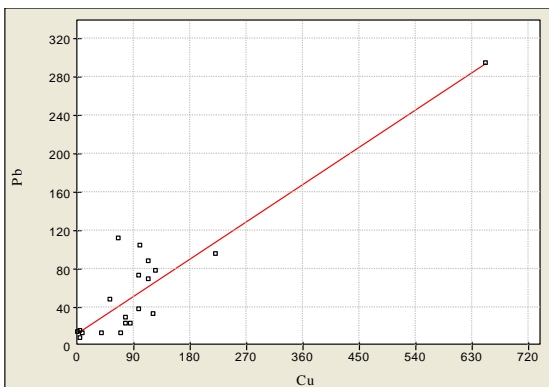
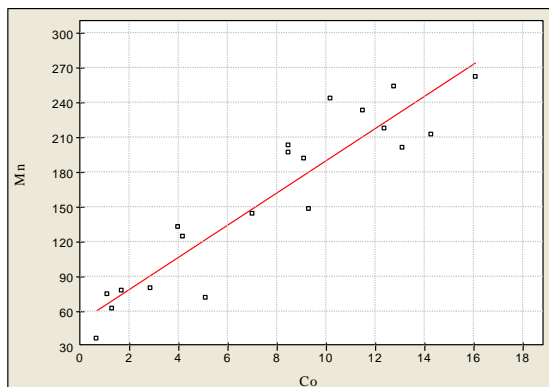
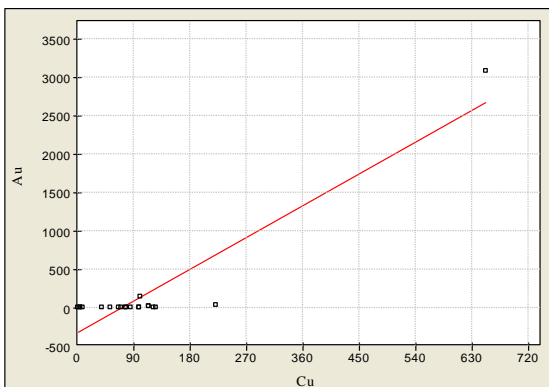
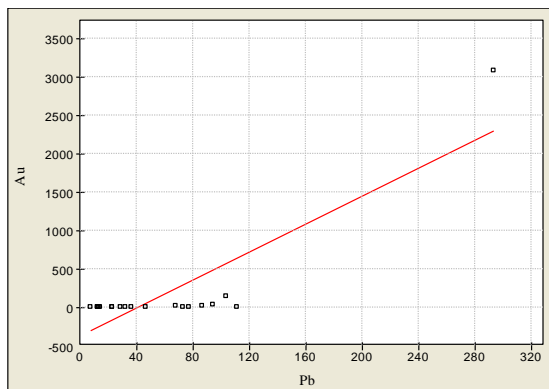
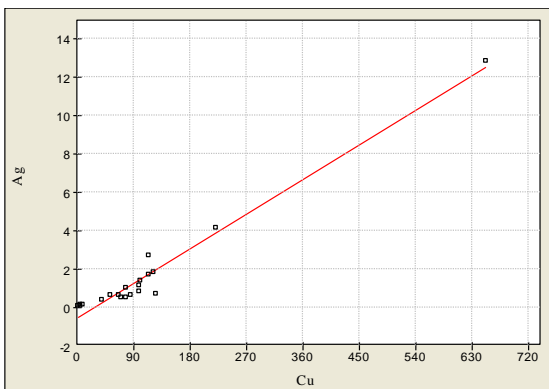
## **Anexo VI**

Dados estatísticos das amostras de poeiras

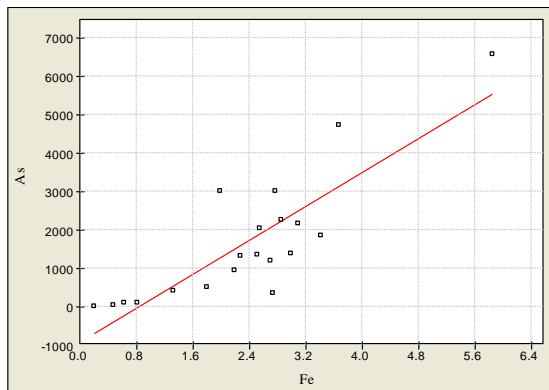
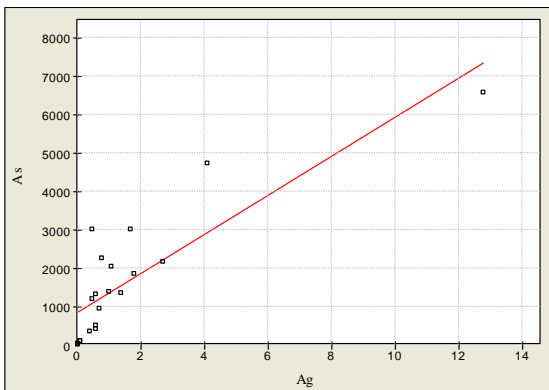
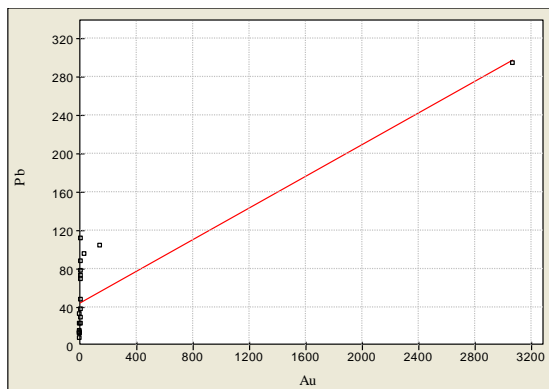
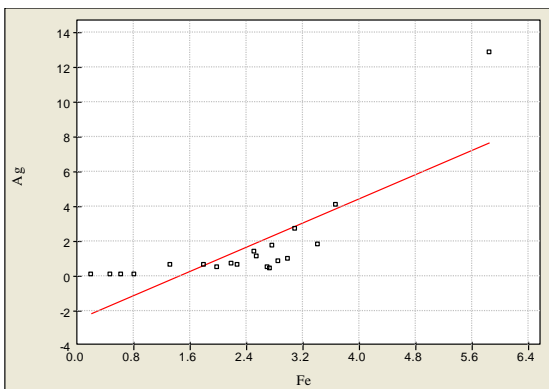
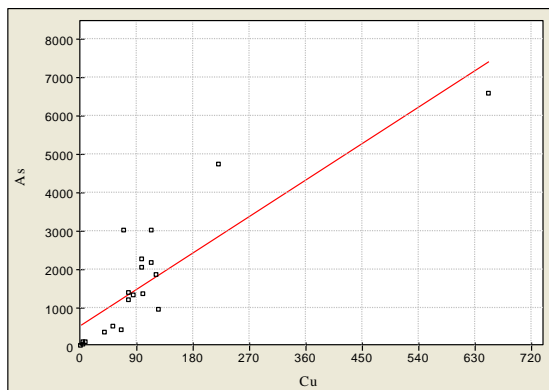
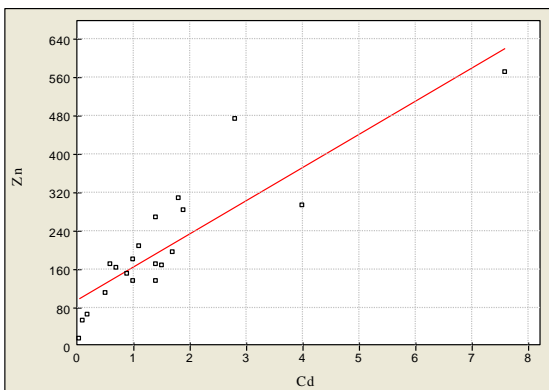
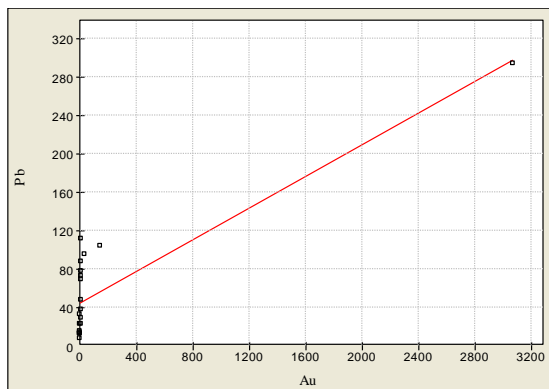
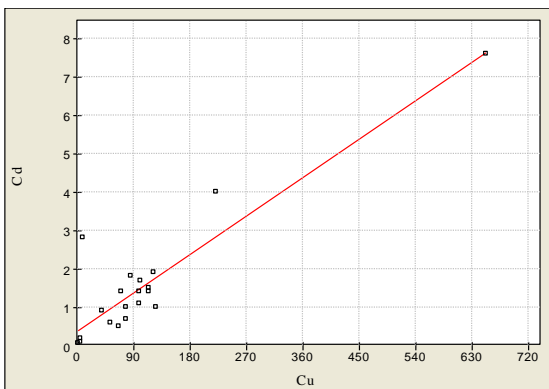
---



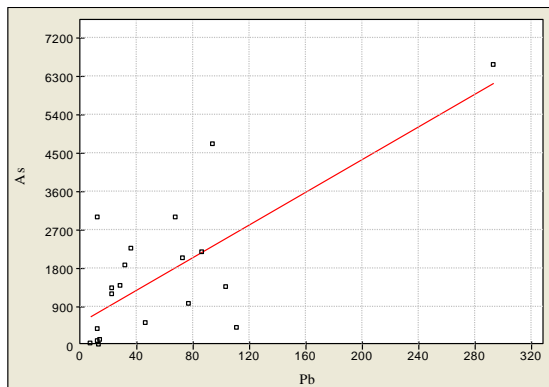
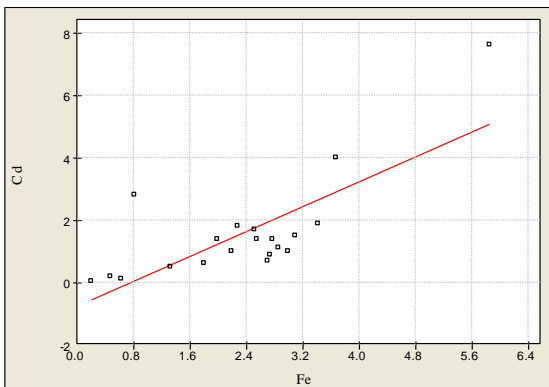
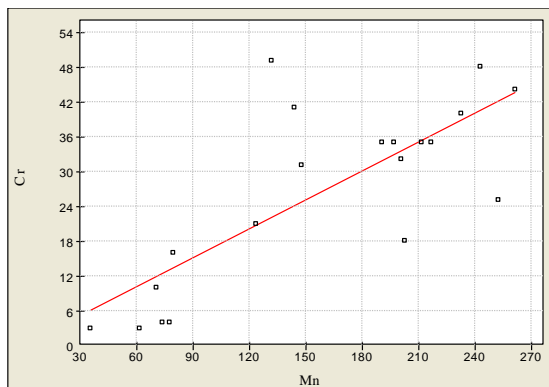
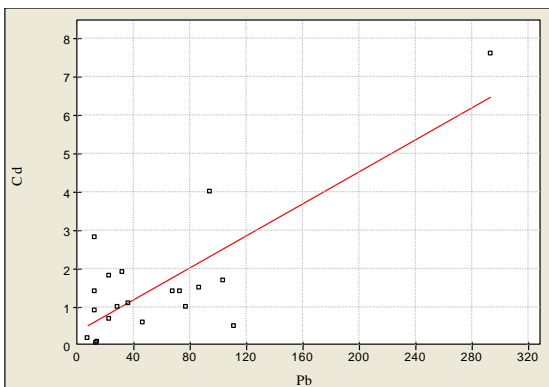
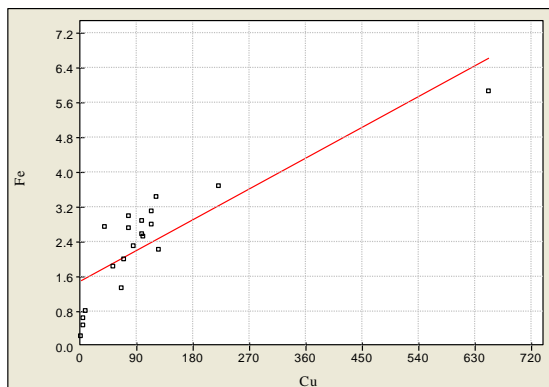
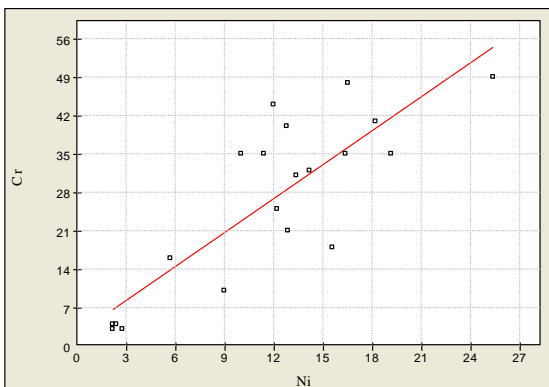
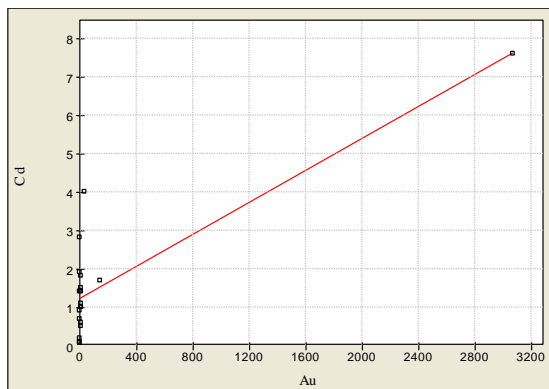
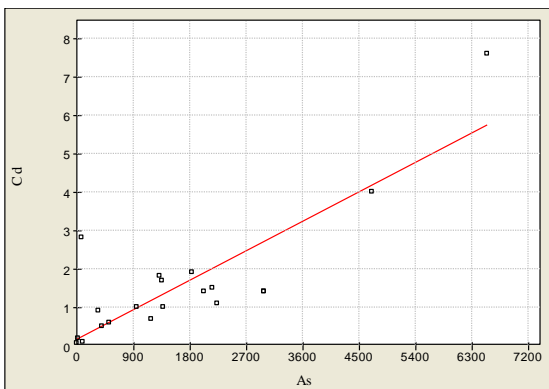
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <2mm



