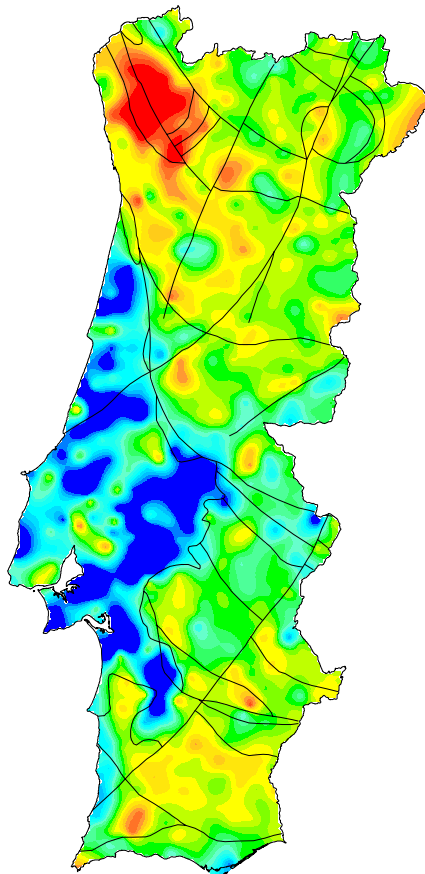


**António Miguel
Pereira Jorge
Ferreira**

**Dados geoquímicos de base de sedimentos
fluviais de amostragem de baixa densidade
de Portugal Continental:
Estudo de factores de variação regional**

VOLUME I





**António Miguel
Pereira Jorge
Ferreira**

**Dados geoquímicos de base de sedimentos
fluviais de amostragem de baixa densidade
de Portugal Continental:
Estudo de factores de variação regional**

VOLUME I

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica do Doutor Manuel Carlos Serrano Pinto, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Reitor da Universidade de Aveiro.

Doutor Manuel Carlos Serrano Pinto
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro.

Doutor Edmundo Manuel Cardoso Fonseca
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro.

Doutor António Jorge Gonçalves de Sousa
Professor Associado com Agregação do Instituto Superior Técnico da
Universidade Técnica de Lisboa.

Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro.

Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
Professor Associado da Universidade de Aveiro.

Doutor Alf Johan Björklund
Professor da Åbo Akademi University, Finlândia.

agradecimentos

A elaboração do presente trabalho implicou o envolvimento de um elevado número de pessoas. A todas o meu mais sincero agradecimento, nomeadamente:

Ao Prof. Dr. Manuel Serrano Pinto pela sua orientação que permitiu levar este trabalho a bom porto. Ao Prof. Alf Björklund da Universidade de Åbo (Finlândia), colaborador imprescindível deste trabalho, designadamente no planeamento, métodos de amostragem e análise, tratamento de dados geoquímicos, elaboração de mapas e discussão de resultados. Ao Prof. Dr. Eduardo Ferreira da Silva pela orientação no domínio de algumas técnicas analíticas e pelos conselhos e permanente disponibilidade ao longo de todo o trabalho. Ao Prof. Dr. Fernando Rocha que possibilitou a obtenção dos dados mineralógicos e orientou a integração dos mesmos neste trabalho. À Dra Virgínia Pereira e à colega Manuela Inácio, pelo apoio no domínio dos Solos. Ao “todo-terreno” Sr. João Graça e colegas de campo, nomeadamente Paulo Morgado e Maria João Batista, fundamentais na colheita dos sedimentos de corrente. A todo o “staff” técnico do Departamento de Geociências da U. A., nomeadamente à D. Graça Marques e aos Srs Óscar Carvalho e José Saraiva pelo carinho, disponibilidade e boa disposição. Aos colegas, Luís Galiza, Eduardo Ferraz e Jean Marie pelo apoio informático e camaradagem inextinguíveis. À Ana Constança, pela ajuda preciosa no tratamento estatístico e aos restantes colegas de doutoramento, e pós doutoramento pelo incentivo, críticas e bom ambiente de trabalho que proporcionaram.

Quero estender os meus agradecimentos a todo o Departamento de Geociências, designadamente aos professores que contribuíram para a minha formação académica.

À Direcção Geral de Ambiente, pelas facilidades concedidas com o Atlas do Ambiente Digital.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia / Programa Praxis XXI, pela bolsa que me concedeu.

À minha querida companheira Sílvia e aos meus queridos pais M^a da Conceição e António, mana Jacinta e manos Jorge e Luís – extraordinária Família que Deus me deu – pelo apoio incondicional, mesmo nas horas mais difíceis.

resumo

A inexistência de dados geoquímicos de base que caracterizem o ambiente superficial de Portugal é o ponto de partida de um projecto decorrente no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, no qual se insere este trabalho.

Entre 1992 e 1997 foi planeado e levado a efeito um levantamento geoquímico de sedimentos fluviais e solos em Portugal continental, com base numa densidade de amostragem baixa (1 amostra / 135 km²). Foram seguidas recomendações do projecto internacional IGCP 259 - "International Geochemical Mapping" – (DARNLEY et al., 1995), não só para a fase de amostragem, mas também para as fases seguintes de preparação, análise, tratamento dos dados e elaboração de mapas.

Deste trabalho fazem parte as amostras de sedimentos fluviais decorrentes daquele levantamento. Foram colhidas em 653 locais de amostragem distribuídos de uma forma não regular mas homogénea. Determinaram-se os teores em todas as amostras (fracção granulométrica < 80 mesh) para 31 elementos – 9 elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Ti) e 22 elementos traço (Ag, As, Au, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Ni, Pb, Sb, Sr, Th, Tl, U, V, W, Zn) por ICP-AES após dissolução com Água Régia e para 6 elementos em traço (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) por AAS após dissolução com AcNH₄. Estudou-se também a composição mineralógica de 140 amostras através da análise por DRX. Para cada elemento químico e cada mineral elaborou-se um mapa representativo da distribuição geográfica de teores.

A interpretação dos resultados foi realizada não só pela observação dos mapas produzidos, mas também após análise estatística do conjunto de dados obtidos e apoiada em informação diversa disponível.

Sugeriram-se e discutiram-se razões para os padrões geoquímicos observados, correlacionando-os com aspectos geológicos (litologias, ocorrência de mineralizações, zonas geoestruturais, províncias metalogénicas), condições do meio ambiente superficial, influências antropogénicas (exploração mineira, agricultura, áreas industrializadas).

Realce-se o facto de o conjunto de dados resultantes daquele levantamento ser o único no nosso país que caracteriza em termos geoquímicos o ambiente superficial de Portugal continental no final do século XX.

abstract

Portugal lacks consistent geochemical data documenting the present composition of the surface environment.

A low density geochemical survey of the whole country, taking topsoils and active stream sediments as sampling media was carried out between 1992 and 1997. It follows recommendations of the IGCP Project 259 "International Geochemical Mapping" (DARNLEY et al., 1995) for sampling, sample preparation, analysis, statistical treatment and map production.

This work concerns about the stream sediment samples collected in the referred survey. Samples were collected in a consistent way at 653 sites at a sampling density of 1 site / 135 km².

The < 80 mesh fraction of all samples were analysed for 31 elements – 9 major elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Ti) and 22 trace elements (Ag, As, Au, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Ni, Pb, Sb, Sr, Th, Tl, U, V, W, Zn) by ICP-AES after dissolution with Aqua Regia and for 6 trace elements (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) by AAS after dissolution with AcNH₄. Also, 140 samples were analysed by XRD in order to determine the mineralogical composition of the stream sediments.

Maps are presented for each element and detected mineral.

Interpretation is made based on the observation of maps, statistical treatment and collected information.

Reasons for the observed geochemical patterns are suggested and discussed. Correlations of data with features such as geological aspects (lithologies, occurrence of mineralization, structural zones, metalogenic provinces), surficial environment conditions, anthropogenic influences (mining activities, agriculture, industrialized areas) were observed and discussed.

This survey provides a unique data set that characterizes in geochemical terms the surficial environment of Portugal at the end of 20th century.

Índice

VOLUME I:

1. INTRODUÇÃO	1
PONTO DA SITUAÇÃO	3
“International Geochemical Mapping” (IGM)	7
Rede Global de Referência (GRN)	8
Mapas Geoquímicos Regionais	10
Meios de Amostragem	13
Densidade de Amostragem	14
Seleção de Locais de Amostragem e Colheita de Amostras	15
Cartografia Geoquímica Regional em Portugal	16
OBJECTIVOS	17
2. CARACTERIZAÇÃO DE PORTUGAL CONTINENTAL	19
OCUPAÇÃO HUMANA	19
Indústria	20
CLIMA	24
RELEVO	27
HIDROGRAFIA	30
OCUPAÇÃO DO SOLO	32
GEOLOGIA	33
Unidades Morfotectónicas	34
Maciço Hespérico	37
Zona Centro Ibérica	40
Sub-Zona Galaico Transmontana	42
Zona de Ossa Morena	43
Zona Sul Portuguesa	44
A Cobertura Epi-Hercínica	45
Orla Ocidental ou Lusitânica	46
Orla Meridional ou Algarvia	46
Bacias do Baixo Tejo e Sado	47
Geologia do “Bedrock” e Mineralizações	48
Zona Centro Ibérica (ZCI)	51
Sub-Zona Galaico Transmontana (zGT)	51
Zona de Ossa Morena (ZOM)	52
Zona Sul Portuguesa (ZSP)	52
Concessões Mineiras	53
Solos	56
Aquíferos Subterrâneos	61
3. MÉTODOS	63
AMOSTRAGEM	64
PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	68
ANÁLISE	70
Água Régia + ICP-AES	70
Acetato de Amónio (AcNH ₄) + AAS	73

Difracção de Raios-X (DRX)	73
QUALIDADE DOS DADOS	74
Dados obtidos por Água Régia + ICP-AES	77
Dados obtidos por AcNH ₄ + AAS	91
CONSTRUÇÃO DE MAPAS GEOQUÍMICOS	93
Mapas de Símbolos	94
Mapas de Superfícies Coloridas	96
GRÁFICOS	100
FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS	102
Correlações	103
Classificação Hierárquica (“Cluster Analysis”)	103
Análise de Componentes Principais	104
Regressão passo-a-passo (“stepwise regression”)	106
4. ANÁLISE ESTATÍSTICA	109
ESTATÍSTICA UNIELEMENTAR	109
“Sub-Populações”	114
Tipos Litológicos	114
Unidades Geoestruturais	117
ANÁLISE DE CORRELAÇÕES	118
CLASSIFICAÇÃO HIERÁRQUICA (“CLUSTER ANALYSIS”)	122
ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	124
ANÁLISE por REGRESSÃO (“stepwise regression”)	134
Dados Obtidos por Água Régia + ICP-AES	135
Dados Obtidos por AcNH ₄ + AAS	137
ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS MINERALÓGICOS	138
Estatística Simples	138
Relações entre Minerais	141
ACP (dados mineralógicos)	143
Regressão em função das Litologias e das Zonas Geoestruturais	148
RELAÇÃO entre DADOS GEOQUÍMICOS e MINERALÓGICOS	150
ACP (Dados Geoquímicos + Dados Mineralógicos)	154
5. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO	157
Métodos de Processamento	157
PADRÕES RELACIONADOS COM O “BEDROCK”	163
Comparação de Teores Médios com “Clarks”	163
Factores de Variação Regional	168
Factores Litológicos e Geoestruturais	168
Fracção Argilosa e Óxidos de Fe e Mn	173
Minerais	175
Resumo	176
Aspectos ligados a Recursos Minerais	179
PADRÕES RELACIONADOS COM ACTIVIDADE HUMANA	190
Valores de Referência	194
APLICAÇÕES	198
Agricultura e Floresta	199
Geomedicina	202

6. SUMÁRIO E CONCLUSÕES	205
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	211

VOLUME II:

ANEXO I	Apresentação dos Dados Geoquímicos	3
ANEXO II	Cartografia (Dados Mineralógicos)	169
ANEXO III	Cartografia da ACP (Dados Geoquímicos)	193
ANEXO IV a	Cartografia da regressão de Al, Fe e Mn	203
ANEXO IV b	Cartografia da regressão de As, Ba, Co, Cr, Cu, La, Ni, Pb, Sr, Th, V, Zn (Dados resultantes da dissolução com Água Régia)	207
ANEXO IV c	Cartografia da regressão de Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn (Dados resultantes da dissolução com AcNH₄)	221
ANEXO V	Cartografia da ACP (Dados Geoquímicos + Mineralógicos)	229

Lista de Figuras

Fig. 1 – Lista de elementos recomendados.	12
Fig. 2 – Sedes de concelho do país.	22
Fig. 3 – Mapa da densidade populacional em Portugal Continental.	23
Fig. 4 – Mapa da precipitação total em Portugal Continental.	25
Fig. 5 – Mapa da temperatura média diária do ar em Portugal Continental.	26
Fig. 6 – Mapa Hipsométrico de Portugal Continental.	29
Fig. 7 – Rede e Bacias Hidrográficas de Portugal.	31
Fig.8 – Grandes Unidades tectónicas da Europa.	34
Fig. 9 – Limite de Placas na região Açores – Mediterrâneo.	35
Fig. 10 – Unidades Morfoestruturais da Península Ibérica.	36
Fig. 11 – Zonas paleogeográficas e tectónicas do Maciço Hespérico.	38
Fig. 12 – Esquema Tectono-Estratigráfico de Portugal.	39
Fig. 13 - Mapa litológico de Portugal simplificado.	49
Fig. 14 – Principais ocorrências de minerais metálicos em Portugal Continental.	50
Fig. 15 – Contratos de Prospecção e Pesquisa de Depósitos de Minerais metálicos e outros. Situação em 20 de Março de 2000.	55
Fig. 16 – Carta de Solos de Portugal segundo a classificação da FAO.	57
Fig. 17 – Mapa do tipo de Solos em Portugal, quanto ao pH.	59
Fig. 18 – Teor de sulfatos em águas subterrâneas.	60
Fig. 19 – Localização e número das amostras.	66
Fig. 20 - Esquema geral da amostragem.	67
Fig. 21 - Fluxograma da preparação das amostras.	69
Fig. 22 – Modelo não balanceado de dois níveis.	75
Fig. 23 – Nivelamento paramétrico de resultados analíticos obtidos em fases diferentes. Exemplo da normalização dos dados da 3ª fase relativamente aos da 2ª fase, para o caso do Zn.	78
Fig. 24a – Diagramas de dispersão dos duplicados de análise para Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La e Mg.	87
Fig. 24b – Diagramas de dispersão dos duplicados de análise para Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn	88
Fig. 25a – Diagramas de dispersão dos duplicados de campo para Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La e Mg.	89
Fig. 25b – Diagramas de dispersão dos duplicados de campo para Mn, Mo, Na Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn.	90
Fig. 26 – Diagramas de dispersão das 127 réplicas analíticas para Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (dados obtidos por AAS após ataque com acetato de amónio).	92
Fig. 27 – Gráfico da curva de frequências cumuladas e do diâmetro do símbolo para o Ba.	95

Fig. 28 – Comparação gráfica entre teores observados de V e As e respectivos teores calculados pelo método de interpolação <i>krigagem</i> com base numa rede quadrada de distância entre os nós de 2 km.	98
Fig. 29 – Esquema geral dos “box-plots” usados.	100
Fig. 30 – Histogramas do Fe (escala linear) e do Ba (escala logarítmica).	111
Fig. 31 – Diagramas de dispersão Co-Ni e K-Ba para os dados geoquímicos classificados segundo os diferentes grupos litológicos, para os quais estão assinalados os valores da mediana correspondentes.	120
Fig. 32 – “Cluster analysis” (usando o método de Ward como regra de agrupamento e 1-person r como medida da distância) calculada sobre o “rank” dos resultados analíticos de 653 amostras de sedimentos de corrente de Portugal.	122
Fig. 33 – Gráfico dos valores de “eigenvalues” (valores próprios) referentes a cada uma das 20 Componentes.	125
Fig. 34 – Projecção das variáveis e das amostras nos 1º, 2º e 3º planos factoriais.	129
Fig. 35 – Comparação dos “factor loadings” de 20 elementos, obtidos em três diferentes ACPs. 1ºACP foi realizado com 20 elementos; 2ºACP foi realizado com 20 elementos + 4 litologias; 3ºACP foi realizado com 20 elementos + 4 zonas geoestruturais.	132
Fig. 36 – “Cluster analysis” (usando o Método de Ward como regra de agrupamento e 1-pearson r como medida da distância) calculada sobre o “rank” dos resultados de difracção de raios-X de 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal.	143
Fig. 37 – Distribuição espacial dos “factor scores” da ACP, calculado sobre os resultados mineralógicos de 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal.	145
Fig. 38 – Visualização dos “factor loadings” e “factor scores” dos três primeiros planos factoriais da ACP, calculado sobre os resultados mineralógicos de 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal, com as amostras classificadas segundo a classe litológica a que pertencem.	146
Fig. 39 – Visualização dos “factor loadings” e “factor scores” dos três primeiros planos factoriais da ACP, calculado sobre os resultados mineralógicos de 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal, com as amostras classificadas segundo a Zona Geoestrutural em que se encontram.	147
Fig. 40 – Modelo de variograma do As (dados logtransformados) ajustado com base em variogramas experimentais, calculados em quatro diferentes direcções do espaço (0º, 45º, 90º, 135º).	161
Fig. 41 – Cartografia do As usando a krigagem como método de interpolação, após estudo variográfico.	162
Fig. 42 – Comparação gráfica de valores médios (mediana) observados em 4 grupos de amostras definidos com base na sua proveniência litológica com “Clarks” (teores médios) de vários Tipos Litológicos.	166
Fig. 43 – Comparação da cartografia da 4ª CP em função da população com algumas ocorrências minerais conhecidas nas zonas ZOM e ZSP.	182
Fig. 44 – Comparação de teores de W em sedimentos de corrente com localização de Granitóides da ZCI.	183
Fig. 45 – Comparação de teores de U em sedimentos de corrente com localização de Granitóides da ZCI.	184
Fig. 46 – Áreas metalogénicas das ZOM e ZSP.	187

Fig. 47 – Cartografia da razão $(Cu^*+Pb^*+Zn^*)/Ni^*$ na ZSP e gráfico Distância/Valor obtido para várias razões ao longo do perfil A-B.	188
Fig. 48 – Cartografia da razão Cd/Zn (em percentagem) na ZSP e gráfico Distância/Valor obtido para várias razões ao longo do perfil A-B.	189
Fig. 49 – Localização das amostras com teores acima dos estatísticos L'1 e L'2, observados para As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn.	197
Fig. 50 – Índice $Al/(Ca+K+Mg)$ em sedimentos de corrente de Portugal.	200
Fig. 51 – “Geochemical Environmental Index” $((K+Mg+Ca)-(Al+Fe+Mn))$ em sedimentos de corrente de Portugal.	201

Lista de Tabelas

TABELA I - Contratos de Prospecção e Pesquisa de Depósitos de Minerais metálicos e outros (situação em 2-1998).	54
Tabela II - Limites de Detecção indicados pelo laboratório para 32 elementos em cada uma das três fases de análise.	72
Tabela III - Lista de fórmulas usadas para a discussão da qualidade dos resultados analíticos.	76
Tabela IV a - Parâmetros analíticos das 7, 11 e 6 determinações respectivamente dos padrões de laboratório C, C2 e C3, analisados durante as determinações de 31 elementos em 653 amostras de sedimentos de corrente em laboratório Canadano.	80
Tabela IV b - Parâmetros analíticos das determinações de 31 elementos em 653 amostras de sedimentos de corrente em laboratório Canadano.	81
Tabela V - Alguns parâmetros estatísticos resultantes da análise de variância.	84
Tabela VI - Alguns parâmetros de verificação da qualidade na determinação dos teores em 6 elementos por AAS após ataque com Acetato de Amónio de 653 amostras de sedimentos de corrente, com base em 127 réplicas analíticas.	91
Tabela VII - Alguns dados estatísticos para os 31 elementos analisados.	110
Tabela VIII - Teste de Kolmogorov-Smirnov com dados não classificados.	112
Tabela IX - Teste de Kolmogorov-Smirnov com dados não classificados para as amostras do Maciço Hespérico (MH) e para as das Orlas.	113
Tabela X - Comparação de sedimentos de corrente colhidos sobre diferentes tipos litológicos em Portugal Continental.	115
Tabela XI - Comparação de sedimentos de corrente colhidos sobre diferentes unidades geoestruturais em Portugal Continental.	116
Tabela XII - Coeficientes de correlação de Pearson (acima da diagonal; calculados sobre os dados logtransformados, excepto para Al, Fe e Mg) e de Spearman (abaixo da diagonal) para nível de significância $p=0.001$.	118
Tabela XIII - Melhores correlações (coeficientes de correlação de Spearman) após “transformação” (r_t) relativa aos grupos litológicos.	120
Tabela XIV - “Eigenvalues” (valores próprios) e variância explicada de cada uma das 20 componentes, obtidas sobre o “rank” dos dados.	125
Tabela XV - Contribuição de cada elemento (“loadings”) para as oito principais novas coordenadas (F).	126
Tabela XVI - “Eigenvalues” (valores próprios) e variância explicada de cada uma das 24 componentes, obtidas sobre o “rank” de 20 elementos analisados em 653 amostras de sedimentos de corrente classificadas segundo a litologia.	130
Tabela XVII - Contribuição de cada elemento e litologia (“loadings”) para os oito primeiros factores (F_L1 , F_L2 , F_L3 , F_L4 , F_L5 , F_L6 , F_L7 , F_L8).	130
Tabela XVIII - “Eigenvalues” (valores próprios) e variância explicada de cada uma das 24 componentes, obtidas sobre o “rank” de 20 elementos analisados em 653 amostras de sedimentos de corrente classificadas segundo a zona geoestrutural.	131
Tabela XIX - Contribuição de cada elemento (“loadings”) para os oito primeiros factores (F_Z1 , F_Z2 , F_Z3 , F_Z4 , F_Z5 , F_Z6 , F_Z7 , F_Z8).	131

Tabela XX - Parâmetros dos modelos de regressão (“stepwise regression”) em função das variáveis independentes Al, Fe, Mn, RG, RM, RC, RD, ZCI, ZOM, ZSP (e Ca para o Sr).	136
Tabela XXI - Alguns estatísticos referentes aos teores esperados (<i>Me*</i>) obtidos para alguns elementos após regressão em função das variáveis independentes Al, Fe, Mn, RG, RM, RC, RD, ZCI, ZOM, ZSP (e Ca para o Sr).	136
Tabela XXII - Parâmetros dos modelos de regressão em função das variáveis independentes Al, Ca, Fe, Mn, RG, RM, RC, RD, ZCI, ZOM, ZSP (extracção com acetato de amónio).	137
Tabela XXIII - Alguns estatísticos referentes aos teores esperados (<i>Me*</i>) obtidos após regressão em função das variáveis independentes Al, Ca, Fe, Mn, RG, RM, RC, RD, ZCI, ZOM, ZSP (extracção com acetato de amónio).	138
Tabela XXIV - Média aritmética (M) e desvio padrão (s) dos teores dos minerais identificados na fracção <80 # de amostras de sedimentos de corrente representando as principais litologias de Portugal.	139
Tabela XXV - Média aritmética (M) e desvio padrão (s) dos teores dos minerais identificados na fracção <80 # de amostras de sedimentos de corrente representando as principais unidades geoestruturais de Portugal.	140
Tabela XXVI - Melhores correlações de Spearman “rank order” (> 0,40 ou <-0,40) entre os minerais presentes em 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental.	142
Tabela XXVII - Coeficientes de correlação de Spearman “transformados” em função dos tipos litológicos, entre os minerais observados por raio X em 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental.	142
Tabela XXVIII - “Factor loadings” dos 4 primeiros factores obtidos após análise de componentes principais (ACP) com os 10 mais representativos minerais identificados por difracção de raios-x em amostras de sedimentos de corrente de Portugal.	144
Tabela XXIX - Variância explicada dos modelos de regressão para cada mineral em função das litologias e das Zonas Geoestruturais.	149
Tabela XXX - Coeficientes de correlação de Spearman entre minerais e teores de 20 elementos analisados em 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental.	150
Tabela XXXI - Coeficientes de correlação de Spearman “transformados” em função dos tipos litológicos.	151
Tabela XXXII - Variância explicada pelos modelos de regressão para cada elemento em função das Litologias, das Zonas Geoestruturais, Al, Fe, Mn (e Ca para o Sr), e Minerais identificados em mais de 10% das 140 amostras seleccionadas para análise por DRX.	153
Tabela XXXIII - “Eigenvalues” (valores próprios) e variância explicada de cada uma das 31 componentes, obtidas após ACP sobre o “rank” de 20 elementos e 11 minerais analisados em 140 amostras de sedimentos de corrente.	155
Tabela XXXIV - “Factor loadings” dos 6 primeiros factores obtidos após análise de componentes principais (ACP) com os “ranks” de 20 elementos químicos e 11 minerais observados em 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal.	156

Tabela XXXV - Variância explicada dos modelos de regressão em função das Litologias e das Zonas Geoestruturais em sedimentos de corrente de Portugal Continental (os teores foram previamente logtransformados).	159
Tabela XXXVI - Comparação dos teores médios e gama de teores em 653 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental com a abundância dos elementos nas rochas da crusta continental superior.	164
Tabela XXXVII - Mobilidade dos elementos estudados em ambiente superficial.	165
Tabela XXXVIII - Variância explicada pelos vários modelos de regressão e pelos factores resultantes da ACP (sobre o “rank” dos dados) aplicados a amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental, para 8 elementos maiores e 12 elementos traço.	170
Tabela XXXIX - Correlações entre a densidade populacional (em logaritmos) e as 8 primeiras componentes (CPs) calculadas sobre o “rank” dos dados em 653 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental.	180
Tabela XL - Valores Guia (VG) e Valores Limite (VL) propostos por JELTSCH & PYY (in TARVAINEN, 1996) para 6 elementos e Nível sem Efeito (L3) e Nível de Tolerância (L5) propostos por BAUD <i>et al.</i> (1990) para 8 elementos.	191
Tabela XLI - Alguns estatísticos (ppm) calculados para 8 elementos.	195

1. INTRODUÇÃO

“A high quality geochemical database is pertinent to a wide range of investigations in the earth and life sciences, and should be considered as an essential component of environmental knowledge. Detailed information about the natural variability of the geochemical background is pertinent to administrative and legal issues as much as to scientific research. Sustainable long-term management of environmental and mineral resources is dependant upon a comprehensive and reliable database. The International Geosphere-Biosphere Program on Global Change requires information on current conditions. Important aspects of change cannot be measured, or their consequences anticipated, unless the present composition of the earth’s surface materials is known.” (DARNLEY et al., 1995)

A camada superficial da Terra contém todos os elementos químicos envolvidos nos processos biológicos, bem como todos os elementos explorados pelo Homem. A importância dos elementos em termos biológicos e/ou industriais não está relacionada com o respectivo teor médio na Crusta. O teor médio dos elementos maiores, tais como Na, Mg, Al, Si, K, Ca e Fe, nos materiais da superfície terrestre é superior a 1 por cento; os teores médios dos chamados elementos menores, Ti, P, S e Mn, variam entre 1.0 e 0.01 por cento; alguns elementos traço de interesse biológico, tais como, o Be, B, As, Mo e U têm teores médios da ordem de 0.0001 por cento, ou seja uma parte por milhão (ppm); outros elementos com significado biológico, entre os quais o Ag, Cd, Sb, I, Hg e Tl têm teores médios da ordem de 0.1 ppm; e outros elementos como o Pt e Au são ainda menos abundantes.

A cartografia geoquímica começou por ser um método de prospecção mineira, praticada em pequenas áreas (algumas dezenas de quilómetros quadrados). Desde os anos cinquenta, foram descobertos por todo o mundo muitos depósitos minerais recorrendo a esta metodologia de prospecção (THORNTON & HOWARTH, 1986). Depois dos anos vinte e partindo da investigação sobre a composição em elementos traço dos solos, surgiram aplicações da cartografia geoquímica na Biologia. À medida que foram surgindo

mapas geoquímicos cobrindo grandes áreas, fizeram-se associações empíricas entre uma série de fenómenos bioquímicos e os teores em elementos traço (THORNTON 1983, 1993). Mais recentemente, à medida que se foram conhecendo melhor os valores do fundo geoquímico natural, foi reconhecido que para se identificar e quantificar a poluição antropogénica é fundamental a existência de mapas que mostram os valores do “background” natural.

Só com o desenvolvimento tecnológico dos métodos analíticos, nos últimos 50 anos, foi possível estabelecer a importância do papel desempenhado por elementos traço, tais como, Co, Mo, Cr, Se, F, Sn e V nos processos biológicos (KOROS in PAIS, 1989), sendo que com o passar do tempo e com o aparecimento de técnicas analíticas cada vez mais sensíveis se têm vindo a descobrir mais elementos com importância bioquímica. Provavelmente para cada um dos organismos há uma gama de teores óptima para um dado elemento, isto para a grande maioria dos seres vivos. Fora desta gama de teores poder-se-ão observar efeitos nocivos causados quer por excesso quer por defeito do elemento em questão. A expressão ‘Geomedicina’ foi introduzida por LÅG (1983), para denominar a área científica que estuda a relação entre factores ambientais e distribuição geográfica de problemas patológicos e nutricionais na saúde humana e animal. Existem já vários casos registados de relação causa-efeito entre excesso/defeito de elementos traço (p. ex.: I, F, Se e As) no ambiente e saúde humana (CROUNSE *et al.*, 1983; LÅG, 1983, 1991).

Devido à influência que a superfície geoquímica tem sobre a biosfera é importante saber onde e como estão distribuídos os elementos no seu estado natural e onde poderão ter sido redistribuídos pelo Homem. A abundância natural dos elementos nos meios amostráveis da superfície pode variar de 2 a 3 ordens de grandeza até 5 ou 6 se incluirmos amostras de alguns depósitos minerais. Esta variação de teores é produto de processos geológicos, ambientais e pedológicos.

Uma base de dados geoquímica bem como a sua representação sob a forma de mapa tem um interesse directo sobre a ocupação humana e a exploração da superfície terrestre. A necessidade de uma base de dados geoquímica adequada aumenta com a população. Dentro de 50 anos a população mundial poderá exceder 8 mil milhões de pessoas (ARIZPE *et al.*, 1992), a que corresponderia um aumento de cerca de 50 % relativamente aos números actuais (5.5 mil milhões). Inevitavelmente a expansão da população mundial irá

provocar um acréscimo na exploração dos recursos minerais, dos terrenos agrícolas, das florestas, da água e do espaço habitacional, e uma vez que a maioria das pessoas aspiram a um nível de vida cada vez melhor, a pressão sobre estes recursos aumentará ainda mais. Para que a humanidade se antecipe a todos estes problemas e o faça de uma forma racional, será essencial estabelecer uma base de dados que diga respeito a todos os tipos de recursos, bem como a todos os aspectos relacionados com o ambiente. Actualmente a base de dados geoquímicos que existe é incompleta e sem critérios uniformemente sistematizados, o que poderá levar a que não sejam ponderados factos significativos relacionados com as ciências do ambiente e se tomem decisões políticas inadequadas.

Existem de facto preocupações públicas e científicas relativamente às consequências da “Global Change”, como o prova a existência de conferências mundiais sobre o ambiente, como a do Rio de Janeiro realizada em 1992. No entanto é preciso notar que só se poderão medir essas mudanças se forem conhecidas as condições actuais, e para que o Homem se antecipe às consequências dessas mudanças é necessário conhecer previamente todas as variáveis aí envolvidas.

PONTO DA SITUAÇÃO

Nos anos 40 realizaram-se os primeiros trabalhos com o objectivo de produzir um mapa geológico da Terra. Foi publicada a primeira edição em 1989 por uma comissão do IUGS (International Union of Geological Surveys) propositadamente criada para o efeito. Qualquer estudo de processos à escala global ou continental exige a sistematização dos dados para os parâmetros de interesse. A compilação de qualquer mapa a este tipo de escalas exige o estabelecimento de critérios de comparação e de compatibilidade de dados intra e intercontinentais. Este tipo de compilação cria uma ferramenta que deverá servir para correlacionar e comparar investigações mais detalhadas, tornando-se assim possível correlacionar fenómenos que de outra forma pareceriam desligados.

Um mapa geológico não substitui um mapa geoquímico. De facto, a informação litológica num mapa geológico é, geralmente, indicadora da distribuição dos elementos maiores, mas as inferências que se possam tirar acerca dos elementos menores, e especialmente, dos elementos em traço são menos seguras ou mesmo desconhecidas.

Até à data, ainda não há nenhum mapa geoquímico do Globo, uma vez que não existem os dados necessários para tal. Durante a década de 20, na Rússia, Vernadsky propôs a elaboração de um mapa de radioactividade da crosta da Terra. Esta ideia foi desenvolvida na década seguinte por Fersman em ligação com o reconhecimento de províncias geoquímicas (BURENKOV *et al.*, 1991). O desenvolvimento da espectroscopia óptica de emissão nos anos 30 permitiu a determinação de elementos traço em materiais geológicos, provocando o início da era da prospecção geoquímica na Rússia e Escandinávia. A introdução dos rápidos e baratos, métodos de análise colorimétrica, nos anos 50, fez evoluir a prospecção geoquímica. No final dos anos 50 os sedimentos de corrente passaram a ser o material amostrado dominante, depois de uma primeira fase em que apenas se analisavam solos, uma vez que aqueles permitiam cobrir áreas maiores com um número menor de amostras. Os elementos que dominavam o panorama desta primeira fase da prospecção geoquímica eram o Cu, Ni, Pb e Zn, pois apresentavam um elevado interesse económico. Em 1964, Webb defendeu a criação na Grã-Bretanha de um projecto nacional de levantamento geoquímico multi-elementar, que pudesse ser aplicado à agricultura e estudos de saúde humana e poluição. Esta ideia deu origem ao primeiro atlas geoquímico (WEBB *et al.*, 1973, 1978). Devido à melhoria das capacidades analíticas nos últimos anos, a lista dos elementos incluídos nos levantamentos geoquímicos nacionais foi sendo cada vez mais extensa. As metodologias de cartografia geoquímica evoluíram de tal forma que já é possível obter informação quantitativa de qualidade acerca da composição química do ambiente superficial.

Nos finais da década de 40, com o objectivo de descobrir mineralizações de urânio, realizaram-se os primeiros levantamentos de radioactividade. Estes mediam a radioactividade total, causada pela combinação de U, Th e K e com provável contribuição de decaimento radioactivo. No final dos anos 60, devido ao desenvolvimento da espectrometria de raios gama, foi possível produzir mapas quantitativos radioelementares para o K, U e Th. Uma vez que estes elementos são bons indicadores de uma série de processos geológicos e geoquímicos com importância económica, este método apresenta-se como um complemento válido dos métodos geoquímicos tradicionais.

Alguns programas de cartografia geoquímica levados a cabo por instituições governamentais iniciaram-se antes da década de 70, mas foi a partir de 1973, de certa forma impulsionados pela “crise do petróleo”, que se iniciaram programas neste âmbito em

países como os EUA e o Canadá, entre outros. A energia nuclear passou a ser vista como potencial alternativa ao petróleo, transformando o urânio em alvo principal. O planeamento dos levantamentos daqueles dois países previu duas componentes principais: (a) levantamento sistemático de espectrometria de raios gama aerotransportada, com o objectivo de cartografar U, Th e K e (b) amostragem de sedimentos de corrente e de lagos, estes últimos apenas no Canadá, com o intuito de obter um conjunto de dados multielementares. Inicialmente foram analisados 12 a 15 elementos no Canadá e mais de 30 nos EUA.

A primeira vez que se falou na necessidade de padronizar metodologias na cartografia geoquímica foi numa reunião do IAEA (International Atomic Energy Agency) em 1972, em Viena (IAEA, 1973), a propósito da espectrometria de raios gama. Após um primeiro relatório técnico (IAEA, 1976) onde se apresentaram as recomendações, foram publicados, depois de algumas revisões, os padrões internacionais para levantamentos de raios gama quer terrestres (IAEA, 1979) quer aerotransportados (IAEA, 1991). Esta agência internacional ficou ainda responsável pela preparação de materiais laboratoriais de referência para análises radiométricas e químicas. Já no que diz respeito aos outros elementos químicos – os não nucleares – nunca foi tentada uma uniformização das metodologias, fazendo com que dados geoquímicos de países vizinhos ou áreas adjacentes dificilmente fossem correlacionáveis.

Apesar de alguns países já terem produzido alguns atlas geoquímicos (APPLETON and LLANOS-LLANOS, 1985; BEUS and GRIGORIAN, 1977; BGS, 1990, 1991, 1992, 1993; BOLIVAR *et al.*, 1987; BØLVIKEN *et al.*, 1986; CHORK, 1977; FAUTH *et al.*, 1985; FRISKE *et al.*, 1994; SSSR, 1982; GREEN, 1991; IGS, 1978a, 1978b, 1979, 1982, 1983, 1988; KOLJONEN, 1992; LAHERMO *et al.*, 1990; LEAKE & AUCOTT, 1973; REEDMAN, 1973; REID, 1991; SMYSLOV, 1979; STEPHENSON *et al.*, 1982; THALMANN *et al.*, 1989; TITOV, 1984; WEBB, 1964; WEBB *et al.*, 1973; WEBB *et al.*, 1978; XIE *et al.*, 1988), a selecção dos elementos neles apresentados é limitada. Os atlas geoquímicos recentemente publicados da Alemanha, Áustria e Finlândia são de grande qualidade, mas não são acompanhados pelos países vizinhos. A China também já tem muito trabalho realizado no sentido da elaboração de um atlas. No entanto cada país tem a sua metodologia de trabalho e forma de apresentação dos dados geoquímicos, acontecendo

que outros pura e simplesmente não têm uma base de dados geoquímica. Entre as bases de dados existentes verificam-se diferenças quanto aos meios de amostragem, métodos de amostragem e preparação, técnicas de extracção e análise químicas, elementos analisados, níveis de controlo de qualidade, etc., sendo pois incompletas e incomparáveis entre países vizinhos.

Dada a reconhecida importância na obtenção de uma base de dados global tão rápido quanto possível, foi criado um projecto - o IGM, de que falaremos mais adiante – cujos líderes rapidamente estabeleceram como prioridade a padronização dos processos envolvidos no mapeamento geoquímico. A selecção dos meios de amostragem bem como das metodologias de colheita das amostras foram os aspectos que receberam a maior atenção. Isto porque, em geral, é impraticável refazer a amostragem, ao contrário do que acontece nos procedimentos a jusante, tais como a análise química, a compilação ou a forma de visualização. A amostragem é na maioria dos casos a parte mais cara e mais demorada, sendo também a mais difícil de padronizar e controlar.

Nos finais dos anos 50, a fracção 80 mesh de sedimentos de corrente e os solos dominavam o panorama dos levantamentos geoquímicos (ex.: BOYLE, 1967; HAWKES, 1957; WEBB & TOOMS, 1959), orientados quase exclusivamente para a prospecção mineira. Nos anos seguintes desenvolveram-se metodologias mais especializadas. Por exemplo, no caso do ouro, desenvolveram-se procedimentos de amostragem e de análise para diferentes tipos de terreno (NICHOL, 1986; DUNN *et al.*, 1991; FLETCHER, 1985; BOGOCH *et al.*, 1993; WATTERS *et al.*, 1991; ANDRADE *et al.*, 1991). As técnicas biogeoquímicas, que chegaram a ser usadas nos anos 50, são outro bom exemplo de evolução (DUNN, 1991; WATSON, 1972; GLEESON & POULIN, 1989). Todas estas técnicas especializadas, que poderão ser úteis para a identificação de anomalias locais (XIE & YIN, 1993), perdem, no entanto, o significado no contexto da cartografia geoquímica regional ou da global.

Alguns dos primeiros trabalhos realizados com o objectivo de investigar a utilidade da amostragem de baixa densidade (ex.: GARRETT & NICHOL, 1967; ARMOUR-BROWN & NICHOL, 1970), tinham como fim último aumentar a taxa de reconhecimento de extensas regiões, isto é, cobrir mais área em menos tempo. Com este mesmo intuito, mas já no contexto do projecto IGM, foram apresentados alguns trabalhos por BØLVIKEN *et al.*, 1990; BJÖRKLUND, 1992; XIE, 1990; GARRETT, 1994. A utilização de dados

geoquímicos a cobrir grandes áreas continentais permitiu confirmar a existência de grandes províncias geoquímicas, como, aliás, já o indicavam os padrões aeromagnéticos ou gravimétricos, por exemplo da América do Norte (GSA, 1987a, b). As dimensões destes padrões geoquímicos deverão, pois, ser tidos em consideração na definição (a) da densidade de amostragem que é necessária para os detectar e (b) da escala de visualização da informação geoquímica.

Nos últimos anos obtiveram-se dados geoquímicos a cobrir áreas continentais suficientemente grandes. Isto permitiu demonstrar que a distribuição de elementos maiores e em traço, apresenta quer padrões de grandes dimensões quer padrões mais localizados (XIE and YIN, 1993). Exemplos de padrões geoquímicos de grandes dimensões (100 a 1000 km de extensão) foram encontrados na China (XIE and YIN, 1993), Fennoscandia (GUSTAVSSON *et al.*, 1994; EDÉN & BJÖRKLUND, 1993, 1994), Canadá (GARRETT *et al.*, 1990) e EUA (DUVAL, 1991; GUSTAVSSON, 1994, após SHACKLETTE & BOERNGEN, 1984).

A amostragem de baixa densidade causou alguma controvérsia, devido a algumas interpretações erróneas sobre o significado dos padrões obtidos (ex.: OXBURGH, 1978 versus BROWN *et al.*, 1987 in DARNLEY *et al.*, 1995). RIDGWAY *et al.* (1991) e FORDYCE *et al.* (1993) também discutem este problema. No entanto, é inegável que existem padrões geoquímicos a diferentes escalas (MAASSEN & BOLIVAR, 1987; GUN *et al.*, 1990). Assim, a dimensão do objecto em estudo deverá influir directamente no espaçamento entre as amostras.