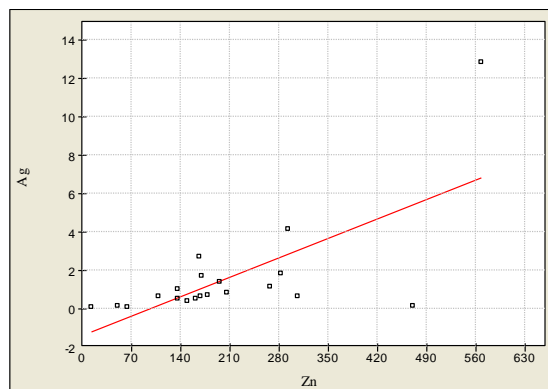
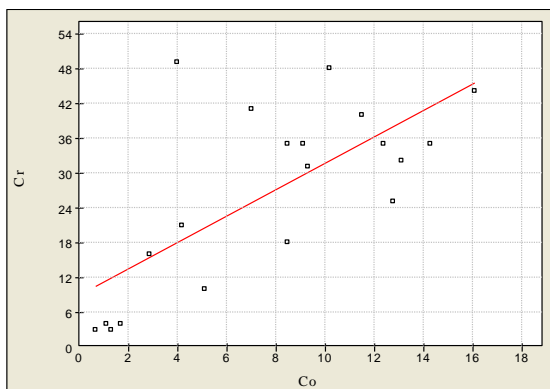
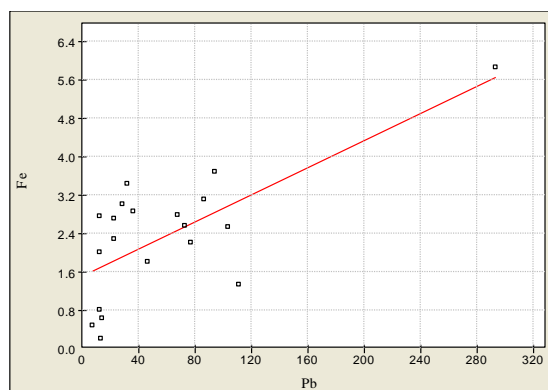
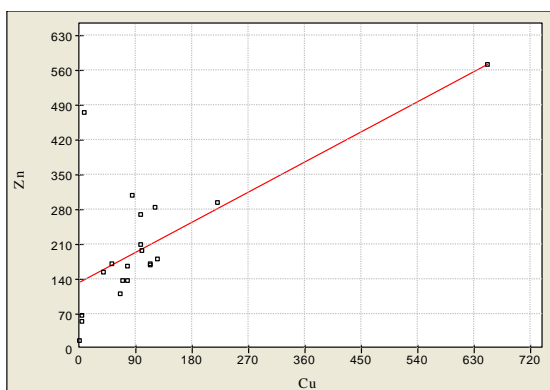
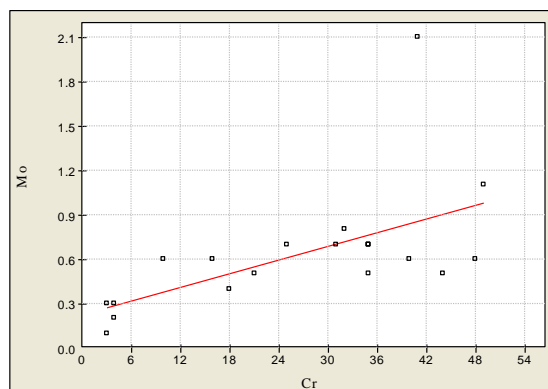
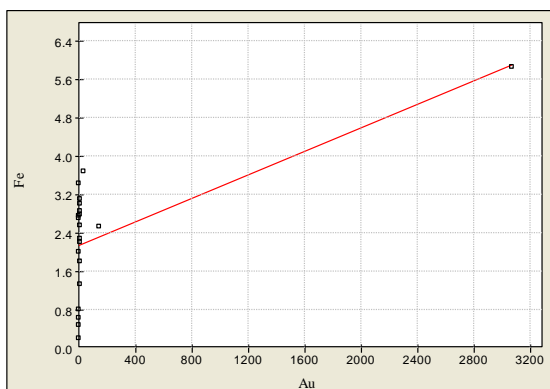
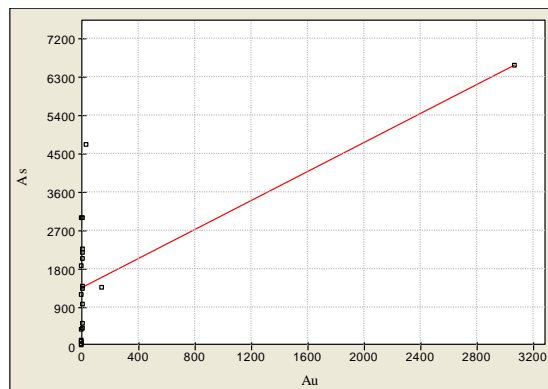
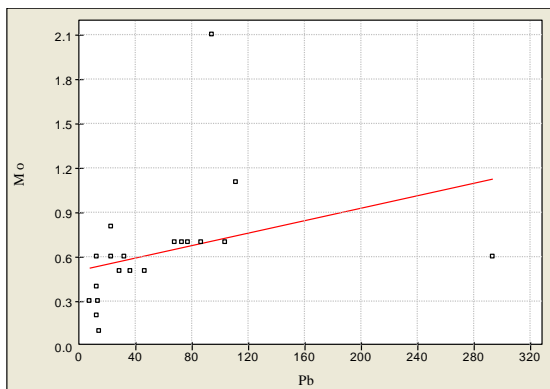
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <2mm



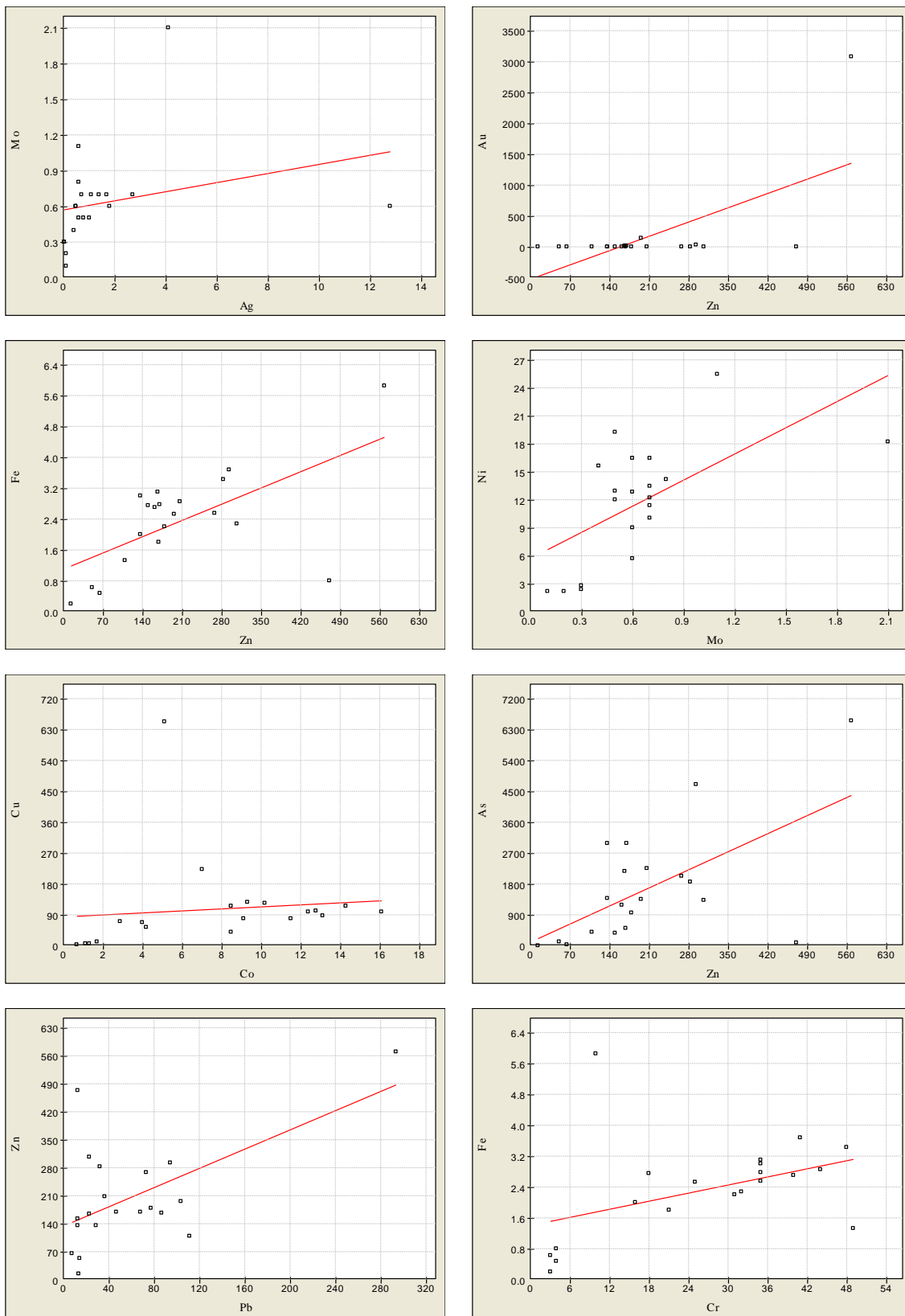
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <2mm



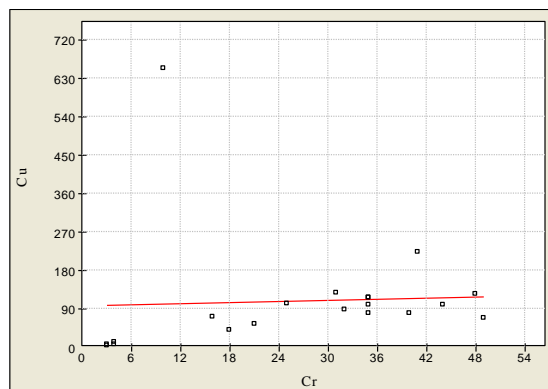
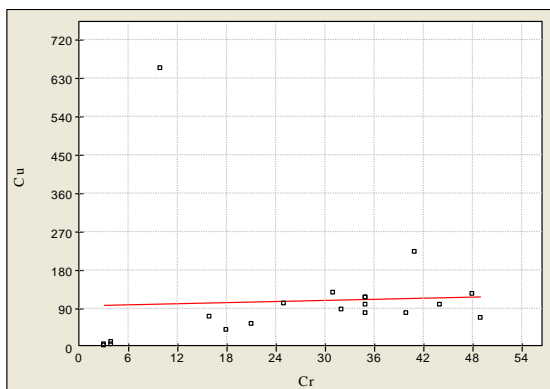
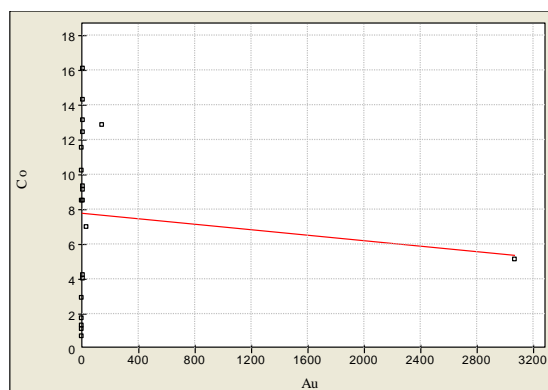
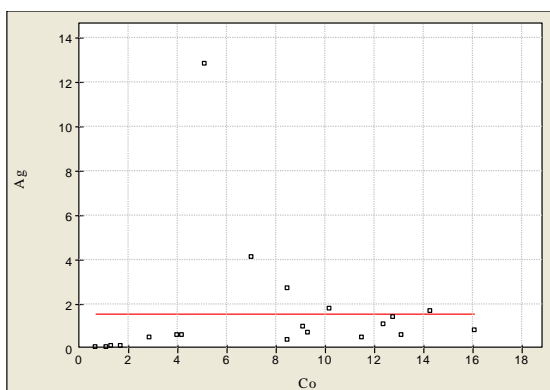
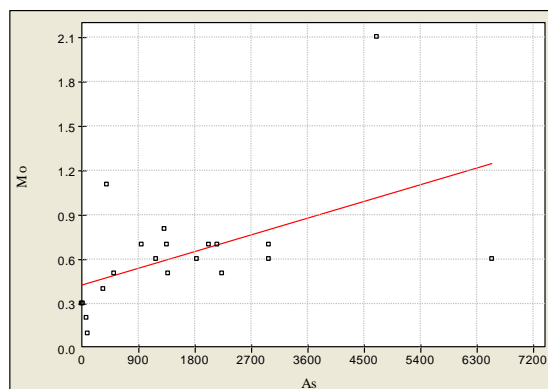
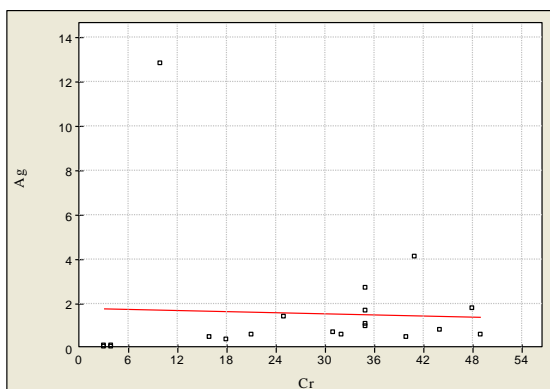
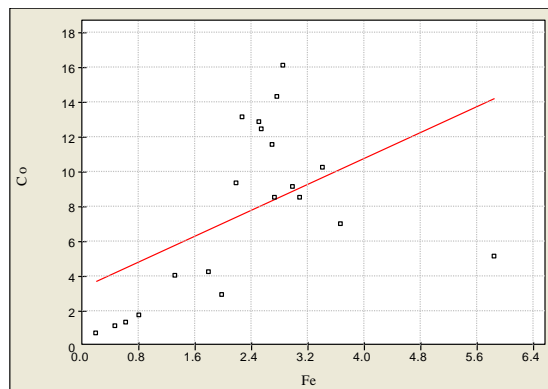
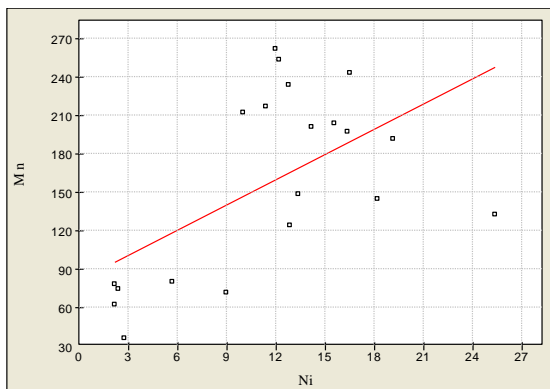
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <2mm



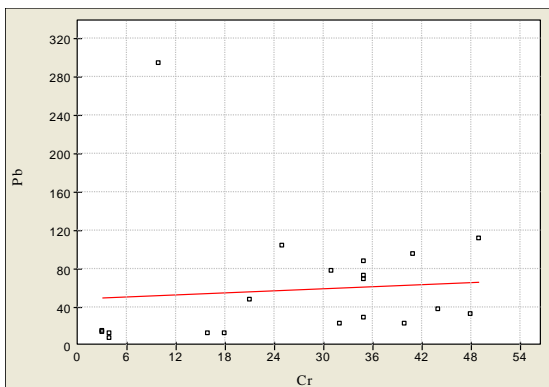
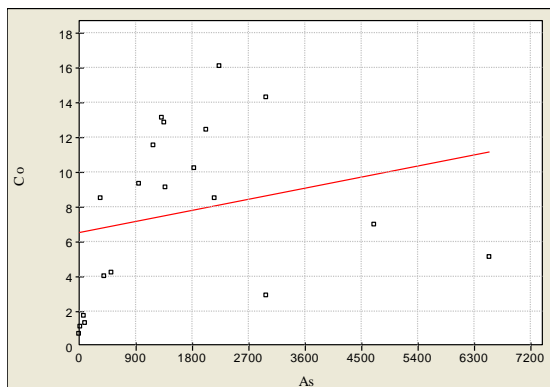
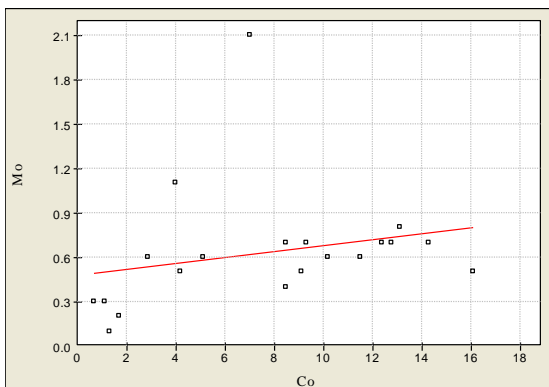
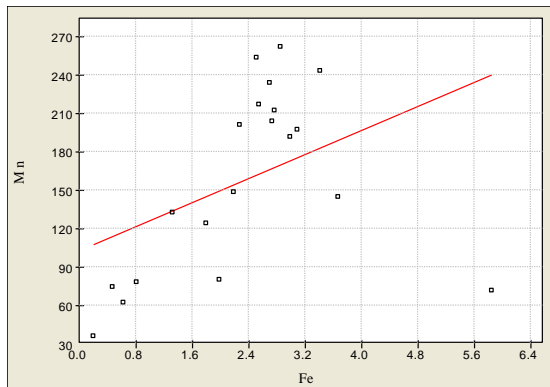
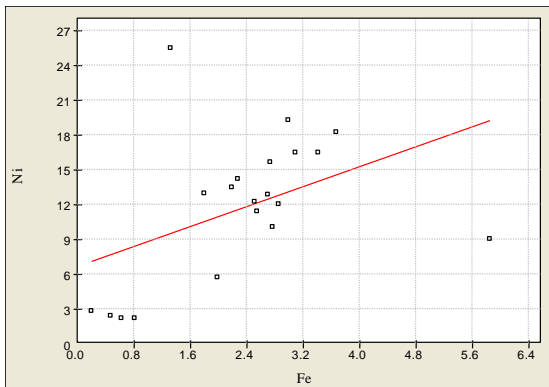
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <2mm



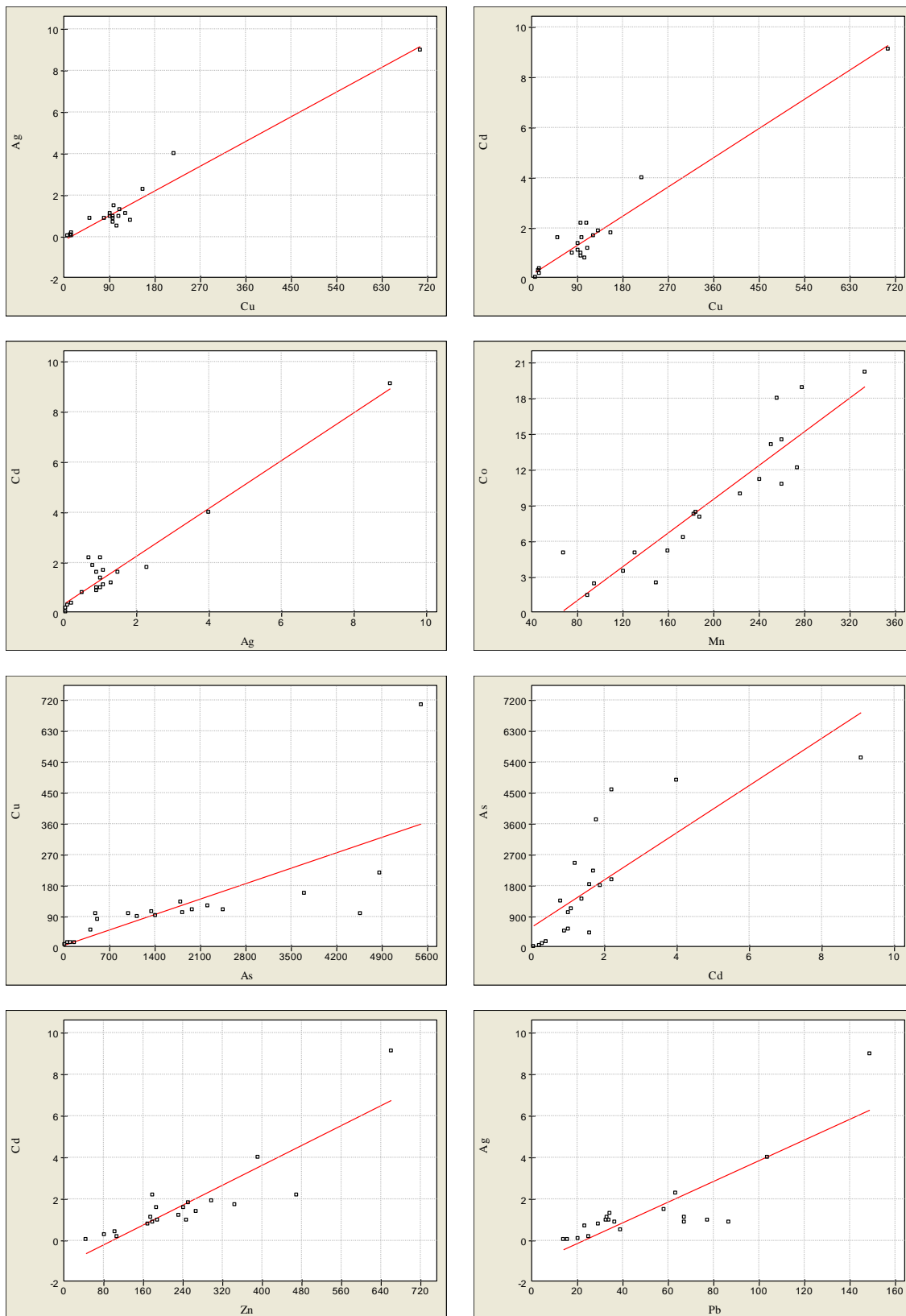
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <2mm



Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <2mm

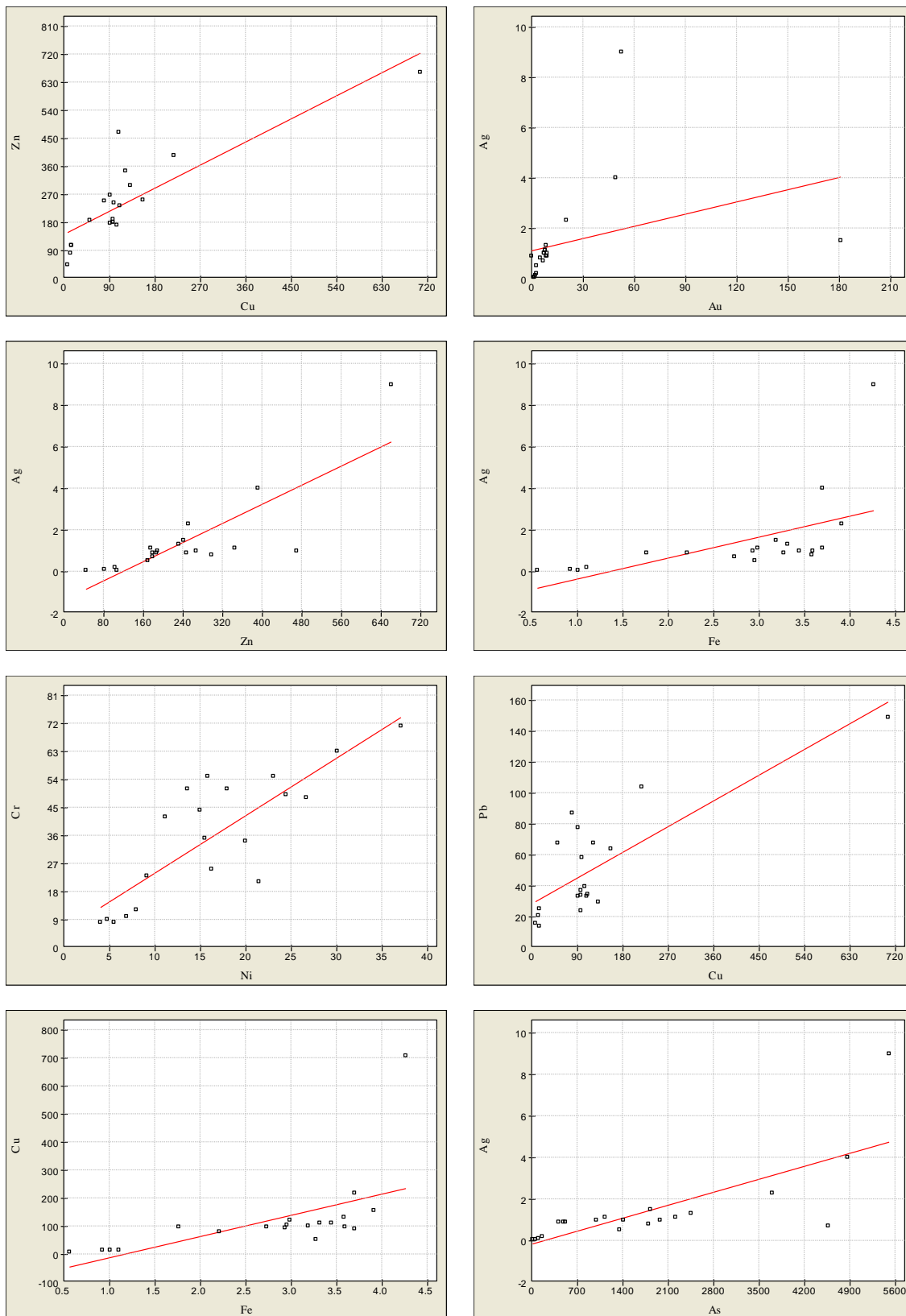


Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <250µm

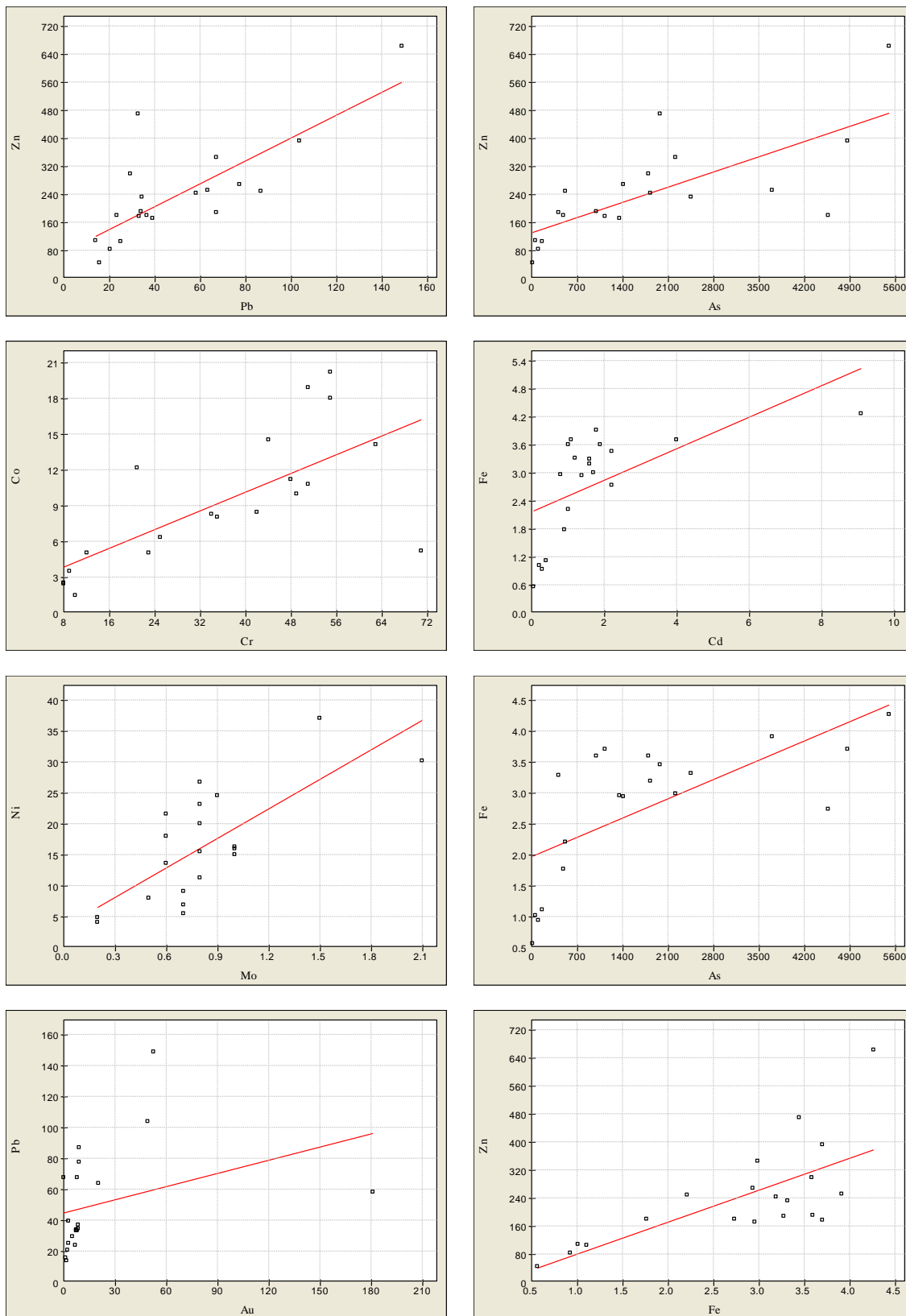




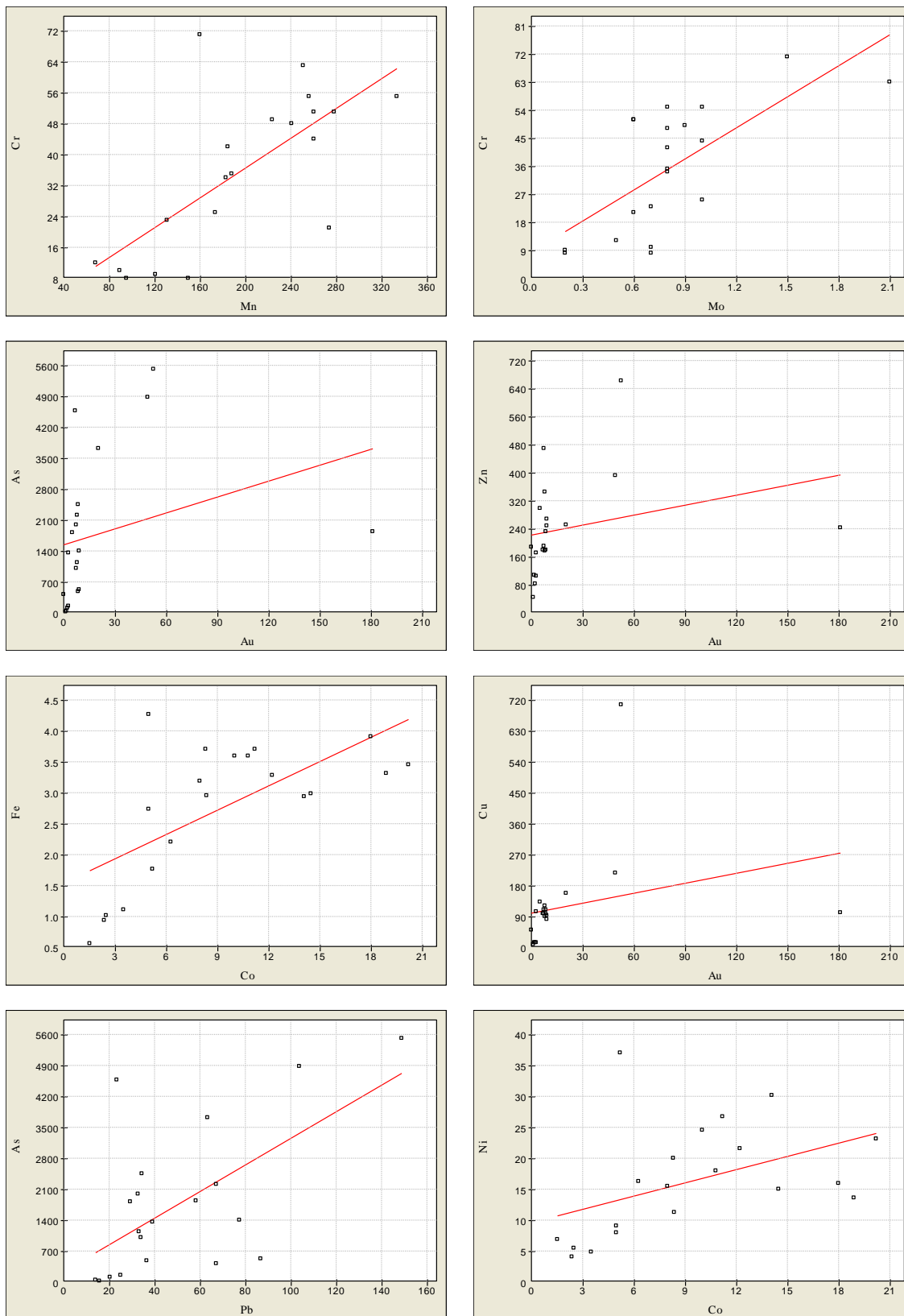
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <250µm



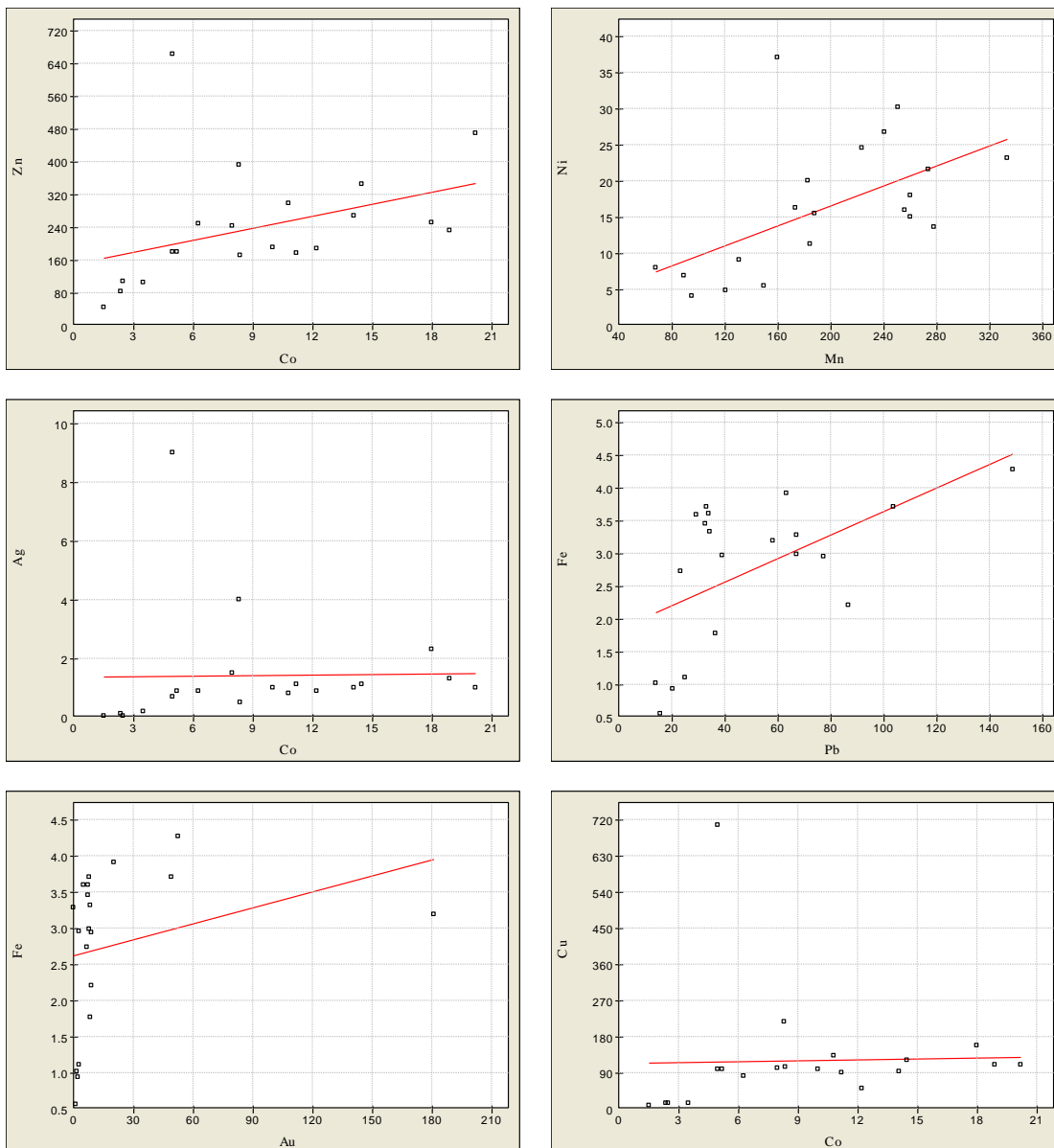
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <250µm



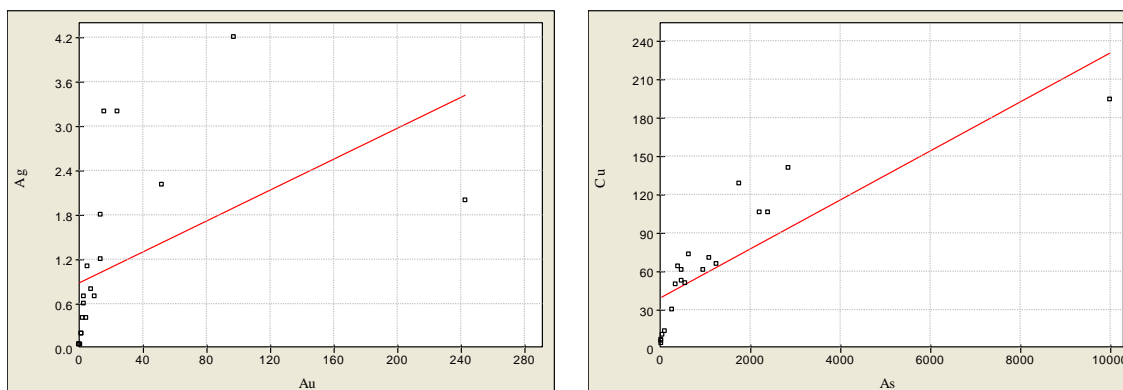
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <250µm