“International Geochemical Mapping” (IGM)

Em 1988 foi criado um projecto intitulado “International Geochemical Mapping” (IGM) com o propósito de discutir e estabelecer os melhores critérios que permitissem obter um conjunto universal de dados quantitativos de qualidade com os quais seria possível a elaboração de um atlas geoquímico do globo (DARNLEY *et al.*, 1995). O primeiro estágio do IGM, o IGCP 259 (International Geological Correlation Programme, project nº 259), serviu para rever, identificar problemas e discutir soluções quanto às metodologias usadas na produção de mapas geoquímicos regionais e nacionais. Serviu ainda para incentivar e promover a realização de trabalhos conducentes à obtenção desses

mapas geoquímicos com base numa série de recomendações quanto aos métodos e materiais a utilizar (DARNLEY *et al.*, 1995).

O projecto IGCP 360, segundo estágio do IGM, chamado “Global Geochemical Base-lines” surge como consequência do IGCP 259, que recomendava a elaboração de um conjunto de referência global de materiais, criado segundo métodos sistemáticos predefinidos e analisados em determinados laboratórios de análise química. Para a elaboração de uma base de dados global de geoquímica (Global Geochemical Database) os autores do “final report of IGCP project 259” (DARNLEY *et al.*, 1995) definiram as recomendações com base nos seguintes pré-requisitos:

- A) uso de materiais de amostragem representativos e habitualmente disponíveis nas diferentes regiões do globo, colhidos de uma forma padronizada;
- B) assegurar continuidade dos dados entre diferentes lotes ou tipos de paisagem;
- C) quantidades adequadas dos materiais de amostragem eleitos, para que possam ser usados como materiais de referência no futuro;
- D) análise do maior número de elementos possível, em particular aqueles com significado ambiental e/ou económico;
- E) limites de detecção tão baixos quanto possível para todos os elementos;
- F) determinação do teor total de cada elemento presente;
- G) estreito controlo de qualidade em cada passo do processo.

Rede Global de Referência (GRN): Para a elaboração de um mapa geoquímico do Globo estabeleceu-se uma “primary global geochemical reference network” (GRN), baseada em cerca de 5000 células de 160x160 km cada. As amostras colhidas em cada uma das células servirão como materiais de referência analítica, pelo que se devem seguir procedimentos bem definidos, bem como se deverão colher quantidades de amostra adequadas (DARNLEY *et al.*, 1995):

- a) a amostra de cada célula deve ser colhida em 5 a 8 locais de amostragem, pelo que a célula se deve dividir em sub-células de 20 por 20 km ou 40 por 40 km, permitindo a aplicação das técnicas estatísticas de análise de variância; a escolha das sub-células onde se vão situar os locais de amostragem deverá ser, tanto quanto possível, aleatória;

- b) os materiais a colher em cada célula deverão ser solos (horizontes A₂₅ e C) ou aluviões; sedimentos de corrente ou de lago; húmus superficial e águas, se existentes no local;
- c) às amostras de sedimentos de corrente deverá corresponder uma bacia de drenagem com área não superior a 100 km²; adjacientemente deve-se também colher uma amostra de “overbank sediment”, sempre que possível;
- d) em cada local de amostragem de cada material amostrado em cada sub-célula devem-se colher pelo menos 5 sub-amostras em cinco diferentes pontos de amostragem; o material daqui resultante deve ser homogeneizado;
- e) devem ser amostrados “floodplain sediments” das bacias hidrográficas com áreas entre 1000 km² e 6000 km²;
- f) determinações ‘in situ’ de radioelementos através de um espectrómetro de raios gama;
- g) a quantidade de material a colher em cada sub-célula deverá ser tal que se obtenha 5 kg da fracção <0.18 mm dos sedimentos de corrente e de cada tipo de solo e 10 litros de húmus;
- h) 2 kg de amostra A₂₅ tal qual e outros 2 kg apenas da fracção <2 mm da mesma devem também ser retidos para referências radiométrica e agrícola respectivamente;
- i) serão colhidas três amostras de água em separado, se esta existir, por forma a se obter um total de 300 ml, para determinação dos aniões, catiões e catiões “dissolvidos”;
- j) estabelecer-se-ão quais os laboratórios internacionais que irão receber as amostras para análise; deverá ser preparada uma amostra compósita de cada uma das células maiores, com pesos iguais de cada um dos locais de amostragem, isto para cada material amostrado; 50 gramas da amostra compósita deve ser enviada assim que possível para um dos laboratórios referenciados; pelo menos 50 gramas de cada local amostrado deve ser retido para possibilitar uma futura análise em separado; cada país ou região deve ficar com as respectivas amostras compósitas por forma a criar uma gama de padrões de referência de materiais secundários (secondary Standard Reference Materials) que possibilitem a padronização de futuros trabalhos geoquímicos na área.

Mapas Geoquímicos Regionais: Para a elaboração de cartografia geoquímica a uma escala regional / nacional, ou mesmo superior, são propostas recomendações de forma a que dados de diferentes escalas de detalhe sejam compatíveis, bem como se torne possível comparar dados de diferentes países / regiões. Quanto à **colheita e preparação das amostras** (DARNLEY *et al.*, 1995) deve ter-se em consideração o seguinte:

- a) a cartografia geoquímica regional / nacional deve ser planeada e realizada em compatibilidade com os padrões internacionalmente aceites;
- b) pelo menos um dos procedimentos de amostragem deverá ser aplicável e usado de forma consistente numa dada área geográfica, desde a escala global às regionais;
- c) o meio amostral preferencial são os sedimentos de corrente complementados por amostras de rególito;
- d) dever-se-ão colher amostras de água em conjugação com os sedimentos de corrente, sempre que tal se verifique possível;
- e) amostras de solos, moreia ou sedimentos de lago são os substitutos aceitáveis se não for possível colher amostras de sedimentos de corrente;
- f) se um aspecto geográfico obrigar à mudança de um meio de amostragem para outro, dever-se-á colher os dois meios amostrais numa área entre os dois blocos, por forma a permitir a comparação dos dados;
- g) a cada amostra de sedimentos de corrente deverá corresponder uma área nunca superior a 100 km²;
- h) as amostras a analisar deverão ser compósitas, isto é, colhidas em pelo menos 5 pontos de amostragem;
- i) devem colher-se amostras duplas em pelo menos 3 % dos locais de amostragem;
- j) é essencial numerar e referenciar os locais de amostragem de forma sistematizada;
- k) deve evitar-se a contaminação das amostras durante a sua colheita, preparação e armazenamento, escolhendo as ferramentas, equipamento e recipientes;
- l) as amostras podem ser peneiradas por via húmida ou por via seca;
- m) o limite superior da granulometria analisada dos sedimentos de corrente deverá situar-se entre 0.18 e 0.10 mm;
- n) a quantidade de material que passa no peneiro deverá ser superior a 100 gramas;
- o) amostras de outros meios amostrais que não os sedimentos de corrente devem ser moídas até atingirem uma fracção <0.10 mm;

- p) o excedente da amostra deve ser arquivado para uso futuro, em recipientes que evitem qualquer tipo de contaminação e devidamente identificados e referenciados.

As recomendações de âmbito da **análise química** (DARNLEY *et al.*, 1995) para a produção de bases de dados geoquímicas comparáveis internacionalmente podem dividir-se em duas categorias, (a) sob o ponto de vista da rede geoquímica de referência global (GRN) e (b) sob o ponto de vista de levantamentos nacionais ou regionais conduzidos por organizações nacionais ou internacionais. Essas recomendações são as seguintes:

- a) dadas as muitas aplicações possíveis para estes conjuntos de dados, é fundamental abordar esta questão de uma forma o mais abrangente possível quanto aos elementos a analisar;
- b) nas amostras que fazem parte da GRN deveriam conhecer-se os teores de 78 elementos, ou seja, a maior parte dos elementos presentes na tabela periódica, usando limites de detecção significativamente inferiores às abundâncias estimadas para a crosta; os elementos cujo interesse na sua determinação é reduzido são o H, O; os gases inertes, excepto o Rn e os elementos Tc, Pm, Po, At, Fr, Ac e Pa;
- c) os requisitos analíticos para os levantamentos regionais devem ser totalmente compatíveis com os necessários para o GRN; sempre que possível devem usar-se métodos idênticos, embora alternativamente se possam fazer análises multielementares com base em técnicas de FRX, ICP-AES, AAN desde que se mantenham os critérios de precisão e reprodutibilidade analíticas; os limites de detecção devem ser tão baixos quanto possível por forma a se obterem distribuições espaciais dos elementos tão completas quanto possível;
- d) apresenta-se uma proposta dos elementos a analisar; estes são divididos em duas listas: a Lista 1 com 51 elementos e a Lista 2 com 20 elementos (Fig. 1); Ru, Rh, Re, Os e Ir exigem o estabelecimento de melhores métodos de análise e com mais baixos limites de detecção; Ra e Rn exigem métodos radiométricos;
- e) nos levantamentos nacionais / regionais, se numa primeira fase não for possível analisar todos os elementos da Lista 1, os elementos que faltam devem ser analisados posteriormente; a Lista 2 não é tão prioritária, embora possa apresentar potencial interesse;

- f) para se obter um conjunto de dados de base reprodutível de valor efectivo, devem utilizar-se métodos analíticos que permitam obter o teor total de cada um dos elementos presentes; quando necessário, a decomposição da amostra deve ser total;
- g) é difícil padronizar os métodos de decomposição parcial entre os diferentes laboratórios, não sendo por isso recomendado o seu uso para a obtenção de dados passíveis de ser compilados e correlacionados internacionalmente;
- h) nos levantamentos nacionais / regionais não se devem considerar satisfatórios os elementos com mais de 20% de valores abaixo do limite de detecção, devendo procurar-se métodos alternativos;
- i) é essencial fazer-se um controlo de qualidade apertado, usando padrões primários e secundários (primary and secondary Standard Reference Materials – SRMs); a forma como os SRMs foram usados bem como os resultados obtidos devem ser incluídos na respectiva série de dados;
- j) as amostras padrão recomendadas para ser usadas como SRMs primária na cartografia geoquímica internacional são as chinesas GSD, GSS e a canadiana STSD; nos levantamentos nacionais devem ser usados: (a) um SRMs primário para verificar o bias internacional ou interlaboratorial e (b) um SRMs secundário para verificar o bias entre diferentes lotes de amostras analisados no mesmo laboratório;
- k) o conteúdo em radioelementos deve ser lido por espectrometria de raios gama.

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89															86
Fr	Ra	Ac															Rn
<i>Série dos Lantanídeos</i>																	
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
<i>Série dos Actinídeos</i>																	
90	91	92															
Th	Pa	U															

1ª Lista de elementos
 2ª Lista de elementos
 Outros elementos
 Elementos para não analisar

Fig. 1 – Lista de elementos recomendados (adaptado de DARNLEY *et al.*, 1995)

No relatório final do projecto 259 do IGCP (DARNLEY *et al.*, 1995) são ainda apresentadas recomendações no que diz respeito ao mapeamento de radioelementos, gestão da base de dados e implantação do projecto, os quais nos dispensamos de apresentar aqui.

Meios de Amostragem: Os sedimentos de corrente, o rególito (solo, *sensu lato*) e a água, esta de uma forma menos expressiva, são os meios de amostragem mais utilizados para levantamentos de geoquímica em todo o mundo. Mais recentemente os terraços fluviais (“overbank sediments”) também foram indicados como possível meio de amostragem, devido à sua frequente ocorrência em toda a superfície continental do planeta. Sedimentos de lago (e.g., FRISKE & HORNBROOK, 1991; DAVENPORT, 1990), moreia (e.g., KOLJONEN, 1992) e matéria orgânica (e.g., SAMECKA-CYMERMAN & KEMPERS, 1992) são outros dos meios de amostragem que têm sido usados em casos particulares no mapeamento regional ou nacional.

Os sedimentos de corrente têm sido o meio de amostragem mais usado na cartografia geoquímica com fins vários (PLANT *et al.*, 1988), sendo largamente conhecido o comportamento de uma grande parte dos elementos neste meio amostral (PLANT & HALE, 1994). Mapas geoquímicos produzidos com base nos sedimentos de corrente mostraram constituir uma boa referência para cartografia geológica, prospecção mineira, estudos metalogénicos, agricultura, florestação, planeamento do uso da terra e ciências ambientais em geral (DARNLEY & GARRETT, 1990). É por isso o primeiro meio de amostragem a utilizar sempre que tal seja possível.

O rególito é um meio quase universal. No entanto apresenta algumas excepções importantes. Serviu, por exemplo, (a) como meio de amostragem para um levantamento geoquímico convencional de todo o território dos EUA de densidade ultra-baixa (SHACKLETTE *et al.*, 1971, SHACKLETTE & BOERNGEN, 1984); (b) para fazer um mapa geoquímico da China (XIE & YIN, 1993); (c) fazer um levantamento de reconhecimento cobrindo uma área de 850 000 km² do Canadá e parte dos EUA. Por outro lado, nalguns tipos de terreno a interpretação de dados de solo é difícil, como é o caso dos terrenos lateríticos (BUTT & ZEEGERS, 1992). Estudos recentes mostram que os sedimentos de corrente mostram, com bom grau de segurança, os padrões geoquímicos obtidos com amostragem de alta densidade de solos (APPLETON & GREALLY, 1992).

Sempre que seja possível devem colher-se amostras de solo em conjugação com os sedimentos de corrente.

A água superficial, que se apresenta facilmente disponível nas regiões temperadas e equatoriais do globo, é cada vez mais utilizada como meio de amostragem na cartografia geoquímica a diversas escalas e apresenta particular utilidade em estudos ambientais. Idealmente devem colher-se amostras de água em todos os locais de amostragem de sedimentos de corrente.

Os terraços fluviais / planícies de inundação (OTTESEN *et al.*, 1989) foram propostos como meio de amostragem para o mapeamento geoquímico larga escala da Europa. A vantagem deste meio de amostragem é que permite a distinção entre a variação geoquímica natural e padrões geoquímicos de origem antropogénica (DEMETRIADES *et al.*, 1990), no entanto exige assistência especializada em geomorfologia no local de amostragem, por forma a que a interpretação seja segura (MACKLIN *et al.*, in press). A possível não ocorrência deste meio de amostragem em linhas de água de ordem inferior – precisamente as que são usadas nos levantamentos de escala regional - constitui outro problema na utilização deste meio de amostragem.

A moreia (“till”) é o meio amostral base no mapeamento nacional da Finlândia (KOLJONEN, 1992) e Suécia, cujos dados foram utilizados na prospecção mineira e estudos ambientais; este meio também foi usado noutras zonas glaciares, tais como na América do Norte e Rússia.

Os sedimentos de lago têm sido usados no Canadá, em áreas com um sistema de drenagem pouco desenvolvido. A vantagem deste meio é que podem ser detectadas mudanças a longo prazo. Estes dois últimos meios apresentam, no entanto, claras limitações de ordem geográfica.

Densidade de Amostragem: As amostras de sedimentos de corrente devem ser colhidas em cada célula de uma malha pré estabelecida. A dimensão da célula e densidade de amostragem dependem da possibilidade de colheita em locais de amostragem convenientes, devendo por isso levar-se em consideração factores como o padrão de drenagem, tipo de uso da terra e acessibilidades. A distância entre os pontos de amostragem são controlados pelo tamanho e forma das bacias de drenagem, o tipo de resolução que se pretende para a visualização dos dados, bem como pela dimensão das

prováveis províncias geoquímicas. Os pontos de amostragem de rególito devem estar, tanto quanto possível, regularmente distribuídos pela área a estudar.

Numa primeira fase devem ser colhidas amostras segundo a rede de referência global; numa segunda fase devem ser colhidas amostras com uma densidade de amostragem maior que possa servir os interesses do respectivo país, em particular no que diz respeito à prospecção mineira, e aos estudos geológicos e ambientais. A densidade de amostragem pode ser aumentada para a elaboração de mapas geoquímicos de alta resolução que sirvam objectivos mais específicos, conquanto os métodos a usar sejam os mesmos. A China, o Japão, a Grã Bretanha e EUA com 1 local de amostragem por km²; a Alemanha com 1 e 3, a Finlândia com 4 e 300; o Canadá e a Suécia com 10 a 15; a Rússia com 0.25, 4 e 100 e a Noruega com 500 são alguns exemplos de densidade de amostragem usadas em levantamentos geoquímicos.

Como ideia geral, o espaçamento entre as amostras não deve ser maior do que metade da amplitude dos aspectos que se pretende distinguir num mapa geoquímico.

Independentemente do tamanho da área a cartografar, o número de locais de amostragem deve ser superior a 300, mas preferencialmente deverá aproximar-se das 1000, de forma a permitir estabelecer padrões geoquímicos estatisticamente credíveis.

Seleção de Locais de Amostragem e Colheita de Amostras: Os locais de amostragem devem ser seleccionados de forma a se obter uma cobertura regular das linhas de água de ordem inferior. A área da bacia a montante da colheita não deve ser superior a 100 km². Se o levantamento tiver como objectivo primário a prospecção geológica e mineira, os locais escolhidos não devem estar situados junto a possíveis pontos de contaminação, como por exemplo minas activas ou abandonadas, estradas, habitações, indústrias, aterros, etc. Mas se o objectivo for a obtenção de uma imagem geoquímica actual do ambiente superficial, não é necessário evitar esses pontos de contaminação. Os locais devem ser escolhidos de forma a amostrar a área que se pretende o mais eficientemente possível, recorrendo a linhas de água de ordem o mais inferior possível.

Devem colher-se amostras de campo duplicadas em pelo menos 3% dos locais de amostragem, mas de forma a se garantirem pelo menos 30 duplicados.

Em cada local de amostragem deve colher-se uma amostra compósita, reduzindo assim o erro de amostragem e aumentando a representatividade da amostra. A amostra

compósita deve ser constituída por 5 a 8 sub-amostras colhidas em pontos diferentes, distribuídos por uns 50 metros ao longo da linha de água. Se existir disponibilidade financeira, as sub-amostras devem ser analisadas em separado, pois isso permitiria obter informação válida sobre a variabilidade local. No caso dos solos a amostra também deve ser compósita.

As ferramentas devem ser de madeira, alumínio ou plástico e os contentores de papel ou plástico, de forma a minorar a possibilidade de contaminação das amostras.

Cartografia Geoquímica Regional em Portugal

Na exposição anterior foi feita uma discussão sobre mapeamento geoquímico e sua implantação a nível internacional, onde foram referidos inúmeros trabalhos desenvolvidos um pouco por todo o mundo.

Aqui, iremos fazer referência aos trabalhos desenvolvidos no nosso país.

O projecto nº 259 do IGCP teve em Portugal um grupo de trabalho que dinamizou a sua aplicação no país, grupo esse criado no âmbito do ex-INIC (PINTO, comun. pess.). Vários líderes dos comités técnicos daquele projecto estiveram reunidos numa mesa-redonda realizada durante a VII Semana de Geoquímica na qual se discutiram alguns aspectos da sua aplicação a Portugal (ALVES *et al.*, 1991).

De 1991 a 1993 foi desenvolvido um trabalho piloto (FERREIRA, 1993) com o objectivo de estudar a viabilidade da implantação de um projecto de cartografia geoquímica com amostragem de baixa densidade em Portugal. Uma vez que os resultados foram positivos, elaborou-se de imediato um plano de trabalhos conducentes à implementação do projecto de cartografia geoquímica de Portugal, com base nas recomendações já citadas. Dividiu-se esse plano em três fases: nas duas primeiras, entre 1993-1994 e 1995-1996, colheram-se amostras de sedimentos de corrente e solos na região norte e sul de Portugal, respectivamente; na terceira fase (1996-1997) foi realizada uma reamostragem na região norte com vista a uniformizar a densidade de amostragem no país todo. Dos dados recolhidos no âmbito deste projecto resultaram vários trabalhos científicos, três dos quais desenvolvidos no âmbito do Mestrado de Geoquímica da Universidade de Aveiro (BATISTA, 1995; MORGADO, 1997 e FERREIRA, 1997) e

alguns artigos, comunicações orais e ‘posters’ (FERREIRA *et al.*, 1993, 1996, 1998, 1999a, 1999b; BATISTA *et al.*, 1997a, 1997b; INÁCIO *et al.*, 1998) com o fim divulgar alguns resultados e mostrar o potencial interesse de projectos de geoquímica regional.

OBJECTIVOS

A composição química do ambiente superficial está em constante mudança, provocada quer por processos naturais quer pelas actividades humanas. A Biosfera depende de muitos dos elementos químicos existentes nesse mesmo ambiente, sendo que a sua ocorrência quer em excesso quer por defeito pode ter efeitos benéficos ou maléficos nos seres vivos consoante as características particulares de cada elemento. Uma base de dados geoquímica contém informação relevante para a resolução de problemas ambientais e económicos ligados a áreas tão distintas como a saúde humana e animal, a fertilidade dos solos, a agricultura, a floresta, o abastecimento de água e irrigação, aterros de resíduos, prospecção, exploração e transformação de recursos naturais, indústria e o uso da terra em geral (DARNLEY *et al.*, 1995). O conhecimento da variabilidade geoquímica natural é também fundamental para o estabelecimento de critérios legislativos ambientais adequados por parte das autoridades competentes.

Estes são assuntos cuja preocupação pública e governamental tem crescido nas últimas décadas.

Uma cobertura muito incompleta e inconsistente de dados, é tudo o que temos sobre o conhecimento geoquímico de Portugal Continental.

Torna-se, pois, urgente determinar a abundância e a distribuição espacial actuais dos elementos químicos no nosso país, construindo uma base de dados geoquímicos de boa qualidade que deverá ser criada com base numa metodologia sistematizada.

Com base no referido anteriormente, estabeleceram-se no âmbito desta Dissertação os seguintes objectivos fundamentais, que se enquadram no contexto do IGM (International Geochemical Mapping):

- 1) criação de uma base de dados geoquímicos de Portugal Continental referente a 32 elementos, com base numa rede de amostragem de baixa densidade de sedimentos de corrente;
- 2) a produção de mapas geoquímicos à pequena escala ($\sim 1 / 3\,000\,000$) com base nos dados referidos no ponto 1;
- 3) contribuir para a compreensão da variação geoquímica dos elementos cartografados e seus factores, e portanto para o conhecimento da geoquímica desses elementos em ambiente superficial;
- 4) proposta de valores que sirvam de apoio ao estabelecimento de critérios ambientais.

Todo o trabalho foi pensado tendo em consideração a filosofia geral daquele projecto e elaborado seguindo genericamente as recomendações propostas por DARNLEY *et al.* (1995).

2. CARACTERIZAÇÃO DE PORTUGAL CONTINENTAL

Portugal Continental localiza-se na extremidade SW da Península Ibérica e faz fronteira a N e E com Espanha sendo limitado a S e W pelo Oceano Atlântico Norte. Tem a forma de um quadrilátero que adelgaça progressivamente do norte para o sul e abrange uma área de 89 060 km², pouco mais da sétima parte de toda a Península. A extensão Norte-Sul (de 42° 09' até 36° 58' N) atinge os 561 km e a máxima extensão Leste-Oeste (de 6° 12' até 9° 30' W) é de 218 km (RIBEIRO *et al.*, 1991 a).

A geografia de Portugal Continental é dominada por uma mistura de influências Atlântica e Mediterrânea (RIBEIRO *et al.*, 1991 a), com a primeira a dominar a parte Norte do país e a segunda a parte Sul, que se traduz no clima, flora e fauna.

OCUPAÇÃO HUMANA

A parte continental do país está dividida, em termos administrativos, em 275 concelhos (Fig. 2), agrupados em 18 distritos (Fig. 3). A distribuição espacial das respectivas sedes não é uniforme, encontrando-se no litoral norte os concelhos mais pequenos e portanto com as sedes de concelho mais próximas umas das outras. Este aspecto é, por si só, indicativo das diferenças existentes em Portugal no que diz respeito à densidade populacional.

A população distribui-se de uma forma muito pouco uniforme (Fig. 3). As zonas litorais a Norte de Setúbal e algarvia, apresenta valores elevados de densidade populacional, ao contrário do que acontece com o interior e todo o Alentejo, atingindo valores superiores a 7 000 habitantes por km², nas áreas metropolitanas do Porto e Lisboa. A mancha indicadora de alta densidade populacional junto ao Porto estende-se para norte até Barcelos, Braga e Guimarães, bem como para o interior ao longo do Douro e para sul até Oliveira de Azeméis passando por Ovar e Feira. Na continuação deste último eixo refira-se ainda Aveiro – Ílhavo e Coimbra, cujas densidades populacionais se destacam das

áreas envolventes. Junto a Lisboa a mancha não se estende tanto, estando limitada a norte por Loures, a W por Sintra e a sul pelo triângulo Almada, Montijo e Setúbal.

As zonas rurais do interior que se encontram afastadas dos eixos em desenvolvimento ou de centros urbanos com dinamismo suficiente, continuam a apresentar tendência para a fuga dos seus habitantes em direcção ao litoral, com excepção do litoral alentejano (RIBEIRO, 1987).

Indústria: As áreas industriais acompanham, grosso modo, a densidade populacional. As áreas mais industrializadas concentram-se em torno do Porto (com prolongamento em direcção a Braga e Aveiro) e Lisboa – Setúbal (RIBEIRO *et al.*, 1991 b) sendo ainda de destacar Leiria e Santarém. No interior e sul a industrialização é praticamente irrelevante, à excepção de algumas sedes de distrito e poucos concelhos com forte especialização intra-sectorial. Nestes casos predominam ramos com tradição histórica (têxteis na Covilhã) e dependentes de recursos naturais - matéria-prima e energia – (alimentares, cerâmica, madeira / resinas, etc.). No litoral norte destacam-se os têxteis de algodão, vestuário, mobílias e calçado; as indústrias alimentares e o fabrico de máquinas e produtos metálicos dominam na zona de Lisboa, mas também existem na zona do Porto. A área de Leiria revela grande peso nos minerais não metálicos e nos produtos metálicos (indústria de moldes para plástico), enquanto que o triângulo Torres Novas - Tomar – Abrantes é uma zona tradicionalmente forte em material de transporte, máquinas agrícolas, curtumes, têxteis e papel (BRITO, 1994).

As indústrias da alimentação, bebidas e tabacos são as que apresentam um padrão de distribuição geográfica mais disperso, embora condicionado pelos principais centros urbanos do litoral. A indústria das conservas de peixe situa-se juntos dos principais portos de pesca (Vila do Conde, Matosinhos, Ílhavo, Peniche, Setúbal, Portimão); As indústrias de concentrado de tomate, óleos e outros produtos muito ligados à agricultura revelam alguma tendência para se localizarem em áreas rurais; os tabacos concentram-se junto a Lisboa (BRITO, 1994).

As indústrias têxteis, de vestuário e couro constituem um ramo muito heterogéneo. Os lanifícios dominam nas Serras de Estrela e Lousã; os têxteis de algodão e fibras localizam-se sobretudo no eixo industrial Porto – Guimarães (junto aos rios Ave, Cávado e Vizela); a confecção de vestuário encontra-se nas áreas suburbanas de Lisboa e Porto; os

curtumes em Alcanena, Minde e áreas industriais junto ao Porto e o calçado está fortemente implantado em S. João da Madeira, Sta Maria da Feira e Oliveira de Azeméis (BRITO, 1994).

As serrações de madeira surgem dispersas, junto às áreas florestais do Norte e Centro do país; o mobiliário localiza-se sobretudo em Paredes, Gondomar, Paços de Ferreira e S. João da Madeira; enquanto que a transformação da cortiça está implantada sobretudo na margem sul do estuário do Tejo (BRITO, 1994).

A indústria química e derivados (farmacêutica, plásticos, resinas, borracha e fibras) encontra-se sobretudo localizada em Lisboa e Porto, mas também nalguns núcleos da faixa litoral, como Leiria e Marinha Grande (BRITO, 1994). O grande complexo petroquímico de Sines, que é um dos poucos exemplos de grande investimento fora do eixo Porto – Lisboa, e o complexo químico de Estarreja, evidenciam-se como pólos especializados neste sector (LEMA & REBELO, 1997).

Os produtos minerais não metálicos encontram-se em Leiria e noutros núcleos junto da Estrada Nacional nº1 (vidro e cimento) e Lisboa – Setúbal e Algarve (porcelanas, olarias e faianças).

As metalúrgicas de base encontram-se junto ao estuário do Tejo e no Porto e para sul deste. A Siderurgia Nacional situa-se no Seixal; a indústria do ferro e aço localiza-se em Vila Franca de Xira e Barreiro e a indústria de metais não ferrosos encontra-se em S. João da Madeira, Porto, Gaia, Matosinhos, Albergaria-a-Velha e Nelas (BRITO, 1994).

As indústrias metalomecânicas concentram-se nas áreas mais industrializadas de Lisboa – Setúbal e Porto – Aveiro. Os produtos metálicos têm peso significativo em Guimarães e Alcobaça (cutelaria), Marinha Grande e áreas junto ao Porto (ferramentas manuais), Águeda, Gaia, Matosinhos e Lisboa (ferragens); o mobiliário metálico concentra-se nos principais centros urbanos do litoral. A indústria de máquinas eléctricas localiza-se preferencialmente em Braga e área metropolitana de Lisboa; as máquinas para a indústria têxtil, de madeira e calçado encontram-se no litoral norte; as máquinas de escritório, em Lisboa e as máquinas agrícolas nos distritos de Lisboa, Santarém e Setúbal (BRITO, 1994).

A indústria da pasta de papel tem quatro grandes unidades: Portucel (Cacia – Aveiro, Viana do Castelo e Setúbal), Soporcel (Lavos – Figueira da Foz), Celbi (Leirosa – Leiria) e Caima (Constância).

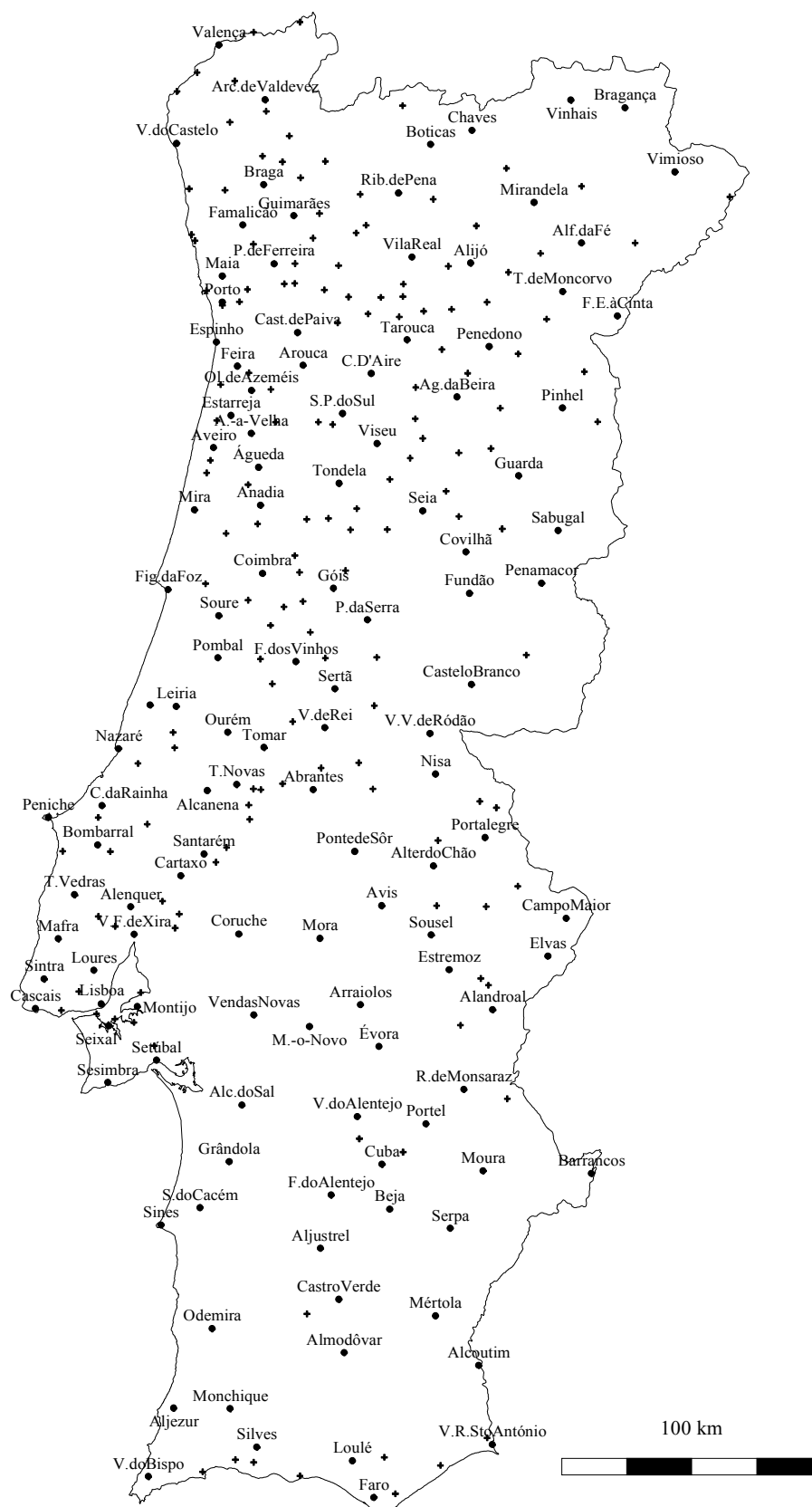


Fig. 2 – Sedes de concelho do país. Com o símbolo + estão assinaladas sedes que por dificuldade gráfica não se apresenta o nome.

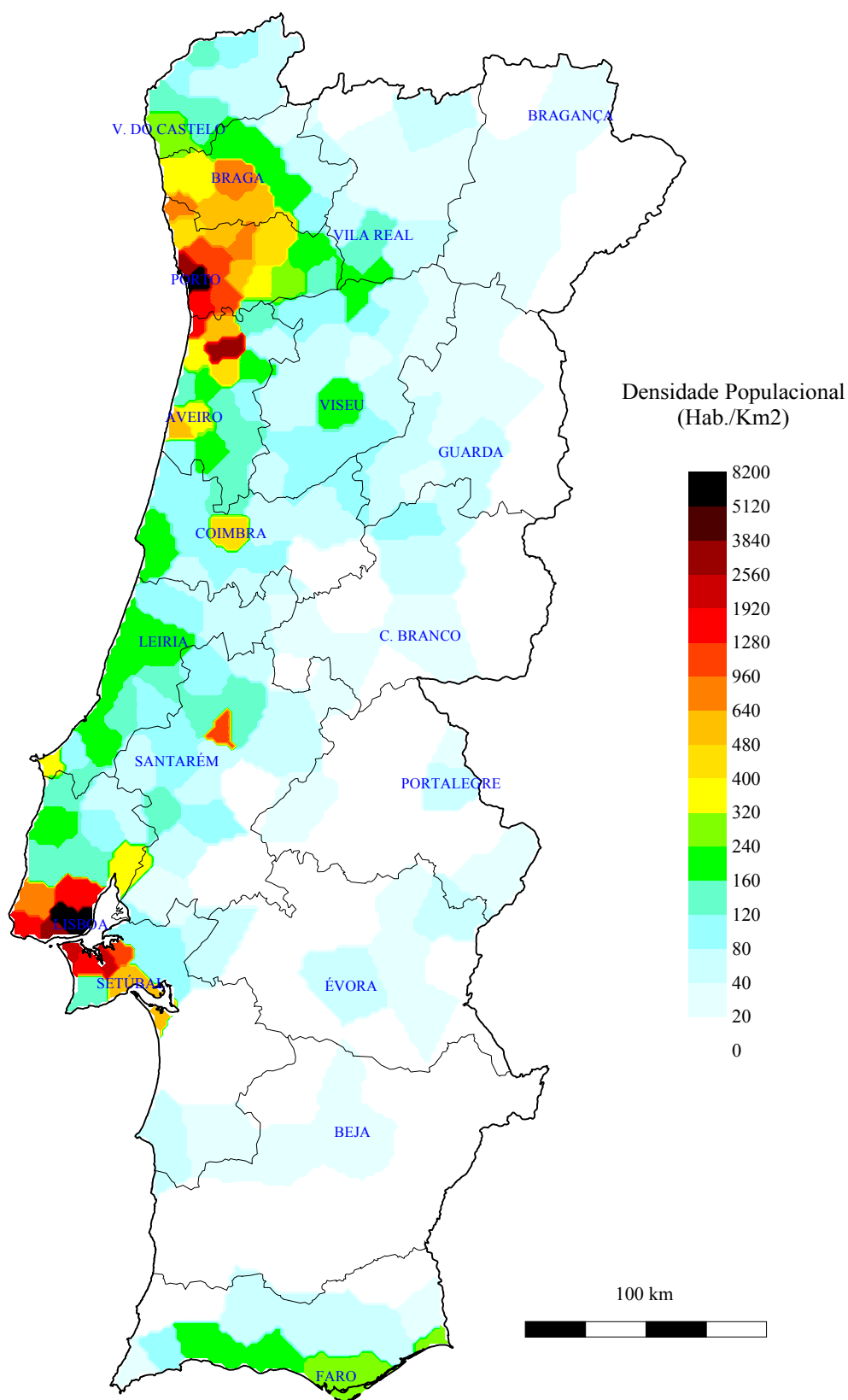


Fig. 3 – Mapa da densidade populacional em Portugal Continental (com base em informação do INE referente a 1996 recolhida na Dir.-Geral da Administração Autárquica sobre os concelhos do país)

CLIMA

Pela Península Ibérica passa o limite entre dois grandes centros de acção da dinâmica da atmosfera: o das faixas de circulação de oeste (fluxo zonal) e o das altas pressões subtropicais. Este limite varia ao longo do ano e de ano para ano. No Inverno, pode descer até latitudes de 30 °N, sendo o território varrido por massas de ar húmido, polar marítimo, originando precipitação acentuada pela passagem das frentes frias; se a circulação de oeste for menos forte, podem abrir-se corredores N-S por onde desce o frio setentrional até latitudes muito baixas, podendo originar precipitação no sul do país. No Verão, o limite acima referido não ultrapassa os 45 °N, cedendo lugar às massas de ar anticiclónicas, subtropicais, que podem permanecer longamente sobre Portugal (BRITO, 1994).

As situações depressionárias e de anticiclone alternam-se ao longo do ano, sendo aquelas mais frequentes de Inverno e estas de Verão. Outra característica geral de Portugal importante no que respeita ao clima, é a tonalidade atlântica, que se limita a uma estreita faixa litoral no Verão, mas que no Inverno cobre a quase totalidade do território, só escapando algumas áreas mais orientais.

Estas características atmosféricas, a par da dissimetria do relevo, são as responsáveis pela diminuição da chuva de Norte para Sul (Fig. 4) (BRITO, 1994).

De facto, a barreira constituída pelas montanhas minhotas, a Cordilheira Central e os relevos que se prolongam desta para SW, provoca as maiores precipitações na vertente atlântica das montanhas de Noroeste; estas, juntamente com a Serra de Estrela registam precipitações entre as mais elevadas da Europa, subindo acima dos 3 000 mm anuais (RIBEIRO, 1987). Para leste dos elevados cumes a precipitação desce para os 1 000 a 800 mm; por este motivo a região transmontana é muito mais seca, atingindo nalguns vales junto ao Douro valores inferiores a 400 mm, só comparáveis aos valores registados no litoral algarvio (RIBEIRO, 1987). Mesmo os pequenos relevos do litoral alentejano, como as Serras de Grândola e de Cercal exercem esse efeito de barreira em relação ao interior do Alentejo; a Sul do Tejo, as zonas com maior quantidade de precipitação coincidem com as serras algarvias, particularmente Monchique, que também exercem o efeito barreira em relação ao Algarve.

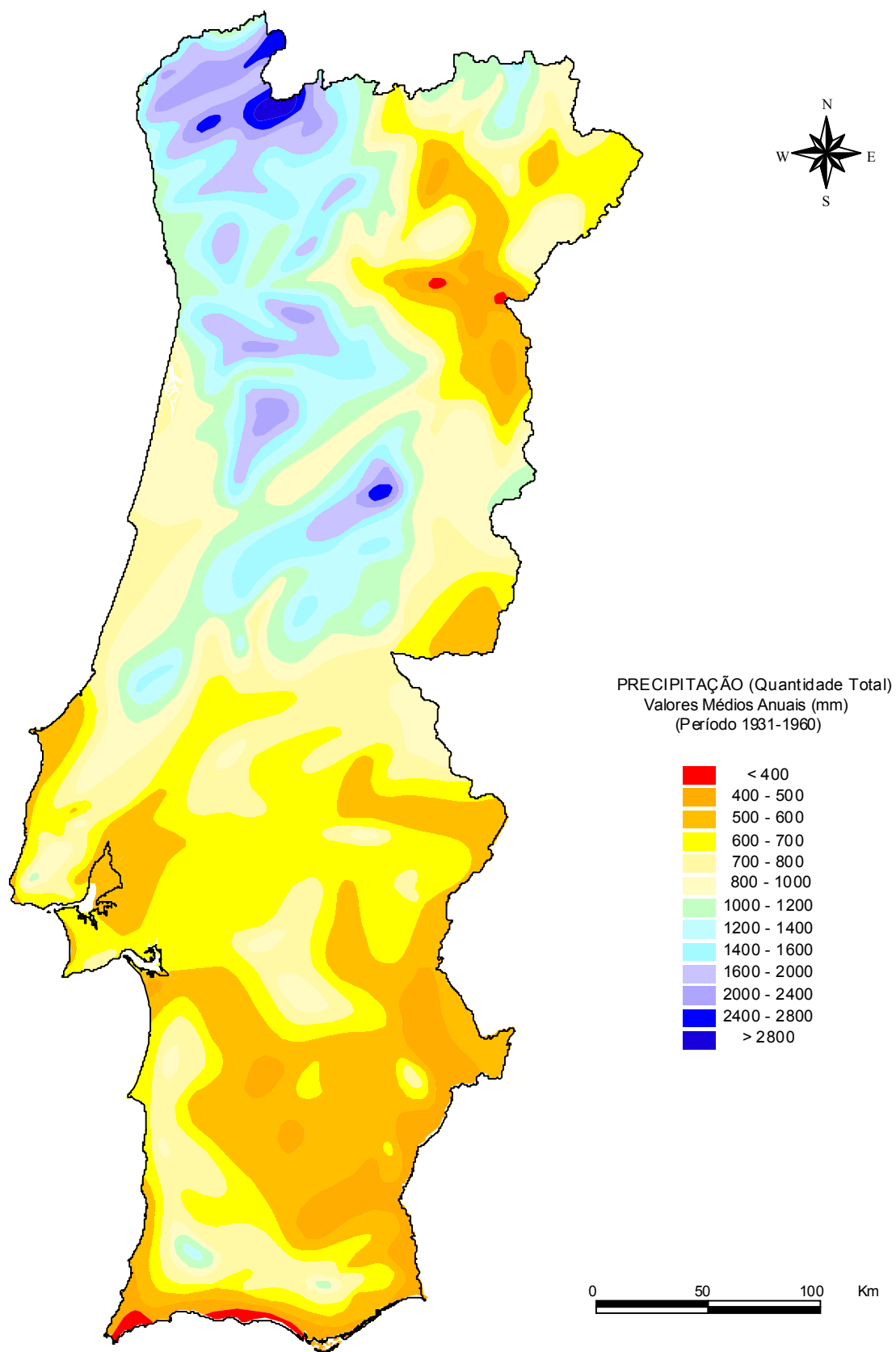


Fig. 4 – Mapa da precipitação total em Portugal Continental (adaptado do Atlas do Ambiente Digital)

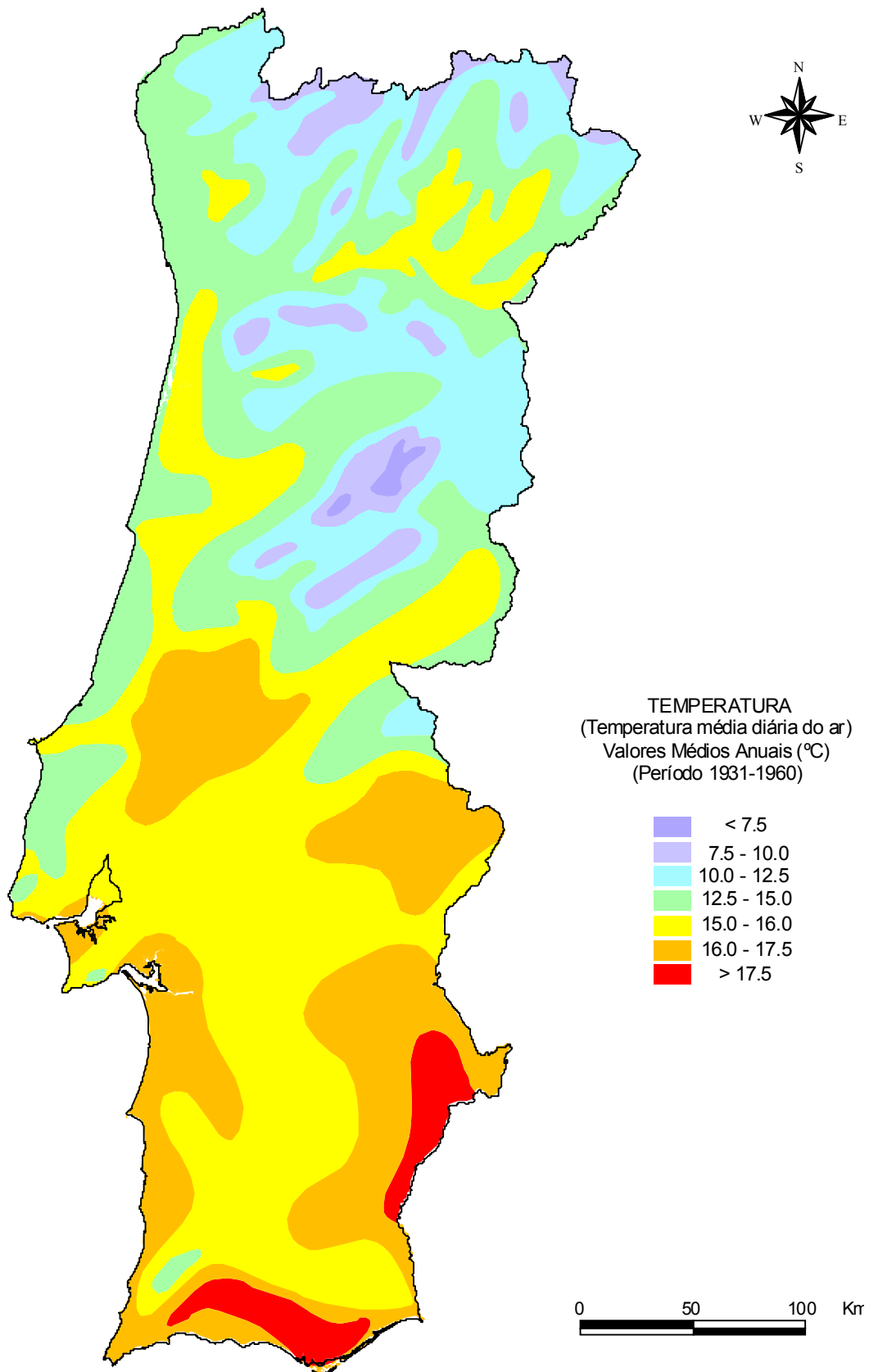


Fig. 5 – Mapa da temperatura média diária do ar em Portugal Continental (adaptado do Atlas do Ambiente Digital)

As temperaturas (Fig. 5) evoluem em sentido contrário ao da precipitação, aumentando de Norte para Sul, isto é, as temperaturas elevadas estão associadas a zonas secas e as temperaturas baixas a zonas mais húmidas.

O litoral apresenta, em geral, menor amplitude térmica do que o interior, devido à acção moderadora do Oceano Atlântico; no interior, pelo contrário, faz-se sentir de forma sensível um arrefecimento no Inverno e um forte aquecimento no Verão.

A altitude provoca um abaixamento térmico, verificando-se nas Penhas Douradas (< 7.5 °C), no alto da Serra da Estrela, a temperatura média anual mais baixa de todo o país; ao contrário, as temperaturas médias anuais mais elevadas (> 17.5 °C) registam-se no vale do Guadiana e no Algarve mas aquele apresenta maiores amplitudes térmicas, marcado pelas influências do interior peninsular.

RELEVO

Em Portugal Continental predominam as áreas de baixa altitude, com mais de 70 % do território abaixo dos 400 metros e menos de 12 % acima dos 700 metros. No entanto a repartição do relevo faz-se de uma forma muito desigual entre o Norte e o Sul (Fig. 6).

A área a norte do Tejo compreende 95.4 % das áreas superiores a 400 metros, encontrando-se elevações acima dos 1 000 m apenas a 50 km do mar. As zonas baixas, excluindo a área litoral de fraco relevo compreendida entre Espinho, Coimbra e o cabo da Roca, encontram-se apenas nas margens apertadas dos rios principais. Já a área a sul do Tejo possui 61.5 % das terras baixas, inferiores a 200 m; é uma região de planuras e planaltos médios, de extensas bacias fluviais deprimidas, com raros retalhos montanhosos e apenas uma serra que culmina a mais de 1 000 m, a serra de S. Mamede (1 027 m) (RIBEIRO, 1987).

Na área a norte do Tejo, a Meseta apresenta uma altitude média de uns 800 m (RIBEIRO *et al.*, 1987), verificando-se um rebaixamento progressivo em direcção à Orla Ocidental. O interior norte montanhoso é recortado por profundos vales encaixados, transitando progressivamente até à zona costeira para uma morfologia muito mais aplanada. É no interior norte que se encontram os pontos mais elevados do continente

português - Serra de Estrela (1993 metros, o ponto mais alto de Portugal Continental), Açôr (1418 m), Gardunha (1227 m), Lousã (1205 m), Malcata (1142 m) e Alvelos (1084 m) entre o Mondego e o Tejo; Montemuro (1381 m), Arada (1119 m), Caramulo (1075 m), Nave (1016 m) e Leomil (1010 m), entre o Mondego e o Douro; Montesinho (1600 m), Larouco (1527 m), Gerês (1508 m), Peneda (1416 m), Marão (1416 m), Alvão (1330 m), Nogueira (1320 m), Cabreira (1279 m), Coroa (1273 m), Bornes (1199 m), a norte do Douro.

Na área a sul do Tejo, o relevo apresenta características de peneplanície, com terrenos suavemente ondulados. Nesta zona Sul encontra-se, para W, formações sedimentares da bacia do Tejo e Sado, com altitudes que raramente ultrapassam os 100 m de altitude; ao contrário, a área dominada por terrenos antigos raramente tem altitudes inferiores a 200 metros. Este relevo aplanado, independentemente das formações geológicas, é limitado a sul pelas serras algarvias, onde pontificam Monchique (902 m) e a serra do Caldeirão (577 m). Desta peneplanície emergem dispersas algumas serras, em que a mais importante é a já citada Serra de S. Mamede, que raramente ultrapassam os 600 m de altitude.

A linha de costa, com uns 850 km de extensão, apresenta alternância de arribas e cabos com troços constituídos por grandes areais, de altitude pouco acima do nível do mar. Os estuários dos rios Tejo e Sado, a laguna de Aveiro (chamada Ria de Aveiro) e o sistema de ilhas-barreira de Faro - Olhão, por um lado e os Cabos Carvoeiro, Espichel e de S. Vicente por outro, constituem alguns dos aspectos morfológicos mais interessantes da costa portuguesa.

A plataforma continental tem uma área de 28 000 km² e apresenta uma largura que varia desde uns 5 km (em frente ao cabo Espichel) até cerca de 80 km (ao largo de Vila Nova de Mil Fontes). Apresenta relevo regular e suave, mas com quatro grandes acidentes, os canhões submarinos da Nazaré, Lisboa, Setúbal e S. Vicente (DIAS, 1987).

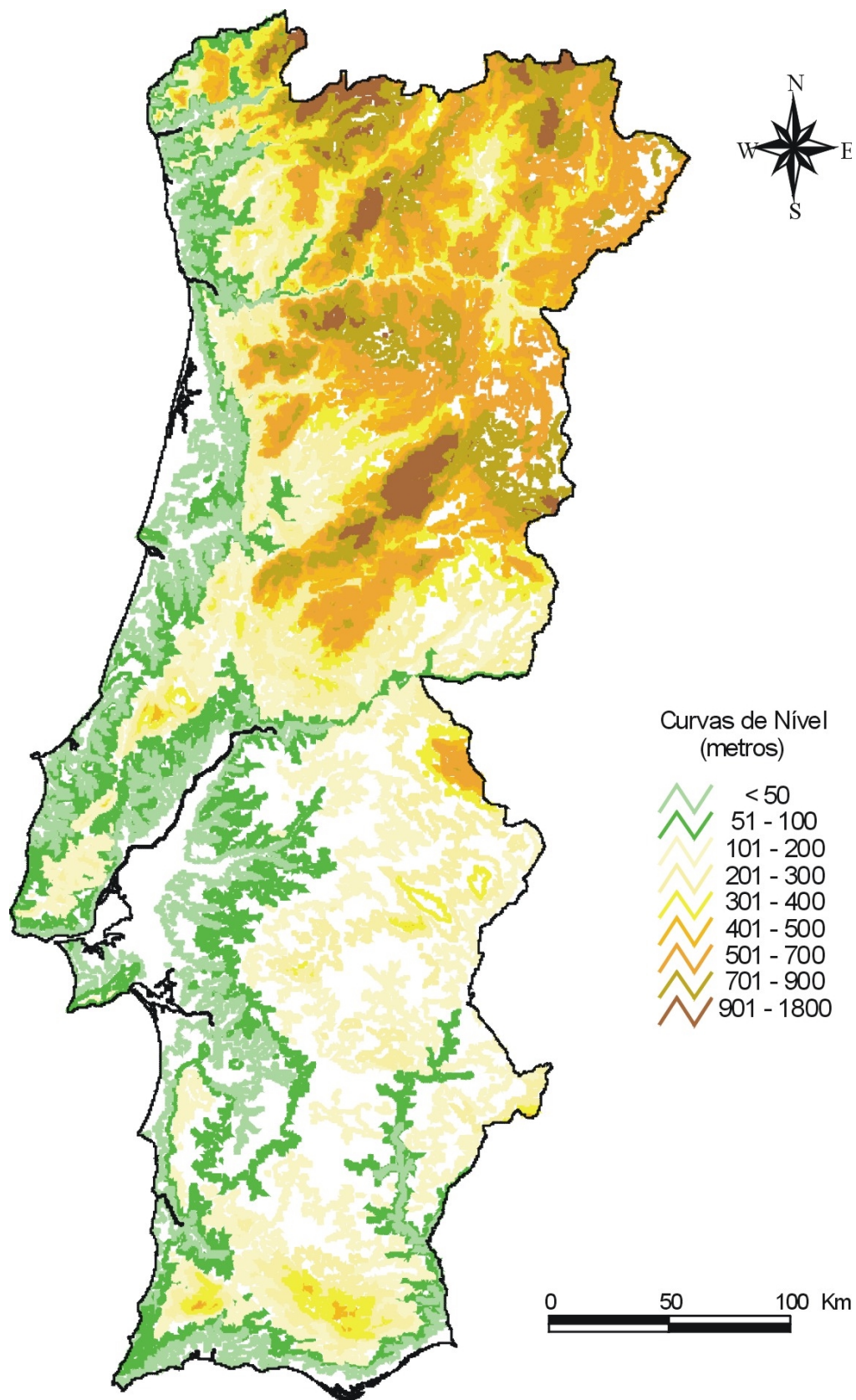


Fig. 6 – Mapa Hipsométrico de Portugal Continental (adaptado do Atlas do Ambiente Digital)

HIDROGRAFIA

As características da rede hidrográfica e da densidade de drenagem estão intimamente ligadas ao tipo de clima, à natureza do solo e aos acidentes tectónicos das áreas atravessadas.

Os rios que marcam mais profundamente a rede hidrográfica do continente são todos internacionais - Minho, Lima, Douro, Tejo e Guadiana – ocupando 63 % do território nacional. As restantes bacias importantes são dos rios Cávado, Ave, Vouga, Mondego (o maior dos que são inteiramente nacionais), Lis, Sado, Mira e Arade (Fig. 7).

Os principais rios, especialmente a norte do Tejo, apresentam um percurso de orientação NE-SW a NNE-SSW dominante. A rede de drenagem apresenta uma boa adaptação ao sistema de acidentes tectónicos. Um exemplo marcante é a rede de drenagem do sector NE de Portugal, determinada pelo sistema de falhas, de direcção NNE-SSW, paralelas ao grande acidente tectónico tardi-hercínico de Bragança – Unhais da Serra. A rede de drenagem existente a N e NE da Serra da Nave, bem como nas bacias dos rios Varosa, Tedo e Távora, são outros exemplos da influência determinante do sistema de falhas NNE-SSW no padrão de drenagem. Ainda mais marcante é o condicionamento tectónico exercido sobre o padrão de drenagem dos rios Cértima, com sentido S-N, e o Antuã e Caima, com sentido N-S, situados na orla de contacto entre as terras baixas do maciço antigo e a plataforma litoral. A direcção de fluência destes rios, quase paralelos à costa oceânica e indiferentes ao declive geral da plataforma litoral para W, indica a existência de acidentes tectónicos de direcção N-S com deslocamentos recentes (FERREIRA, 1978).

Rios como o Mondego, Zêzere e os situados na zona ocidental a norte do Douro apresentam um percurso de direcção dominante NE-SW, paralelos aos rejogos tectónicos mais importantes (direcção Alpina ou Bética). Contrariando a tendência geral da zona centro norte, o Paiva e o Vouga correm de Este para Oeste.

Nas áreas calcárias da Estremadura e Sul algarvio, as linhas d'água apresentam outro tipo de configurações, das quais as mais importantes são os *vales secos*, as *gargantas apertadas* e as *ressurgências*, de que um excelente exemplo é o rio Alviela.

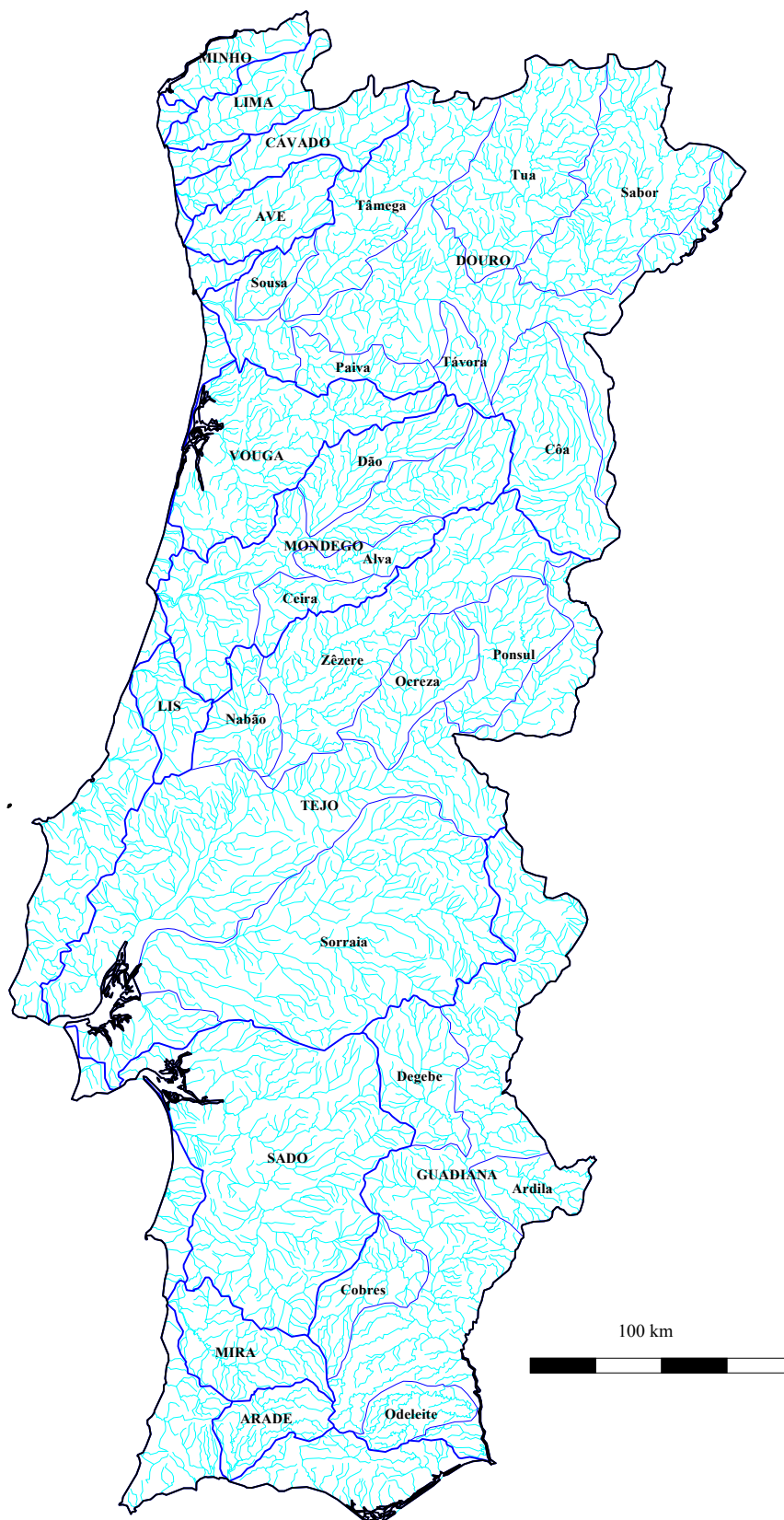


Fig. 7 – Rede e Bacias Hidrográficas de Portugal (adaptado do Atlas do Ambiente Digital)

No Sul do país a adaptação da rede de drenagem ao sistema de acidentes tectónicos não é tão marcante. No entanto, particularidades tectónicas locais são responsáveis pela direcção quase S-N do rio Sado, ao longo da bacia sedimentar e do rio Mira, que apresenta um troço inicial SE-NW, inflectindo sucessivamente para SW, novamente para NW e já perto da costa, outra vez para SW.

Outros rios importantes nesta área são o Guadiana, Sorraia (afluente do Tejo) e Arade. O primeiro desenvolve-se numa direcção N-S, ao longo de grande parte da fronteira com Espanha, depois de, neste país, apresentar um percurso inicial ENE-WSW; o Sorraia corre essencialmente de E para W, e o Arade é a maior bacia do Algarve, com uma bacia que se desenvolve entre as Serras de Monchique e do Caldeirão.

OCUPAÇÃO DO SOLO

O Pinheiro bravo cobre todo o Oeste atlântico até ao Sado, no entanto, tem sofrido nos últimos anos um grande decréscimo à custa do eucalipto; arvoredos de folha caduca, especialmente carvalhais e soutos, predominam nas terras altas e interiores e reaparecem com a altitude em raras manchas no Sul (S. Mamede, Sintra e Monchique). O domínio contínuo do Sobreiro e Azinheira começa um pouco ao sul do Tejo, a oeste e ao norte dele, a leste; encontram-se também algumas manchas de sobreiros tanto no litoral como nas depressões interiores. O pinheiro manso não se afasta muito do litoral, encontrando-se ao sul do Vouga e adquirindo grande importância na península de Setúbal, no baixo Tejo e vale do Sado e na costa algarvia. No Algarve dominam Alfarrobeiras, Amendoeiras e Figueiras, que reaparecem na vertente meridional da Serra da Arrábida, devido às mesmas condições de abrigo e exposição. Encontram-se também elementos de vegetação alentejana e algarvia na parte oriental do Douro e seus afluentes, abaixo das árvores de folha caduca das terras altas (RIBEIRO, 1987).

Dos cerca de 20 % de activos portugueses cujo modo de vida é a actividade primária, 84% vivem da agricultura, 14 % da pesca e 2 % da indústria extractiva. A vegetação natural e as possibilidades da agricultura, de que se destaca a produção de cereais de sequeiro (trigo, cevada, aveia e centeio no Norte), irrigado (milho) e alagado (arroz), as

culturas da oliveira, vinha, horta e pomar, põem em evidência o carácter mediterrânico do clima de Portugal, que não favorece a formação de solos profundos. A coexistência de gado nas explorações agrícolas é um facto comum em todo o Portugal. O Norte é mais favorável à criação de gado grosso, que encontra nos lameiros bom pasto de Inverno e, de Verão, comida razoável nos montes; para sul, a partir da Cordilheira Central, domina o gado miúdo (cabras e ovelhas).

Portugal é marcado por três áreas quanto ao predomínio do cereal: o milho encontra-se junto ao litoral, particularmente a norte de Lisboa; o centeio domina no interior transmontano e montanhoso, prolongando-se até Portalegre e também para o Minho; o trigo prevalece na zona meridional, existindo também nas zonas planas da Beira Baixa e Trás-os-Montes. O trigo e centeio combinam-se nas terras baixas do interior e o milho e o trigo no litoral e terras baixas do Sul. O arroz, exigente em temperaturas elevadas, é cultivado no Alentejo, Ribatejo e no vale do Mondego.

O olival, ausente na montanha, rareia, por motivos naturais, no Noroeste e tem, por motivos culturais, áreas limitadas no Sul, onde dominam a seara, o montado e arvoredos algarvios. Os máximos de produção encontram-se nas montanhas calcárias da Estremadura, no Norte do Ribatejo e nalgumas manchas do Alentejo interior (RIBEIRO, 1987).

GEOLOGIA

A História da investigação geológica em Portugal tem um percurso semelhante aos restantes países europeus. No início do século XVIII surgiram os primeiros mineralogistas, seguindo-se no século XIX os estratígrafos, paleontólogos e petrólogos. A cartografia geológica sistemática foi iniciada pelos Serviços Geológicos fundados em 1857. A cartografia geológica hoje em dia existente em Portugal inclui mapas a diferentes escalas, variando desde os mapas temáticos de pequena escala (1:1 000 000), passando por mapas gerais (1:500 000, cuja última edição foi publicada em 1992), até mapas mais detalhados (1:200 000 e 1:50 000). A Geologia é ensinada nas Universidades Portuguesas desde o século XVIII, existindo actualmente 19 departamentos de Geologia e Ciências da Terra.

“rift” principal no ponto triplo dos Açores. Existe uma actividade sismotectónica difusa no troço junto a Gibraltar onde se verifica actualmente a colisão intracontinental entre as placas Eurasiática e Africana.

O fagmento rochoso fundamental da Península Ibérica, chamado Maciço Hespérico, tem mais de 200 milhões de anos e ocupa as partes Oeste e Central da Península. Forma um planalto sobrelevado ao mar, adjacente ao qual se instalaram posteriormente bacias sedimentares. Aquele Maciço é atravessado pela Cordilheira Central, alongada na direcção ENE-WSW, paralela à grande Cadeia Bética que faz parte do Ciclo Alpino; é essencialmente constituído por formações paleozóicas e precâmblicas, onde predominam batólitos graníticos, xistos e quartzitos (RIBEIRO *et al.*, 1991 a).

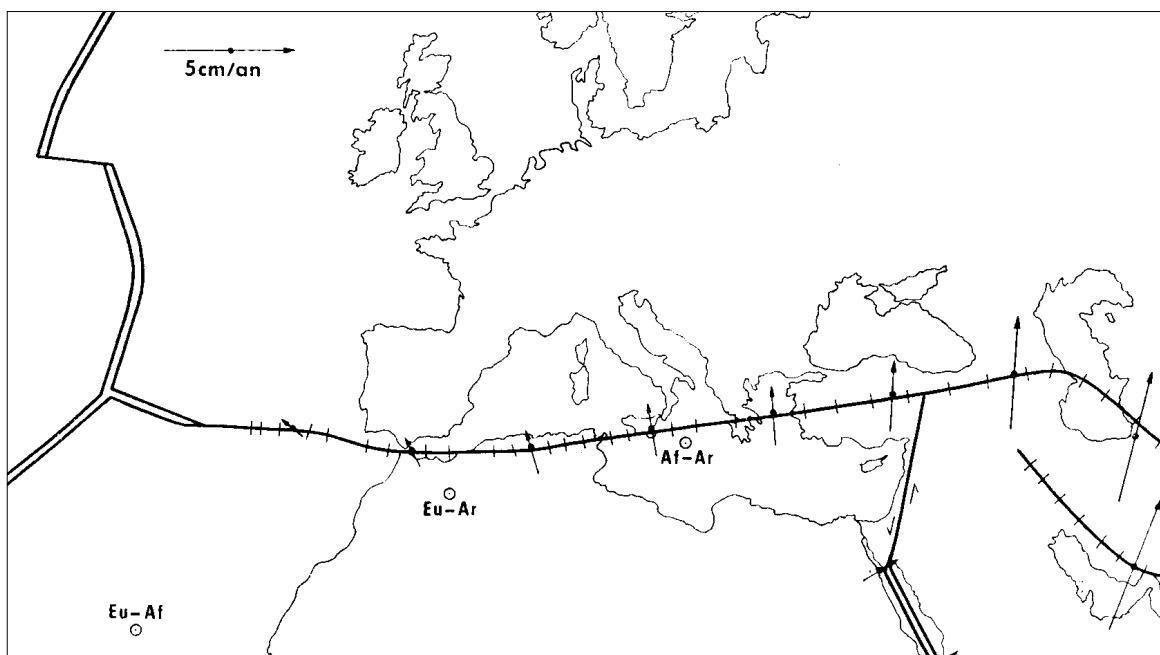


Fig. 9 – Limite de Placas na região Açores - Mediterrâneo (depois de McKenzie, segundo RIBEIRO *et al.*, 1979). Limites distensivos estão representados com linha dupla; falhas transformantes, a linha grossa e limites compressivos, a linha grossa cortada por linhas transversais. As flechas indicam o vector de deslocamento à escala.

A Cordilheira Central divide o Maciço Hespérico em dois blocos, estando preservados os terrenos tabulares do Cenozóico na parte Leste da Península. A Meseta Norte, com uma altitude média de 800 metros, é drenada pela bacia do rio Douro; a Meseta Sul, com uma altitude que varia dos 900 aos 200 metros, é drenada pelos rios Tejo, Sado e

Guadiana e é um bloco arqueado, inclinado para E e W, definindo bacias a Leste e Oeste, mas mantendo a cobertura primitiva no centro do arco (Fig. 10).

Nas margens do Maciço Hespérico formaram-se bacias sedimentares durante o Mesozóico e Cenozóico, geradas por movimentos Alpinos. Devido a uma inversão moderada nas margens W e SW, ergueram-se as Orlas Ocidental e Algarvia. Nas margens N e E a inversão tectónica foi mais forte dando origem às Cordilheiras Cantábrica e Ibérica (Fig. 10); um empolamento do soco hercínico provocou deformação na margem Sul, dando origem à Serra Morena e Serra Algarvia.

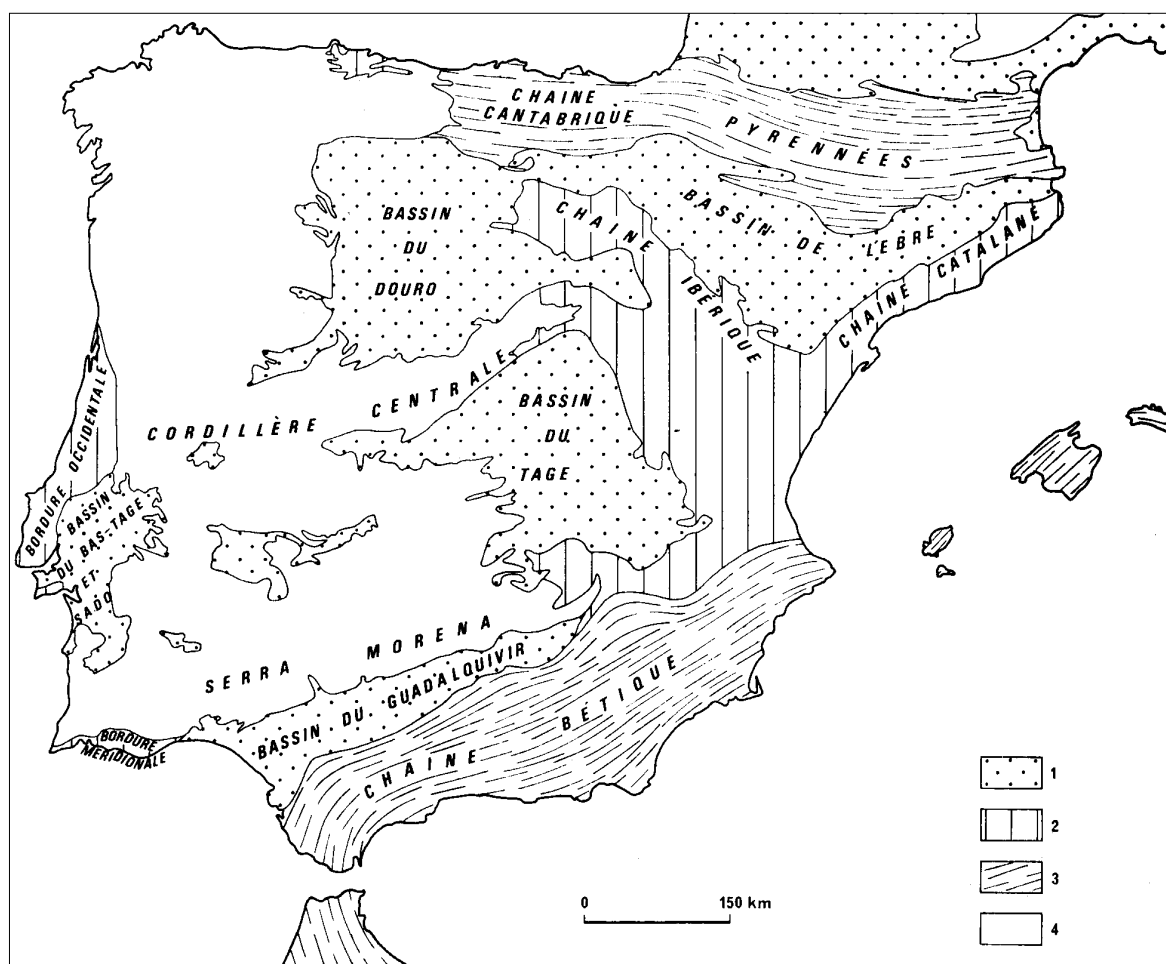


Fig. 10 – Unidades Morfoestruturais da Península Ibérica (depois de Lautensach, segundo RIBEIRO *et al.*, 1979): 1 – Bacias; 2 – Orlas e Cadeias moderadamente deformadas; 3 – Cadeias Alpinas; 4 – Soco Hercínico

Pelo que foi referido acima, Portugal Continental pode ser dividido em duas grandes unidades geoestruturais: (a) as Formações do Maciço Hespérico que ocupam quase 3/4 do território continental português e (b) os terrenos mais recentes, mesozóicos e pós-mesozóicos – as chamadas Orlas pós-paleozóicas (THADEU, 1965). Estes terrenos mais recentes, cuja implantação está ligada à abertura do Atlântico, foram deformados pelo Ciclo Alpino e são essencialmente compostos por rochas carbonatadas e formações arenosas (GALOPIM DE CARVALHO, 1984). Estas bacias sedimentares encontram-se a ocidente (Orla Ocidental) e a sul (Orla Algarvia) do Maciço Hespérico.

Maciço Hespérico:

O Maciço Hespérico é constituído por formações até-mesozóicas, consolidadas desde o fim da orogenia hercínica, cobertas aqui e além por pequenos retalhos de formações continentais terciárias e quaternárias e por vezes do final do Mesozóico.

A análise tectono-estratigráfica do Maciço Hespérico permite distinguir as suas principais unidades geoestruturais. Foram-se somando algumas formações de variadas origens e em diferentes lapsos de tempo da Era Paleozóica, em consequência de processos tectónicos convergentes, ligados ao fecho do Mar de Tethys. A distribuição espacial das unidades tectono-estratigráficas (Fig. 11) pode ser explicada se considerarmos a subdivisão zonal do Maciço Hespérico (LOTZE, 1945; JULIVERT *et al.*, 1974). Reconhecem-se de NE para SW, a Zona Cantábrica (ZC), a Zona Astúrico Leonesa (ZAL), a Zona Centro Ibérica (ZCI), que inclui sequências autóctones e alóctones – a sub-zona Galaico Transmontana (zGT), a Zona de Ossa Morena (ZOM) e a Zona Sul Portuguesa (ZSP). Esta última está separada da Formação Ibérica (ZCI+ZOM) pelo Complexo Ofiolítico de Beja – Acebuches e relacionada com a sequência sedimentar de origem oceânica, a Formação do Pulo do Lobo.

Existe uma diferenciação de primeira ordem entre as Zonas Internas (ZAL, ZCI e ZOM) do Maciço Hespérico, onde o Precâmbrico e o Paleozóico inferior estão melhor representados, a deformação é mais intensa e o magmatismo e o metamorfismo sinorogénicos são mais acentuados, e as Zonas Externas (ZC e ZSP), onde o Paleozóico superior está mais representado, a deformação é menos intensa e o magmatismo e o metamorfismo sinorogénicos são menos acentuados.

Na Península Ibérica, a orogenia hercínica situa-se no tempo entre o Devónico médio e o Estefaniano, apresenta um carácter polifaseado, sendo o essencial da estrutura o resultado de dois episódios de deformação devidamente datados. A primeira fase surge entre o Devónico médio e o Viséano e apenas afectou as zonas mais internas da orogenia (ZAL, ZCI e ZOM), enquanto que a segunda fase é de idade Westefaliana. Esta orogenia é acompanhada por um metamorfismo regional e por um magmatismo sinorogénico sensu lato.

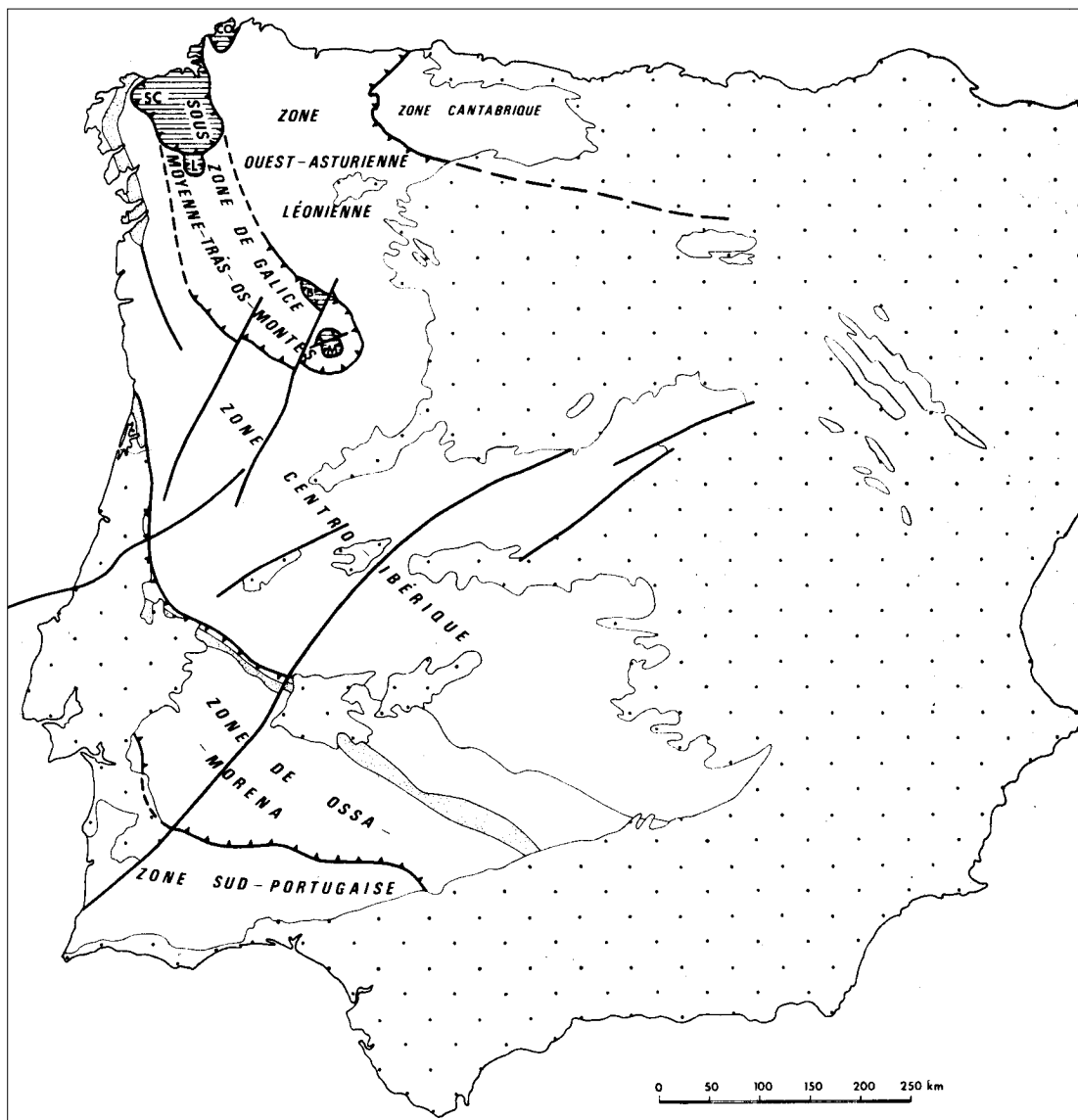


Fig. 11 – Zonas paleogeográficas e tectónicas do Maciço Hespérico (adaptado da Carta Tectónica da Península Ibérica, segundo RIBEIRO *et al.*, 1979). A ponteadado estão assinaladas as coberturas sedimentares adjacentes ao Maciço Hespérico.

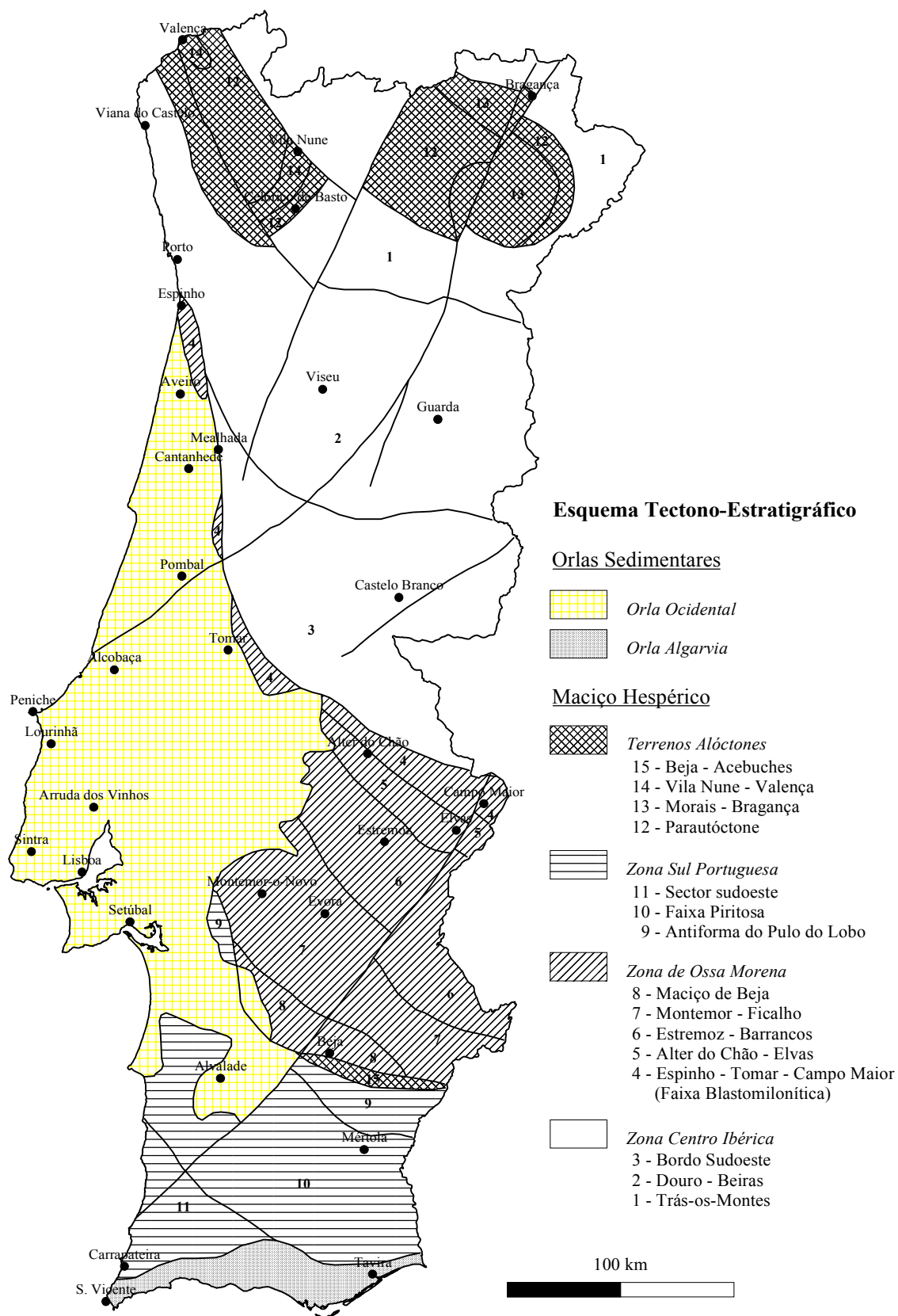


Fig. 12 – Esquema Tectono-Estratigráfico de Portugal (adaptado da Carta Geológica de Portugal, escala 1:1 000 000, de 1992)

Relativamente ao magmatismo podem distinguir-se, quanto à composição e à origem, duas séries:

- a) os granitóides alcalinos e aluminosos, instalados durante a tectonogénese e controlados pelo metamorfismo regional, como resultado de anatexia húmida da parte média da crosta;
- b) os granitóides calco-alcalinos e rochas básicas associadas essencialmente instalados após a tectonogénese; na parte norte do Maciço esta série é produto da fusão seca da parte inferior da crosta durante o metamorfismo regional e da mistura com produtos básicos infracrustais; no sul, a proporção de material infracrustal é maior de tal forma que alguns granitóides se formaram por diferenciação magmática.