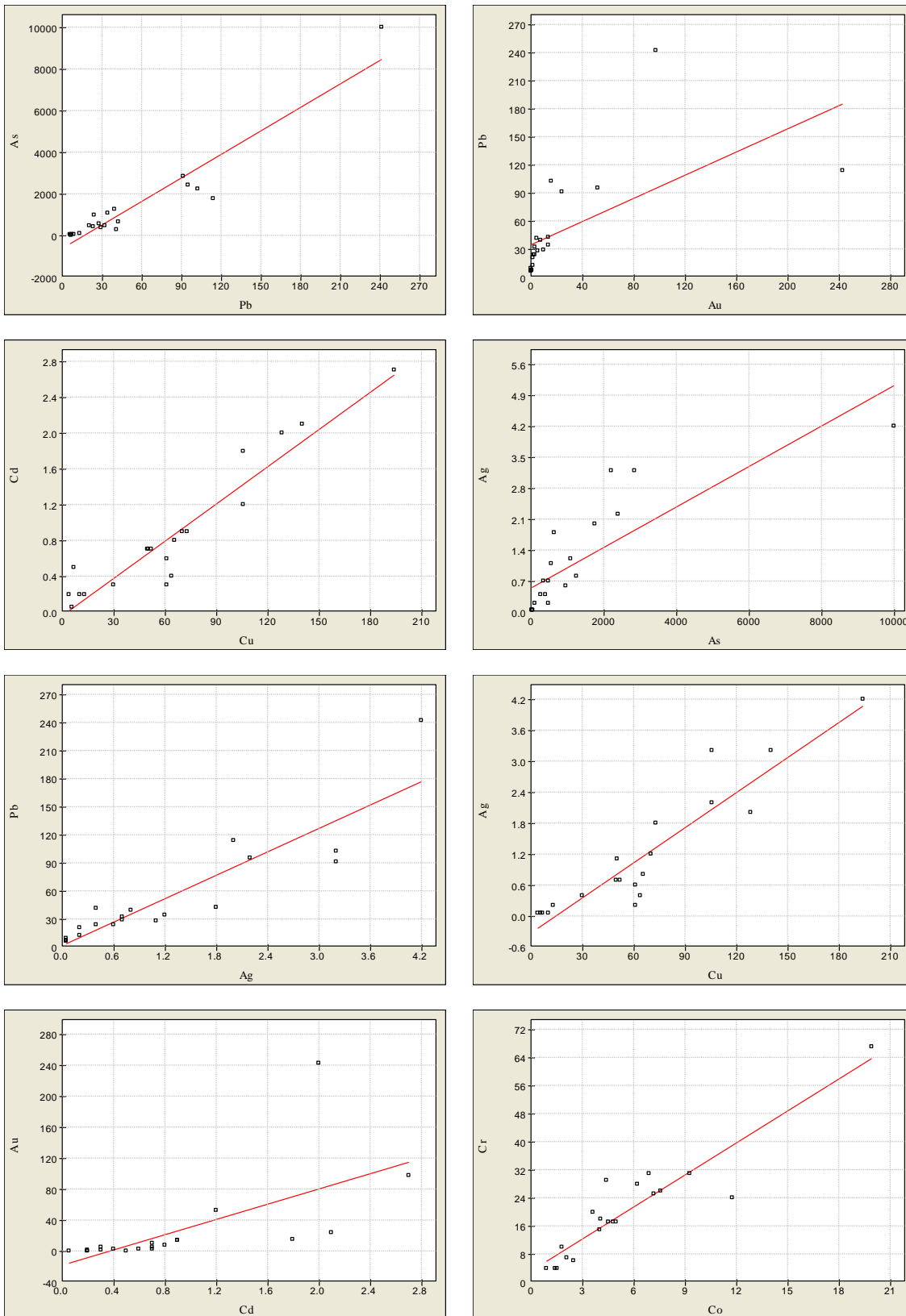
**Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 1ª campanha de fracção <250µm**



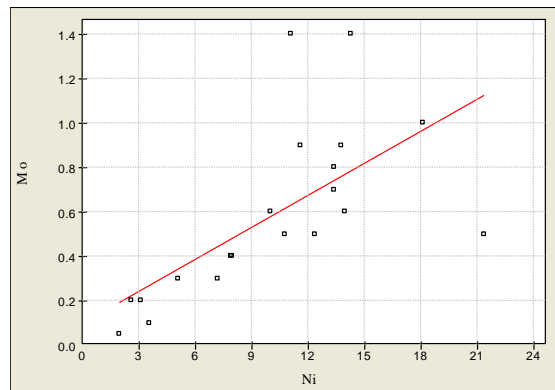
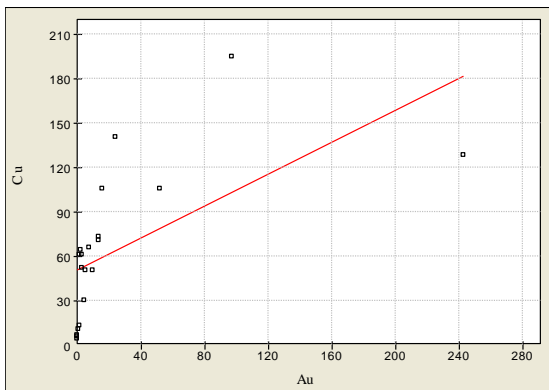
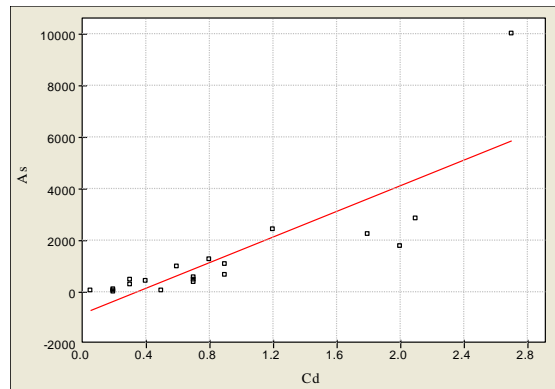
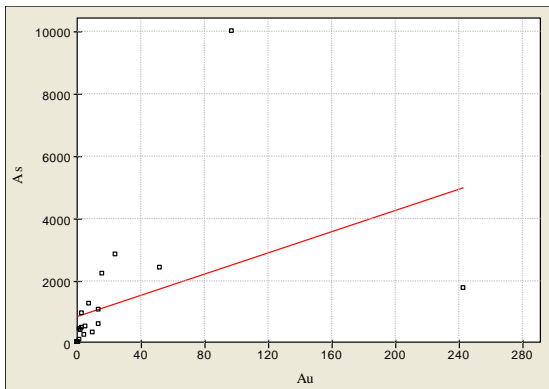
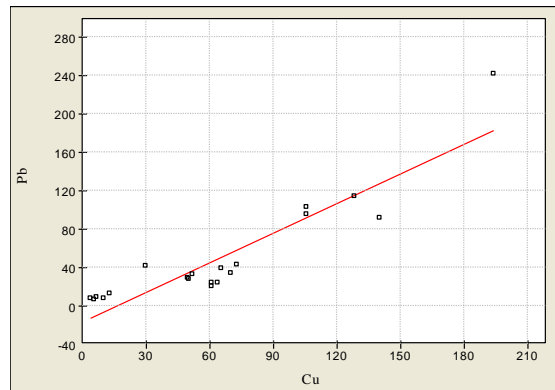
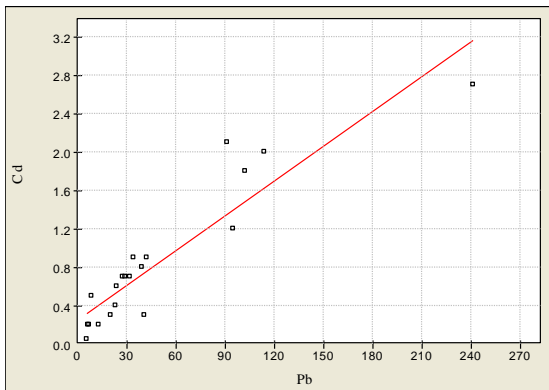
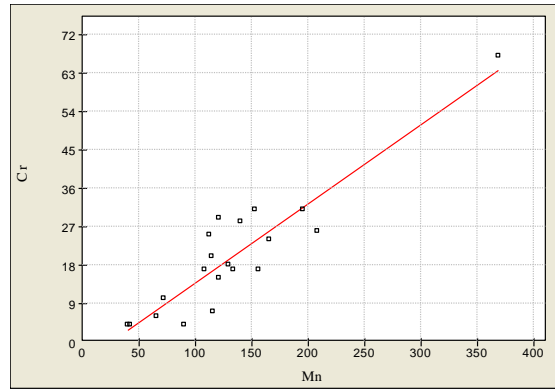
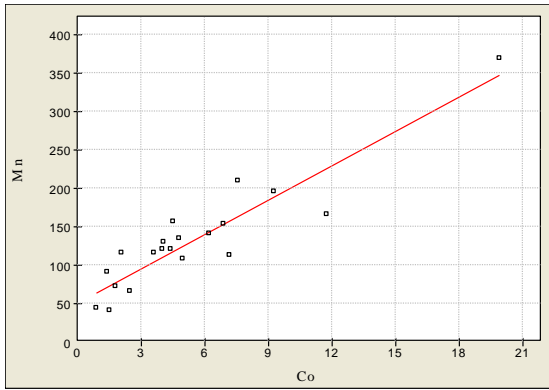
**Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fracção <2mm**



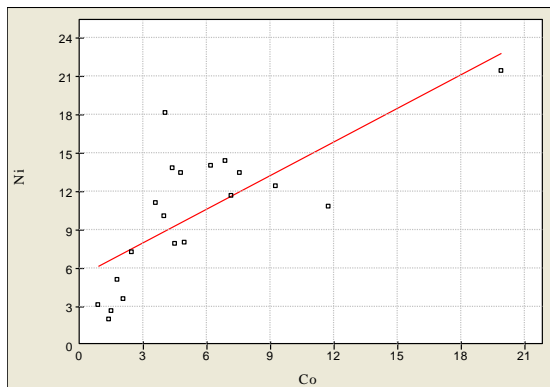
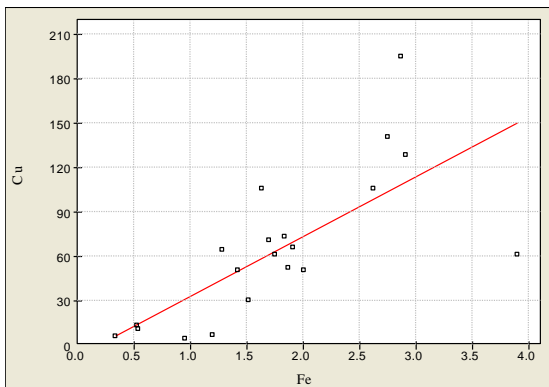
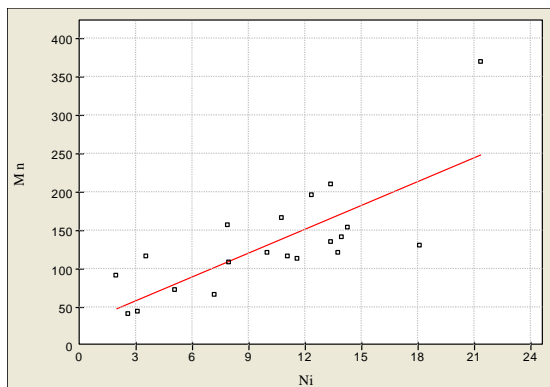
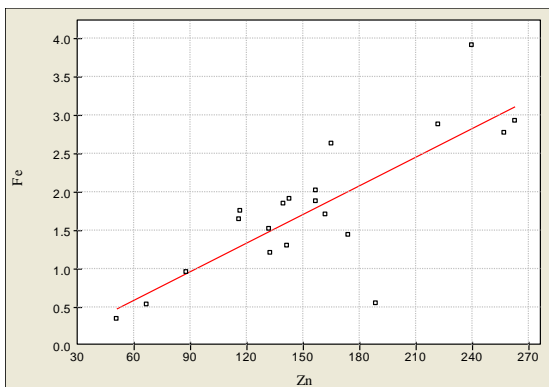
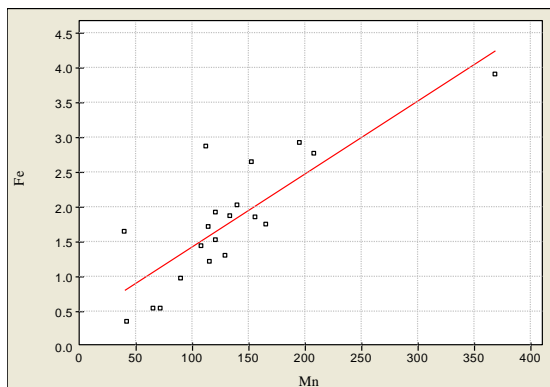
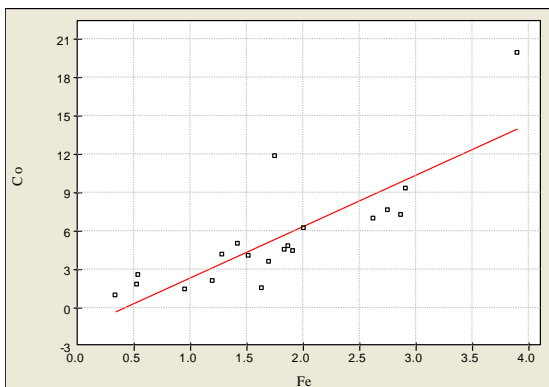
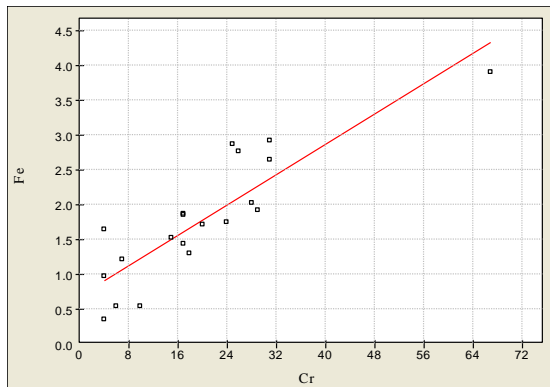
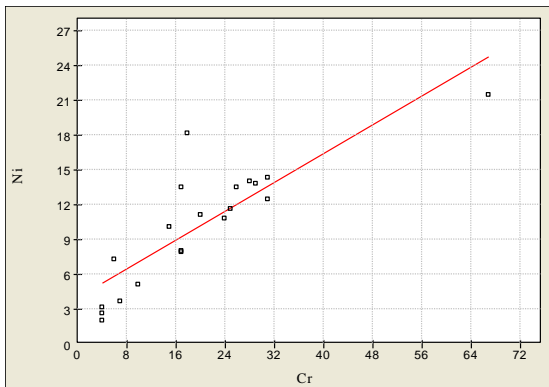
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fração <2mm