Diferenças na zonalidade paleogeográfica, no estilo tectónico, no magmatismo e no metamorfismo permitiram a subdivisão desta orogenia em diversas zonas (LOTZE, 1945). Estas zonas são separadas por acidentes tectónicos principais, o que sugere o controlo da zonalidade por falhas profundas que separam compartimentos crustais de natureza diferente (RIBEIRO *et al.*, 1979).

Na carta geológica de Portugal, à escala 1:500 000 de 1992 são referidas as seguintes zonas, de NE para SW (Fig. 12):

- Zona Centro Ibérica (ZCI);
- Zona de Ossa Morena (ZOM);
- Zona Sul Portuguesa (ZSP).

A zGT, referida por outros autores, como já vimos anteriormente, foi aqui, incluída na ZCI. É no entanto referido a existência de terrenos alóctones, e parautóctones nos Maciços Morais / Bragança e área envolvente, bem como mais a W, numa faixa que se prolonga desde Vila Nune até Valença, a SW da tradicional zGT (Fig. 12).

Apresentamos de seguida uma breve descrição das três zonas (ZCI, ZOM, ZSP), juntamente com a sub-zona Galaico Transmontana (RIBEIRO *et al.*, 1979).

Zona Centro Ibérica: Do ponto de vista paleogeográfico a zona Centro Ibérica apresenta uma discordância do quartzito armoricano sobre uma sequência de tipo “Flysch” (Câmbrico e Precâmbrico superior?), chamada Complexo Xisto-Grauváquico, o que

implica a presença de uma fase de deformação sarda, que é de natureza epirogénica (RIBEIRO, A. *et al.*, 1979). O metamorfismo regional é plurifacial e abarca os tipos Barroviano e de Baixa-Pressão; o tipo de metamorfismo está intimamente ligado aos níveis das intrusões dos granitóides. O tipo de Baixa-Pressão intermédia segue as estruturas da segunda fase de deformação, com as fácies mais profundas no interior das antiformas desta fase, que são ocupadas pelas intrusões mezonais da zona da silimanite, por vezes acompanhadas de migmatização. Em direcção ao exterior sucedem-se as isogradas da estaurolite + andaluzite, almandina, biotite e clorite.

As relações deformação – cristalização metamórfica e magmática indicam que a subida das isogeotérmicas aconteceram ao longo da segunda fase de deformação; seguindo o nível estrutural, a implantação dos granitos surgiu antes, durante ou depois desta fase tendo dado lugar aos granitos autóctones deformados, parautóctones deformados ou alóctones praticamente não deformados.

Junto às intrusões epizonais, as isogradas dispõem-se paralelamente aos contactos dos granitos, discordantes relativamente à estrutura do encaixante. Podem distinguir-se, dos granitos para o exterior, as zonas da silimanite \pm cordierite, andaluzite \pm cordierite e biotite, reflectindo condições de metamorfismo de contacto de muito baixa pressão.

O magmatismo sinorogénico da zona Centro Ibérica compreende sobretudo granitóides da série alcalina e da série calco-alcalina as rochas básicas aparecem bastante subordinadas.

As características da série alcalina são a existência de plagioclases de albite e/ou oligoclase ácida, predominância dos tipos de duas micas (com o teor de muscovite equivalente ao da biotite), leucocratas, apatite comum. Os granitos desta série têm tendência a acompanhar os períodos de deformação por compressão e podem ser subdivididos em três tipos:

- a) granitos gnaissicos de idade 350 ± 10 MA em parte afectados pela primeira fase de deformação hercínica;
- b) granitos de duas micas autóctones ligados aos migmatitos e aos granitos de anatexia e parautóctones, mais ou menos deformados e contemporâneos da segunda fase hercínica de idade 300 ± 10 MA;
- c) granitos de duas micas e com megacrístais, alóctones um pouco mais tardios.

A série calco-alcalina apresenta-se com as seguintes características: plagioclase de composição oligoclase - andesina, biotite predominante sobre a muscovite, precursores básicos comuns e enclaves microdioríticos abundantes, carácter mesocrata, mirmequite e pertite de exsolução comuns, minerais acessórios abundantes e variados entre os quais titanite, apatite e opacos. Os membros desta série formam dois grupos bem distintos:

- a) granitos com megacristais e com biotite – oligoclase, deformados pela segunda fase hercínica com carácter pós-cristalino de idade 320 ± 10 MA e
- b) granitos pós-tectónicos em maciços circunscritos, de idade 280 ± 10 MA, onde se podem distinguir, do mais antigo ao mais recente, os seguintes sub-tipos: b1) granitos calco-alcalinos a alcalinos, de grão médio a fino, de duas micas, por vezes com megacristais e b2) granitos calco-alcalinos com megacristais, de grão grosseiro e com biotite.

A implantação de granitos pós-tectónicos surge associada a vários tipos de processos (digestão a grande escala do encaixante, subsidência e injeção forçada) durante o período de fracturação tardi-hercínica que controlou a sua instalação.

Sub-Zona Galaico Transmontana: RIBEIRO *et al.* (1979) considera ainda a existência de uma sub-zona chamada Galaico Transmontana, situada no sector NE da zona Centro Ibérica. Um dos aspectos que distinguem esta sub-zona é a presença de 5 maciços (Cabo Ortegal, Santiago de Compostela, Lalin, Bragança e Morais) compostos de rochas com alto grau de metamorfismo e de composição máfica e ultramáfica predominante. Estes maciços têm uma história tectónica e metamórfica muito complexa, sendo por isso considerados como polimetamórficos. Os contactos exteriores destes maciços são cavalgamentos sobre sequências monometamórficas do Silúrico (e Devónico inferior?), muito ricas em rochas vulcânicas ácidas e máficas - supergrupo Transmontano. A fácies deste supergrupo diferencia-se nitidamente das sequências da mesma idade do resto, menos deformado, da zona Centro Ibérica. Aquele repousa sobre estas por intermédio de um outro cavalgamento maior que desenha um arco de 180° em Trás-os-Montes, o qual deverá ser considerado o limite da sub-zona. Esta sub-zona é classificada na Carta Geológica referida acima como sendo composta por terrenos alóctones.

Zona de Ossa Morena: Na zona de Ossa Morena a sequência começa por um Precâmbrico polimetamórfico, seguido por um Precâmbrico superior de afinidade Brioveriana, recoberto pelo conglomerado de base do Câmbrico que apresenta fácies de plataforma (Câmbrico inferior) seguido de uma espessa sequência pelito-quartzítica com intercalações de espilitos. O Ordovícico apresenta-se com uma fácies pelítica de água mais profunda que o quartzito armoricano e o Silúrico é rico em rochas vulcânicas ácidas e básicas. O Devónico inferior e médio com fácies de plataforma está separado do “Flysch” do Devónico superior por uma importante discordância que denuncia a primeira fase de deformação hercínica.

Do ponto de vista tectónico é de salientar a presença da Faixa Blastomilonítica de Córdoba – Badajoz – Portalegre - Abrantes de orientação NW-SE. Esta faixa é limitada por cisalhamentos abruptos onde se encontram intrusões de granitos e de sienitos calco-alcalinos e peralcalinos de idade ordovícica superior; e separa domínios de inclinações opostas da primeira fase de deformação hercínica. A N de Abrantes as estruturas da zona da Ossa Morena têm praticamente uma orientação N-S, no bordo ocidental do Maciço Hespérico, prolongando-se até Espinho, formando uma estreita faixa entre a zona Centro Ibérica a E e a cobertura meso-cenozóica a W.

O metamorfismo regional restringe-se a duas cinturas. A cintura NE que se orienta sobre a Faixa Blastomilonítica Córdoba - Abrantes e seu prolongamento para Norte. O metamorfismo é do tipo Barroviano incluindo isogradas entre a da almandina e a da silimanite, onde se verifica metamorfismo retrógrado nas zonas da clorite e da biotite (xistos verdes). As estruturas blastomiloníticas foram produzidas nas rochas de elevado grau de metamorfismo. Neste polimetamorfismo não se conseguem separar os eventos precâmbricos dos hercínicos, no entanto pode afirmar-se que a deformação e o metamorfismo regional hercínicos aumentam paralelamente às estruturas na direcção NW. A cintura SW corresponde a um alinhamento de plumas térmicas, a reocupar as estruturas hercínicas (Serpa) e alarga-se em direcção a NW (Maciço de Évora - Beja), o metamorfismo é do tipo de baixa pressão com isogradas entre a zona da clorite e da silimanite, com migmatização por vezes abundante nesta última. As relações cristalização - deformação indicam que o pico do metamorfismo foi atingido depois da segunda fase hercínica.

Quanto ao magmatismo sinorogénico verifica-se na parte NE um domínio de transição com a zona Centro Ibérica onde se encontram granitóides que se integram no esquema estabelecido para esta zona; no Maciço de Évora encontram-se granitóides de duas micas, de origem palingénica que se assemelham à série alcalina do norte e centro da Península. Já mais para SW a produção de intrusões básicas aumenta consideravelmente. Podem distinguir-se vários tipos de quimismo calco-alcalino predominante:

- a) intrusões lopolíticas de noritos e gabros com hiperstena (Campo Maior) e complexo estratificado de gabros e dioritos com leitos intercalados de serpentinitos e anortositos com zonas de cisalhamento que traduzem a segunda fase hercínica (região de Beja);
- b) complexo subvulcânico de textura porfírica dominante, com composição muito variada (dioritos, quartzodioritos, gabros, microgranitos e granofiros) na região de Beja e a NW; a segunda fase hercínica traduz-se pela existência de zonas de cisalhamento de carácter semi-frágil; c) intrusões de gabro - dioritos, granodioritos, tonalitos e raramente granitos, todos posteriores à segunda fase de deformação.

O contacto entre as zonas de Ossa Morena e Sul Portuguesa dá-se por intermédio de um cavalgamento que mergulha fortemente na direcção NE; junto a este acidente encontram-se flasergabros e serpentinitos sin-metamórficos sugerindo que se trata de uma falha que atravessa toda a crosta. Quando nos aproximamos do cavalgamento as rochas vão-se transformando em protomilonitos, blastomilonitos e pseudotaquilitos, numa largura que pode atingir 1 km através de uma rede cada vez mais densa de zonas de cisalhamento subparalelas ao acidente principal.

Zona Sul Portuguesa: Na zona Sul Portuguesa, as rochas de idade Devónico superior são as mais antigas; apresenta um vulcanismo ácido e máfico muito importante de idade Tournisiano e Viseano inferior na parte NE da Faixa Piritosa, a que se segue o “Culm”. Seguindo para SW as séries são mais reduzidas, apresentando fácies de plataforma do Fameniano e Namuriano ao que se segue um “Flysch” Westfaliano A.

Sob o ponto de vista tectónico a Faixa Piritosa constitui um complexo imbricado e inclinado para SW. Em geral a estrutura imbricada deve-se a falhas inversas abruptas,

posteriores à clivagem principal, que mergulha fortemente para NE. As características desta zona podem ser explicadas por um modelo que reflecta um processo contínuo desde a sedimentação até à deformação fracturante de rochas endurecidas, passando por deslizamentos e deformação de rochas não consolidadas, sinsedimentares. Suspeita-se a existência de um desligamento maior na base do complexo imbricado, sob o qual existirá um soco não deformado, uma vez que os afloramentos mais antigos que se conhecem são do Devónico superior, mesmo os que se encontram nos anticlinais principais. Distingue-se, ainda, uma segunda fase de deformação que se traduz por uma clivagem de crenulação subvertical de direcção NW-SE, mais penetrativa nos sectores onde a clivagem primária estava mais próxima da horizontal.

O tipo de metamorfismo regional varia consoante o sector da zona Sul Portuguesa. A NE encontra-se a fácies de xisto verde, zona da clorite. Na Faixa Piritosa encontram-se paragénese de fácies prenite - pumpelite, bem definidas nas rochas básicas e intermédias; os minerais desenvolvem-se durante e após o início da clivagem xistosa primária e são deformados pela crenulação da segunda fase. A SW da Faixa Piritosa passa-se a um domínio anchi-metamórfico ainda mal estudado.

Comparando sob o ponto de vista paleogeográfico e tectónico as zonas de Ossa Morena e Sul Portuguesa, verifica-se que a idade do “Flysch” é cada vez mais recente quando se caminha para SW, o mesmo acontecendo com a deformação principal. Esta migração para SW da orogenia hercínica é simétrica da migração para NE que se verifica no ramo setentrional da cadeia (RIBEIRO *et al.*, 1979).

A Cobertura Epi-Hercínica:

No território português a cobertura pós-paleozóica ocupa as Orlas Ocidental e Meridional, bem como as Bacias do Baixo Tejo e Sado; podem encontrar-se também sobre o Maciço Hespérico algumas bacias pequenas cuja espessura não ultrapassa os 200 – 300 metros. As Orlas são produto de uma margem continental que se instalou a partir do Pérmico, como resultado dos primeiros episódios da abertura do Atlântico. As características da cobertura epi-hercínica são o reflexo da evolução desta margem.

Do ponto de vista estrutural, a cobertura da plataforma hercínica é, em geral, tabular ou moderadamente dobrada. O estilo tectónico quase sempre denuncia a influência exercida pelo soco nas deformações da cobertura. A maior excepção acontece quando

existe um complexo evaporítico junto à base da cobertura. O estilo e a intensidade da deformação do sector da Arrábida podem ser considerados como intermediários entre a cobertura epi-hercínica e as cadeias alpinas periféricas.

Orla Ocidental ou Lusitânica: Durante o Mesozóico instalou-se sobre a Orla Ocidental um fosso alongado na direcção NNE-SSW, onde os sedimentos apresentam uma espessura máxima. As contribuições fizeram-se a partir do Maciço Hespérico, situado a E e de uma área continental, situada a W, da qual as Berlengas são um restício. Existem evidências estratigráficas que demonstram contribuições sedimentares de W. Este fosso apresenta nas suas margens sedimentação nerítica, seguindo-se uma sedimentação recifal de espessura reduzida (500 a 1000 m), apresentando no eixo fácies mais espessas, por vezes pelágicas.

O estilo tectónico da Orla Ocidental caracteriza-se pela presença de famílias de falhas de direcções variáveis que em grande parte correspondem ao rejogo pós-hercínico da rede de fracturas tardi-hercínicas. Ao longo destes acidentes, a cobertura está fortemente deformada com dobras e falhas que delimitam os blocos, no interior dos quais a cobertura mantém um estilo sub-tabular. As principais direcções de fracturação são: a N-S, correspondente a deslocações submeridianas na margem W do Maciço Hespérico (falha de Coimbra); ENE-WSW, correspondente aos acidentes de direcção bética (Lousã – Pombal – Nazaré, Serra d’Aire – Serra de Montejunto e Serra d’Arrábida), de idade miocénica superior; NNE-SSW, que é a direcção predominante dos acidentes de tipo diapirítico (diapiros de Leiria, Matacães e Sesimbra) de idade provável entre o Dogger e o Miocénico; NW-SE, que é a orientação da fracturação secundária no interior dos blocos limitados pelos acidentes maiores; NNW-SSE, ao longo da qual se encontram alinhados os maciços anulares subvulcânicos (Sintra, Sines e Monchique).

Orla Meridional ou Algarvia: Na Orla Algarvia, a paleogeografia é dominada pela existência de um talude de direcção ENE-WSW, fazendo com que as séries sejam mais espessas e de fácies mais profundas para S.

Sob o ponto de vista estrutural, podem distinguir-se duas zonas principais com flexuras. Uma de direcção ENE-WSW (Sagres – Algoz – Vila Real) e outra de direcção E-W (Albufeira – Guilhim – Luz de Tavira). A norte da primeira a cobertura é sub-tabular e

não apresenta complexo evaporítico. Entre as duas encontra-se uma faixa de terrenos moderadamente dobrados, com os anticlinais inclinados para S, por vezes com cavalgamento. O complexo evaporítico é injectado nos acidentes principais, como em Albufeira, aflorando também nalguns nódulos anticlinais diapiríticos (Loulé). Deverá também preencher várias estruturas detectadas por anomalias negativas de Bouguer. A flexura da Carrapateira de direcção NNE-SSW é acompanhada de actividade vulcânica básica de idade kimeridgiana. O cortejo filoniano da zona litoral mostra uma disposição radial que é uma característica das flexuras em regime de extensão.

A actividade tectónica ocorreu após o Cretácico inferior e médio, que se apresenta dobrado e basculado, sobretudo ao longo das linhas de flexura principais. O Miocénico apresenta-se praticamente tabular e assenta no substrato por intermédio de uma grande discordância angular (diapiro de Albufeira); no entanto, ao longo das flexuras principais verifica-se que também esta unidade está tectonicamente afectada.

A estrutura geral do Algarve, que se traduz por um monoclinal bastante simples que mergulha para Sul, foi explicado pela separação da cobertura sobre o complexo evaporítico e seu deslizamento por gravidade para sul, deslizamento esse responsável pelo encurtamento dessa mesma cobertura. A existência de um sistema de falhas inversas mergulhando para N deverá ser explicado pela proximidade do limite das placas europeia e africana durante o Neogénico e o Quaternário.

Bacias do Baixo Tejo e Sado: Os depósitos das Bacias do Baixo Tejo e do Sado são compostos essencialmente por séries detríticas continentais de idade respectivamente paleogénico - neogénica e neogénica, com intercalações marinhas e salobras correspondentes aos máximos das transgressões miocénicas.

A espessura pode atingir os 1400 metros. Na margem E estas séries estão depositadas directamente sobre o soco, enquanto que mais para W elas aparecem sobre as formações do Mesozóico da Orla Ocidental.

A estrutura da bacia é bastante simples. Apresenta sempre camadas sub-horizontais e as margens coincidem com falhas normais produto da subsidência da bacia, excepto na margem NW da do Tejo, ao longo da qual a cobertura mesozóica da Orla Ocidental cavalga o Cenozóico da bacia.

A Bacia do Baixo Tejo é um fosso alongado e que aumenta de profundidade de NE para SW. Dos dois lados do fosso verifica-se que os sedimentos se estendem alguns quilómetros para lá das falhas marginais da bacia, embora com uma espessura muito mais reduzida que no eixo da bacia.

A bacia do Sado surge como um fosso alongado de NW para SE, na qual a margem SE corresponde a um semi-graben e as camadas mergulham na direcção da Falha da Messejana. Com recurso à gravimetria foi possível descortinar outros acidentes com direcção NW-SE.

Podemos encontrar diversas bacias, com sedimentos cujas idades vão desde o Cretácico superior até ao Quaternário, que recobrem troços do Maciço Hespérico, embora com extensões e espessuras pequenas. As principais encontram-se nos limites NW e SE da Cordilheira Central tendo funcionado como bacias de subsidência associadas à elevação daquela cordilheira. Existem também bacias de dimensões ainda mais reduzidas que correspondem a grabens ou semi-grabens sobre os grandes acidentes tardi-hercínicos.

Geologia do “Bedrock” e Mineralizações

Sob o ponto de vista geológico, Portugal é um país muito diversificado e complexo, como, aliás já ficou demonstrado no texto anterior. No entanto, as formações que compõem o Maciço Hespérico português podem incluir-se em dois grandes grupos de litologias:

- a) os Metassedimentos do Paleozóico, Câmbrico e Precâmbrico e
- b) os Granitóides.

As formações das Orlas, senso lato, isto é, da Cobertura Epi-Hercínica, também se podem dividir em dois grandes grupos:

- c) as rochas carbonatadas (principalmente do Jurássico), e
- d) as formações essencialmente compostas por arenitos e areias de origem continental, predominantemente do Terciário (Fig. 13).

É no Maciço Hespérico onde ocorrem as principais mineralizações conhecidas de minerais metálicos de Portugal Continental (Fig. 14). O território português tem uma longa tradição em termos de actividade mineira, como veremos mais à frente.

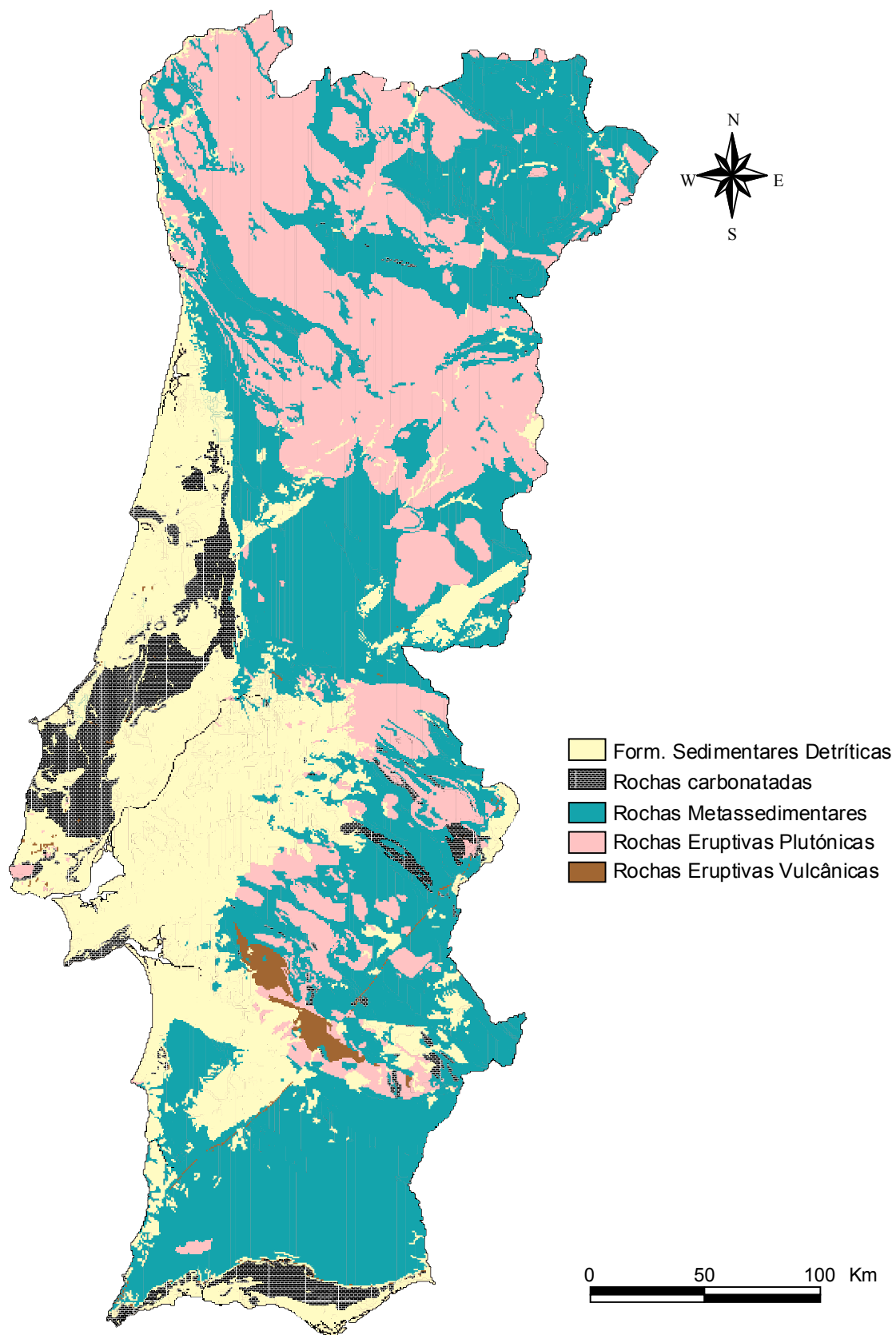


Fig. 13 - Mapa litológico de Portugal simplificado (adaptado do Atlas do Ambiente Digital)

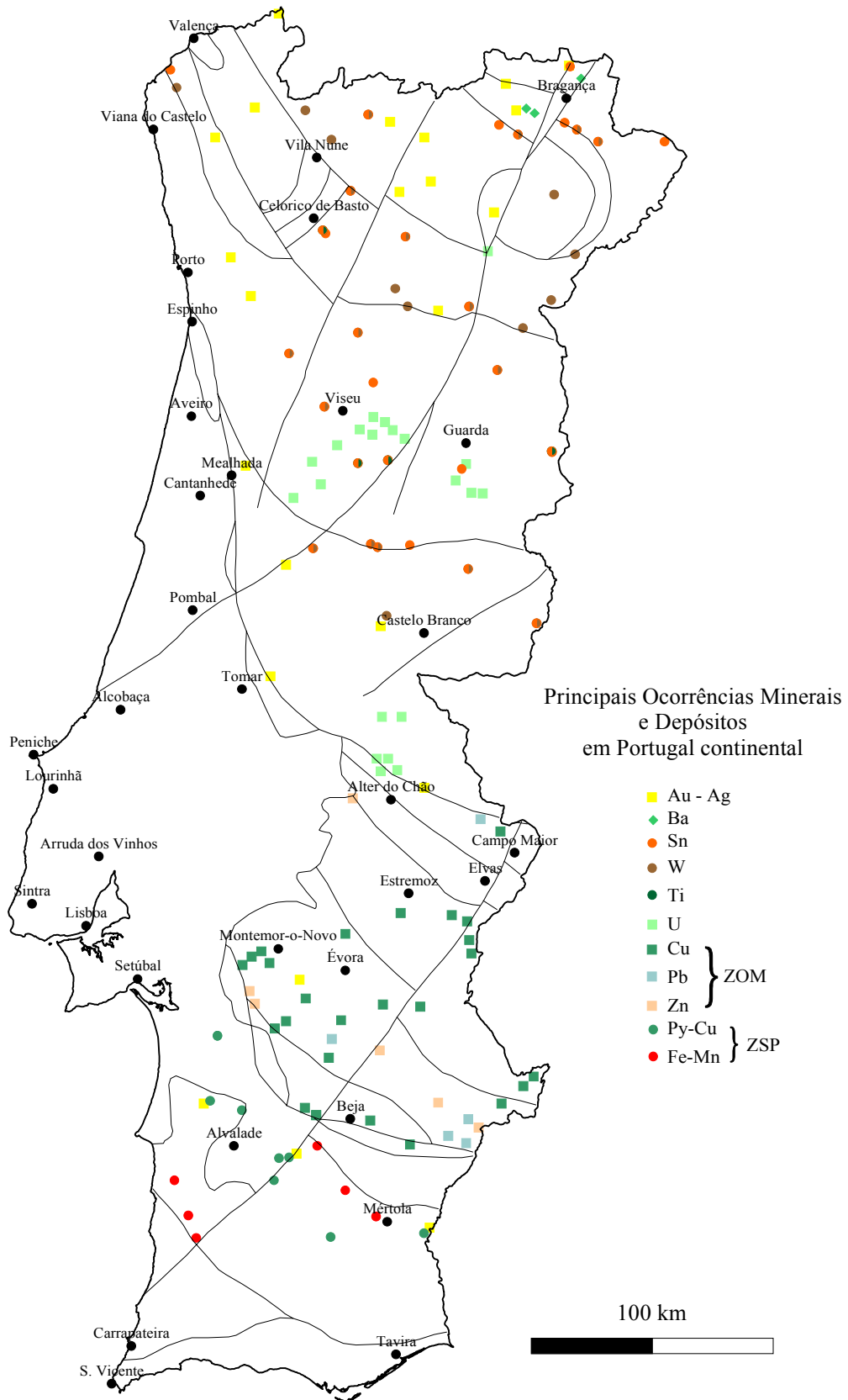


Fig. 14 – Principais ocorrências de minerais metálicos em Portugal Continental (adaptado de MARTINS & BORRALHO, 1998)

Seguidamente vamos fazer uma breve descrição geológica das zonas (ZCI, ZOM, ZSP) e sub-zona (zGT) do Maciço Hespérico (RIBEIRO *et al.*, 1979; QUESADA, 1992) com representação no território português, após o que faremos uma breve resenha histórica sobre a exploração mineira em Portugal.

Zona Centro Ibérica (ZCI):

Caracteriza-se pela predominância das formações metassedimentares incluídas no Complexo Xisto-Grauváquico (CXG), que consiste numa série tipo “flysch” com idade provável do Câmbrio – Precâmbrio superior. Caracteriza-se ainda pela existência de grandes áreas dominadas por granitóides alcalinos e calco-alcalinos, nos quais se podem distinguir variados tipos de granitos.

É de registar a ocorrência de formações de origem continental do período Carbónico no sector Douro – Beiras (Faixa Carbonífera do Douro), onde foram objecto de exploração várias minas de carvão.

Esta zona caracteriza-se ainda 1) pela ocorrência de importantes mineralizações de Estanho e / ou Volfrâmio (Fig. 14), geralmente associadas ao contacto entre os granitos e os metassedimentos, ocorrendo em filões quartzosos ou em pegmatitos; 2) pela existência de metais preciosos (Fig. 14), frequentemente associados ao Arsénio e Antimónio, como sucede, por exemplo, na Faixa de Ouro–Antimónio na área de Valongo–Gondomar a Este do Porto; 3) pela existência de mineralizações de Urânio (a sul e oeste da Guarda, com se pode ver na figura 14), muitas das quais já esgotadas, relacionadas com fenómenos tectónicos e metalogenéticos tardios que afectaram os granitos calco-alcalinos pós-tectónicos; 4) existem ainda várias ocorrências filonianas de As (ex.: mina do Pintor, fundamentalmente com arsenopirite) e metais base, habitualmente com galena, esfalerite e calcopirite (Cu, Pb e Zn), em particular entre Albergaria-a-Velha e Sever do Vouga (ex.: minas do Palhal, Talhadela e Braçal) e junto ao rio Alfusqueiro (mina das Talhadas), todas sensivelmente a Leste de Aveiro. Estas últimas não estão representadas na figura 14.

Sub-Zona Galaico Transmontana (zGT):

Esta sub-zona da ZCI caracteriza-se basicamente pela existência de dois maciços máficos e ultramáficos, polimetamórficos – os Maciços de Morais e Bragança. As formações encaixantes são fundamentalmente de idade silúrica, e têm como característica

fundamental da sua composição a presença de rochas vulcânicas ácidas e básicas que contactam com os maciços por meio de um extenso e marcado sistema de falhas cavalgantes. Também se verifica a presença de granito de duas micas, granito alcalino e porfirítico e granito biotítico e calco-alcalino.

Vale a pena realçar as potencialidades dos Maciços de Morais e Bragança para o crómio, platina e possivelmente cobre, níquel e cobalto. Nas formações adjacentes há a destacar as potencialidades para volfrâmio, estanho, metais preciosos, urânio e provavelmente sulfuretos polimetálicos (GOÍNHAS *et al.*, 1992).

Zona de Ossa Morena (ZOM):

Esta é a zona mais complexa e diversa, no que se refere à geologia. Encontram-se formações polimetamórficas do Precâmbrico, seguidas de formações do Câmbrio e Silúrico, terminando com uma sequência tipo “flysch” datada do Devónico superior. Contacta com a ZCI por intermédio de uma zona cizalhante (Faixa Blastomilonítica), que se prolonga desde o Porto até Córdoba, passando por Tomar e Badajoz. No que diz respeito ao magmatismo, no sector NE predominam rochas graníticas essencialmente calco-alcalinas, porfiríticas, biotíticas, similares às encontradas mais para Norte (ZCI e zGT). À medida que se vai para Sul, aumenta o carácter básico das intrusões, tornando-se dominantes as rochas calco-alcalinas, numa sequência de gabros, dioritos, serpentinitos e anortositos (Complexo Ofiolítico de Beja), vários tipos de pórfiros, e intrusões tardias de gabrodioritos, granodioritos, tonalitos e granitos, que constituem o Maciço de Évora.

As mais importantes ocorrências minerais são os metais base (Fig. 14), associados ao complexo vulcano sedimentar Câmbrio – Ordovícico, os metais preciosos (Fig. 14), essencialmente relacionados com formações precâmbrias e volfrâmio e estanho no complexo granítico de Santa Eulália. As rochas básicas e ultrabásicas das margens Norte e Sul desta zona apresentam potencial para a ocorrência de crómio, níquel, cobalto e platina. As rochas ornamentais, em particular o mármore, são uma grande riqueza desta zona.

Zona Sul Portuguesa (ZSP):

Esta zona está separada da ZOM pelo Complexo de Beja – Acebuches (Terrenos Alóctones, na figura 12) e o cavalgamento de Ferreira – Ficalho, de direcção aproximada E-W, junto à fronteira com Espanha e NW-SE, mais para Oeste. É caracterizada pela

existência de um complexo vulcano sedimentar que data desde o Devónico superior ao Carbónico inferior, coberto pelo “Culm” (sequência tipo “flysch” e sobreposto ao “Grupo Filito-Quartzito”. As formações mais antigas desta zona têm idade devónica inferior e pertencem à chamada formação do “Pulo do Lobo”, que inclui filitos, quartzitos e rochas vulcânicas ácidas e básicas raras.

As sequências vulcânicas ácidas do complexo vulcano sedimentar constituem o metalotecto dos sulfuretos polimetálicos maciços, característicos da Faixa Piritosa que constitui a província metalogenética mais importante de Portugal e na qual estão localizadas as minas de Lousal, Aljustrel, Neves-Corvo e S. Domingos (Fig. 14).

Concessões Mineiras:

A exploração dos recursos minerais portugueses foi iniciada pelos Fenícios e desenvolvida pelos Romanos. As zonas oxidadas do tipo de chapéus de ferro, para a extracção de cobre, zinco, chumbo, ouro e prata e os “placers” ricos em ouro foram os primeiros a ser objecto de exploração (CARVALHO, 1994). Mais tarde os Romanos exploraram de forma intensiva filões de sulfuretos polimetálicos (Aljustrel) e ouro (Três Minas). No início da Revolução Industrial a exploração de recursos minerais voltou a ser uma indústria importante em Portugal, com as primeiras concessões a datarem de 1836, após um longo período de vários séculos em que a exploração mineira foi quase nula. No final do século XIX, havia umas 300 concessões mineiras, onde basicamente se explorava sulfuretos polimetálicos (ex.: Aljustrel, S. Domingos), volfrâmio e estanho (ex.: Panasqueira), ouro e antimónio (ex.: Valongo / Gondomar). O início do século XX trouxe um aumento na exploração de carvão. Em 1942 houve um pico máximo de concentrados de volfrâmio e estanho, devido à Segunda Guerra Mundial, sendo as principais minas a Panasqueira, Borralha, Argozelo, Montesinho, Vale das Gatas e Ribeira. A partir de 1950 começaram a ser explorados depósitos de urânio. A partir desta década, mas mais intensamente a partir da década de 80, houve um grande incremento na prospecção mineira; numa primeira fase, na procura de volfrâmio e estanho no Norte e Centro do país e mais tarde, de metais preciosos e metais base, estes particularmente na Faixa Piritosa, onde foram encontradas uma série de mineralizações: Moinho (1955), Feitais (1963), Estação (1968), Gavião (1970), Salgadinho (1974), Neves Corvo (1977) e Lagoa Salgada (1992). A mais importante destas descobertas foi o depósito de Neves Corvo, que

projectou Portugal para o primeiro lugar dos produtores de cobre (1988) e estanho (1990) da Europa, bem como de volfrâmio extraído da mina da Panasqueira.

Actualmente estão concessionadas, mais de 30 áreas para prospecção (Tabela I e Fig. 15). A maioria das áreas está concessionada para prospecção de metais base e / ou metais preciosos (Tabela I), localizando-se predominantemente junto de antigas explorações mineiras.

TABELA I

Contratos de Prospeção e Pesquisa de Depósitos de Minerais metálicos e outros (situação em 20-03-2000)

Nº	CONCESSIONÁRIO	DATA	RECURSOS
1	SOMINCOR - Sociedade Mineira de Neves-Corvo, SA	94-11-24	Cu, Zn, Pb, Sn, Ag, Au e metais associados
2	EXMIN - Companhia de Indústria e Serviços, S.A. e PORTUGLOBAL - Explorações Mineiras, LDA	97-06-16	Cu, Pb, Zn, Sn, Ag, Pirites
3	MINAS ROMANAS - Sociedade Mineira, LDA	97-07-23	Au, Ag, As, Cu, Pb, Zn
4	CONSÓRCIO EDM/CONNARY	98-04-14	Au, Ag, Sb, Sn, Cu, Zn, Pb
5	PROSPECTUS - Empreendimentos Mineiros, LDA	98-04-17	Zn, Pb, Ag, Cu, Au
6	SOCIEDADE MINEIRA RIO ARTÉZIA, LDA	98-04-17	Au, Ag, Cu, Pb, Zn, As, W, Sn
7	FERRAGUDO MINING OF PORTUGAL, LLC	98-10-07	Cu, Zn, Sn, Pb, Au, Ag
8	RIO NARCEA GOLD MINES, SA	98-12-22	Au, Ag, Cu, Zn, Pb, Sb, W, Mo
9	SOCIEDADE MINEIRA RIO ARTÉZIA, LDA	99-01-27	Ni, Cu, Ag, Au, Pb, Zn, Co, Cr, Sn, Pirites, Platinóides
10	SOCIEDADE MINEIRA RIO ARTÉZIA, LDA	99-09-17	Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Sn
11	SOCIEDADE MINEIRA RIO ARTÉZIA, LDA	99-09-17	Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Sn
12	SOCIEDADE MINEIRA RIO ARTÉZIA, LDA	99-09-17	Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Sn
13	SOCIEDADE MINEIRA RIO ARTÉZIA, LDA	99-09-17	Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Sn
14	AGC-Minas de Portugal e EXMIN - Companhia de Indústria e Serviços, S.A.	99-10-01	Cu, Pb, Zn, Sn, Ag, Au, Pirites
15	CYPRUS EXPLORATION AND DEVELOPMENT CORPORATION	00-03-15	Cu, Pb, Zn, Sn, Au, Ag, Co, Ni, Pirites
16	JOSÉ ALDEIA LAGOA & FILHOS, LDA	97-11-07	Quartzo e Feldspato
17	EME-Empresa Mineira Europeia, LDA	98-10-16	Feldspato e Quartzo
18	EME-Empresa Mineira Europeia, LDA	98-10-16	Feldspato e Quartzo
19	SIFUCEL-Sílicas, Lda	99-06-07	Caulino
20	ARGILACENTRO-Argilas do Centro, Lda	99-07-28	Caulino
21	CÂMARA MUNICIPAL DO FUNDÃO	98-12-22	Águas minerais naturais
22	VIDAGO, MELGAÇO & PEDRAS SALGADAS	99-08-10	Águas minerais naturais
23	VIDAGO, MELGAÇO & PEDRAS SALGADAS	00-01-24	Águas minerais naturais
24	FELMICA-Sociedade Mineira da Carrasqueira, SA		Quartzo e Feldspato
25	CASA CADAVAL-Investimentos Agrícolas, SA		Águas minerais naturais
26	GEOTERLAFÕES-Sociedade de Exploração e Aproveitamento de Recursos Geotérmicos		Águas minerais naturais
27	TARGET EUROPE		Au, Ag, Cu, Pb, Zn
28	PORTUGLOBAL-Explorações Mineiras, Lda		Au, Ag
29	CONNARY MINARALS PLC SUCURSAL PORTUGUESA		Au, Ag, Cu, Pb, Zn, As, Sn, W, scheelite
30	JOSÉ ALDEIA LAGOA & FILHOS, LDA		Caulino
31	ÁGUAS DE CARVALHELHOS S.A.		Águas minerais naturais
32	ARGILIS-Extracção de Areias e Caulinos, LDA.		Caulino
33	UNIZEL-MINERAIS, LDA		Feldspato
34	PROSPECTUS - Empreendimentos Mineiros, LDA		Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Ba, Fe, Mn

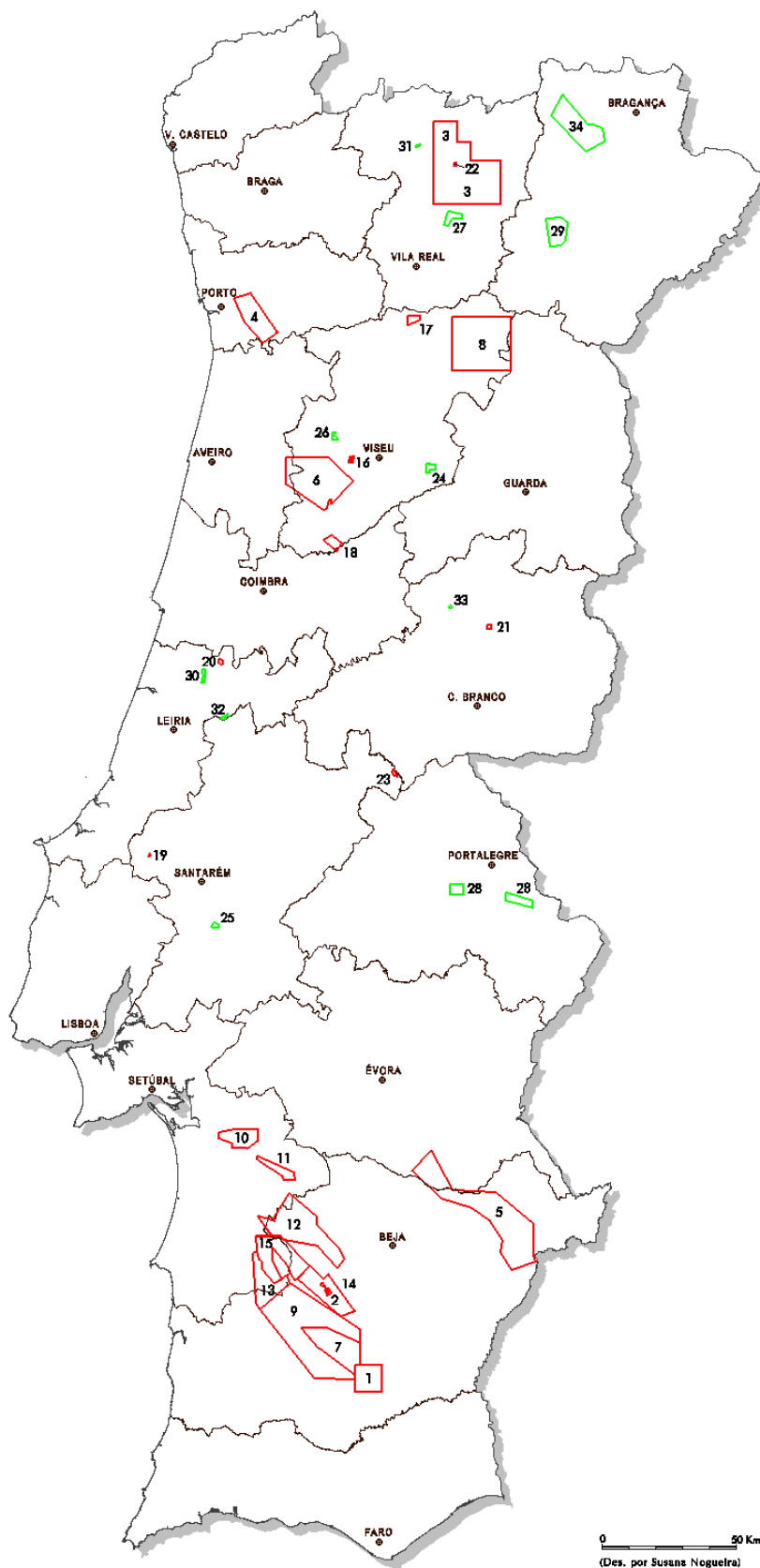


Fig. 15 – Contratos de Prospecção e Pesquisa de Depósitos de Minerais metálicos e outros. Situação em 30 de Março de 2000 (ver tabela I). Informação obtida no ‘site’ da internet do IGM http://www.igm.pt/licenc/cadaastro/cpp/cpp_20_3_00.htm

Solos

Os solos presentes em Portugal Continental são em geral jovens, pouco desenvolvidos, com características que em certos casos reflectem predominantemente as rochas subjacentes, noutras o relevo ou o clima.