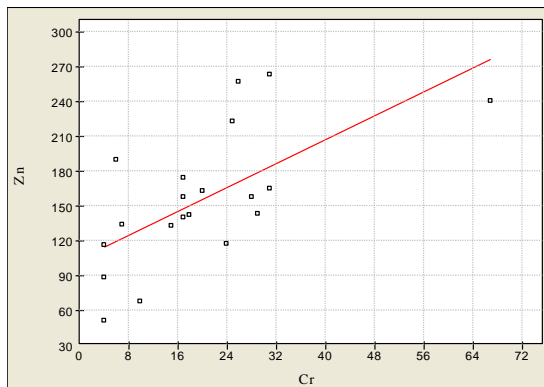
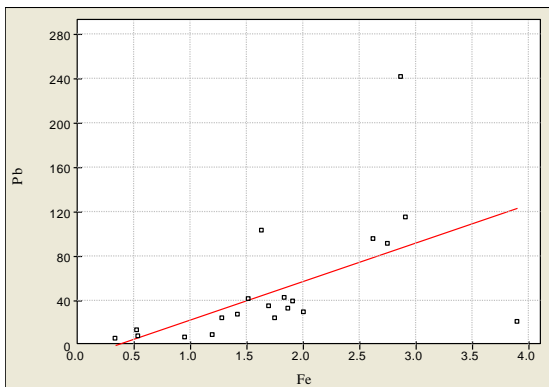
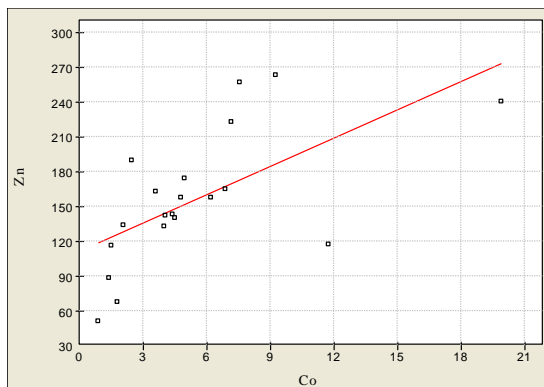
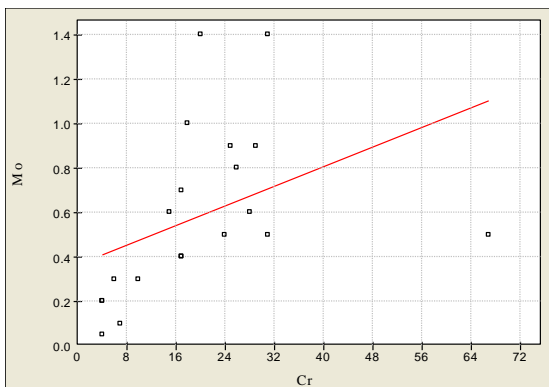
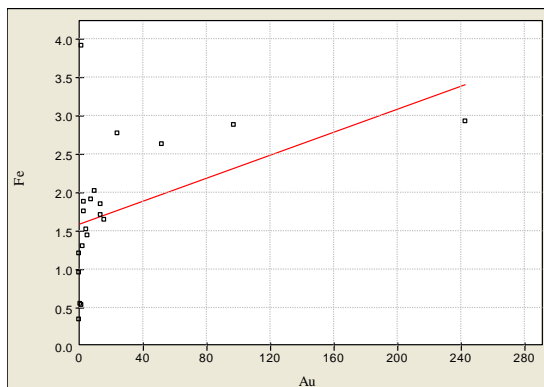
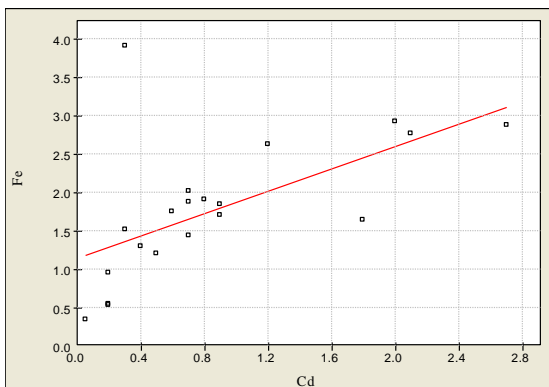
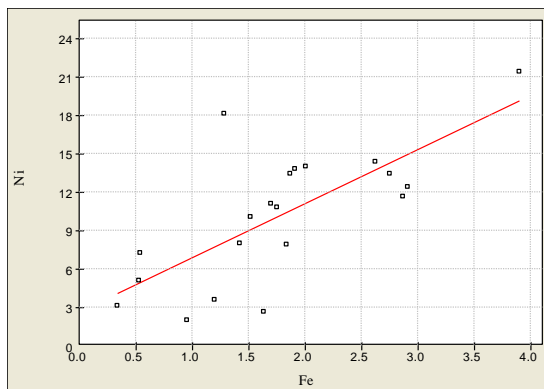
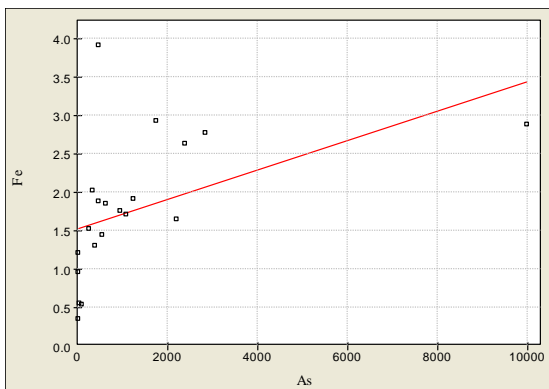
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fração <2mm



Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fração <2mm

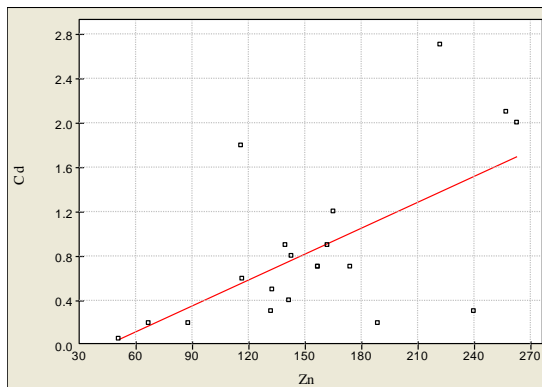
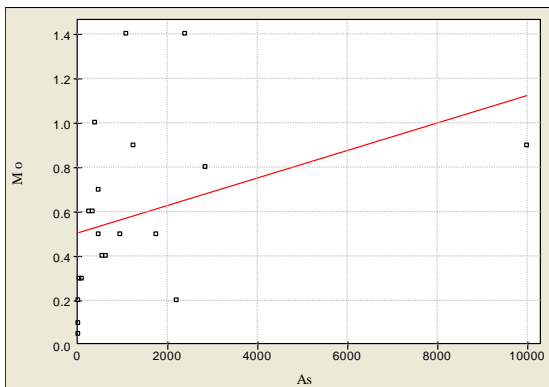
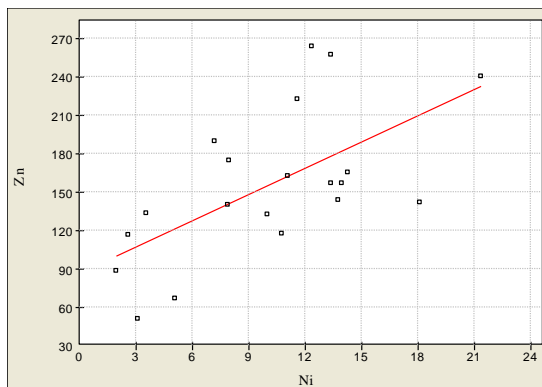
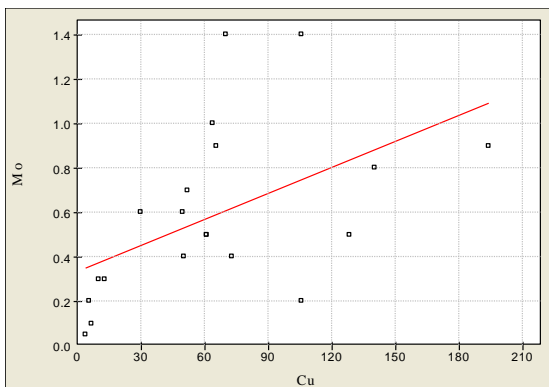
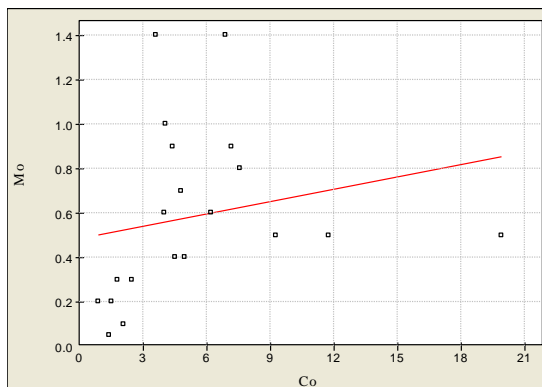
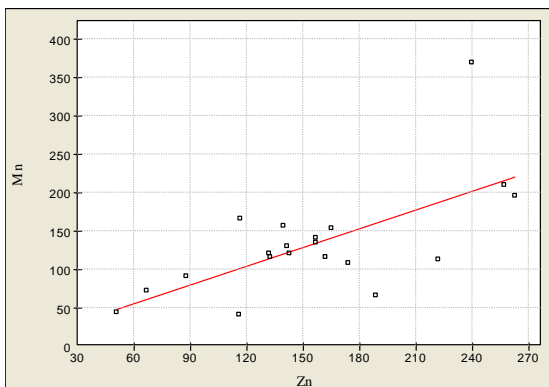
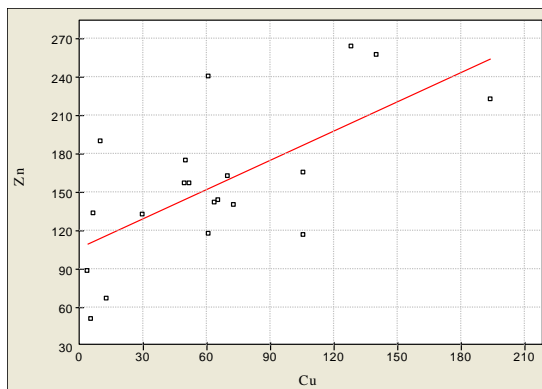
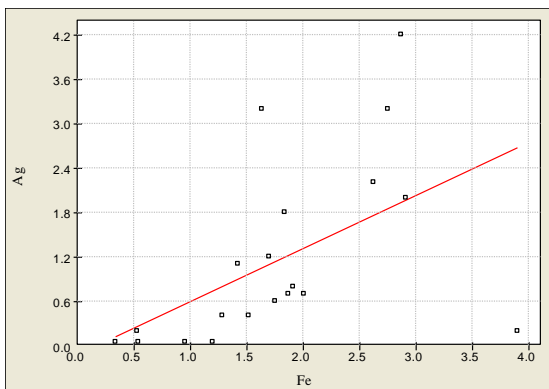


Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fração <2mm

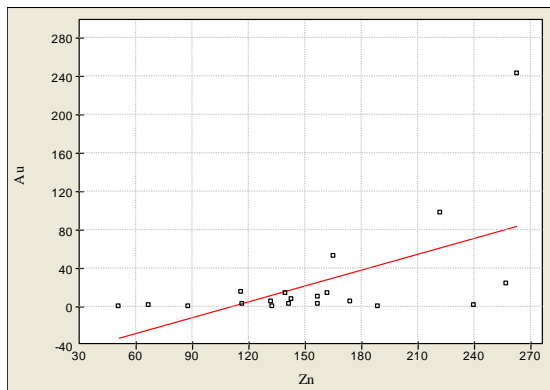
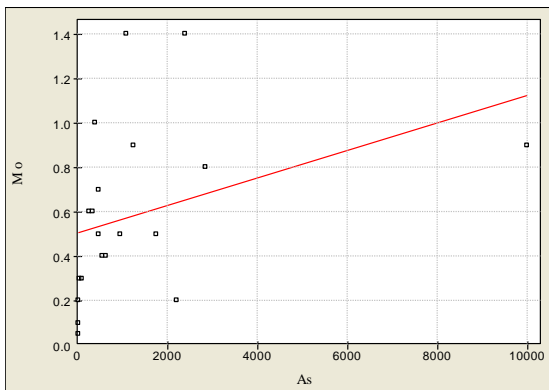
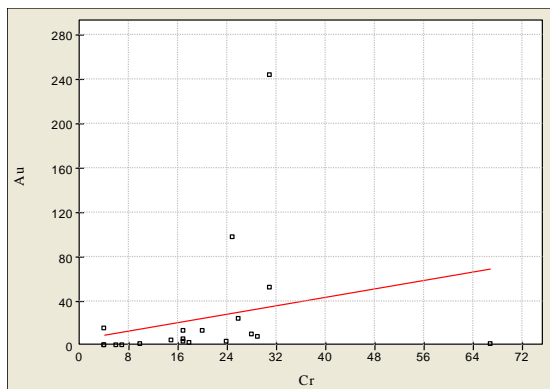
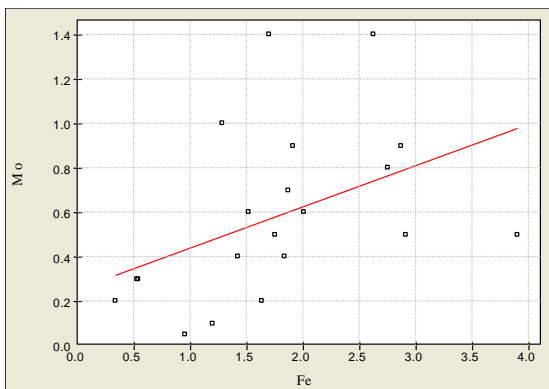
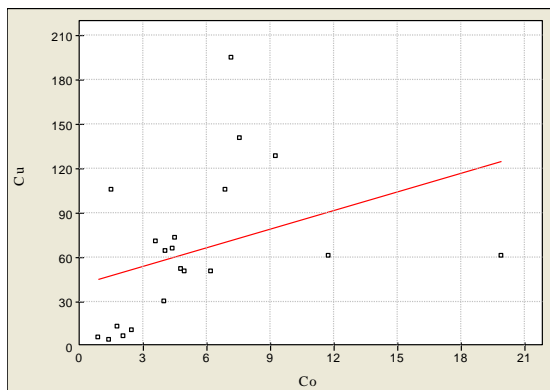
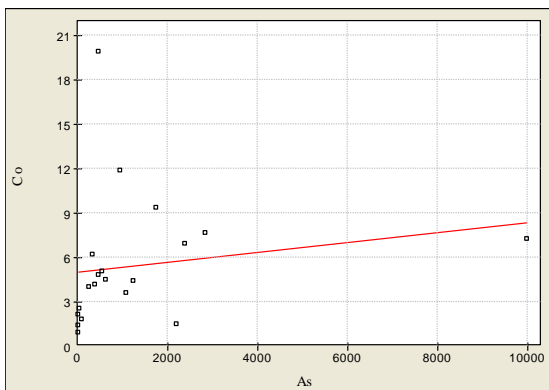
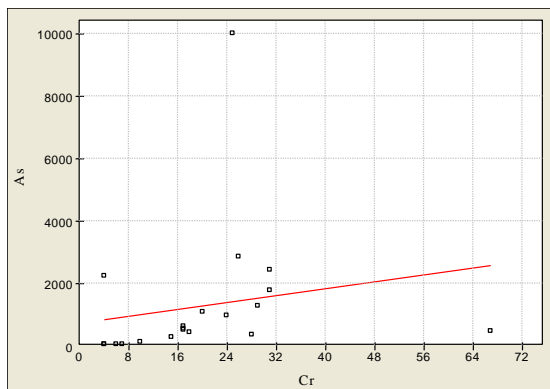
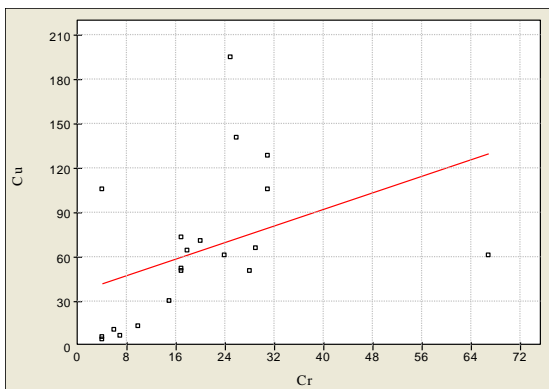




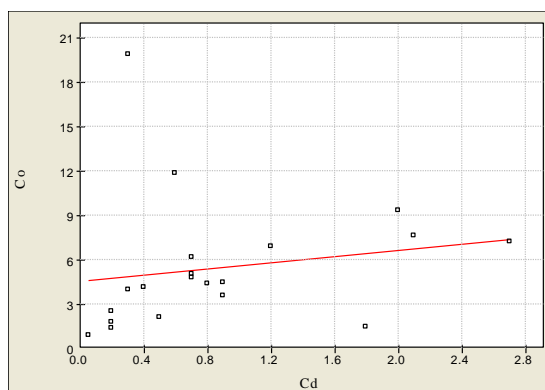
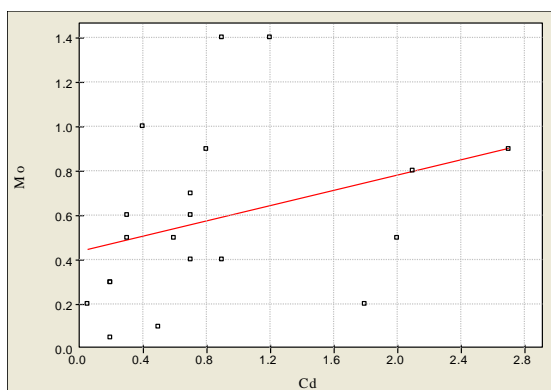
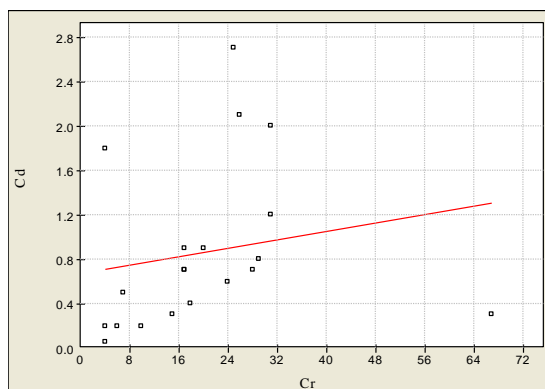
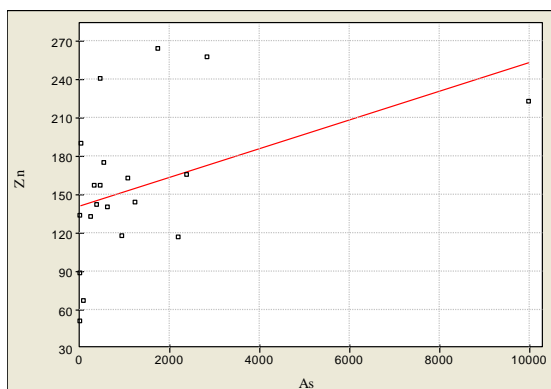
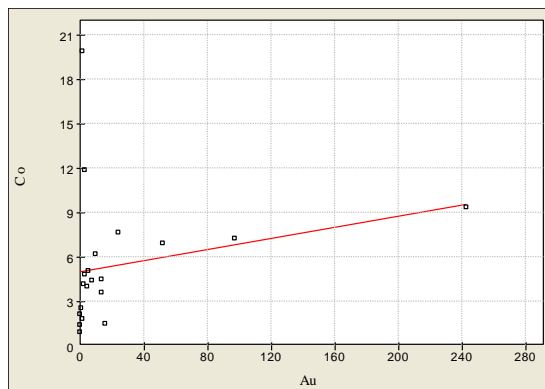
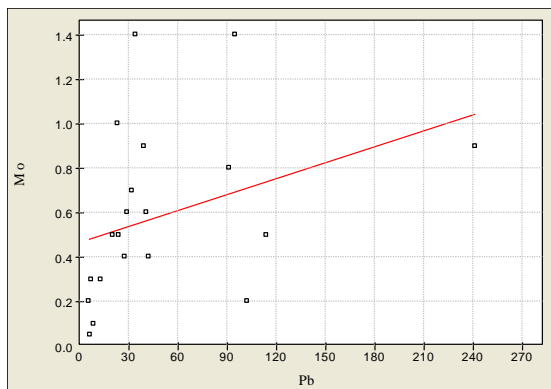
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fração <2mm



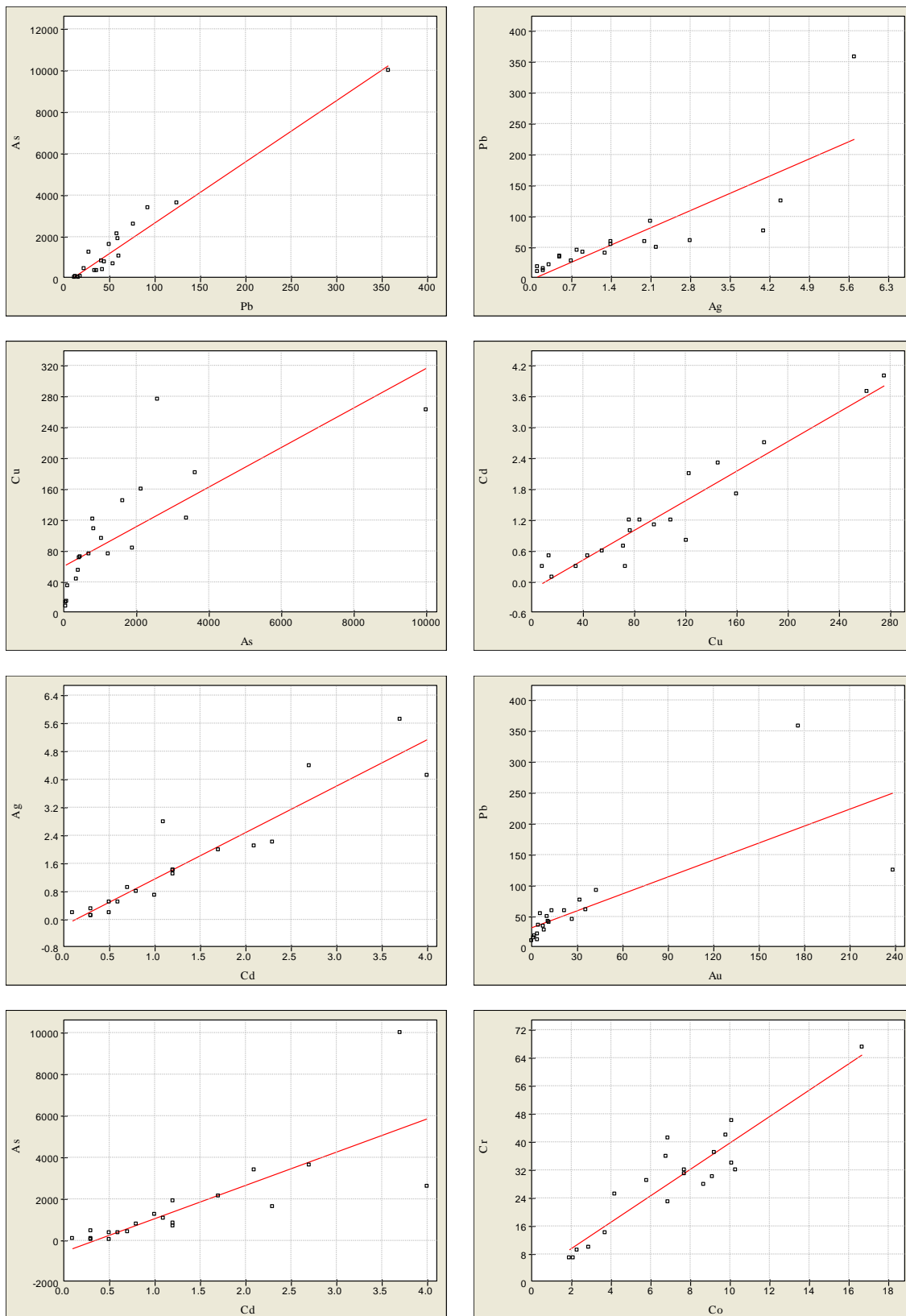
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fração <2mm



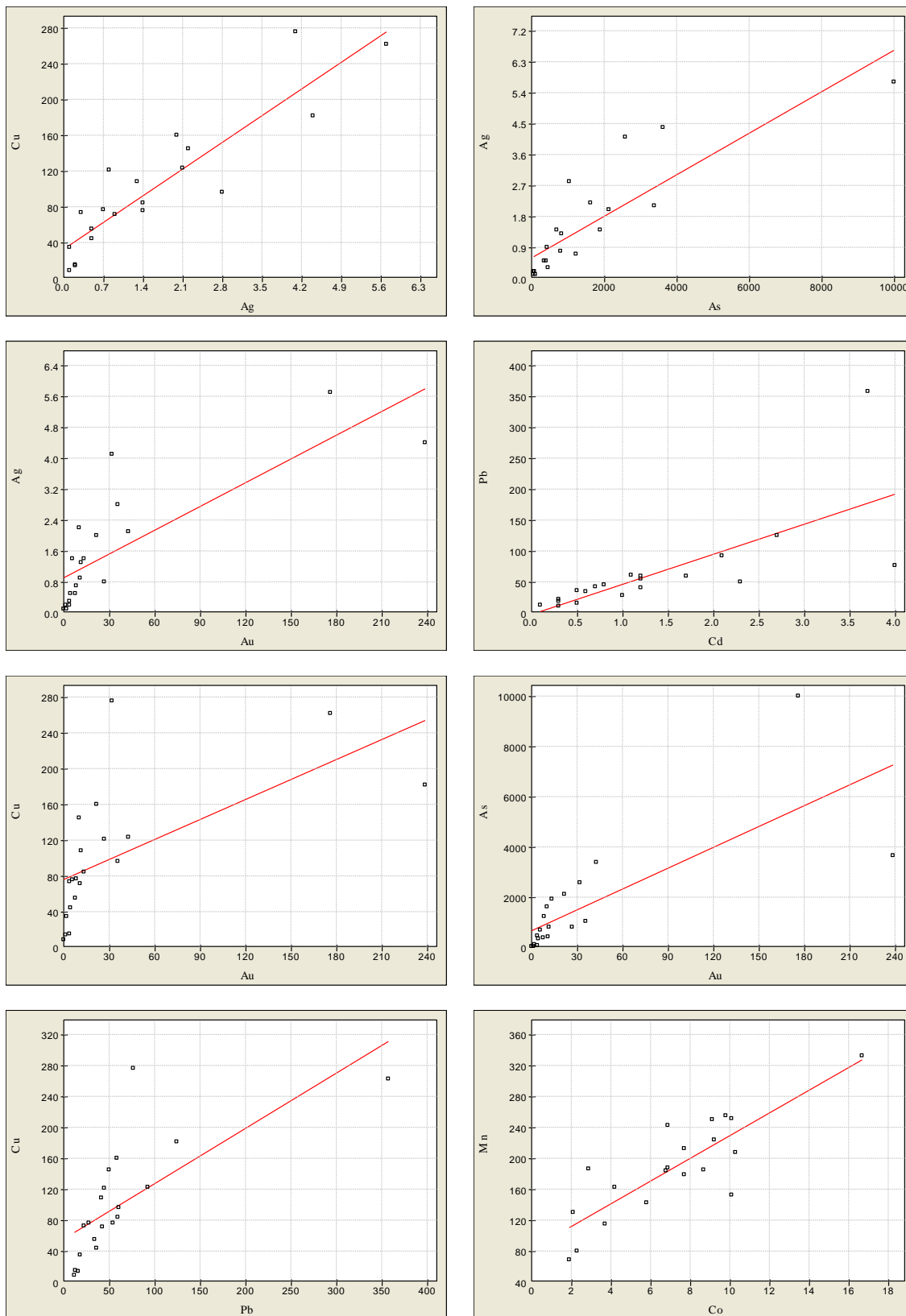
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fracção <2mm



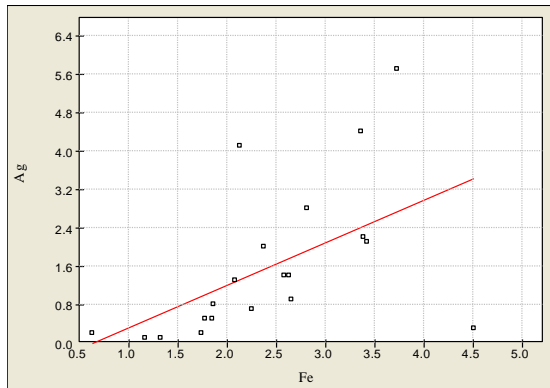
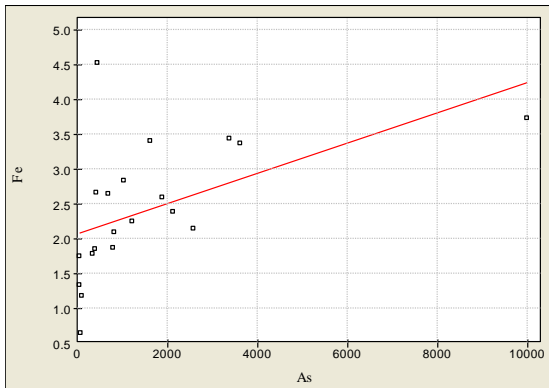
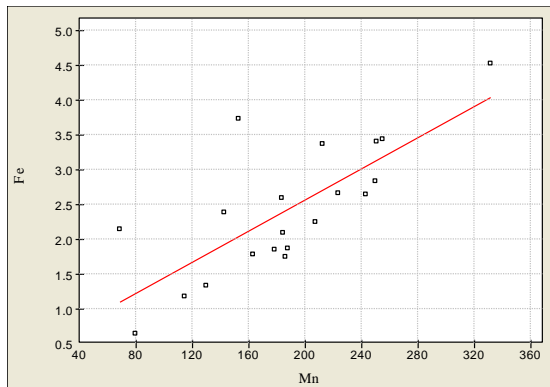
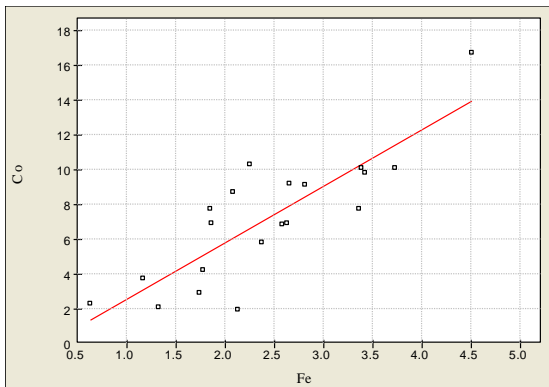
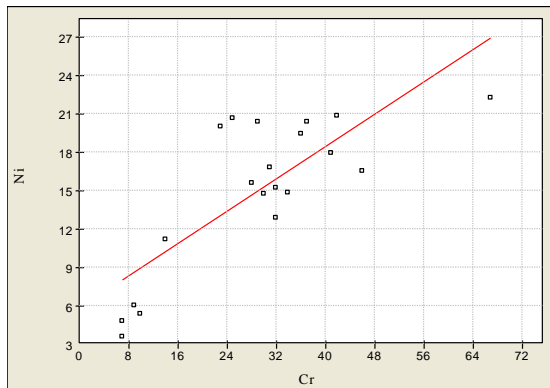
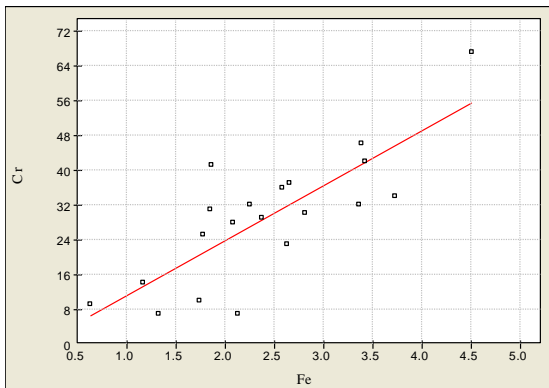
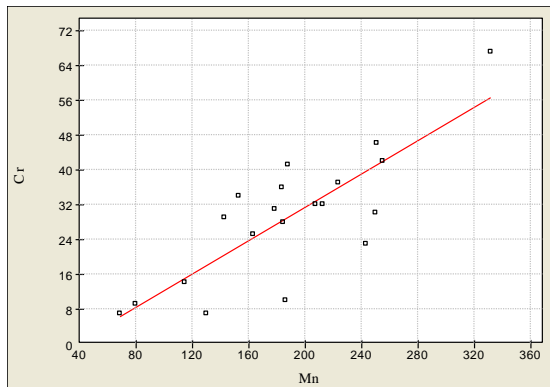
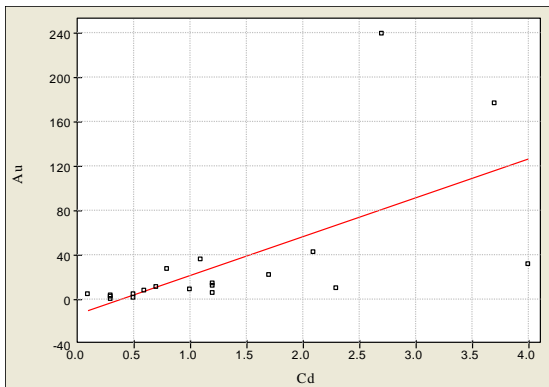
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fracção <250µm



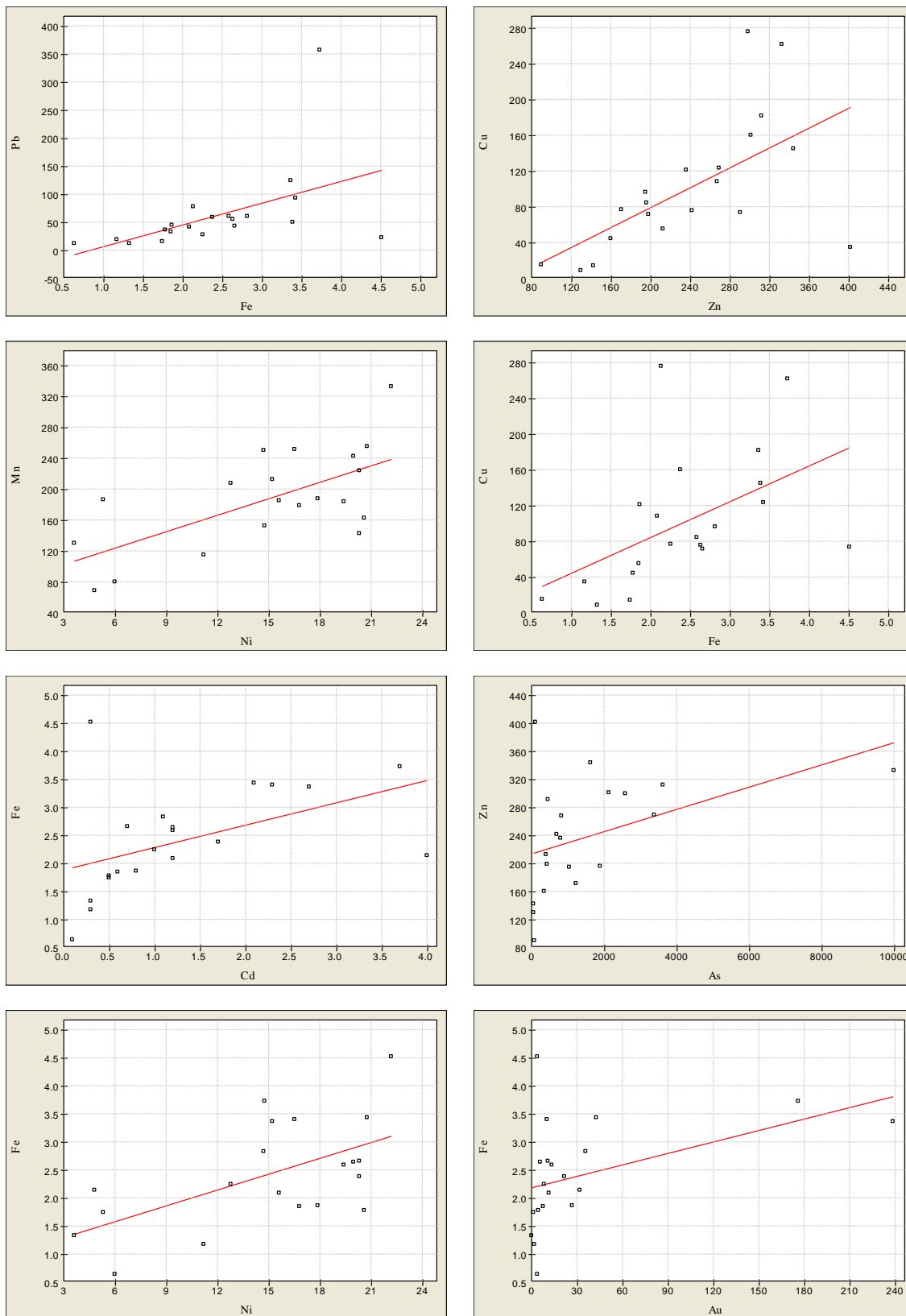
Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fracção <250µm



Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fracção <250µm



Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fracção <250µm



Diagramas de dispersão dos elementos em amostras de poeiras da 2ª campanha de fracção <250µm