A figura 16 mostra a distribuição do tipo de solo em Portugal Continental. Embora existam várias classificações quanto ao tipo de solo aceites no nosso país, nós optámos por apresentar a classificação que é apresentada no Atlas do Ambiente e que segue a classificação da FAO (FAO, 1991). É uma classificação em que os solos são divididos em nove grandes grupos, a saber, (1) solos orgânicos; (2) solos condicionados por influência humana; (3) solos condicionados pelo material parental; (4) solos condicionados pelo relevo; (5) solos condicionados pela sua juventude; (6) solos condicionados por secas sazonais ou clima (sub)tropical e longa evolução; (7) solos condicionados por lixiviamento limitado (principalmente em regiões áridas); (8) solos condicionados por ambiente do tipo Estepe; (9) solos condicionados por movimentos pronunciados de argilas ou materiais férricos e húmicos. Em Portugal encontram-se basicamente solos do grupo 3 (Arenossolos e Vertissolos), 4 (Leptossolos, Fluviolos e Regossolos), 5 (Cambissolos), 7 (Solonchaks) e do grupo 9 (Luvissolos, Planossolos e Podzóis) que, por isso, iremos descrever seguidamente de forma muito breve (Fig. 16).

Os Cambissolos caracterizam-se de uma maneira geral, por serem jovens, moderadamente desenvolvidos sobre uma rocha parental pouco a moderadamente meteorizada, não apresentando quantidades apreciáveis de argila, matéria orgânica e compostos de alumínio ou ferro. Em Portugal é o tipo de solo mais representado, dominando nas áreas mais húmidas e de relevo mais acentuado do norte em que a rocha mãe é granítica e no maciço calcário estremenho.

O segundo tipo de solo mais representado em Portugal é o Leptosolo (ou Litossolo). Caracterizam-se pela pouca profundidade (menos de 30 cm), assentes sobre rocha dura; o pouco volume que apresentam faz com que sequem ou se alaguem com facilidade, ou inclusive, que sejam arrastados. Dominam nas zonas de temperaturas médias elevadas e fraca precipitação de Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo, geralmente assentes sobre xisto.

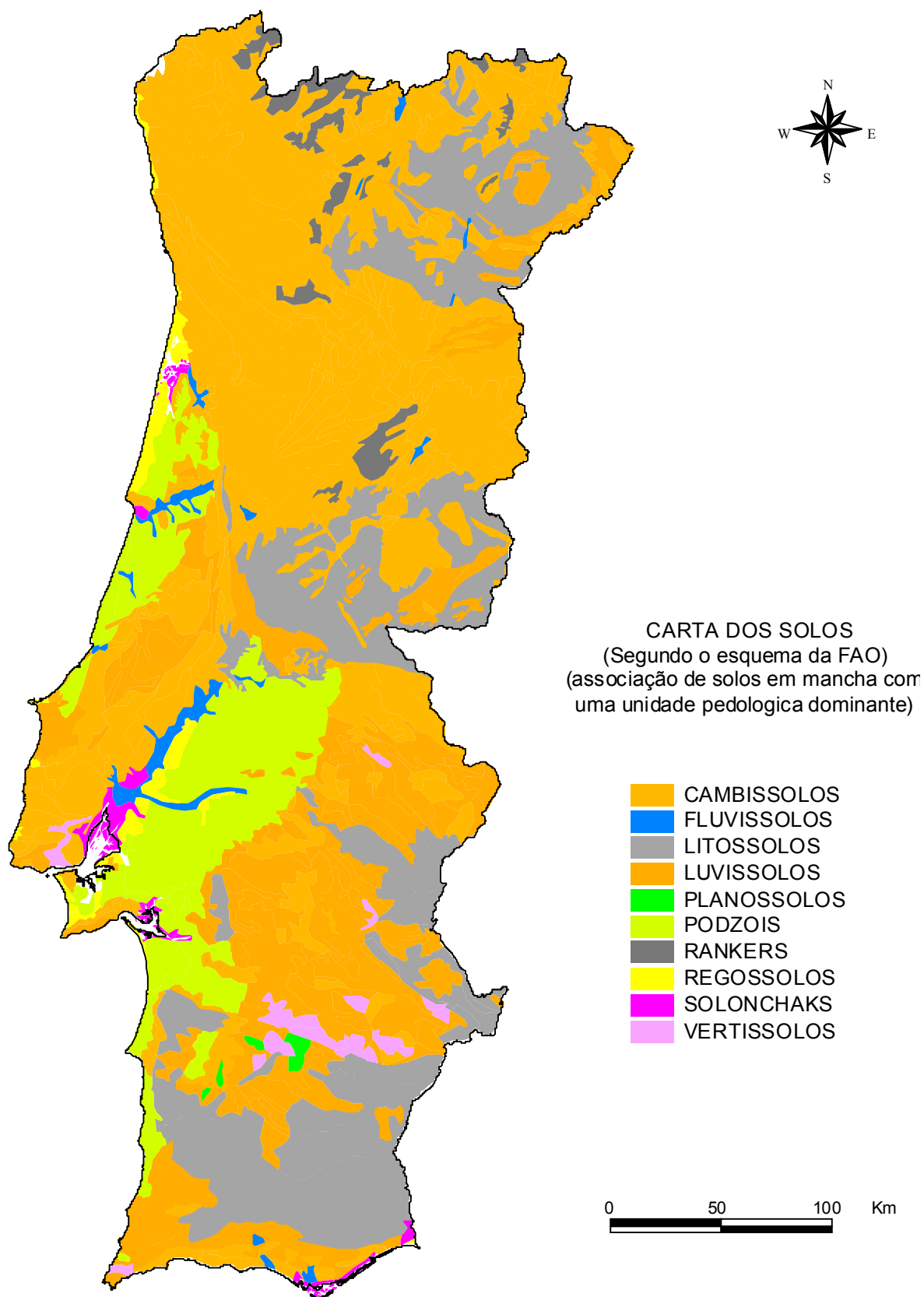


Fig. 16 – Carta de Solos de Portugal (Adaptado do Atlas do Ambiente Digital), segundo a classificação da FAO

Os Fluvissoles desenvolvem-se em depósitos fluviais, lacustres ou marinhos recentes, particularmente em zonas periodicamente inundadas. Encontram-se junto às margens das zonas baixas de grandes rios, como o Tejo ou o Mondego.

Os Regossolos apresentam uma morfologia determinada pelo tipo de rocha parental e pelo clima em que ocorrem. Em Portugal caracterizam-se por finos horizontes superficiais, com baixo teor em matéria orgânica e encontram-se em pequenas áreas adjacentes aos Fluvissoles e / ou Arenossolos (Podzóis).

Os Luvissoles, que se caracterizam pela presença de um horizonte de acumulação de argila a determinada profundidade, dominam nas terras planas e mediterrânicas do Alentejo, entre Beja e Portalegre, quase sempre sobre rochas graníticas.

Os Planossolos são solos com um ou mais horizonte superficial com pouca argila sobreposto a um horizonte mais profundo com muito mais argila. Surgem no Alentejo, em pequenas áreas enquadradas por Luvissoles.

Os Podzóis que dominam nas formações detríticas arenosas da bacia plana do Baixo Tejo e Sado, caracterizam-se pela presença de um horizonte de acumulação de ferro, alumínio e / ou matéria orgânica sob um horizonte lixiviado. Estes solos também podem ser classificados como Arenossolos, devido à frequente grande espessura do horizonte lixiviado.

Os Vertissolos caracterizam-se por um elevado teor em argilas. Devido às características da esmectite são duros e apresentam fendas de retracção quando estão secos e quando estão húmidos são viscosos e de comportamento plástico. São solos ricos, quanto a componentes químicos e geralmente contêm teores moderados de matéria orgânica. Em Portugal surgem sobrejacentes quase exclusivamente ao complexo ofiolítico de Beja e ao complexo vulcânico de Lisboa.

Os Solonchaks formam-se em zonas onde os índices de precipitação são inferiores aos da evaporação, em pelo menos uma época do ano, e caracterizam-se por teores elevados de sais. Em Portugal aparecem em áreas muito restritas, junto ao estuário do Tejo e do Sado, na foz do rio Mondego, na “ria de Aveiro” e junto a Vila Real de Santo António, locais onde há uma clara influência marinha.

Em Portugal, os solos são em geral ácidos (Fig. 17), excepto os desenvolvidos sobre terrenos com componente carbonatada ou rochas graníticas predominantemente básicas.

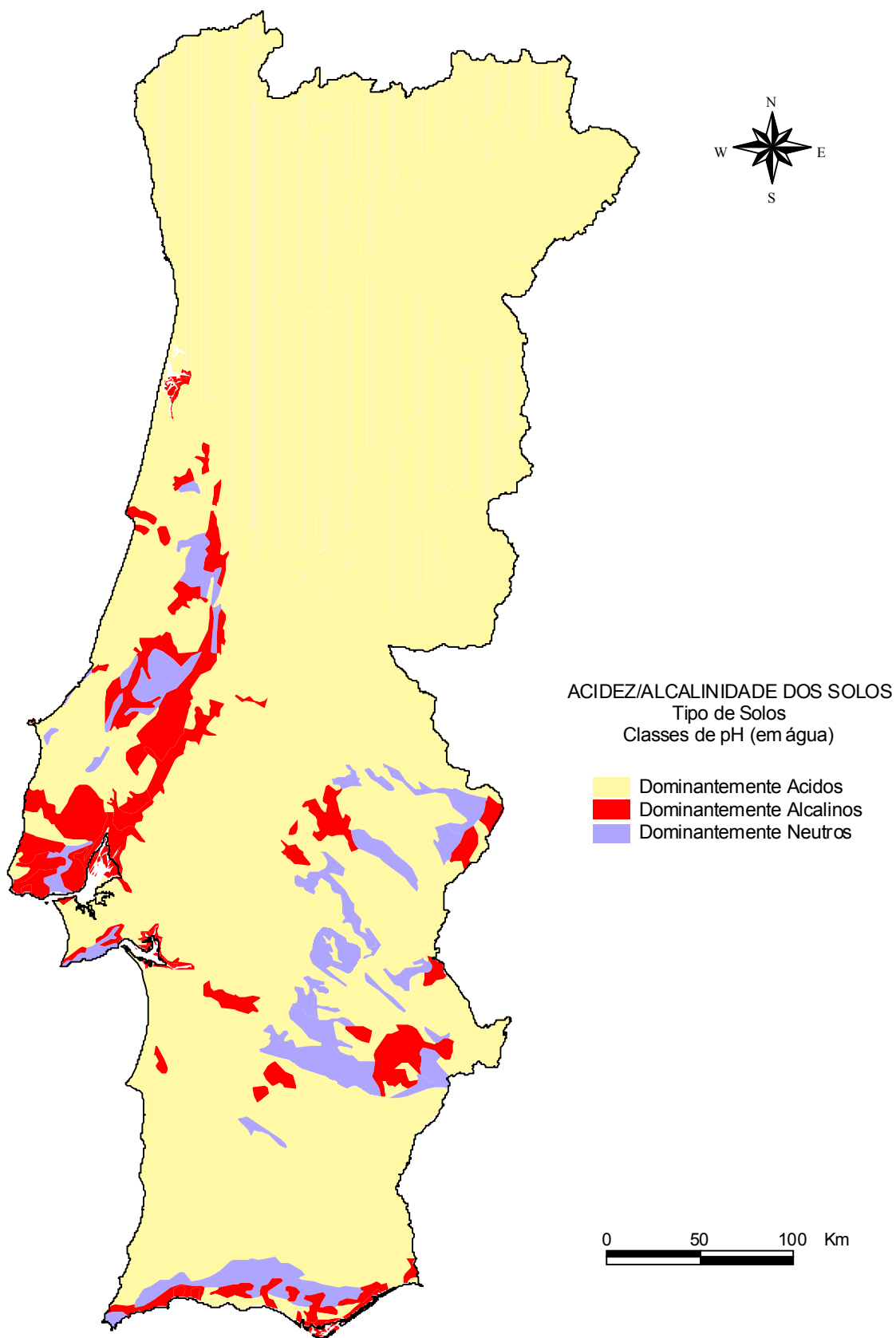


Fig. 17 – Mapa do tipo de Solos em Portugal, quanto ao pH (adaptado do Atlas do Ambiente Digital)

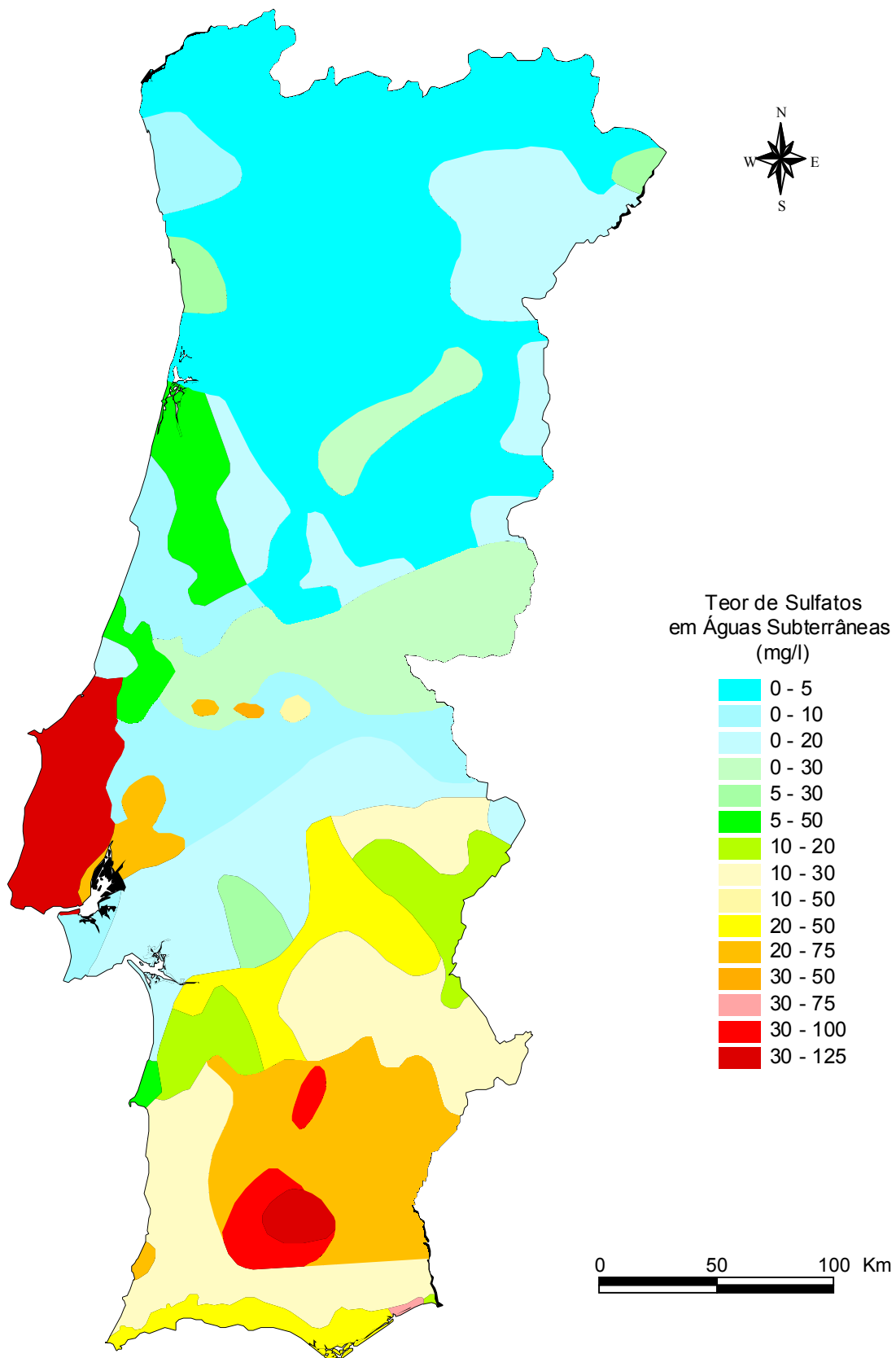


Fig. 18 – Teor de sulfatos em águas subterrâneas (adaptado do Atlas do Ambiente Digital)

Aquíferos subterrâneos

Os recursos de água subterrânea são bastante variáveis consoante a região, quer quanto ao volume quer quanto à qualidade que apresentam. São um reflexo das características das formações rochosas que compõem a sub-superfície, dos solos superficiais, bem como das condições climáticas.

As formações sedimentares recentes são as que apresentam maior potencial em termos de recursos aquíferos subterrâneos. Segundo o Atlas do Ambiente, estas formações geológicas podem atingir produtividades médias superiores a 400 m³/(km².dia). No entanto, este valor pode ser bastante variável, dependendo da capacidade de armazenamento, isto é, da porosidade da formação.

O efeito das condições climáticas é visível, por exemplo, no mapa da figura 18, onde se observa que o teor de sulfatos, aumenta genericamente de Norte para Sul, tendência essa também verificada para os cloretos. Nesta figura podem também observar-se padrões relacionados com as características químicas das formações geológicas.

3. MÉTODOS

Neste capítulo vão ser apresentados os materiais e métodos usados na elaboração deste trabalho. As principais razões da sua escolha foram já apresentadas no capítulo introdutório e pode dizer-se que são essencialmente um reflexo da filosofia de trabalho e das recomendações propostas no relatório final do projecto nº 259 do IGCP (DARNLEY *et al.*, 1995). Novas razões serão apresentadas neste capítulo.

A utilização de sedimentos de corrente como meio de amostragem foi considerada prioritária, dadas as recomendações do Projecto nº 259, bem como os bons resultados obtidos em trabalho experimental prévio (FERREIRA, 1993). As razões já foram anteriormente discutidas, não sendo no entanto demais frisar algumas das vantagens deste material:

- normalmente mostra boa representatividade da bacia de drenagem, mesmo com amostras pequenas e em pequeno número;
- a correlação entre a sua composição e a do "bedrock" é boa;
- é um meio de amostragem possível de praticar em quase todo o mundo;
- a experiência na sua utilização como meio de amostragem é muito grande, sendo o meio mais usado hoje em dia;
- a sua colheita é simples, pode ser barata e não requer meios humanos especializados;
- a experiência mostra que os dados geoquímicos relativos a sedimentos de corrente podem ser usados para fazer a cartografia no nosso país, para um grande número de elementos químicos com diferentes comportamentos geoquímicos (ex.: FERREIRA, 1993);

Em contrapartida, este meio de amostragem também apresenta algumas desvantagens:

- a rede de linhas de água pode ser irregular ou mesmo inexistente;

- os sedimentos podem representar só certas áreas de erosão ou representar apenas sedimentos argilosos da bacia;
- as fracções finas, normalmente utilizadas, podem ser difíceis de encontrar;
- são facilmente contamináveis em áreas de utilização humana;
- o material orgânico e os óxidos e hidróxidos de ferro precipitados podem afectar os resultados.

AMOSTRAGEM

A localização e distribuição dos locais de amostragem foram planeadas por forma a se colherem 4 a 5 amostras em cada carta topográfica à escala 1:50 000, por forma a que se obtivesse uma densidade de amostragem entre 1 local por cada 130 a 160 km². A rede de drenagem e acessibilidades foram as maiores condicionantes na escolha destes locais. A densidade de amostragem final foi cerca de 1 local / 135 km², com os locais de amostragem distribuídos numa rede irregular estratificada em toda a área do país (Fig. 19).

Em cada carta topográfica, que tem uma área de 640 km², e com base na informação referida acima, foram escolhidas para amostrar, sempre que possível, pequenas sub-bacias de 30 a 40 km², representativas da área da respectiva carta (Fig. 20).

O número de amostras colhidas nas diversas sub-bacias de todo o território continental português foi de 653.

Foram previamente preparados e numerados grandes sacos de plástico para cada local de amostragem. No campo, os sacos eram retirados por ordem numérica, ficando cada local de amostragem identificado à medida que o trabalho de campo avançava. Cada local de colheita previamente estabelecido, era agora numerado na respectiva carta topográfica.

Com a ajuda de uma pá de aço inoxidável colheram-se as amostras que geralmente pesavam entre 3 e 10 kg. Esta grande diferença no peso das amostras deveu-se sobretudo à grande variação das características do sedimento quanto à granulometria, de local para local e sabendo-se à partida que a quantidade de material colhido deveria ser tal que permitisse obter-se pelo menos uns 100 gramas de material fino.

Em cada sub-bacia amostrada tiraram-se notas sobre as características do local e área envolvente numa caderneta de campo. Para além da identificação e localização do local de amostragem e data da colheita, foram apontadas características gerais tais como as condições atmosféricas, o tipo de relevo da área envolvente, densidade e tipo de vegetação, existência ou não de terrenos agrícolas, aglomerados populacionais, indústrias, estradas, caminhos de ferro, linhas de alta tensão; tiraram-se notas também sobre as características da linha d'água propriamente dita, especialmente sobre a água (no caso de a linha d'água não estar completamente seca) designadamente a corrente, odor, coloração, turvação, vida animal e vegetal e sobre os sedimentos tais como as características granulométricas, particularmente sobre a abundância de finos, cor, odor, matéria orgânica e quantidade amostrada.

Foram tomadas todas as medidas possíveis para evitar qualquer tipo de contaminação e para que as amostras não perdessem a sua identificação. Para além da pá de aço inoxidável, dos sacos de plástico, caderno de campo e cartas topográficas 1:50 000, foi também utilizado etiquetas de papel (escritas a lápis) que colocadas dentro de cada um dos sacos, serviu para identificar as amostras; “fio de norte” para fechar os sacos e marcador indelével para referenciar os sacos.

Em cada local de amostragem colheram-se amostras compósitas. A obtenção deste tipo de amostras fez-se por colheita de cinco sub-amostras de material superficial (até 25 cm) tão representativo quanto possível do que constitui o sedimento activo da linha d'água, ao longo de uns 50 a 150 metros da mesma, dependente das condições existentes em cada local de amostragem. Estas sub-amostras foram colocadas num só saco de plástico, conforme indicação em parágrafo anterior. O facto de se terem colhido várias sub-amostras deverá fazer aumentar a representatividade da amostra colhida num dado local de amostragem.

Para efeitos de controlo de qualidade da amostragem foram colhidas amostras duplas de campo, de 10 em 10 locais de amostragem. Cada uma delas foi colhida de forma idêntica à original (Fig. 20) mas com pontos de amostragem alternados com esta e colocada em saco separado, convenientemente identificado.

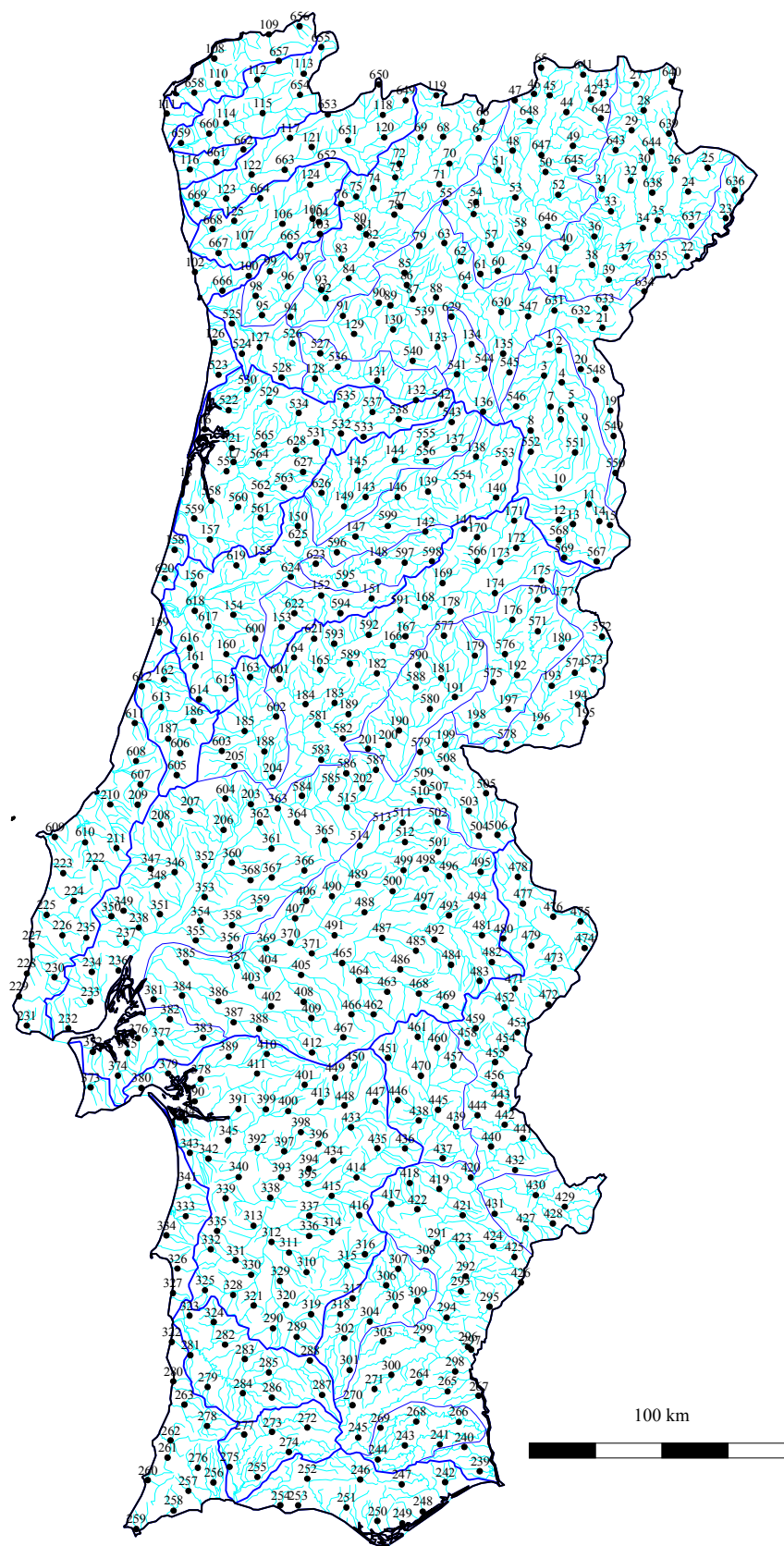


Fig. 19 – Localização e número das amostras

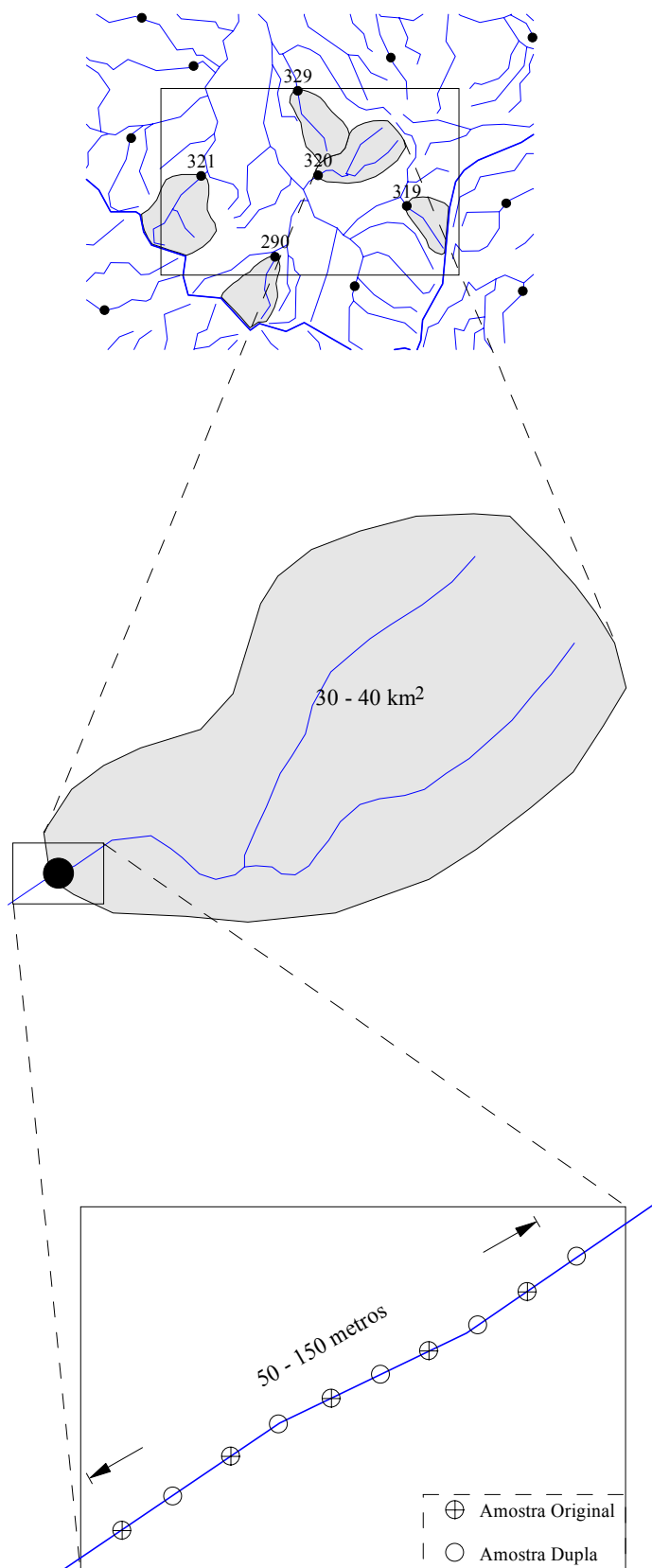


Fig. 20 - Esquema geral da amostragem

A amostragem foi realizada em três fases: A primeira durante 1993-1994, cobrindo a parte Norte de Portugal com uma densidade de amostragem irregular (amostras numeradas de 1 a 100 e 102 a 211); a segunda foi levada a cabo em 1994-1995, cobrindo a área sul de Portugal, com uma rede de amostragem irregular estratificada (amostras 222 a 515) e a terceira foi realizada em 1996, com o intuito de estratificar a amostragem e equilibrar a densidade de amostragem na área Norte de Portugal (amostras 521 a 669).

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

De acordo com as recomendações do Projecto nº 259 (DARNLEY *et al.*, 1995), relativa à fracção granulométrica a usar, e de acordo com os resultados de FERREIRA (1993) foi decidido utilizar-se a fracção <188 µm (<80 mesh). É de notar que esta é a fracção mais utilizada em levantamentos geoquímicos de sedimentos de corrente (e.g. ROSE *et al.*, 1979; W.E.G.S. 1990); por outro lado, embora uma fracção mais fina (p.ex.: <63 µm) fosse mais recomendável, a obtenção de quantidades razoáveis desta fracção seria mais problemática, em especial em sub-bacias que se desenvolvem em terrenos arenosos bem calibrados e em zonas graníticas montanhosas, onde as linhas d'água têm percursos de características jovens, apresentando por isso sedimentos mal calibrados mas com predominância de granulometrias mais grosseiras.

Neste projecto de mapeamento geoquímico regional foi decidido fazer-se a preparação física de todas as amostras no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Foi realizada em três fases, em sequência das mesmas três fases de campo, tendo havido o cuidado de estabelecer previamente os critérios e procedimentos a ter em conta para a execução desta preparação, apresentados de forma esquemática na figura 21.

As amostras, colocadas em tabuleiros de plástico, foram secas em estufa limpa a uma temperatura nunca superior a 40°C. Numa sala limpa, com mecanismo de extracção de poeiras, efectuou-se a homogeneização e o quarteamo. Dois quartos opostos da amostra foram arquivados em saco de plástico novo. O peneiramento da outra metade da amostra foi levado a efeito com malha de nylon de 80 mesh (188 µm), em recipientes de plástico. A

fracção <188 μm foi acondicionada em frascos de plástico esterilizados e novos, de 100 ml, devidamente referenciados, enquanto que a fracção superior foi rejeitada.

Usaram-se equipamentos, ferramentas e contentores apropriados durante toda a sequência de preparação física das amostras, por forma a evitar contaminação. É de referir em particular que todos os utensílios utilizados foram lavados, secados e limpos com álcool etílico, após o peneiramento de cada amostra.

Todas as amostras de campo, independentemente de serem originais ou duplicados, sofreram o tratamento físico descrito nos parágrafos anteriores.

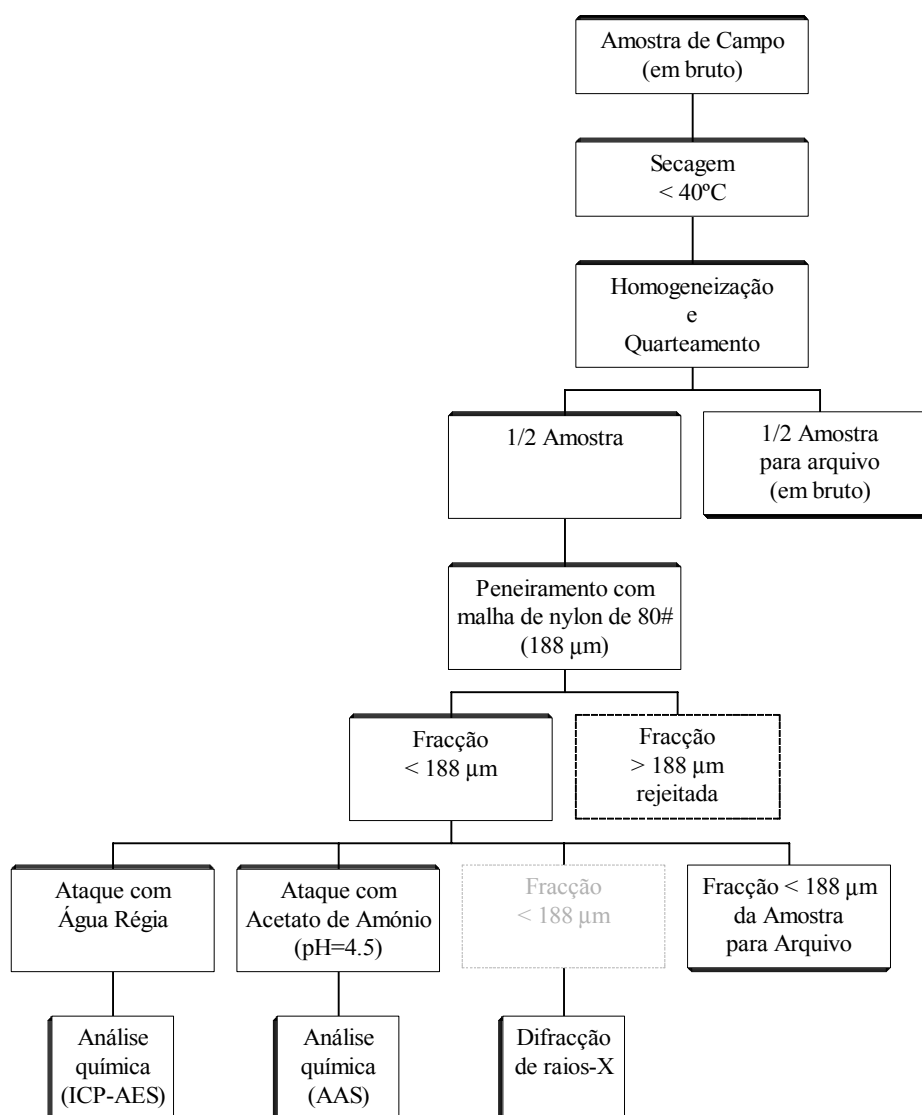


Fig. 21 - Fluxograma da preparação das amostras

ANÁLISE

Utilizaram-se dois métodos de preparação e análise químicas. No primeiro caso as amostras foram decompostas com Água Régia seguido de análise química por “Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry” (ICP-AES); no segundo, fizeram-se análises por “Atomic Absorption Spectrometry” (AAS) depois de se terem atacado as amostras com Acetato de Amónio tamponizado a pH 4.5.

Foi ainda realizada uma terceira análise por Difrakção de Raios-X, sobre a fracção <188 µm dos sedimentos de corrente.

A preparação e análise químicas para cada um dos casos mencionados foram realizadas sempre no mesmo laboratório. No primeiro caso o procedimento foi realizado em três fases, tantas quantas as fases de campo, o que representa uma desvantagem, devido a possíveis derivas relacionadas com variações temporais nas variáveis do laboratório. Para minorar este problema foram incluídas na segunda e terceira fases amostras da primeira, o que possibilitou a avaliação e correcção da referida deriva. No segundo caso a preparação e análise químicas foram realizadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, numa única fase.

Além dos habituais processos de rotina de controlo de qualidade levadas a cabo pelo laboratório, o próprio projecto tem procedimentos que seguem as recomendações do projecto nº 259 do IGCP (DARNLEY *et al.*, 1995) e que consiste na introdução de duplicados de campo e de duplicados analíticos com uma taxa de 1 em cada 10, bem como na prévia renumeração aleatória das amostras antes do ataque e análise químicos.

Água Régia + ICP-AES

A digestão com Água Régia é o método de ataque químico mais usado em estudos ambientais de metais pesados.

Este não é um ataque total, isto é, não dissolve totalmente todos os minerais presentes em amostras de solo e sedimentos de corrente. A capacidade de digestão varia de

elemento para elemento e depende da mineralogia do material que compõe a amostra. Dissolve totalmente a maioria dos sulfuretos, óxidos, minerais de argila e minerais secundários formados durante os processos de formação dos solos e transporte de sedimentos. São também libertados elementos ligados à matéria orgânica. No entanto, a maioria dos minerais silicatados não são dissolvidos.

Este tipo de digestão pode, pois, ser usado para nos dar uma ideia da amplitude máxima de elementos que pode ser libertada dos solos ou sedimentos em condições de acidez extrema, isto é, permite extrair a “fase móvel” dos elementos, habitualmente associada à fracção fina dos sedimentos de corrente (ROSE *et al.*, 1979; THOMPSON, 1983; CHAO & SANZOLONE, 1992).

Apesar de o projecto nº 259 do IGCP (DARNLEY *et al.*, 1995) indicar a dissolução “total” como prioritária, no que diz respeito ao ataque químico, optou-se pela dissolução com Água Régia em detrimento daquela, devido à forte componente ambiental que este trabalho apresenta.

Segundo informação do laboratório comercial canadiano (ACME Laboratory) onde foi realizado a dissolução com Água Régia, a preparação química consistiu no ataque de 0.500 gramas de amostra com 3 ml de Água Régia (HCl + HNO₃, nas proporções 3:1) a 95°C durante 1 hora, seguido de diluição com água destilada até perfazer 10 ml. Ainda segundo o laboratório, este ataque é parcial para Mn, Fe, Sr, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, V e W e limitado para Na, K e Al.

As soluções obtidas após dissolução com água régia, foram analisadas por espectrometria de emissão atómica (espectrómetro Jarrel Ash) com plasma de indução acoplado, método vulgarmente conhecido por “espectrometria ICP” ou mais simplesmente por “ICP-AES” e cujos fundamentos e capacidades do método estão descritos por vários autores (e.g. JARVIS & JARVIS, 1992; PINTO, 1977). Tal como o ataque químico, também esta análise química foi, naturalmente, efectuada em três fases.

Os elementos analisados (32) foram os que constam na tabela II, onde se apresentam também os limites de detecção indicados pelo laboratório em cada uma das fases analíticas. É de destacar que alguns dos elementos analisados - Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Tl

e Zn - fazem parte do grupo dos chamados "priority pollutant metals" (GLANZMAN & CLOSS, 1993), e outros aqui não incluídos apresentam interesse económico e/ou de interesse ambiental, nomeadamente Au, Bi, Co, La, Mn, Mo, P, Th, Ti, U e W.

O mercúrio analisado na primeira fase do projecto foi analisado por um método diferente – espectrometria de absorção atómica (AAS) sem chama (VIETS & O’LEARY, 1992), para o qual o limite de detecção (5 ppb) e sensibilidade analítica são completamente diferentes dos mesmos parâmetros das fases seguintes, em que as amostras foram analisadas por “ICP-AES” (limite de detecção 1 ppm).

Devido a estas diferenças os dados da 1ª fase não são comparáveis com os obtidos nas 2ª e 3ª fases. Por este motivo, este elemento não será objecto de avaliação, estudo ou discussão no decorrer deste trabalho.

Tabela II
Limites de Detecção indicados pelo laboratório para 32 elementos
em cada uma das três fases de análise

Elemento	Limites de detecção			Elemento	Limites de detecção		
	1ªfase	2ªfase	3ªfase		1ªfase	2ªfase	3ªfase
Ag ppm	0,1	0,3	0,3	Mg %	0,01	0,01	0,01
Al %	0,01	0,01	0,01	Mn ppm	2	2	2
As ppm	2	2	2	Mo ppm	1	1	1
Au ppm	2	2	2	Na %	0,01	0,01	0,01
B ppm	2	3	3	Ni ppm	1	1	1
Ba ppm	1	1	1	P %	0,001	0,001	0,001
Bi ppm	2	2	3	Pb ppm	2	2	2
Ca %	0,01	0,01	0,01	Sb ppm	2	2	3
Cd ppm	0,2	0,2	0,2	Sr ppm	2	2	2
Co ppm	1	1	1	Th ppm	2	2	2
Cr ppm	1	1	1	Ti %	0,01	0,01	0,01
Cu ppm	1	1	1	Tl ppm	5	5	5
Fe %	0,01	0,01	0,01	U ppm	5	5	8
Hg *	5 ppb	1 ppm	1 ppm	V ppm	2	2	2
K %	0,01	0,01	0,01	W ppm	1	2	2
La ppm	1	1	1	Zn ppm	1	1	1

* Na 1ª fase o Hg foi analisado por espectrometria de absorção atómica sem chama

As restantes indicações são referentes a análises por espectrometria de emissão atómica-ICP

Acetato de Amónio (AcNH₄) + AAS

Adicionalmente à dissolução com Água Régia foi também efectuado a extracção química com Acetato de amónio (AcNH₄) 1M tamponizado a pH 4.5. Este ensaio que é mais fraco que o anterior, foi usado para definir o teor dos elementos facilmente extraível, isto é, fundamentalmente os catiões de troca. Segundo CARDOSO FONSECA (1982) a utilização deste reagente em zonas mineralizadas pode levar a resultados diferentes, em função do comportamento das fases minerais presentes nas amostras. Este autor mostrou que para além dos catiões de troca e carbonatos, outras fases minerais podem ser dissolvidas, tais como alguns minerais de cobre (malaquite, cuprite e parcialmente o chrisocolo), de zinco (smithsonite e willemite) e de chumbo (cerusite, anglesite, piromorfite e parcialmente a coronadite).

A dissolução foi efectuada juntando a 1 grama de amostra, 20 ml de AcNH₄ 1M a pH 4.5 (ajustado com ácido acético) num tubo de vidro. Depois de fechado com rolha de polietileno, foi a agitar a 140 rpm em posição horizontal, durante 10 horas. Seguiu-se centrifugação a 4000 rpm durante 5 minutos e filtragem. A solução foi colocada num balão volumétrico de 25 ml, onde se fez até este volume com acetato de amónio a pH 4.5.

Analysaram-se as soluções obtidas, após dissolução com AcNH₄, por Espectrometria de Absorção Atómica com Chama (AAS) com um espectrofotómetro GBC 600 (PARSONS *et al.*, 1983). Apesar de não ter sido possível analisar por este método um lote de elementos tão vasto quanto o anterior, foi, no entanto, possível escolher o Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, dos quais os últimos cinco estão incluídos na lista dos já citados "priority pollutant metals".

Difracção de Raios-X (DRX)

Considerou-se conveniente fazer uma caracterização, em termos mineralógicos, da fracção <188 µm (<80 mesh) das amostras de sedimentos de corrente colhidas em todo o país. Para cumprir este objectivo, 140 (cerca de 20 %) do total de 653 amostras foram

analisadas, por difracção de raios-X (DRX). As amostras a analisar foram escolhidas aleatoriamente, mas de forma a que as áreas das unidades geoestrututais bem como dos principais tipos de rocha existentes em Portugal ficassem proporcionalmente representados.

A técnica analítica DRX fornece informações precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes nas amostras, para além de ser rápida, versátil e não destrutiva (GOMES, 1988). Os difractogramas foram obtidos com um equipamento Philips, formado por um gerador PW 1130/90, goniómetro PW 1050/70, unidade de comando PW 1710 e registador PM 8203. A radiação utilizada foi $K\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) obtida a 20 mA e 30 Kv, a velocidade do goniómetro foi de $1^\circ / \text{minuto}$ e a velocidade do papel de registo foi de $1 \text{ cm} / \text{min}$.

Este método de análise permite, por um lado, determinar qualitativamente quais os minerais presentes na amostra e, por outro, fazer uma determinação semiquantitativa através da interpretação dos difractogramas. Esta foi realizada seguindo-se os critérios recomendados por SCHULTZ (1964) e THOREZ (1976).

QUALIDADE DOS DADOS

A interpretação de dados geoquímicos regionais é baseada em informação derivada de análises químicas de amostras processadas numa sucessão de estádios. A qualidade da interpretação depende da qualidade da informação produzida nestes estádios para além da perícia do intérprete. Todos os estádios, desde a amostragem até à análise, introduzem variabilidade nos dados finais. O padrão e distribuição natural dos elementos são sempre de alguma forma distorcidos. As variabilidades de amostragem e analítica não podem ser totalmente removidas mas podem ser minimizadas. É essencialmente sobre este tipo de problemas que incidiremos neste sub-capítulo.

O efeito da heterogeneidade local ou erro de amostragem pode ser minorado colhendo-se várias sub-amostras no local de amostragem – Amostragem Compósita (Fig. 20). Uma amostra compósita reflecte melhor o nível médio local dos teores nos elementos do que uma amostra simples, sendo conseqüentemente mais representativa do local. Este procedimento de amostragem é o mais recomendado, particularmente em levantamentos

regionais, onde se pretende definir padrões geoquímicos de larga escala. Este tipo de amostragem reduz a necessidade de análises sem que haja incremento nos custos da amostragem ou perda de informação significativa, se a compararmos com análises de amostras simples (GARRETT & SINDING-LARSEN, 1984).

O uso de réplicas de amostragem (Fig. 20) e analíticas foi outro dos procedimentos levados a cabo neste trabalho. Estas réplicas permitem estimar e comparar as respectivas componentes de variância, através do modelo de réplica em dois estádios, representado na figura 22 (GARRETT & GOSS, 1979 e 1980).

A renumeração aleatória das amostras antes da análise é um procedimento aconselhável, uma vez que remove eventuais relações sistemáticas entre a ordem de análise e localização geográfica. Através da renumeração aleatória as variações sistemáticas do nível analítico são transformadas em variabilidade analítica, aumentando-a.

Para a avaliação da qualidade dos resultados analíticos, foram usados diversos procedimentos matemáticos, cujas fórmulas matemáticas são apresentadas na tabela III.

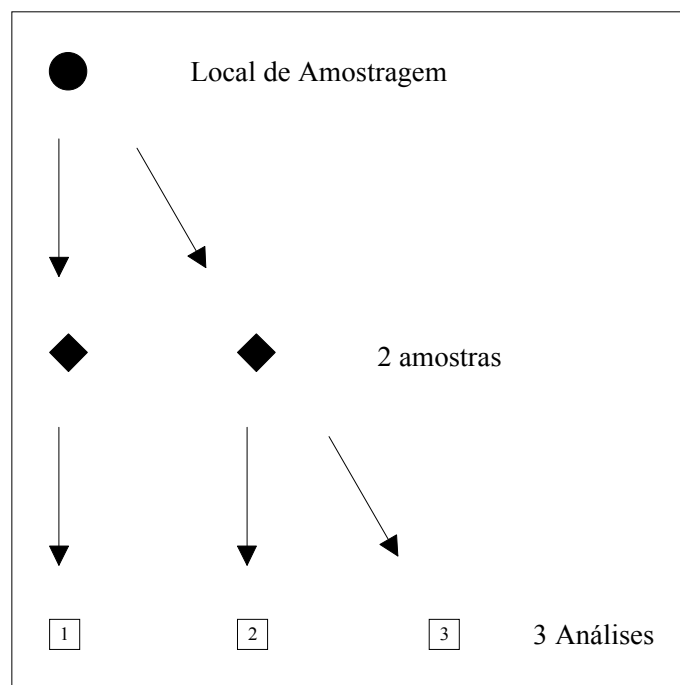


Fig. 22 - Modelo não balanceado de dois níveis

- 1 - análise da amostra original
- 2 - análise do duplicado de campo
- 3 - análise de réplica analítica do duplicado de campo

Tabela III

Lista de fórmulas usadas para a discussão da qualidade dos resultados analíticos

$$\sigma_D^2 = \sigma_N^2 + \sigma_{SA}^2 \dots\dots\dots(1)$$

$$\sigma_{SA}^2 = \sigma_S^2 + \sigma_A^2 \dots\dots\dots(2)$$

$$\sigma_D^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_{1i} - \bar{X}_1)^2 \dots\dots\dots(3)$$

$$\sigma_{SA}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(X_{1i} - X_{2i})^2}{2} \dots\dots\dots(4)$$

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(X_{2i} - X_{3i})^2}{2} \dots\dots\dots(5)$$

$$F_1 = \frac{\sigma_D^2}{\sigma_{SA}^2} \dots\dots\dots(6)$$

$$F_2 = \frac{\sigma_{SA}^2}{\sigma_A^2} \dots\dots\dots(7)$$

$$R_{SA} \% = \frac{1.98\sigma_{SA}}{\bar{X}_1} 100 \dots\dots\dots(8)$$

$$R_A \% = \frac{1.98\sigma_A}{\bar{X}_3} 100 \dots\dots\dots(9)$$

$$V_N \% = \frac{\sigma_D^2 - \sigma_{SA}^2}{\sigma_D^2} 100 \dots\dots\dots(10)$$

$$V_{SA} \% = \frac{\sigma_{SA}^2}{\sigma_D^2} 100 \dots\dots\dots(11)$$

$$V_A \% = \frac{\sigma_A^2}{\sigma_D^2} 100 \dots\dots\dots(12)$$

$$V_S \% = \frac{\sigma_{SA}^2 - \sigma_A^2}{\sigma_D^2} 100 \dots\dots\dots(13)$$

$$d_{m1} \% = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{1i} - X_{2i}}{X_{1i} + X_{2i}} \right| 100 \dots\dots\dots(14)$$

$$d_{m2} \% = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{2i} - X_{3i}}{X_{2i} + X_{3i}} \right| 100 \dots\dots\dots(15)$$

$$P_r \% = \left| \frac{\mu - \bar{X}}{\mu} \right| 100 \dots\dots\dots(16)$$

$$R_a \% = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}{\bar{X}} 100 \dots\dots\dots(17)$$

σ_D^2 = Variância total dos dados

σ_N^2 = Variância natural ou geoquímica dos dados

σ_{SA}^2 = Variância de amostragem e analítica

σ_S^2 = Variância de amostragem

σ_A^2 = Variância analítica

F_1 e F_2 = Análise de variâncias (serve para testar se o denominador é significativamente inferior ao numerador, para um determinado nível de significância) (KRUMBEIN & GRAYBILL, 1965)

N = Número de duplicados de campo (equações 3 e 4) ou de duplicados analíticos (equação 5)

\bar{X}_1 = Média das N amostras de rotina

\bar{X}_2	= Média dos N duplicados de campo
\bar{X}_3	= Média dos N duplicados analíticos
X_{1i}	= Teor na amostra de rotina i
X_{2i}	= Teor no duplicado de campo i
X_{3i}	= Teor no duplicado analítico i
$R_{SA}\%$	= Reprodutibilidade de amostragem e analítica, para um nível de 95 %
$R_A\%$	= Reprodutibilidade analítica, para um nível de 95 %
$V_N\%$	= Variância relativa natural ou geoquímica dos dados
$V_{SA}\%$	= Variância relativa de amostragem e analítica
$V_A\%$	= Variância relativa analítica
$V_S\%$	= Variância relativa de amostragem
d_{m1}	= Diferença média relativa entre amostras e duplicados de amostragem
d_{m2}	= Diferença média relativa entre duplicados de amostragem e duplicados analíticos
GL	= Graus de Liberdade (N-1 na equação 3 e N na equação 4 e 5)
$P_r\%$	= Medida da Precisão analítica (com base no padrão de laboratório)
$R_a\%$	= Reprodutibilidade analítica (com base no padrão de laboratório)
μ	= valor verdadeiro do padrão de laboratório (equação 16)
X_i	= Teor “lido” em cada uma das determinações i do padrão de laboratório (equação 17)
\bar{X}	= média aritmética das n determinações do padrão de laboratório (equações 16 e 17)
n	= Número de determinações do padrão de laboratório (equação 17)
Nota	Foram utilizados os logaritmos dos dados em todas as fórmulas excepto nas equações 14, 15 e 16, nas quais se usaram os dados naturais.

Dados obtidos por Água Régia + ICP-AES

A estimativa da precisão analítica ($P_r\%$), calculada através da equação 16 (Tabela III), e da reprodutibilidade analítica ($R_a\%$), calculada através da equação 17 (Tabela III), foram possíveis graças a três padrões de laboratório - padrão C, padrão C2 e padrão C3 – analisados respectivamente nas fases 1^a, 2^a e 3^a. O número de determinações destes padrões foi de 7 para o padrão C, 11 para o C2 e 6 para o C3 (Tabela IVa). Na tabela IVb são apresentados valores médios da precisão analítica ($P_r\%m$) e reprodutibilidade analítica ($R_a\%m$), que não são mais do que a média dos respectivos valores da tabela IVa, ponderados pelo número de determinações efectuado para cada um dos padrões.

Por iniciativa do laboratório, 24 amostras (7 da 1^a fase, 11 da 2^a e 6 da 3^a) foram reanalisadas, permitindo o cálculo de uma outra medida de reprodutibilidade analítica ($R_{RE}\%$), calculada através das equações 5 e 9 (Tabela III).

Foram colhidas e analisadas amostras duplas em 66 locais de amostragem (cerca de 10 % do total), das quais 22, 29 e 15 correspondem respectivamente às 1ª, 2ª e 3ª fases anteriormente referidas; de 44 dos 66 duplicados de campo foram enviadas duas porções para análise dando origem a 44 réplicas analíticas. Este último procedimento só foi efectuado nas 2ª e 3ª fases. Com estes duplicados amostrais e analíticos construiu-se a tabela V, onde são apresentados alguns estatísticos que serviram essencialmente para verificar o peso que a variância de amostragem e analítica têm na variância total.

Para a correcção de eventuais diferenças do nível analítico entre os dados das três fases, foi decidido incluir 20 amostras da primeira nas fases seguintes. Esta correcção foi efectuada através de um nivelamento paramétrico (DARNLEY *et al.*, 1995) relativo aos dados da 2ª fase. Com as vinte amostras acima referidas, calculou-se a recta de regressão

($y=ax+b$) entre os resultados analíticos da 2ª fase (y) e os dados analíticos de cada uma das outras duas fases (x), (ver exemplo do Zn, na figura 23). Na recta calculada para cada elemento e para cada uma das fases a corrigir foi introduzido no “ x ” cada um dos teores observados obtendo-se o respectivo valor corrigido (y). Os dados de alguns elementos foram previamente logaritmicados, por forma a se obter uma maior homogeneidade da variância.

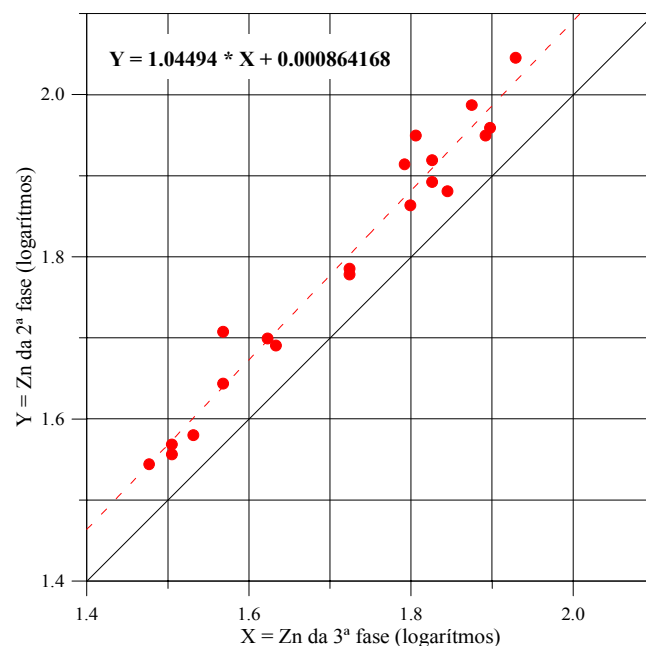


Fig. 23 - Nivelamento paramétrico de resultados analíticos obtidos em fases diferentes. Exemplo da normalização dos dados da 3ª fase relativamente aos da 2ª fase, para o caso do Zn

Como se pode observar na tabela II, os elementos Ag, B, Bi, Sb, U e W apresentam diferenças quanto ao limite de detecção entre as várias fases separadas temporalmente. Para se corrigir esta diferença optou-se por se normalizar todos os dados através de uma simples

subtração do nível dos teores igual à diferença dos limites de detecção de cada elemento. Esta foi a única correcção efectuada para os elementos em questão uma vez que, como se pode verificar na tabela IVb, qualquer deles apresenta menos de 25 % de amostras com teores superiores ao limite de detecção.

Para efeitos de cálculo de estatísticos, aos teores inferiores ao limite de detecção atribuíram-se valores definidos por LD/2.

Na Tabela IVb são apresentados os 31 elementos analisados, o limite de detecção (LD) já corrigido, o número de amostras com teores inferiores, iguais e superiores ao limite de detecção; a precisão ($P_r\%$) e a reprodutibilidade ($R_a\%$) analíticas médias e a reprodutibilidade analítica ($R_{RE}\%$) e o coeficiente F, que serviu para comparar a variância total com a variância de análise das amostras com réplicas. A precisão e as reprodutibilidades foram calculadas para um nível de significância de 5 %.

Para o Tl não foi possível fazer qualquer estimativa de controlo de qualidade através dos padrões pois estes apresentam teores inferiores ao próprio limite de detecção (Tabela IVa). Também não foi possível o cálculo do valor de $R_{RE}\%$ para este elemento e para o Au pelo mesmo tipo de problema com as réplicas analíticas.

Observando a tabela IVb constata-se que os elementos Au, Tl, Mo, U, Ag, Sb, W, Bi, Cd, B e Na apresentam teores acima do limite de detecção (LD) em menos de 40 % das amostras e o Ti não ultrapassa os 64 %. Os casos mais graves são os dois primeiros com menos de 1 %; os dois seguintes não apresentam mais de 10 % e dos restantes apenas o Na (38 %) apresenta teores acima do LD em mais de 25 % das amostras. Este facto condiciona a interpretação de qualquer tipo de parâmetro calculado a partir dos teores nas amostras, sendo um indicador negativo da qualidade dos dados analíticos. De referir ainda que o Th (18,8 %) e As (16,5 %) também apresentam algumas amostras com teor igual ou inferior ao LD e Co (3,7 %) e Ni (2,9 %) algumas amostras com teor igual ao LD.

Da tabela IVb pode verificar-se que a precisão analítica média ($P_r\%$) é, em geral, razoável. De todos os elementos, 21 apresentam um valor de $P_r\%$ inferior a 10 %. Os elementos que apresentam mais fraca precisão ($P_r\%$ superior a 10 %) são W, U, Au, Ti, Na, Sb, K, As e Bi, particularmente os dois primeiros, que apresentam um valor de $P_r\%$ superior a 20 %.

Tabela IVa

Parâmetros analíticos das 7, 11 e 6 determinações respectivamente dos padrões de laboratório C, C2 e C3, analisados durante as determinações de 31 elementos em 653 amostras de sedimentos de corrente em laboratório Canadiano

Elemento	Padrão C (1ª fase)					Padrão C2 (2ª fase)					Padrão C3 (3ª fase)				
	μ	Xm	s	R _a %	P _r %	μ	Xm	s	R _a %	P _r %	μ	Xm	s	R _a %	P _r %
Ag (ppm)	7,1	6,9	0,3	7,8	4,3	6,4	6,6	0,2	5,0	6,4	5,8	5,7	0,2	6,5	5,1
Al (%)	1,93	1,88	0,00	0,0	5,1	2,05	2,15	0,04	4,0	9,7	1,90	1,99	0,06	6,3	8,9
As (ppm)	40	41	2	9,9	3,5	41	39	2	10,4	9,1	51	57	2	6,2	23,1
Au (ppm)	7	7	1	16,2	0,0	8	7	1	13,7	13,4	2	3	1	65,6	49,0
B (ppm)	36	33	1	5,6	14,8	28	28	2	16,0	1,3	19	20	1	10,5	5,2
Ba (ppm)	177	184	5	5,0	8,2	204	207	7	6,4	3,1	155	149	4	4,8	7,4
Bi (ppm)	20	19	2	19,1	14,0	18	19	2	21,3	12,9	24	24	1	8,0	1,4
Ca (%)	0,48	0,50	0,01	4,9	9,3	0,55	0,56	0,02	6,2	4,5	0,60	0,60	0,02	6,0	0,5
Cd (ppm)	18,0	17,5	0,8	8,7	5,3	20,0	20,6	0,5	4,3	6,3	23,5	23,9	0,7	5,9	3,1
Co (ppm)	30	31	1	5,7	5,6	37	35	1	4,3	10,6	12	13	1	8,6	8,2
Cr (ppm)	58	59	2	7,1	4,3	67	68	1	3,0	3,2	170	167	6	7,5	3,5
Cu (ppm)	60	58	2	5,7	7,0	61	61	1	2,3	0,3	66	64	2	6,4	6,9
Fe (%)	3,96	3,96	0,00	0,0	0,0	3,95	4,01	0,07	3,2	3,2	3,40	3,49	0,11	6,1	5,1
K (%)	0,15	0,15	0,00	6,3	3,7	0,14	0,16	0,01	7,5	25,5	0,17	0,16	0,01	6,2	7,7
La (ppm)	38	40	1	5,5	12,5	41	42	1	3,7	6,5	19	18	1	6,9	10,3
Mg (%)	0,88	0,92	0,01	1,6	8,3	1,02	1,02	0,03	4,9	0,9	0,64	0,65	0,02	7,5	3,6
Mn (ppm)	1040	1048	8	1,5	1,5	1196	1189	28	4,6	1,1	781	741	27	7,1	10,0
Mo (ppm)	19	18	1	13,5	5,9	22	21	0	2,8	9,7	26	26	1	9,5	0,0
Na (%)	0,07	0,06	0,00	15,2	20,0	0,06	0,07	0,00	13,6	23,8	0,04	0,04	0,00	0,0	0,0
Ni (ppm)	70	70	3	7,5	0,4	75	76	3	7,0	2,1	37	36	2	9,3	4,4
P (%)	0,090	0,090	0,002	4,3	0,6	0,100	0,098	0,002	4,9	3,6	0,090	0,085	0,002	5,3	10,5
Pb (ppm)	40	39	2	10,8	6,3	40	40	3	12,4	2,2	34	32	3	18,6	10,6
Sb (ppm)	17	14	1	7,3	29,6	17	17	2	17,9	0,0	17	15	2	21,8	26,9
Sr (ppm)	50	51	2	5,9	2,2	52	54	1	2,2	6,9	30	30	1	3,3	2,2
Th (ppm)	38	36	2	11,6	11,1	37	37	1	5,3	0,0	19	18	1	9,1	13,8
Ti (%)	0,09	0,08	0,00	9,1	18,7	0,08	0,09	0,00	6,6	22,3	0,10	0,10	0,01	9,8	6,5
Tl (ppm)	<5	-	-	-	-	<5	-	-	-	-	1	-	-	-	-
U (ppm)	20	18	3	35,4	22,4	21	20	2	19,6	9,3	22	18	2	26,9	38,6
V (ppm)	58	60	0	1,2	7,2	75	76	1	2,7	1,7	82	82	3	6,7	0,8
W (ppm)	12	11	1	12,5	18,7	12	11	0	5,4	17,8	20	25	1	5,0	49,0
Zn (ppm)	132	127	3	5,3	7,0	141	139	5	6,5	2,3	165	165	2	2,8	0,2

μ Valor verdadeiro do respectivo padrão

Xm Média aritmética das determinações de cada um dos padrões

s Desvio padrão das determinações de cada um dos padrões

R_a% Reprodutibilidade analítica de cada um dos padrões (equação 17)

P_r% Precisão analítica de cada um dos padrões (equação 16)

Tabela IVb
Parâmetros analíticos das determinações de 31 elementos em 653 amostras de sedimentos de corrente em laboratório Canadiano

Elemento	LD	Nº Amostras com teor <LD	Nº Amostras com teor =LD	Nº Amostras com teor >LD	P _r %m (p=0.05)	R _a %m	R _{RE} % (p=0.05)	F (p=0.05)
Ag (ppm)	0,1	504	78	71	5,5	6,2	28,2	3,4
Al (%)	0,01	-	-	653	8,2	3,4	2,1	205,6
As (ppm)	2	67	41	545	11,0	9,2	11,1	33,9
Au (ppm)	2	651	1	1	18,4	27,4	-	-
B (ppm)	2	378	110	165	6,2	11,6	28,0	3,1
Ba (ppm)	1	-	-	653	5,7	5,6	2,3	139,2
Bi (ppm)	2	421	102	130	10,3	17,4	34,0	1,0
Ca (%)	0,01	-	1	652	4,9	5,8	2,1	1486,1
Cd (ppm)	0,2	405	98	150	5,2	6,0	30,0	2,6
Co (ppm)	1	-	24	629	8,5	5,8	7,8	39,2
Cr (ppm)	1	-	-	653	3,6	5,3	3,2	116,2
Cu (ppm)	1	-	1	652	3,9	4,3	7,1	40,4
Fe (%)	0,01	-	-	653	2,7	3,0	1,4	680,0
K (%)	0,01	-	1	652	14,7	6,8	2,3	335,5
La (ppm)	1	-	-	652	9,2	5,0	2,9	135,3
Mg (%)	0,01	-	2	651	3,7	4,6	1,7	344,8
Mn (ppm)	2	-	-	653	3,5	4,3	1,1	492,8
Mo (ppm)	1	473	149	31	6,2	7,6	19,0	2,6
Na (%)	0,01	58	345	250	16,7	10,7	7,7	25,9
Ni (ppm)	1	-	19	634	2,2	7,7	7,6	50,6
P (%)	0,001	-	-	653	4,4	4,8	1,5	319,1
Pb (ppm)	2	-	-	653	5,5	13,5	9,9	8,3
Sb (ppm)	2	489	90	74	15,4	15,8	22,7	2,9
Sr (ppm)	2	-	1	652	4,3	3,5	3,1	204,2
Th (ppm)	2	47	76	530	6,7	8,1	8,8	52,8
Ti (%)	0,01	78	160	415	17,3	8,1	2,7	700,2
Tl (ppm)	5	645	3	5	-	-	-	-
U (ppm)	5	601	10	42	20,5	26,0	16,8	7,6
V (ppm)	2	-	-	653	3,1	3,3	2,4	182,7
W (ppm)	1	452	94	107	25,9	7,4	20,3	15,3
Zn (ppm)	1	-	-	653	3,1	5,2	1,2	360,5

LD Limite de detecção

P_r%m Medida da Precisão analítica média, com base nos três padrões de laboratório (equação 16)

R_a%m Reprodutibilidade analítica média, com base nos três padrões de laboratório (equação 17)

R_{RE}%m Reprodutibilidade analítica, com base nas 24 réplicas enviadas pelo laboratório (equação 5)

F Variância total das réplicas/Variância analítica das réplicas; F crítico = 2.0

Os elementos também apresentam razoável reprodutibilidade analítica média ($R_a\%$), verificando-se, pela tabela IVb, que apenas o Au, U, Bi, Sb, Pb, B e Na têm valores superiores a 10 %, sendo que os três últimos não ultrapassam o valor de 15 %.

Se considerarmos a reprodutibilidade analítica $R_{RE}\%$, esta calculada através de réplicas analíticas de amostras que compõem este trabalho, observa-se que Bi, Cd, Ag, B, Sb, W, Mo, U e As são os elementos com pior reprodutibilidade, embora este último não ultrapasse o valor de 12 %.

Repare-se que os valores de $R_{RE}\%$ são em geral inferiores ou iguais aos de $R_a\%$ (Tabela IVb). As exceções mais marcantes são Cd, Ag, W, Mo, B e Bi. É provável que os valores elevados de $R_{RE}\%$ apresentados por estes elementos possam ser explicados pelo facto de as amostras que compõem este trabalho apresentarem teores médios próximos do limite de detecção, ao contrário do que acontece com os padrões do laboratório, que apresentam teores claramente acima do limite de detecção. De facto, verifica-se que muitos métodos analíticos têm fraca sensibilidade para distinguir teores perto do LD em certos elementos, mas apresentam boa reprodutibilidade para teores mais elevados (ver como exemplo o caso do As, na figura 24a).

O teste das variâncias (F), mostra que o peso da variância analítica no total da variância das réplicas é baixo para a generalidade dos elementos. As exceções são Ag, B, Sb, Mo e Cd e especialmente o Bi que é o único elemento a apresentar um valor de F inferior ao F crítico.

Com base nos dados referentes aos padrões e réplicas analíticas fornecidas pelo laboratório, podemos dividir os elementos em dois grupos, quanto aos problemas de reprodutibilidade analítica. O primeiro grupo constituído pelos elementos que apresentam baixa reprodutibilidade - Au, U, Bi, Sb, Pb, B e Na e o segundo grupo no qual estão incluídos os elementos com baixa reprodutibilidade analítica mas fundamentalmente para baixos teores - Cd, Ag, Mo e W podendo também ser incluído neste grupo o As. Os restantes elementos Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Sr, Th, Ti, V e Zn apresentam boa reprodutibilidade analítica.

Para avaliar a representatividade dos erros cometidos desde a amostragem até à obtenção dos resultados analíticos seguiu-se fundamentalmente o método proposto por GARRETT (1969 e 1973) recorrendo às equações 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 (Tabela III).

Calcularam-se estimativas para as variâncias dos dados (σ_D^2), de amostragem e análise (σ_{SA}^2) e analítica (σ_A^2), após o que se compararam as duas primeiras (F_1) e as duas últimas (F_2), para verificar respectivamente a importância dos erros no conjunto dos dados e a importância dos erros analíticos no conjunto dos erros considerados. As reprodutibilidades de amostragem e de análise ($R_{SA}\%$) e analítica ($R_A\%$) foram calculadas para um nível de significância de 5 % (equações 8 e 9). Recorrendo às equações 1 e 2 (RAMSEY, 1993) da tabela III fez-se uma estimativa da variância de amostragem (σ_S^2) e da variância natural (σ_N^2). Pelas equações 10, 11, 12 e 13 (Tabela III) calcularam-se as diferentes variâncias relativas. Todos estes estatísticos são apresentados na tabela V.

Os coeficientes F_1 e F_2 foram comparados com os valores extraídos das tabelas de distribuição F (SPIEGEL, 1977 e DAVIS, 1986), em função dos graus de liberdade (GL) e para um nível de significância (p) de 5 %. Os valores de F inferiores ou iguais aos do F crítico (F_{crit}) indicam que a variância do numerador e do denominador são estatisticamente equivalentes (hipótese nula). No caso de F ser superior ao F_{crit} a variância do denominador é estatisticamente menor que a do numerador.

Calcularam-se ainda as diferenças médias relativas entre as amostras e os duplicados de amostragem (equação 14, tabela III) e os duplicados de amostragem e os respectivos duplicados analíticos (equação 15, tabela III). Estas diferenças, apresentadas em percentagem relativamente à média de cada par, são outra forma de “medir” os erros associados à amostragem e análise (d_{m1}) e à análise (d_{m2}).

O Au que não apresenta uma única determinação $>LD$ entre as 176 análises usadas para o cálculo das variâncias (66 amostras de campo, 66 duplicados de campo e 44 duplicados analíticos), impossibilitando o cálculo de qualquer estimativa dos erros associados a este elemento, com base nestas amostras. Estimativas das reprodutibilidades e variâncias relativas dos elementos com problemas ao nível do LD são muito condicionadas, especialmente para Tl e Ag, para os quais todas as réplicas analíticas e seus pares apresentam teores inferiores ao LD, excepto dois casos (ver figuras 24 e 25).

Tabela V
Alguns parâmetros estatísticos resultantes da análise de variância

Elemento	Amplitude ⁽¹⁾	F ₁ ⁽²⁾	F ₂ ⁽³⁾	R _{SA} %	R _A %	R _S %	V _N %	V _{SA} %	V _A %	V _S %	d _{m1}	d _{m2}
Ag (ppm)	0,05*-0,5	4,4	39,1	29,1	4,6	28,7	77,3	22,7	0,6	22,1	5,7	0,3
Al (%)	0,18-3,02	19,9	3,2	9,7	5,4	8,1	95,0	5,0	1,6	3,5	11,6	6,5
As (ppm)	1*-98	17,4	1,2	19,8	18,2	7,8	94,3	5,7	4,8	0,9	13,0	11,9
Au (ppm)	1*-1*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B (ppm)	1*-29	2,4	1,7	32,6	25,0	20,8	57,7	42,3	25,0	17,3	34,9	21,9
Ba (ppm)	11-308	15,0	5,4	6,9	3,0	6,3	93,3	6,7	1,2	5,4	15,0	6,1
Bi (ppm)	1*-9	1,2	1,0	39,1	39,1	2,1	15,5	84,5	84,2	0,2	44,9	45,2
Ca (%)	0,03-9,70	30,7	4,3	13,9	6,7	12,1	96,7	3,3	0,8	2,5	20,7	9,3
Cd (ppm)	0,1*-1,0	1,8	1,2	30,8	28,5	11,6	43,5	56,5	48,4	8,1	13,9	12,3
Co (ppm)	1-36	20,4	4,8	11,5	5,3	10,2	95,1	4,9	1,0	3,9	14,9	5,9
Cr (ppm)	4-92	17,6	4,1	10,2	5,0	8,8	94,3	5,7	1,4	4,3	16,1	7,3
Cu (ppm)	1-178	21,6	3,4	10,5	5,7	8,9	95,4	4,6	1,4	3,3	15,6	7,4
Fe (%)	0,37-7,45	31,8	3,7	6,6	3,4	5,6	96,9	3,1	0,9	2,3	9,0	5,2
K (%)	0,03-0,78	26,3	4,9	10,1	4,6	9,0	96,2	3,8	0,8	3,0	14,3	5,8
La (ppm)	9-134	13,9	2,6	7,5	4,6	5,9	92,8	7,2	2,7	4,4	13,2	6,9
Mg (%)	0,03-1,83	39,3	4,3	7,2	3,5	6,3	97,5	2,5	0,6	2,0	11,3	5,6
Mn (ppm)	25-4206	33,0	3,1	5,1	2,9	4,2	97,0	3,0	1,0	2,1	15,7	5,8
Mo (ppm)	0,5*-2	2,5	4,7	17,8	8,2	15,7	59,7	40,3	8,6	31,7	5,4	1,1
Na (%)	0,005*-0,28	7,4	1,0	16,9	16,5	3,6	86,6	13,4	12,8	0,6	15,9	12,0
Ni (ppm)	1-67	17,1	1,0	16,5	16,3	2,6	94,2	5,8	5,7	0,1	18,8	12,7
P (%)	0,005-0,326	44,3	3,6	5,5	2,9	4,7	97,7	2,3	0,6	1,6	11,0	5,5
Pb (ppm)	7-98	4,8	1,1	14,7	13,9	4,6	79,1	20,9	18,9	2,0	24,0	19,5
Sb (ppm)	1*-24	5,6	3,6	18,8	10,0	16,0	82,1	17,9	5,0	12,9	14,7	4,5
Sr (ppm)	2-90	19,6	2,1	9,8	6,8	7,1	94,9	5,1	2,4	2,6	13,6	6,8
Th (ppm)	1*-67	15,4	1,3	15,7	13,8	7,4	93,5	6,5	5,1	1,4	19,6	14,8
Ti (%)	0,005*-0,20	40,4	1,3	10,3	9,1	4,7	97,5	2,5	2,0	0,5	11,2	7,2
Tl (ppm)	2,5*-9	2,0	1,0	18,4	18,4	0,0	49,0	51,0	51,0	0,0	2,7	4,1
U (ppm)	2,5*-21	3,4	5,2	33,0	14,5	29,6	70,9	29,1	5,6	23,5	7,8	2,4
V (ppm)	6-188	22,3	5,4	7,6	3,3	6,9	95,5	4,5	0,8	3,6	11,0	5,3
W (ppm)	0,5*-13	5,8	1,9	32,8	23,6	22,7	82,6	17,4	9,0	8,3	12,6	9,3
Zn (ppm)	7-164	29,0	3,5	5,7	3,1	4,8	96,5	3,5	1,0	2,5	11,7	6,2

* =Limite de Detecção/2

⁽¹⁾ Amplitude analítica de 176 análises (66 amostras + 66 duplicados + 44 réplicas analíticas)

⁽²⁾ GL=65 e 66 respectivamente para o numerador e para o denominador; F_{crit}, 5% = 1,53

⁽³⁾ GL=66 e 44 respectivamente para o numerador e para o denominador; F_{crit}, 5% = 1,64

Pela observação da tabela V, verifica-se que o Bi apresenta um valor de F_1 inferior ao F_{crit} , indicando que a variância originada pelos erros de amostragem e análise é semelhante à variância total. Os elementos Cd, Tl, B, Mo, U, Ag, Pb, Sb, W e Na apresentam um valor de F_1 pouco superior ao F_{crit} , e mostram uma variância relativa de amostragem e análise ($V_{SA}\%$) elevada ($>10\%$), superior a 40% para os quatro primeiros e inferior a 20% para os três últimos, indicando também um peso elevado que os erros têm na variância dos dados.

Os valores de F_2 inferiores ao F_{crit} apresentados pelos elementos Bi, Tl, Na, Pb e Cd, e baixos para o caso de B e W, todos eles presentes na lista anterior, indicam que a contribuição dos erro analíticos para o valor elevado de $V_{SA}\%$ que apresentam é decisiva para os primeiros cinco e importante para os outros dois. A variância analítica também é superior à variância de amostragem para Ni, As, Th e Ti. A contribuição da variância de amostragem para um valor de $V_{AS}\%$ elevado é aparentemente forte para o Mo, U, Ag, B e Sb.

Pelos valores de $R_{SA}\%$ verifica-se que os elementos Bi, U, W, B, Cd, Ag, As, Sb, Tl, Mo, Na, Ni, Th, Pb e Ca são os menos reprodutíveis; o As, Ni, Th e Pb essencialmente por problemas analíticos ($R_A\%$ elevado) e Ca devido a problemas de amostragem ($R_S\%$ elevado); destes últimos cinco elementos, o Pb ($79,1\%$) é o único que apresenta uma variância natural ($V_N\%$) inferior a 90% , indicando que para os outros quatro, apesar do $R_A\%$ elevado, o peso dos erros na variância total não é elevado. Os valores elevados de $R_{SA}\%$ para os restantes 10 elementos, confirma os que deles já se disse.

Em consequência do exposto anteriormente, podemos dividir os elementos em vários grupos quanto à origem dos problemas e/ou erros:

- a) Au, Tl, Mo, U, Ag, Sb, W, Bi, Cd, B, Na e Ti e também Th e As apresentam um limite de detecção demasiado elevado, problema particularmente crítico para os primeiros elementos da lista, para os quais será impossível calcular parâmetros que definam valores de fundo;
- b) Au, U, Bi, Sb, Na e provavelmente Tl, que apresentam baixa precisão (juntamente com W, Ti, K e As) e baixa reprodutibilidade;

- c) Pb, As, Th e Ni com problemas de reprodutibilidade analítica, em particular para baixos teores. Neste grupo podem incluir-se Cd, Ag, W, Mo e B; a fraca sensibilidade do método analítico na distinção de teores próximos do LD faz com que teores desta natureza sejam pouco reprodutíveis (ver figura 23, gráficos do As, Th, Ni);
- d) U, Ag, W, B, Sb, Mo, Ca, Cd, Co apresentam reprodutibilidade de amostragem fraca, que poderá ser explicada por eventuais erros cometidos na colheita e/ou preparação das amostras ou por fenómenos do tipo “efeito de pepita” não controláveis. Outra justificação possível, excepto para Ca e Co, é que o valor da reprodutibilidade analítica ($R_A\%$) esteja subestimado, como consequência do elevado número de determinações que não ultrapassam o limite de detecção, dando origem a um valor de $R_S\%$ (ver equações 2 e 8) sobrestimado.

Os elementos As, Ca, Co, K, Ni, Pb, Th e Ti apesar de apresentarem alguns problemas enunciados nas alíneas anteriores foram incluídos em estudos posteriores, uma vez que o valor de F_1 mostra que esses erros são significativamente inferiores à variância dos dados ao mesmo tempo que apresentam uma variância natural ($V_N\%$) superior a 75 %. Com o Na, W, Sb e Ag sucede o mesmo, mas o número de amostras acima do LD é demasiado pequeno para serem incluídos naquele lote de elementos.

Em conclusão deste estudo, consideramos que os elementos a incluir em estudos estatísticos posteriores são vinte: Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Th, Ti, V e Zn.

Optámos, no entanto, por deixar em aberto a possibilidade de, sempre que considerarmos conveniente ou oportuno, nos referirmos aos restantes elementos Ag, Au, B, Bi, Cd, Na, Sb, Tl, U e W. Uma vez que a falta de qualidade analítica destes elementos se deve essencialmente a um limite de detecção elevado e problemas derivados deste, consideramos importante apresentar a cartografia dos teores acima dos respectivos LDs, apesar destes não traduzirem os valores de fundo geoquímico de Portugal Continental. Será particularmente interessante observar a cartografia daqueles elementos que apresentam valor económico e/ou ambiental.

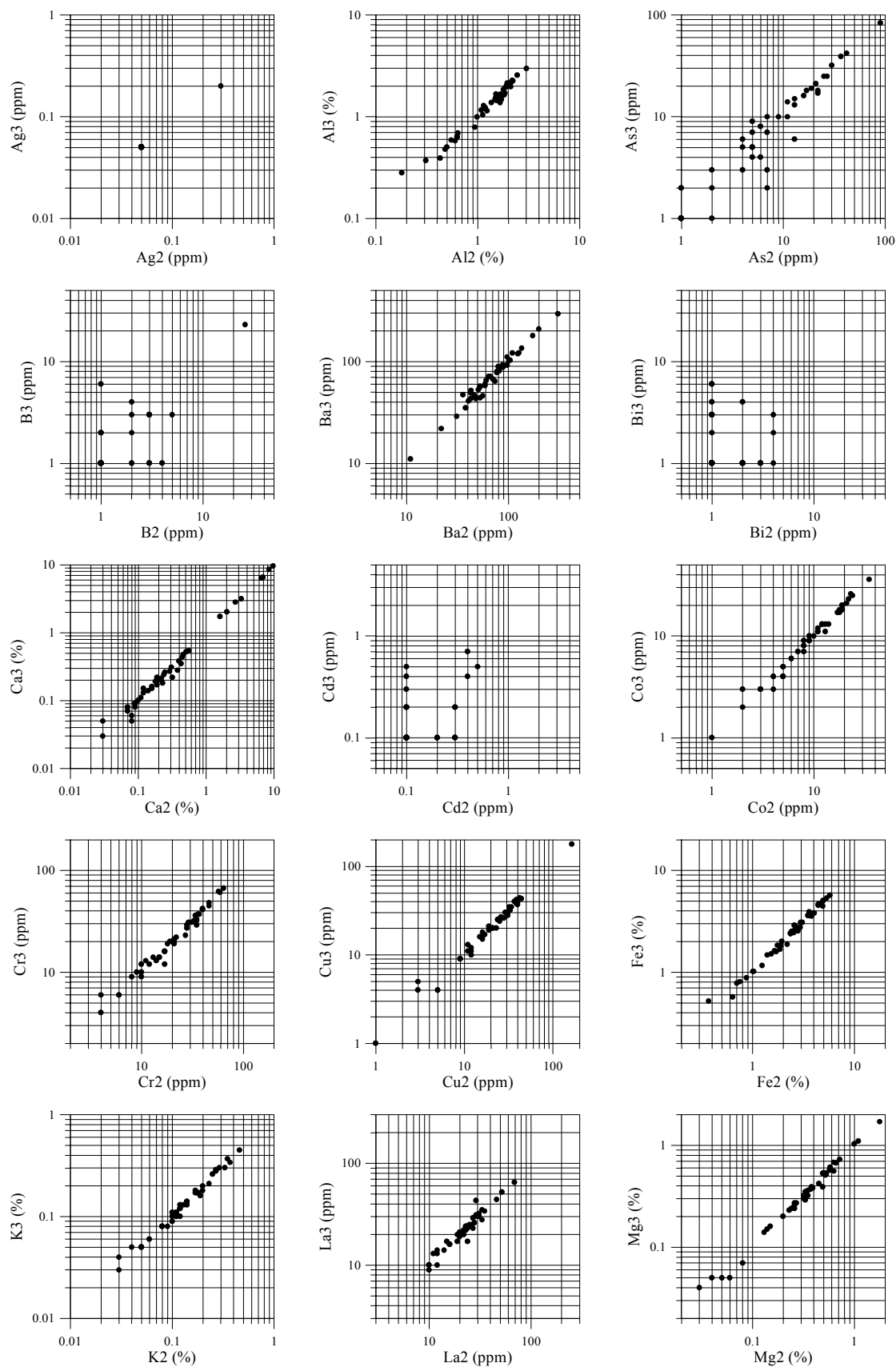


Fig. 24a – Diagramas de dispersão dos duplicados de análise para Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La e Mg.

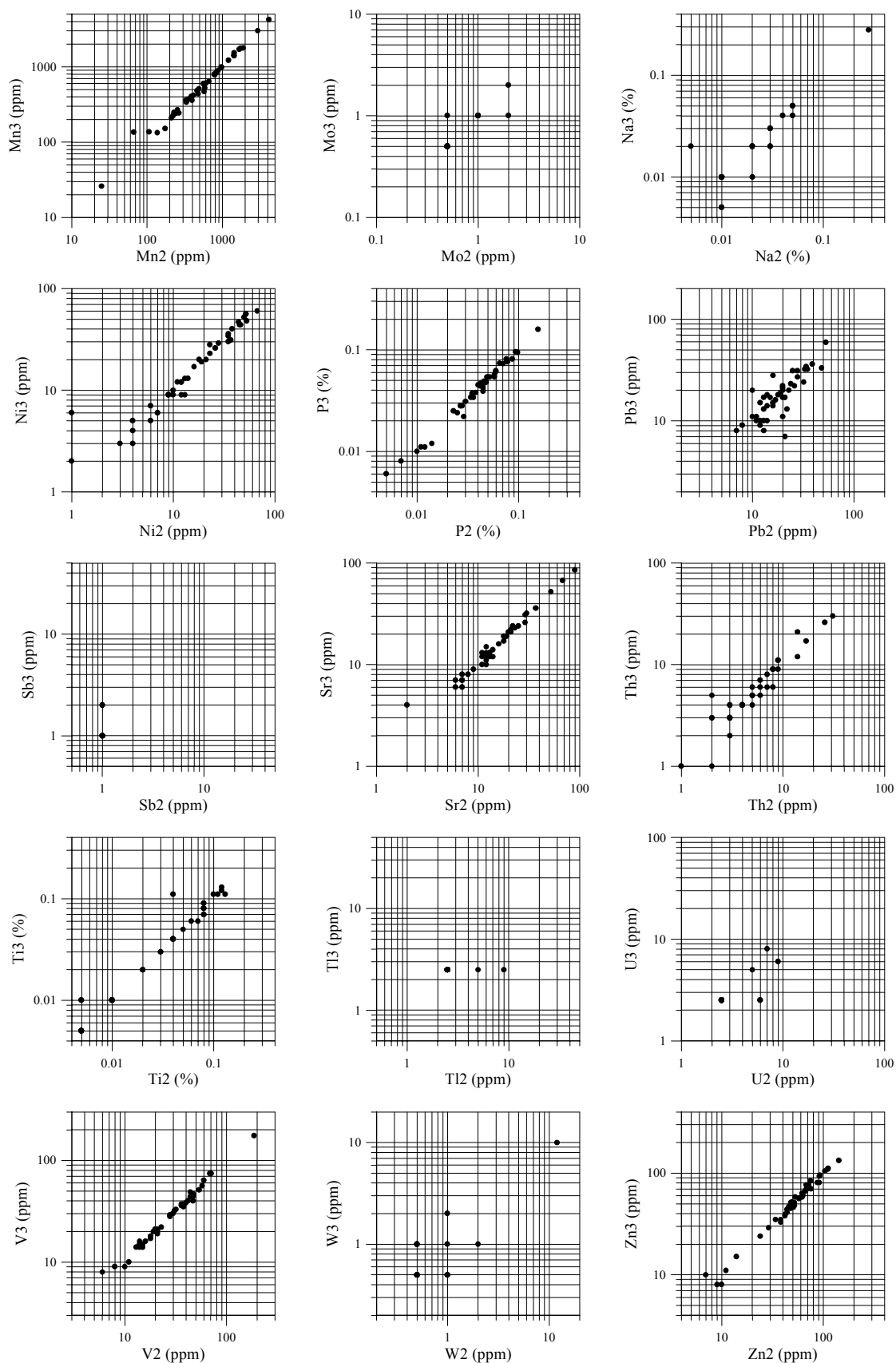


Fig. 24b – Diagramas de dispersão dos duplicados de análise para Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn

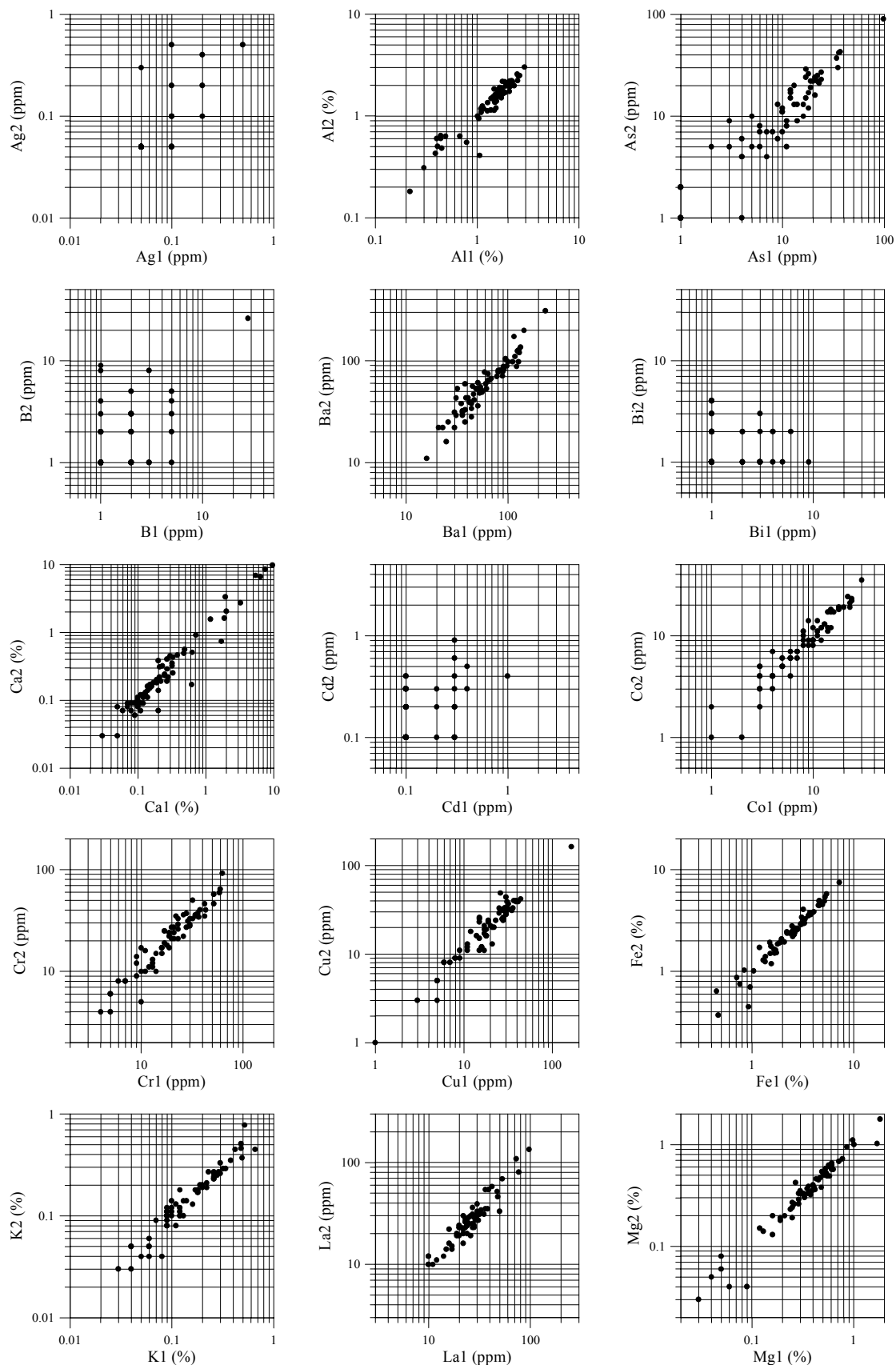


Fig. 25a – Diagramas de dispersão dos duplicados de campo para Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La e Mg.

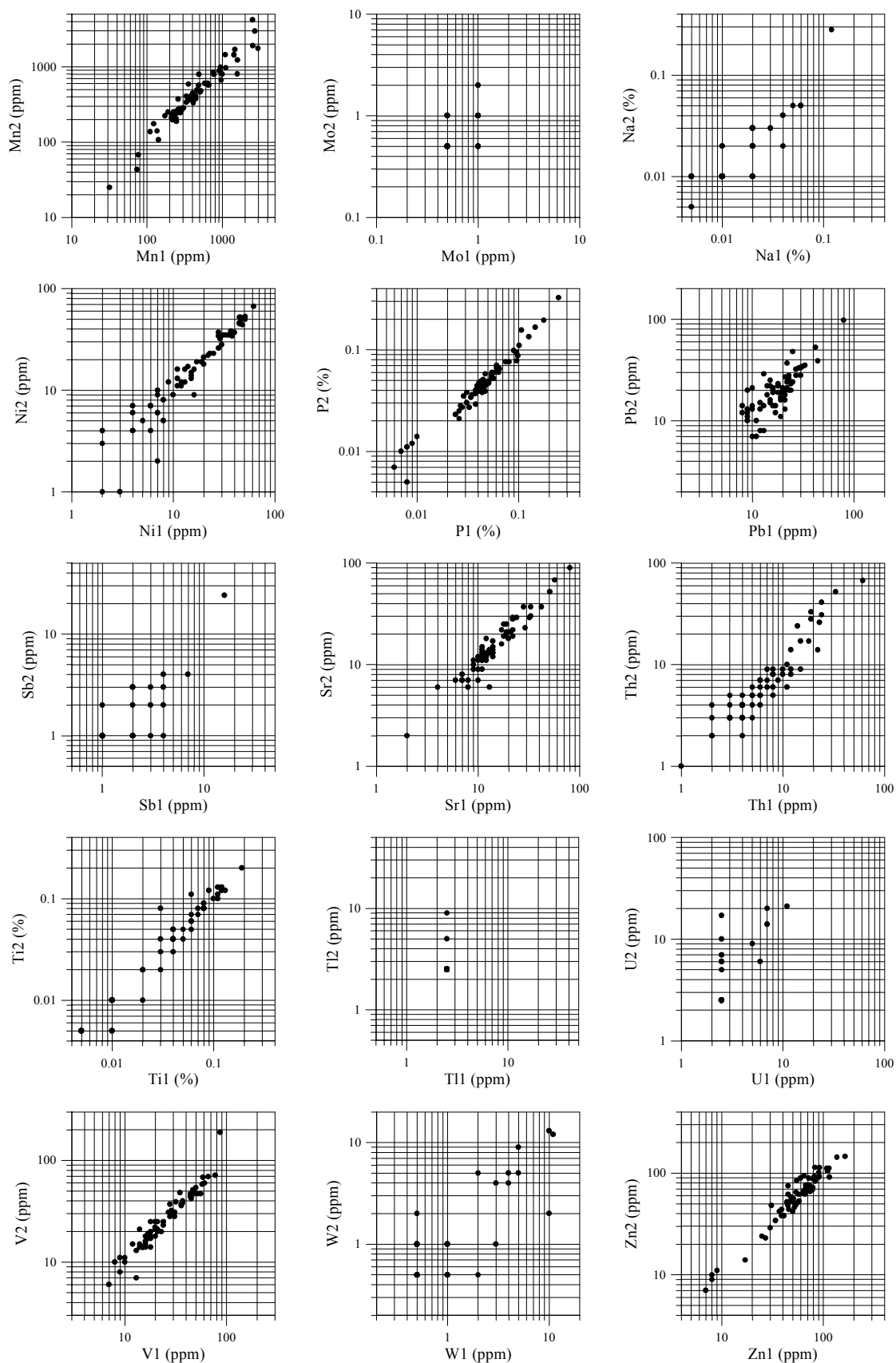


Fig. 25b – Diagramas de dispersão dos duplicados de campo para Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn.

Dados obtidos por AcNH₄ + AAS

Para testar a qualidade dos dados obtidos por absorção atômica após ataque com acetato de amónio, foram reanalisadas 127 amostras (cerca de 20 % do total de 653 amostras). Estes duplicados analíticos permitiram o cálculo da reprodutibilidade analítica ($R_A\%$) através das equações 5 e 9 (Tabela III). Também foi calculada a variância analítica relativa ($V_A\%$) e realizado o teste das variâncias (F), que permitem avaliar o peso da variância analítica no total da variância das réplicas.

Tabela VI

Alguns parâmetros de verificação da qualidade na determinação dos teores em 6 elementos por AAS após ataque com Acetato de Amónio de 653 amostras de sedimentos de corrente, com base em 127 réplicas analíticas

Elemento	Dados tal qual					Dados “corrigidos”				
	LD	<=LD	$R_A\%$	$V_A\%$	F	LD _C	<=LD	$R_A\%$	$V_A\%$	F
Co ppm	0,10	97	21,4	8,2	12,2	0,50	194	11,4	4,1	24,5
Cr %	0,10	457	20,6	6,8	14,8	0,50	521	13,4	2,2	45,3
Cu ppm	0,10	44	9,5	0,6	173,7	-	-	-	-	-
Ni ppm	0,10	150	31,7	13,0	7,7	1,00	366	10,5	3,5	28,9
Pb ppm	0,10	158	36,2	8,2	12,2	1,00	237	14,3	1,8	55,1
Zn ppm	0,10	1	9,5	0,7	150,6	-	-	-	-	-

LD Limite de detecção
 <=LD Número de amostras com teor inferior ou igual ao Limite de detecção
 LD_C Limite de detecção corrigido
 $R_A\%$ Reprodutibilidade analítica (equações 5 e 17 da tabela III)
 $V_A\%$ Variância analítica relativa (equações 3, 5 e 12 da tabela III)
 F (equações 3, 5 e 6 da tabela III); F crítico = 1,5 para p=0,05

Sendo este um ataque químico fraco, seria de esperar que muitas amostras apresentassem teores iguais ou inferiores a 0,10 ppm, o que se veio a verificar de forma particularmente vincada para o Cr e também para o Pb e Ni.

Os valores claramente elevados de $R_A\%$ para Pb, Ni, Co e Cr indicam uma fraca reprodutibilidade para estes elementos. Como se pode verificar pela figura 26, apesar de essa reprodutibilidade ser baixa para teores baixos ela é melhor para teores mais elevados. O teste do F (Tabela VI) indica, no entanto, que a variância de análise é significativamente inferior à variância total das réplicas. Em consequência destes resultados, para a elaboração

dos mapas correspondentes optou-se por se fazer alguns ajustes que têm a haver com a baixa reprodutibilidade que estes elementos apresentam para os baixos teores. Assim, para o Pb e Ni o teor máximo considerado para o diâmetro mínimo foi de 1.00 ppm e para o Cr e Co esse valor é de 0.50 ppm; repare-se que com estes valores a reprodutibilidade e variância analíticas melhoram razoavelmente (segunda parte da Tabela VI) para os elementos em causa. Já para o Cu e Zn o procedimento foi semelhante ao utilizado para os dados após ataque com água régia, uma vez que, como se pode ver pelos gráficos correspondentes da figura 24, não apresentam problemas evidentes para os baixos teores e apresentam um valor de $R_A\%$ inferior a 10 % (Tabela VI).

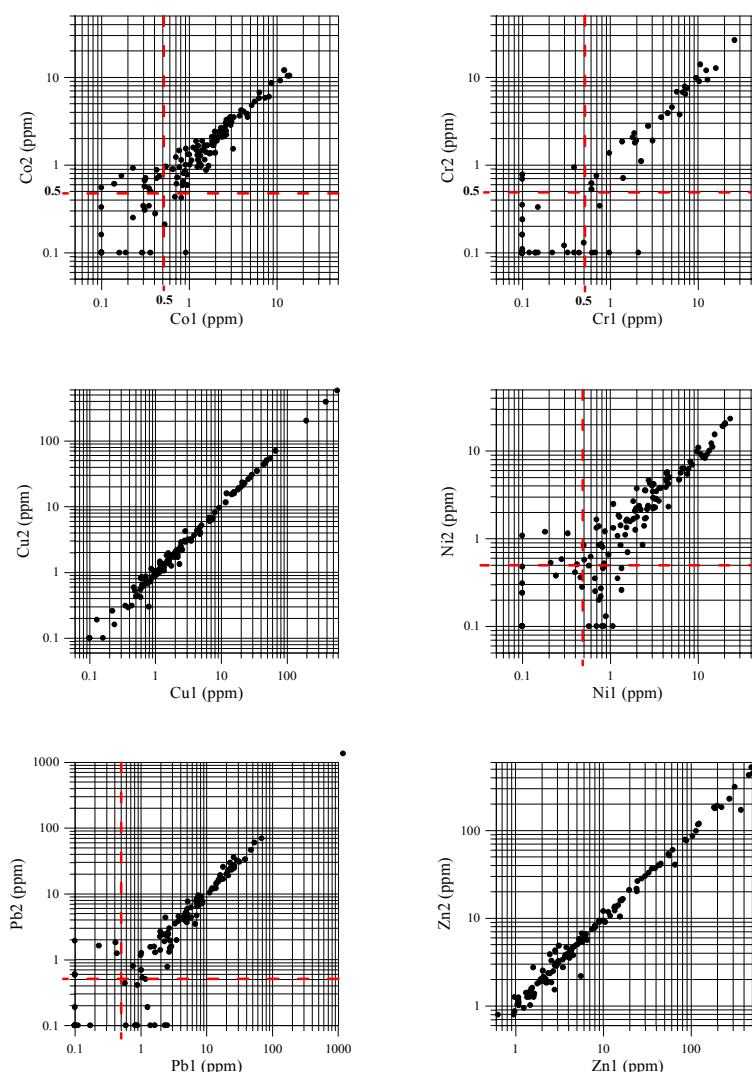


Fig. 26 – Diagramas de dispersão das 127 réplicas analíticas para Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (dados obtidos por AAS após ataque com acetato de amónio)

CONSTRUÇÃO DE MAPAS GEOQUÍMICOS

As recomendações de DARNLEY *et al.* (1995) sobre a elaboração de mapas são no sentido de tornar os mapas geoquímicos visualmente legíveis e consistentes. Os métodos de interpolação, suavização (“smoothing”) e apresentação devem ser os mesmos para toda a área considerada. Os métodos de interpolação e suavização aconselhados são a *média móvel pesada*, a *mediana móvel pesada* e a *krigagem*, uma vez que estão entre os métodos mais conhecidos e aceites internacionalmente.

A escala de cores deve crescer, partindo das cores mais “frias” – os azuis – para as cores mais “quentes” – os vermelhos. Os limites das classes devem basear-se num dos seguintes esquemas:

- (a) divisão por percentis;
- (b) uma escala baseada no “Clark” (por ex.: $c/(c+Clark)$), onde c é o teor);
- (c) escala logarítmica.

O esquema (b) é recomendado em situações especiais (BEUS & GRIGORIAN, 1977; FORTESCUE, 1992), nomeadamente quando se pretende valores independentes da escala de medida. No esquema (c) a amplitude das classes de cor vão aumentando de forma geométrica à medida que os teores também aumentam.

Se os dados forem apresentados com símbolos, o tamanho destes, mas não a forma, combinados ou não com cor, deve indicar o teor.

A legenda anexa a cada mapa deve conter para além da área, escala e direcção do Norte, informação que se julgue relevante, sobre a amostragem, métodos de preparação e análise e qualidade dos dados. Um gráfico de frequência cumulada dos teores também deve ser incluído.

Os tipos de visualização da distribuição espacial dos teores unielementares usados neste trabalho foram os mapas de símbolos e os mapas com superfícies coloridas. Pontualmente também são apresentados mapas multi-elementares, especialmente algumas somas de elementos, razões entre elementos e teores residuais. Foram todos produzidos com uso do programa de computador SURFER 6.04.

Mapas de Símbolos

A apresentação de dados geoquímicos sob a forma de mapas de símbolos é o “descendente directo” do tipo de mapas antigo em que se escrevia o valor do teor junto ao respectivo local de amostragem no mapa. Estes mapas eram, no entanto, difíceis de ler. O passo seguinte desta evolução foi a associação de classes de teor a símbolos diferentes. Os mapas tornaram-se mais legíveis mas muito dependentes dos símbolos escolhidos e da escolha dos limites das classes.

A última fase da evolução deste tipo de mapas consistiu na utilização de apenas um tipo de símbolo, geralmente pontos, que aumentam continuamente de tamanho de acordo com o teor de um determinado elemento (BJÖRKLUND & GUSTAVSSON, 1987). Este tipo de modelo é mais realista mas não está isento de problemas. O escalonamento dos tamanhos dos símbolos pode não ser fácil, especialmente quando alguns dos teores são muito elevados e / ou muito baixos, havendo necessidade de utilizar critérios empíricos para estabelecer a que teor mínimo vai corresponder o tamanho máximo do símbolo e a que teor máximo vai corresponder o tamanho mínimo do símbolo. Em qualquer dos casos este último modelo é o que melhor se adapta à acuidade visual humana.

Uma variante deste último modelo foi desenvolvida nos Serviços Geológicos da Finlândia (GUSTAVSSON *et al.*, 1997). É um modelo em que o *tamanho do símbolo* é uma função exponencial, apresentando um declive baixo junto ao limite de detecção, indo aumentando à medida que se aproxima dos valores mais elevados (Fig. 27). É empiricamente ajustado a dois percentis da curva de frequências cumuladas dos teores observados. A função determina-se da seguinte forma:

- (1) Escolhem-se os diâmetros maior (S) e menor (s) do símbolo. Estes diâmetros devem ser estabelecidos de acordo com a densidade de amostragem e a escala (p. ex.: para um mapa geoquímico à escala 1:150000 e uma densidade de amostragem $1/4\text{km}^2$, pode escolher-se valores de $S = 9.0\text{ mm}$ e $s = 0.9\text{ mm}$).
- (2) Seleccionam-se dois percentis a partir da curva de frequências cumuladas (Fig. 27). Por defeito podem usar-se os percentis 10 % e 99 %). Os percentis seleccionados p_1 e p_2 ($p_1 < p_2$), dividem a escala de teores em três segmentos:

$A=[z_{\min}, p_1]$, $B=(p_1, p_2]$ e $C=(p_2, z_{\max}]$, onde z_{\min} e z_{\max} são os teores mínimo e máximo observados, respectivamente.

- (3) Atribuem-se pesos a cada um dos segmentos A, B e C. O peso de cada segmento w_A , w_B e w_C , pode variar entre 0 % e 100 % desde que a soma deles não ultrapasse 100 %. Habitualmente atribui-se um valor de 0 a w_A , por isso, a todos os teores inferiores a p_1 vai corresponder um símbolo com o tamanho mínimo. Por defeito, os pesos são $w_A=0$ %, $w_B=95$ % e $w_C=5$ %.
- (4) O teor mais baixo (C) com o tamanho do símbolo máximo e o teor mais elevado (c) com o tamanho do símbolo mínimo podem ser expressos em termos de pesos e percentis da seguinte forma:

$$C = \frac{p_2}{(p_1/p_2)^{w_C/w_B}} \quad c = \frac{p_1}{(p_2/p_1)^{w_A/w_B}}$$

Finalmente a expressão matemática do tamanho do símbolo é:

$$d(z_i) = s \times \left(\frac{S}{s} \right)^{\frac{\log(\xi_i/c)}{\log(C/c)}}$$

onde d é o diâmetro do símbolo calculado; S é o diâmetro do símbolo maior; s é o diâmetro do símbolo menor; z_i é o teor do elemento apresentado na amostra i e ξ_i é o $\max[\min(z_i, C), c]$. A base do logaritmo é arbitrária, mas por defeito usa-se o 10. Esta função foi modelada propositadamente para variáveis geoquímicas com valores positivos e que apresenta uma distribuição lognormal ou com assimetria positiva.

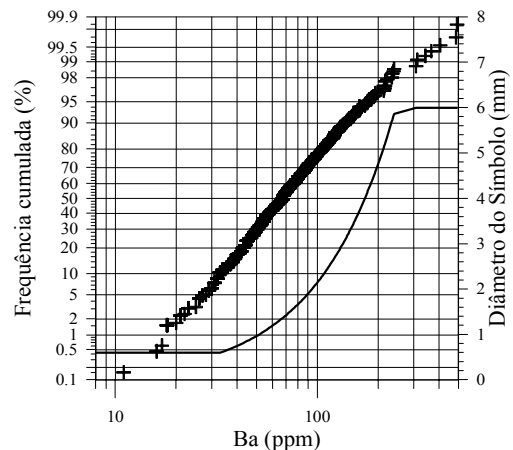


Fig. 27 - Gráfico da curva de frequências cumuladas (+) e do diâmetro do símbolo (linha) para o Ba

Os mapas de símbolos produzidos para este trabalho foram todos elaborados tendo por base o procedimento apresentado por GUSTAVSSON *et al.* (1997). Por limitações do programa de computador SURFER (versão 6.04 de 24 de Junho de 1996), após o cálculo do tamanho do símbolo que iria corresponder a cada amostra (realizado no programa MICROSOFT®EXCEL 97 SR-2), os dados tiveram que ser classificados (“classed post”) até um máximo de 20 classes. Apesar desta contrariedade, parece-nos que a perda de informação não foi significativa.

Mapas de Superfícies Coloridas

A apresentação de dados geoquímicos recorrendo a um mapa de superfície colorida é geralmente preferida à de um mapa de símbolos, em especial no caso de cartografia geoquímica regional, quando se pretende dar ênfase aos padrões de ordem de grandeza regional. Uma vez que os levantamentos geoquímicos são, em geral, baseados numa malha irregular, torna-se necessário recorrer a uma interpolação para obter uma malha regular que permita a construção de uma superfície colorida.

Os métodos de interpolação podem dividir-se em dois grupos: (a) os interpoladores exactos e (b) os interpoladores suavizantes. Os exactos podem incorporar opções que os tornam suavizantes. Quando os dados coincidem com nós da malha, os dados estimados são iguais aos originais, isto no caso dos interpoladores exactos. Já no caso dos interpoladores ou opções suavizantes tal não acontece. No entanto este tipo de interpoladores faz reduzir o efeito da variabilidade de pequena escala entre pontos vizinhos.

Dos métodos de interpolação aconselhados no início deste sub-capítulo, o SURFER 6.04 apenas possibilita o uso de um – a *krigagem* (“*kriging*”). Este é um método geoestatístico que permite reforçar as tendências sugeridas pelos dados, permitindo por exemplo, melhorar a imagem de um eventual alinhamento que os dados apresentem. É um método exaustivamente estudado e aplicado conjuntamente com a teoria das variáveis regionalizadas – KRIGE, 1951; MATHERON, 1965, 1970, 1982; MUGE, 1979; SOUSA, 1988, 1989; SANDJIVY, 1984; VAIRINHO *et al.*, 1991; WACKERNAGEL &

BUTENUTH, 1989; entre muitos outros trabalhos – com particular destaque na estimação de reservas minerais e prospecção.

A *krigagem* permite a aplicação da teoria das variáveis regionalizadas. Esta teoria usa uma propriedade chamada “*variância*” para expressar o grau de afinidade entre pontos numa superfície. Esta propriedade não é mais do que a variância das diferenças entre todos os pontos possíveis espacialmente separados por uma determinada distância. A função que expressa a relação entre *distâncias* e *variância* chama-se “*variograma*”, para o qual existem vários modelos (esférico, exponencial, linear, gaussiano, “hole-effect”, quadrático e quadrático racional) como opção no SURFER 6.04. Além do modelo de variograma, registre-se ainda outros factores que fazem parte do menu de opções do método de *krigagem* deste programa de computador, nomeadamente o “tipo de deriva”, o “efeito de pepita” e a “anisotropia”.

No caso deste trabalho, para a elaboração dos mapas coloridos foi criada uma malha regular com uma distância entre os nodos da rede de 2 km, através do método de interpolação *krigagem* simples, para o qual se usou um raio de procura de 50 km. Para todas as restantes opções relacionadas com o método de *krigagem* dadas pelo SURFER 6.04, aceitámos o “default” proposto pelo próprio programa. Esta interpolação não foi, pois, precedida de um estudo variográfico, devido essencialmente à complexidade dos alinhamentos geoestruturais que se observam no território nacional.

Depois de criada uma malha interpolada com base nos dados originais foi possível gerar no SURFER 6.04 uma superfície colorida de Portugal Continental. Com um ficheiro apropriado (ficheiro “bln”) eliminaram-se os pontos da malha criados fora dos limites geográficos de Portugal.

Abrimos aqui um parêntesis para abordarmos de forma muito breve os “erros de interpolação” referentes aos mapas deste trabalho.

A *krigagem* é um interpolador exacto. No entanto, verifica-se um erro de estimação do teor observado devido à não coincidência entre a localização de algumas amostras e os nodos da rede. Quando tal acontece, este método sobrestima os teores baixos e subestima os teores elevados.

Para cada elemento, o erro de interpolação (E_I) em cada amostra, foi calculado aplicando a seguinte fórmula:

$$E_I = \frac{T_O - T_E}{T_O} \times 100$$

onde T_O é o valor observado e T_E é o valor estimado no nó da rede mais próximo da amostra considerada.

O erro de interpolação médio (E_{Im}) para um dado elemento foi obtido através do cálculo da média aritmética dos valores obtidos para cada amostra.

No caso deste trabalho, apesar de considerarmos dispensável a apresentação dos erros de interpolação para cada elemento de forma discriminada, não deixamos de referir que o erro médio varia entre 3,4 % (La) e 8,8 % (As). São ainda apresentados sob forma gráfica (Fig. 28) dois casos exemplificativos do erro decorrente da interpolação efectuada: um deles semelhante à generalidade dos elementos – o Vanádio, que apresenta um erro de 4,5 %; e outro atípico – o Arsénio, que apresenta dois valores muito mal estimados. Esta má estimativa deveu-se ao facto de estas duas amostras estarem espacialmente muito próximas mas apresentarem teores drasticamente (uma na ordem de milhares de ppm e outra na ordem das unidades) diferentes. Apenas mais 3 elementos (Mg, Ca, Ni) apresentam um erro de interpolação médio superior a 6 %, mas inferior a 8 %.

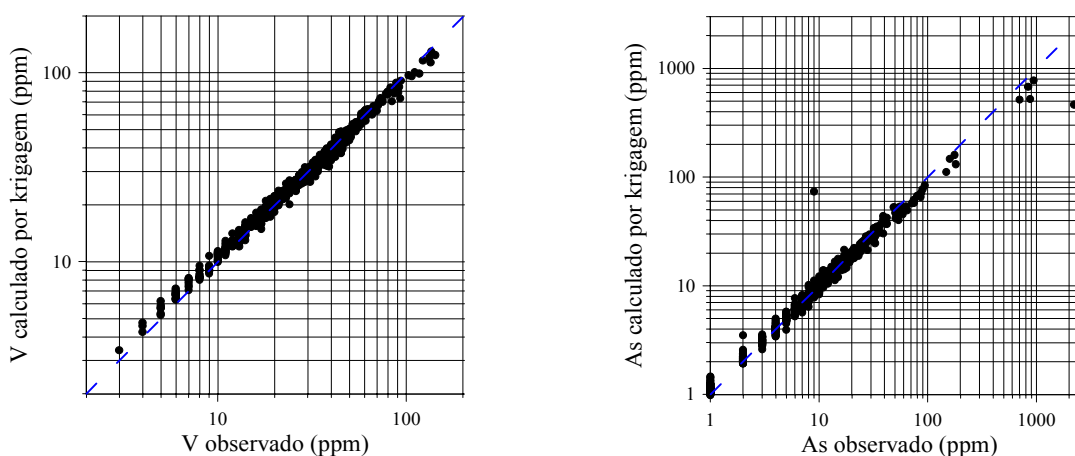


Fig. 28 – Comparação gráfica entre teores observados de V e As e respectivos teores calculados pelo método de interpolação *kriging* com base numa rede quadrada de distância entre os nós de 2 km.

As cores escolhidas foram dos teores mais baixos para os mais elevados os azuis, verdes, amarelos, laranja, e vermelhos.

Os limites das classes de cor podem ser definidos de várias formas. Por exemplo, GUSTAVSSON *et al.* (1997) apresenta uma forma de definir os limites superiores das classes de cor dada pela seguinte fórmula:

$$c_i = \max(Q_2, D)(i - 1)/(n_c - 2) + \max(Q_1, D)(n_c - 1 - i)/(n_c - 2)$$

onde c_i é o logaritmo do limite superior da classe i , Q_2 é o logaritmo do percentil superior (e.g. 99 %), Q_1 é o logaritmo do percentil inferior (e.g. 10 %), n_c é o número de classes e D é o logaritmo do limite de detecção. Se algum destes parâmetros tiver um valor negativo, deve somar-se uma constante positiva antes de se logaritimizarem os dados.

A fórmula acima descrita, apesar de aparentemente complexa, vai originar uma escala logarítmica de cores - uma de três hipóteses recomendadas por DARNLEY *et al.* (1995). A escolha do teor máximo (no nosso caso o teor do percentil 10 %) correspondente à cor mais fria (no nosso caso o azul) e do teor mínimo (no nosso caso o teor do percentil 99 %) correspondente à cor mais quente (no nosso caso o vermelho) é empírica. No entanto, segundo GUSTAVSSON *et al.* (1997), a aplicação destes dois percentis àquela fórmula é uma boa solução para apresentação de mapas de distribuição de metais traço, uma vez que os 10 % dos valores mais baixos da distribuição apresentam, em geral, pouco interesse, ao contrário do que acontece com os 1 % de valores mais elevados.

Existem outras formas de selecção dos limites das classes de cor aceites internacionalmente e recomendadas por DARNLEY *et al.* (1995), como já foi referido antes. Refira-se aqui apenas uma delas, por ser muito usada em cartografia geoquímica regional, que é a simples escolha de determinados percentis. Neste caso, os percentis mais usados são os 5 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 % e 98 %. Outra possibilidade bastante comum é a utilização de uma escala logarítmica simples, isto é, a amplitude das classes de cor vão aumentando de forma geométrica à medida que os teores também aumentam. Uma escala baseada no “Clark” (e. g.: $c/(c+Clark)$), onde c é o teor do elemento estudado) também é por vezes usada (BEUS & GRIGORIAN, 1977; FORTESCUE, 1992).

O procedimento usado para a apresentação dos mapas dos Anexos I e II (Apresentação dos Dados) foi o desenvolvido por GUSTAVSSON *et al.* (1997). Para a representação espacial dos dados mineralógicos não foram usados os logaritmos mas sim os dados reais.

Em conclusão podemos dizer que com o uso de mapas de símbolos é possível observar uma distribuição de teores tal qual, permitindo visualizar valores extremos e padrões anómalos localizados. Os mapas coloridos, construídos com base em dados interpolados e suavizados, pode ajudar a visualizar e revelar padrões de escala regional. A combinação de mapas de cor e de símbolos, permite uma visualização integrada de dados geoquímicos, geológicos e geofísicos.

GRÁFICOS

Utilizaram-se “box-plots” (Fig. 29), elaborados com o programa GRAPHER (versão 1.30 de 16 de Janeiro de 1996) e com base no modelo desenvolvido por TUKEY (1977), para se observar a estrutura dos dados e para se compararem os dados referentes a zonas geoestruturais ou grupos litológicos diferentes, de uma forma simples e directa.

Este tipo de representação gráfica baseia-se exclusivamente na estrutura inerente dos dados, não partindo, pois, de qualquer tipo de assumpção que se possa fazer a cerca da normalidade da distribuição dos dados.

Basicamente, depois de ordenados os teores do menor para o maior, estes ficam separados em quatro grandes grupos, cada um dos quais com $\frac{1}{4}$ das amostras. 50 % dos dados (entre o 1º e o 3º quartil) estão incluídos numa caixa (caixa preta da Fig. 29), estando a mediana definida por um pequeno quadrado vermelho; dos limites da caixa

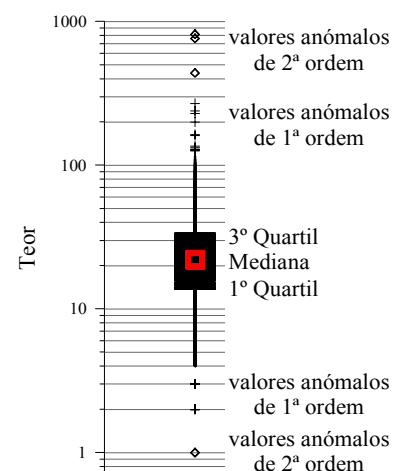


Fig. 29 - Esquema geral dos "box-plot" usados

prolongam-se duas linhas, uma em direcção ao mínimo e outra em direcção ao máximo, cada uma delas medindo 1,5 vezes a caixa (eventualmente recuando para o último teor real); quaisquer valores fora dos limites das linhas são assinalados com um símbolo especial (cruz ou losango); os valores assinalados com uma cruz são considerados como os anómalos de 1ª ordem, enquanto que os valores assinalados com um losango são considerados valores anómalos de 2ª ordem, estando estes para lá de 3 vezes a caixa interquartis.

De referir ainda que para o cálculo da dimensão das linhas (L_1 e L_1') bem como para o cálculo do valor a partir do qual se deixa de considerar um teor como anómalo de 1ª ordem passando a ser considerado um teor anómalo de 2ª ordem (L_2 e L_2'), foram utilizados os logaritmos dos teores correspondentes ao 1º e 3º quartis (excepto para Al, Fe e Mg, para os quais se usaram os teores tal qual). As expressões para o cálculo de L_1 , L_1' , L_2 , L_2' são as seguintes:

$$L_1' = 3^\circ Q + 1,5H \qquad L_2' = 3^\circ Q + 3H$$

$$L_1 = 1^\circ Q - 1,5H \qquad L_2 = 1^\circ Q - 3H$$

em que:

$$H = 3^\circ Q - 1^\circ Q$$

3Q = terceiro quartil

1Q = primeiro quartil

Existem outros tipos de “box-plots”, por exemplo, com base apenas em percentis. No entanto a forma que é apresentada neste trabalho, tem a vantagem de os valores anómalos serem definidos a partir dos próprios dados. Em todos os “box-plots” foi usada uma escala logarítmica (excepto para o Al, Fe e Mg), pois este procedimento permite um melhor acomodamento dos dados, em especial no caso daqueles elementos que se aproximam mais de uma distribuição lognormal, ou que apresentam alguns teores muito elevados.

Na apresentação dos dados (Anexos I e II) optámos por não apresentar histogramas, uma vez que a impressão que estes possam causar está algo dependente da escolha do número e limites das classes usados para a sua construção.

Em alternativa, apresentamos uma curva de frequências cumuladas, exemplificada na figura 27 para o caso do bário. Neste tipo de gráfico, o facto de todas as amostras estarem representadas (excepto o mínimo), permite a visualização da distribuição com mais pormenor. No eixo dos X estão os teores do elemento e no eixo dos Y está a frequência cumulada em percentagem. Esta curva permite verificar directamente o teor associado a qualquer percentil que se pretenda. Neste trabalho, o eixo dos X é sempre apresentado em escala logarítmica; quanto mais a curva se aproximar de uma recta mais perto de uma população lognormal está a distribuição dos dados; no caso, por exemplo, de uma distribuição multi-modal a curva apresentará quebras e mudanças direccionais.

Este tipo de gráfico pode ainda ser utilizado no estudo da escolha mais apropriada das classes de teor usadas na elaboração dos mapas de distribuição de teor.

FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS

Para a realização dos diferentes procedimentos estatísticos foi usado o programa de computador STATISTICA 4.0 de 1993.

Para ajudar à interpretação dos resultados analíticos, foram usadas neste trabalho diversas ferramentas estatísticas. Para além dos habituais estatísticos de caracterização genérica de populações - parâmetros médios, de dispersão e de amplitude - (AHRENS, 1954 a, 1954 b; LEPELTIER, 1969; BEUS, 1976; MURTEIRA & BLACK, 1983), foram usadas outras ferramentas com o objectivo de estudar o tipo de distribuição de cada elemento, as relações entre pares de variáveis (análise bivariada) e grupos de mais do que duas variáveis (análise multivariada).

Para estudar o tipo de distribuição que melhor se ajusta a cada um dos elementos foi usado o teste não paramétrico de Kolmogorov-Smirnov (LILLIEFORS, 1967), realizado

sobre os dados não classificados. Para realizar este teste o programa percorre os dados observados (do valor mais baixo para o mais elevado) e calcula a frequência cumulada esperada em cada ponto; o estatístico Kolmogorov D-max é a maior diferença absoluta entre a cumulativa observada e a distribuição esperada. Se o teste Kolmogorov-Smirnov é estatisticamente significativo, rejeita-se a hipótese nula, na qual se estipulava que os dados observados seguiam a distribuição testada (DAVIS, 1986).

Correlações

A correlação é uma medida da relação entre duas (ou mais) variáveis. Os coeficientes de correlação podem variar entre -1.00 e +1.00. Um valor de -1.00 representa uma correlação negativa perfeita enquanto que um valor de +1.00 representa uma correlação positiva perfeita. Um valor de 0.00 representa uma ausência de correlação (DAVIS, 1986).

O cálculo dos coeficientes r de Pearson e de Spearman são as formas mais comuns de medir a correlação entre duas variáveis. O primeiro determina o grau de “proporcionalidade” entre os valores (teores p. ex.) de duas variáveis (Cu e Zn, p. ex.), isto é, o coeficiente é calculado sobre os dados observados. Já o segundo coeficiente é um método não paramétrico, que se baseia não nos valores observados mas sim no número de ordem (“rank”), isto é, na posição que cada valor ocupa no conjunto dos dados.

O coeficiente de correlação de Spearman é, pois, uma medida alternativa de correlação que sendo não paramétrica, apresenta maior robustez do que a primeira, uma vez que não está tão dependente de eventuais valores anómalos extremos que se possam observar num conjunto de dados geoquímicos.

Classificação Hierárquica (“Cluster Analysis”)

A Classificação Hierárquica (TRYON & BAILEY, 1970) serve essencialmente para medir a hierarquia da “proximidade” entre objectos. A taxonomia usada quer na Geologia, para a classificação de rochas, quer noutras ciências, como por exemplo a Biologia, tem por base o mesmo princípio, uma vez que agrupa objectos com base no grau de “proximidade” ou “parentesco”, em diferentes níveis. Os métodos de Classificação

Hierárquica dividem-se geralmente em três. Neste trabalho apenas foi usado um deles: a Árvore Hierárquica (“Tree Clustering”).

A Árvore Hierárquica usa as dissimilaridades ou distâncias entre objectos aquando da formação dos agrupamentos (“clusters”). Estas distâncias podem basear-se em dimensões simples ou múltiplas. O programa STATISTICA 4.0 permite optar por várias medidas da distância, entre as quais se encontra a “1-pearson r”.

Como regras de agrupamento o mesmo programa oferece várias hipóteses, entre as quais o método de Ward (“Ward's method”). Este método parte de uma análise de variância para avaliar as distâncias entre grupos (“clusters”). Este método tenta minimizar a soma dos quadrados de quaisquer dois hipotéticos grupos que se poderão formar em cada passo. Em geral, este método é visto como bastante eficiente, embora tenda a criar “clusters” de pequeno tamanho.

Análise de Componentes Principais

As bases teóricas e operativas da metodologia da Análise de Componentes Principais (ACP) encontram-se descritas em diversos livros e revistas especializadas, alguns dos quais apresentando aplicações a dados geológicos. Saliente-se HOWARTH & SINDING LARSEN (1983), DAVIS (1986), ESCOFIER & PAGES (1990) e PEREIRA & SOUSA (1991).

“Análise Factorial” é um termo genérico que inclui uma série de técnicas que envolve a extracção de valores próprios (“eigenvalues”) e vectores próprios (“eigenvectors”) a partir de uma matriz dos produtos cruzados (“cross-products”) de um conjunto de dados. O termo “Análise Factorial” (AF) também é usado mais correctamente com outro sentido mais estrito, para se referir a um procedimento estatístico pelo qual uma matriz de dados é decomposta num determinado número de factores (inferior ao número de variáveis originais) não correlacionados e num conjunto residual único de variações aleatórias (DAVIS, 1986). Entre outros importantes métodos que envolvem valores próprios encontra-se a Análise de Componentes Principais (ACP).

Em geral as técnicas de Análise Factorial podem aplicar-se com dois propósitos principais: 1) para reduzir o número de variáveis e 2) para detectar estruturas nas relações

entre as variáveis, isto é, para classificar variáveis. Estas ferramentas vão permitir uma análise empírica e uma simplificação da inter-relação entre as diferentes variáveis iniciais, possibilitando relacionar os dados com fenómenos naturais.

A Análise de Componentes Principais (ACP) é um procedimento matemático que parte de N variáveis e gera N novas variáveis, conservando a variância original. É uma técnica matemática que opera sobre a matriz de correlação de um conjunto de variáveis, definindo os eixos de um hiperelipsóide de dispersão que explica a variância total das variáveis analisadas.

Pode-se considerar que uma amostra geoquímica é um ponto definido no espaço inicial de n dimensões, em que n é o número de elementos analisados. Os teores observados de cada um dos elementos são as diferentes coordenadas dessa amostra no espaço inicial.

Na prática, são criadas n “novas” variáveis (vectores próprios ou eixos ou componentes ou factores), dependentes das correlações das variáveis originais, cada uma delas caracterizada por um valor próprio (“eigenvalue”). Este valor não é mais do que a quantidade de variância explicada pelo respectivo eixo.

A projecção dos valores próprios no sistema de eixos original é designado por “factor loadings”, sendo estes indicadores, em cada eixo, da interligação entre os vários elementos analisados.

As Componentes Principais são calculados sucessivamente. A variância total inicial só seria totalmente explicada pelo primeiro eixo se as variáveis iniciais se correlacionassem de forma perfeita, isto é, se os coeficientes de correlação fossem iguais a 1 e/ou -1 . Na prática tal não acontece, verificando-se por isso que cada um dos n eixos explica parte da variância total inicial. O primeiro é o que explica maior quantidade de variância e o último é o que explica menor, uma vez que um determinado eixo i só vai poder explicar a variância que os anteriores eixos $i-1$ não conseguiram explicar. Assim, os primeiros eixos são os que geralmente apresentam maior interesse.

A retenção de um número K limitado de eixos (as componentes principais), explicativos de grande parte da variância total, traduz-se geometricamente por uma transposição de um espaço inicial de n dimensões para um espaço de K dimensões, em que

$K < n$. Este procedimento usual implica uma definição de critérios que permita estipular qual a quantidade de variância explicada que é importante. Um dos critérios mais comuns é a retenção dos eixos cujo valor próprio é igual ou superior a 1. Isto vale por dizer que os eixos que não expliquem pelo menos a quantidade de variância equivalente à explicada por cada uma das variáveis originais não valem a pena reter.

É possível fazer rodar cada um dos novos eixos factoriais para novas posições, otimizando-as. A técnica mais usual é a rotação por VARIMAX Normalizado (CAMERON, 1967).

As coordenadas de cada amostra no novo sistema de eixos chamam-se “factor scores”. Na prática, cada coordenada pode ver-se como o contributo de cada amostra para um dado eixo ou factor do novo sistema de referência.

A projecção dos vários elementos, bem como das amostras, no plano definido por pares de eixos representa um excelente auxiliar gráfico, que no processo interpretativo permite tirar conclusões acerca da proximidade ou afastamento entre elementos e/ou grupos de amostras.

Regressão passo-a-passo (“stepwise regression”)

Quando um determinado elemento em ambiente natural mostra teores dependentes de outros elementos maiores, de componentes minerais ou de outra variável importante, como por exemplo o pH, o recurso à regressão pode ser útil. A dependência de um elemento relativamente aos óxidos de Fe, óxidos de Mn, matéria orgânica e fracção argilosa (traduzida no teor de Al) são alguns dos exemplos mais comuns (ROSE *et al.*, 1979).

O peso das várias variáveis independentes pode ser medido a partir do cálculo de uma equação de regressão do tipo:

$$Me = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n$$

onde Me é o teor da variável dependente; $X_1 \dots X_n$ são as variáveis independentes; a_0 é uma constante; e $a_1 \dots a_n$ são coeficientes ligados às variáveis $X_1 \dots X_n$ respectivamente, calculados por forma a obter o melhor ajuste possível aos dados.

Embora se possam usar tantas variáveis independentes quantas quisermos, na prática nem todas acrescentam informação no sistema estudado. Existem critérios estatísticos que

permitem avaliar se a variância que uma determinada variável independente introduz no modelo estudado é ou não significativa.

O modelo de regressão múltipla “Stepwise Regression Analysis” do programa de computador STATISTICA 4.0, através da opção “tolerance” (1 menos a correlação múltipla quadrada da variável considerada com as restantes variáveis independentes), permite definir um mínimo de variância que uma determinada variável independente vai introduzir na equação de regressão, isto é, permite medir o grau de redundância dessa variável.

A opção “F to enter” permite especificar qual a significância da contribuição de uma dada variável independente que é necessária para entrar num modelo de regressão.

A significância do coeficiente obtido para cada variável independente também pode ser testado (Alpha). O modelo de regressão pode ser recalculado, depois de retirada a variável independente a que se refere aquele coeficiente.

O modelo de regressão encontrado para um dado elemento permite determinar um *teor esperado* (Me^*) para cada amostra, bem como o *teor residual* correspondente que é a diferença entre o teor observado (Me) e o teor esperado (Me^*).

4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Neste capítulo iremos apresentar os resultados obtidos após aplicação de diversas ferramentas estatísticas sobre os dados analíticos. Pretende-se obter resultados que permitam tirar conclusões acerca das populações de cada um dos elementos, bem como acerca da forma como estes elementos se relacionam entre si e com o “background” geológico.

ESTATÍSTICA UNIELEMENTAR

Na tabela VII são apresentados alguns estatísticos referentes aos elementos analisados para o conjunto das 653 amostras de sedimentos fluviais de Portugal Continental. Como parâmetros médios são apresentados a média aritmética (M), a mediana (Mdn) e a média geométrica (GM); como parâmetros de dispersão são apresentados o desvio padrão (s), o coeficiente de variação (C%) e o desvio geométrico (GD) (DAVIS, 1986); são ainda apresentados o mínimo (Min) e o máximo (Max) na coluna da *amplitude observada* e os percentis 25 (p25), 75 (p75), 95 (p95) e 98 (p98).

Pela observação dos valores médios apresentados na tabela VII (M, Mdn e GM) e considerando apenas os elementos assinalados a negrito, verifica-se que Al, Fe e, de forma menos clara, o Mg e Ni apresentam um valor para a mediana mais próximo do valor da média aritmética do que do valor da média geométrica, sugerindo uma distribuição com pouca assimetria; para os restantes elementos aquele estatístico (Mdn) é semelhante à média geométrica, sugerindo neste caso distribuições com assimetria positiva. Na figura 30 são apresentados, a título exemplificativo, os histogramas do Fe, em escala linear, e do Ba, em escala logarítmica, onde se pode observar que estes dois elementos se ajustam bem a uma distribuição normal e logarítmica respectivamente, confirmando a ideia anteriormente referida.

Tabela VII
 Alguns dados estatísticos para os 31 elementos analisados

Elemento	Amplitude observada	M	Mdn	GM	s	C%	GD	p25	p75	P95	P98
Ag ppm	<0,1 - 3,6	0,1	<0,1	<0,1	0,3	242	2,00	<0,1	<0,1	0,3	0,9
Al %	0,22 - 4,40	1,58	1,59	1,40	0,70	45	1,70	1,13	1,92	2,78	3,37
As ppm	<2 - 2234	22	9	8	110	509	3,16	4	15	42	85
Au ppm	<2 - 3	<2	<2	<2	-	-	-	<2	<2	<2	<1
B ppm	<2 - 33	2	<2	2	3	128	2,02	<2	3	7	11
Ba ppm	8 - 492	80	68	68	54	68	1,77	47	97	178	222
Bi ppm	<2 - 44	2	<2	<2	2	122	1,81	<2	2	5	6
Ca %	0,01 - 23,55	1,12	0,21	0,30	3,02	271	3,85	0,13	0,44	5,82	13,34
Cd ppm	<0,2 - 5,7	0,2	<0,2	0,2	0,4	181	2,03	<0,2	0,2	0,6	1,1
Co ppm	1 - 155	10	9	8	10	96	2,31	4	14	23	29
Cr ppm	3 - 305	26	23	21	23	87	2,05	13	33	60	74
Cu ppm	1 - 817	30	22	20	52	175	2,26	12	33	69	126
Fe %	0,39 - 7,64	2,53	2,45	2,19	1,27	50	1,78	1,56	3,34	4,80	5,43
K %	0,01 - 1,63	0,19	0,14	0,15	0,17	90	2,08	0,08	0,24	0,53	0,72
La ppm	2 - 100	26	23	23	13	50	1,62	18	31	50	61
Mg %	0,01 - 2,69	0,42	0,38	0,32	0,29	70	2,26	0,21	0,57	0,88	1,26
Mn ppm	32 - 19878	690	411	444	1221	177	2,33	264	730	1798	3283
Mo ppm	<1 - 6	<1	<1	<1	<1	70	1,52	<1	1	1	2
Na %	<0,01 - 0,43	0,02	0,01	0,02	0,04	168	2,13	0,01	0,02	0,06	0,12
Ni ppm	1 - 371	22	19	14	23	103	2,84	7	31	52	63
P %	0,006 - 0,281	0,058	0,046	0,047	0,040	69	1,93	0,033	0,071	0,148	0,176
Pb ppm	3 - 1378	28	19	20	66	240	1,86	14	28	65	85
Sb ppm	<2 - 42	2	<2	<2	2	143	1,65	<2	2	4	5
Sr ppm	2 - 280	22	15	16	25	114	1,98	10	23	63	94
Th ppm	<2 - 61	7	5	5	7	103	2,24	3	8	20	25
Ti %	<0,01 - 0,41	0,05	0,03	0,03	0,05	109	2,98	0,01	0,07	0,13	0,20
Tl ppm	<5 - 10	<5	<5	<5	-	-	-	<5	<5	<5	<5
U ppm	<5 - 115	<5	<5	<5	5	153	1,45	<5	<5	7	12
V ppm	3 - 143	31	26	25	21	68	1,95	17	39	69	91
W ppm	<1 - 288	3	<1	<1	17	593	2,64	<1	1	6	19
Zn ppm	7 - 2365	92	74	66	134	145	2,18	46	101	203	281

Amplitude observada = mínimo-máximo; M = média aritmética; Mdn = mediana;
 GM = média geométrica; s = desvio padrão; C% = coeficiente de variação;
 GD = desvio geométrico; p25 = percentil 25; p75 = percentil 75; p95 = percentil 95;
 p98 = percentil 98

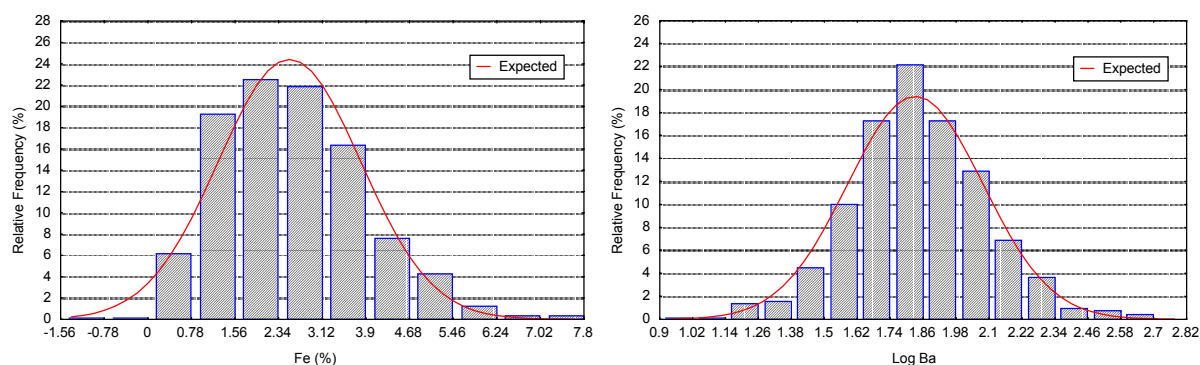


Fig. 30 – Histogramas do Fe (escala linear) e do Ba (escala logarítmica)

Vários elementos apresentam um coeficiente de variação bastante elevado, originado por teores máximos muito afastados da média (ex.: W, As, Ca, Ag, Pb, Cd, Mn, Cu, U, etc.). Nalguns casos o valor deste estatístico é “ampliado” devido ao número elevado de teores abaixo do LD.

Para estudarmos de forma mais rigorosa o tipo de distribuição que melhor se ajusta a cada um dos elementos aplicou-se o teste não paramétrico do Kolmogorov-Smirnov, cujos resultados se apresentam na tabela VIII. Este teste foi realizado sobre os dados não classificados dos elementos Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Th, Ti, V, Zn.

Considerando um nível de significância p de 1%, apenas o Ba, V, P, Mn e Cu se ajustam a uma distribuição lognormal. No entanto, os resultados indicam que além daqueles, também o K, La, Cr, As, Pb, Zn, Sr, Co, Ni, Th e Ca se ajustam melhor a uma distribuição lognormal do que a uma distribuição normal. O Fe, Al e Mg, por seu lado, ajustam-se melhor a uma distribuição normal, ainda que apenas o primeiro de forma significativa ($p=1\%$).

Sendo este um trabalho que parte de 653 amostras de sedimentos de corrente, colhidas em toda a área de Portugal Continental, colhidos sobre diferentes tipos de rochas, quer nas Orlas Meso-cenozóicas quer no Maciço Hespérico, é natural que as populações de alguns dos elementos estudados apresentem desvios aos tipos mais comuns de distribuição, provocados pela existência de mais do que uma população. Por exemplo, o Ca, como se

pode ver pelo respectivo gráfico das frequências cumuladas, apresenta duas populações – uma de baixos teores e outra de teores elevados, com esta última a corresponder às amostras colhidas sobre calcários.

Tabela VIII
Teste de Kolmogorov-Smirnov com dados não classificados

	Dados originais		Dados log-transformados		Interpretação
	max D	p	max D	p	
Al	0,0697	< .01	0,1324	< .01	QNorm
As	0,4289	< .01	0,0816	< .01	QLogN
Ba	0,1469	< .01	0,0291	> .20	LogN
Ca	0,3695	< .01	0,1602	< .01	QLogN
Co	0,1726	< .01	0,1028	< .01	QLogN
Cr	0,1620	< .01	0,0706	< .01	QLogN
Cu	0,2954	< .01	0,0615	< .05	LogN
Fe	0,0597	< .05	0,0820	< .01	Norm
K	0,1735	< .01	0,0641	< .01	QLogN
La	0,1356	< .01	0,0652	< .01	QLogN
Mg	0,0865	< .01	0,1012	< .01	QNorm
Mn	0,2981	< .01	0,0556	< .05	LogN
Ni	0,1775	< .01	0,1105	< .01	QLogN
P	0,1557	< .01	0,0541	< .05	LogN
Pb	0,3644	< .01	0,0820	< .01	QLogN
Sr	0,2588	< .01	0,0845	< .01	QLogN
Th	0,2429	< .01	0,1215	< .01	QLogN
Ti	0,2304	< .01	0,2261	< .01	QLogN
V	0,1113	< .01	0,0447	< .15	LogN
Zn	0,2621	< .01	0,0830	< .01	QLogN

max D = diferença máxima do teste de Kolmogorov-Smirnov; p = nível de significância; Norm = distribuição normal; LogN = distribuição lognormal
QNorm = população com melhor ajuste a uma distribuição normal
QLogN = população com melhor ajuste a uma distribuição lognormal

Na tabela IX é apresentado o mesmo teste que na tabela VIII, mas agora separando as amostras em dois grandes grupos: as amostras colhidas sobre o Maciço Hespérico e as colhidas sobre as Orlas Ocidental e Algarvia.

Os elementos anteriormente interpretados como essencialmente lognormais, continuam a mostrar a mesma tendência para as duas sub-populações. Para os elementos interpretados como normais, verifica-se agora que, para o Maciço Hespérico e Orlas, o Al apresenta distribuições lognormais, e o Fe e Mg, normal e lognormal respectivamente. A

mistura destas duas sub-populações para estes três elementos resulta numa distribuição normal essencialmente por dois motivos: a) as amostras que constituem a sub-população das Orlas têm teores médios mais baixos que as do MH; b) no caso do Fe e Mg, o maior número de amostras da sub-população do MH, que é normal.

Sempre que possível serão utilizados os estatísticos não paramétricos, evitando assim qualquer tipo de predefinição quanto às características da população dos dados. Nos casos onde tal não possa ser evitado os teores dos elementos serão logtransformados excepto para o caso do Al, Fe e Mg, isto é, assumiremos que estes três últimos elementos se ajustam melhor a uma população normal e todos os restantes a uma população lognormal.

Tabela IX

Teste de Kolmogorov-Smirnov com dados não classificados para as amostras do Maciço Hespérico (MH) e para as das Orlas

	MH (485 amostras)					Orlas (151 amostras)				
	Dados originais		Dados Logtransformados		interpretação	Dados originais		Dados Logtransformados		interpretação
	max D	p	max D	p		max D	p	max D	p	
Al	0,1144	< .01	0,0619	< .05	LogN	0,1599	< .01	0,0877	< .20	LogN
As	0,4216	< .01	0,0695	< .05	LogN	0,3043	< .01	0,1646	< .01	QLogN
Ba	0,1519	< .01	0,0341	> .20	LogN	0,1769	< .01	0,0652	> .20	LogN
Ca	0,3359	< .01	0,1210	< .01	QLogN	0,2753	< .01	0,1148	< .05	LogN
Co	0,1630	< .01	0,1237	< .01	QLogN	0,1849	< .01	0,1141	< .05	LogN
Cr	0,1699	< .01	0,0800	< .01	QLogN	0,2366	< .01	0,0640	> .20	LogN
Cu	0,3169	< .01	0,0712	< .05	LogN	0,1865	< .01	0,0494	> .20	LogN
Fe	0,0523	< .15	0,0668	< .05	Norm	0,1383	< .01	0,0624	> .20	LogN
K	0,1804	< .01	0,0669	< .05	LogN	0,1649	< .01	0,0766	> .20	LogN
La	0,1378	< .01	0,0830	< .01	QLogN	0,1228	< .05	0,0693	> .20	LogN
Mg	0,0772	< .01	0,0840	< .01	QNorm	0,2003	< .01	0,0564	> .20	LogN
Mn	0,3125	< .01	0,0847	< .01	QLogN	0,2875	< .01	0,0456	> .20	LogN
Ni	0,1635	< .01	0,1331	< .01	QLogN	0,1827	< .01	0,0768	> .20	LogN
P	0,1522	< .01	0,0580	< .10	LogN	0,2062	< .01	0,0423	> .20	LogN
Pb	0,3728	< .01	0,0869	< .01	QLogN	0,2439	< .01	0,0874	< .20	LogN
Sr	0,2000	< .01	0,0851	< .01	QLogN	0,2399	< .01	0,0965	< .15	LogN
Th	0,2301	< .01	0,1111	< .01	QLogN	0,2295	< .01	0,1753	< .01	QLogN
Ti	0,1855	< .01	0,1864	< .01	QNorm	0,3716	< .01	0,3384	< .01	
V	0,1132	< .01	0,0543	< .15	LogN	0,2128	< .01	0,0721	> .20	LogN
Zn	0,2850	< .01	0,0705	< .05	LogN	0,2412	< .01	0,0707	> .20	LogN

max D = diferença máxima do teste de Kolmogorov-Smirnov; p = nível de significância;

Norm = distribuição normal; LogN = distribuição lognormal;

QNorm = população com melhor ajuste a uma distribuição normal;

QLogN = população com melhor ajuste a uma distribuição lognormal.

“Sub-Populações”

Como ficou claro anteriormente, os dados geoquímicos que compõem este trabalho, podem ser uma mistura de populações com maiores ou menores diferenças entre si.

Sabendo à partida que quer as litologias quer as unidades geoestruturais poderão exercer forte influência na distribuição dos elementos químicos, decidiu-se fazer uma comparação dos teores médios de sedimentos de corrente de Portugal Continental quer quanto ao tipo litológico quer quanto à unidade geoestrutural sobre o qual foram colhidos.

São apresentados os resultados obtidos após aplicação de dois testes: 1) o Teste do t , com o qual se pretendeu comparar as médias e 2) o teste de Kolmogorov-Smirnov, que permite a comparação de populações não só quanto a teores médios mas também quanto à forma da distribuição (DAVIS, 1986). Os dados foram logtransformados antes dos testes excepto para o Al, Fe e Mg; os resultados são apresentados nas tabelas X (tipos litológicos) e XI (unidades geoestruturais), onde para cada elemento são devidamente assinalados os teores médios (média geométrica) significativamente diferentes (para um nível de significância de 0.01) dos restantes.

Tipos Litológicos: Da observação da tabela X pode concluir-se que os padrões geoquímicos em sedimentos de corrente observados para cada um dos elementos químicos estudados são, pelo menos em parte, controlados pela litologia da qual esses sedimentos são resultado. De facto, verifica-se que 1) os sedimentos provenientes de rochas metassedimentares (RM) apresentam teores médios significativamente superiores aos restantes grupos litológicos em Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn e Ni; 2) os provenientes de granitóides (RG) apresentam teores superiores, de uma forma significativa, em La, P, Th, Ti, W e U; 3) os que provêm de formações sedimentares detríticas (RD) não apresentam enriquecimento em qualquer elemento, apresentando no entanto, empobrecimento significativo em Al, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Pb, V e Zn; 4) os sedimentos colhidos sobre rochas carbonatadas (RC) apresentam teores significativamente superiores em Ca, Sr, B e Cd. Os elementos analisados após ataque químico com acetato de amónio apresentam também teores médios muito mais elevados nas amostras de sedimentos provenientes de RC, como aliás seria de esperar, uma vez que este reagente destrói os carbonatos.

Tabela X

Comparação de teores (ppm ou %) em sedimentos de corrente colhidos sobre diferentes tipos litológicos em Portugal Continental. Os resultados assinalados são significativamente diferentes dos restantes quer para o Teste do *t* quer para o Teste Kolmogorov-Smirnov, considerando um nível de significância de 0.01

Elementos	Total	Litologias			
	653 amostras	RC (37)	RD (101)	RG (151)	RM (232)
Ag	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Al* %	1,58	1,18	<u>0,80</u>	1,91	1,77
As	8	4	4	9	11
B	<2	<u>5</u>	<2	<2	<2
Ba	68	58	60	55	72
Bi	<2	<2	<2	<2	<2
Ca %	0,30	9,90	0,20	0,20	0,18
Cd	<0,2	<u>0,3</u>	<0,2	<0,2	<0,2
Co	8	7	4	4	14
Cr	21	24	<u>10</u>	13	32
Cu	20	23	<u>10</u>	14	30
Fe* %	2,53	2,00	<u>1,28</u>	1,79	3,58
K %	0,15	0,19	<u>0,08</u>	0,24	0,12
La	23	15	18	32	23
Mg* %	0,42	0,43	<u>0,16</u>	0,32	0,58
Mn	444	360	<u>224</u>	342	635
Mo	<1	<1	<1	<1	<1
Na %	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
Ni	14	17	6	6	32
P %	0,047	0,046	<u>0,025</u>	0,070	0,045
Pb	20	26	<u>16</u>	20	23
Sb	<2	<2	<2	<2	<2
Sr	16	65	12	12	16
Th	5	3	4	9	4
Ti %	0,03	0,02	0,01	0,06	0,02
U	<5	<5	<5	<u><5</u>	<5
V	25	26	<u>14</u>	18	33
W	<1	<1	<1	1	<1
Zn	66	70	<u>26</u>	75	89
CoA	0,80	6,77	0,67	<u>0,35</u>	0,91
CrA	0,20	4,04	0,13	0,13	0,15
CuA	1,17	4,79	0,64	0,72	1,28
NiA	0,73	6,36	0,31	0,27	1,15
PbA	1,48	17,30	1,13	1,50	1,04
ZnA	5,02	17,90	4,80	4,49	4,21

RC=rochas carbonatadas; RD=formações sedimentares detríticas; RG=rochas graníticas; RM=rochas metassedimentares. Os valores correspondem à média geométrica excepto para os elementos assinalados com * (média aritmética). A sublinhado estão os valores médios significativamente superiores (negrito) ou inferiores (itálico) em relação a todos os outros litótipos considerados, para um nível de significância de $p < 0.01$.

Tabela XI

Comparação de teores (ppm ou %) em sedimentos de corrente colhidos sobre diferentes unidades geoestruturais em Portugal Continental. Os resultados assinalados são significativamente diferentes dos restantes quer para o Teste do *t* (comparação de médias) quer para o Teste Kolmogorov-Smirnov (comparação de populações), considerando um nível de significância de 0.01

Elementos	MH	Zonas do MH			
	485 amostras	Orlas (152)	ZCI (312)	ZOM (93)	ZSP (71)
Ag	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Al* %	1,80	<i>0,90</i>	1,89	1,54	1,76
As	10	4	14	4	6
B	<i><2</i>	3	<2	<2	<2
Ba	69	62	58	93	92
Bi	<i><2</i>	<2	<2	<2	<2
Ca %	<i>0,22</i>	0,72	0,16	0,56	0,22
Cd	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Co	9	<i>5</i>	7	10	20
Cr	24	<i>13</i>	20	31	33
Cu	22	<i>14</i>	21	20	30
Fe* %	2,85	<i>1,49</i>	2,53	2,74	4,33
K %	0,16	0,10	0,18	0,16	0,10
La	26	<i>17</i>	28	23	20
Mg* %	0,48	<i>0,24</i>	0,46	0,51	0,51
Mn	512	<i>268</i>	375	641	1391
Mo	<1	<1	<1	<1	<1
Na %	<i>0,01</i>	0,02	<i>0,01</i>	0,02	0,03
Ni	17	<i>8</i>	13	17	42
P %	0,053	0,034	0,061	0,040	0,042
Pb	21	19	23	<i>13</i>	26
Sb	<2	<2	<2	<2	<2
Sr	<i>15</i>	20	<i>13</i>	20	19
Th	5	3	6	5	3
Ti %	0,03	0,02	0,04	0,05	<i>0,01</i>
U	<5	<5	<5	<5	<5
V	28	<i>17</i>	23	47	33
W	<1	<1	1	<1	<1
Zn	80	38	91	49	86
CoA	<i>0,67</i>	1,38	0,66	0,84	0,49
CrA	<i>0,16</i>	0,38	0,13	0,34	0,13
CuA	1,08	1,50	0,99	1,51	0,95
NiA	0,69	0,83	<i>0,56</i>	1,05	0,94
PbA	<i>1,25</i>	2,80	1,47	1,15	0,61
ZnA	<i>4,29</i>	8,58	5,04	3,23	3,09

MH=Maiço Hespérico; Orlas=Bacias sedimentares Ocidental (inclui a bacia Terciária do Tejo-Sado) e Algarvia; ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa. Os valores correspondem à média geométrica excepto para os elementos assinalados com * (média aritmética). A sublinhado estão os valores médios significativamente superiores (negrito) ou inferiores (itálico), para um nível de significância de $p < 0.01$; o MH só foi comparado com as Orlas enquanto que as zonas do MH foram comparadas entre si e com as Orlas.

Unidades Geoestruturais: Na tabela XI podemos verificar que os sedimentos de corrente colhidos sobre o Maciço Hespérico (MH) apresentam teores médios significativamente superiores às Orlas em Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Th, Ti, V, Zn, Bi e W, e significativamente inferiores em Ca, Sr, Na e B. Uma vez que no MH dominam de forma quase exclusiva as rochas metassedimentares (RM) e as graníticas (RG) enquanto que nas Orlas dominam as formações sedimentares quer as carbonatadas (RC) quer as detríticas (RD), aqueles teores ficam desde logo explicados pelo que se referiu anteriormente.

A zona Sul Portuguesa distingue-se das restantes zonas geoestruturais por apresentar teores médios significativamente superiores em Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Na e Mo e inferiores em Ti; também apresenta teores médios elevados em Pb, Zn, Cr, Ba. A “Faixa Piritosa”, onde se encontram inúmeras ocorrências minerais de pirites e Fe-Mn, deverá justificar o conjunto de elementos que nesta zona apresentam teores médios elevados.

A zona de Ossa-Morena caracteriza-se por apresentar teores significativamente superiores às restantes em V e inferiores em Pb. Apresenta ainda teores médios relativamente elevados em Ba, Ti, Ca, Cr, K, La, Th, Mn. Estes elementos deverão reflectir essencialmente a predominância de rochas graníticas, em especial de intrusões básicas, e a ocorrência de alguns mármore.

A zona Centro Ibérica apresenta-se enriquecida em As, La, P, Th, W e Sb e empobrecida em Sr e Na; também apresenta teores relativamente elevados em Al, K, Ti, Zn e Pb. Este lote de elementos reflecte duas realidades: 1) o predomínio de granitóides alcalinos? e a ocorrência de alguns pegmatitos; 2) a existência de valores de fundo bastante elevados de As e elevados de W, Sb, Zn e Pb, que de certa forma “justificam” a existência de inúmeras ocorrências minerais de metais preciosos, W-Sn e metais-base.

Os teores médios significativamente superiores em Co, Pb e Zn extraídos com acetato de amónio observados nas Orlas são justificados pela existência de rochas carbonatadas, devendo ser esta também a justificação para o B e Ca. As Orlas são empobrecidas, relativamente a todas as zonas do MH, em Al, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Ni, V, mostrando assim a fraca apetência que estes elementos apresentam para as formações sedimentares pós-mesozoicas das Orlas, ao contrário do que acontece no Maciço Hespérico.

ANÁLISE de CORRELAÇÕES

Na tabela XII são apresentados os coeficientes de Pearson e de Spearman entre os 20 elementos com mais de 60% de amostras com teores acima do limite de detecção. O cálculo dos coeficientes de Pearson foi realizado sobre os dados logtransformados excepto para Al, Fe e Mg; o coeficiente de Spearman é um método não paramétrico, que se baseia não nos teores mas sim na posição que cada amostra ocupa relativamente às restantes, não dependendo, por isso, dos teores anómalos extremos.

Como se pode observar na tabela XII os dois métodos usados para calcular os coeficientes de correlação produziram resultados semelhantes.

Tabela XII

Coefficientes de correlação de Pearson (acima da diagonal; calculados sobre os dados logtransformados, excepto para Al, Fe e Mg) e de Spearman (abaixo da diagonal) para nível de significância $p=0.001$. A negrito estão assinalados os valores dos coeficientes de correlação superiores a 0,50.

	Al	As	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	La	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sr	Th	Ti	V	Zn	
Al	1	0,32	0,37		0,32	0,51	0,45	0,46	0,66	0,48	0,54	0,28	0,34	0,45	0,33	0,16	0,34	0,47	0,53	0,55	
As	0,36	1		-0,19	0,18	0,16	0,35	0,32	0,25	0,25	0,13	0,16	0,22	0,37	0,42						0,52
Ba	0,37		1	0,21	0,53	0,47	0,42	0,40	0,35		0,32	0,54	0,42	0,23	0,26	0,43		0,18	0,58	0,28	
Ca		-0,20	0,35	1		0,23	0,18		0,14	-0,31	0,17	0,19	0,14	0,18		0,79	-0,28		0,26		
Co	0,36	0,18	0,48	0,13	1	0,71	0,54	0,78			0,55	0,72	0,87		0,20	0,35	-0,22	-0,14	0,69	0,38	
Cr	0,53	0,13	0,47	0,24	0,75	1	0,63	0,70	0,28		0,69	0,47	0,83	0,22	0,24	0,40		0,19	0,83	0,46	
Cu	0,45	0,30	0,44	0,18	0,60	0,62	1	0,58	0,23		0,45	0,37	0,65	0,45	0,52	0,38	-0,18		0,51	0,69	
Fe	0,54	0,33	0,42		0,84	0,77	0,65	1			0,55	0,64	0,79	0,21	0,34	0,23			0,66	0,51	
K	0,58	0,27	0,36	0,20		0,20	0,14		1	0,43	0,34			0,46	0,24	0,22	0,46	0,68	0,37	0,42	
La	0,47	0,30		-0,27			0,15	0,37	1					0,29	0,18	-0,17	0,75	0,38		0,26	
Mg	0,66	0,21	0,41	0,19	0,64	0,78	0,53	0,71	0,35	0,18	1	0,38	0,62	0,18		0,35		0,28	0,65	0,34	
Mn	0,30		0,54	0,30	0,74	0,52	0,39	0,65		0,48	1	0,58	0,18	0,16	0,37				0,51	0,35	
Ni	0,39	0,24	0,38		0,89	0,81	0,68	0,86			0,69	0,59	1	0,15	0,29	0,37	-0,26	-0,12	0,68	0,50	
P	0,44	0,38	0,22	0,23			0,36	0,17	0,46	0,30	0,17			1	0,37	0,29		0,28	0,17	0,62	
Pb	0,39	0,40	0,30		0,24	0,26	0,55	0,36	0,25	0,17	0,22	0,17	0,33	0,40	1	0,17			0,14	0,67	
Sr	0,20		0,54	0,74	0,38	0,40	0,41	0,31	0,22	-0,13	0,38	0,43	0,37	0,26	0,24	1	-0,27		0,45	0,22	
Th	0,28	0,16		-0,24	-0,25	-0,14	-0,20		0,46	0,73		-0,14	-0,24	0,13		-0,23	1	0,49			
Ti	0,42		0,21		-0,18	0,15			0,69	0,38	0,27		-0,19	0,28			0,51	1	0,37	0,15	
V	0,53		0,61	0,33	0,67	0,84	0,51	0,69	0,34		0,73	0,56	0,62		0,19	0,47		0,37	1	0,31	
Zn	0,54	0,51	0,27		0,35	0,37	0,66	0,52	0,36	0,28	0,41	0,24	0,48	0,56	0,73	0,21			0,27	1	

Na interpretação de correlações há dois tipos de aspectos que podem complicar a interpretação dos resultados:

- 1) a existência de valores extremos e
- 2) a ocorrência de duas ou mais sub-populações.

O problema 1) pode ser drasticamente reduzido se for usar um método não paramétrico, como é o caso dos coeficientes de correlação de Spearman; a logtransformação dos dados também pode minorar o problema. O problema 2) pode ser controlado se forem identificadas e estudadas as sub-populações em causa; neste caso foram estudadas as correlações entre as amostras para cada grupo litológico considerado (Tabela XIII), após o que se calculou um valor médio ponderado para a correlação geral (r_t da tabela XIII).

A existência de sub-populações pode, de facto, induzir em erro quanto ao maior ou menor grau de significância das correlações. Na figura 31 apresentamos dois casos exemplificativos:

- a) No primeiro caso (Co vs. Ni) verifica-se que um grupo litológico (Rochas Metassedimentares) apresenta teores elevados em cobalto e níquel enquanto que dois grupos litológicos (Rochas Graníticas e Formações Sedimentares Detríticas) apresentam teores baixos. Este facto originou um sobredimensionamento na correlação geral (r de Spearman = 0.89) uma vez que a mancha de pontos foi alongada no sentido positivo dos dois elementos; repare-se que os valores das correlações (r de Spearman) entre estes elementos e dentro de cada grupo litológico (Tabela XIII) são inferiores ao valor da correlação com as 653 amostras.
- b) No segundo caso (K vs. Ba) verifica-se que o K apresenta teores elevados no grupo litológico dos Granitóides e baixos no grupo das Rochas Metassedimentares, enquanto que com o bário se verifica exactamente o contrário. Este facto dá origem a uma correlação pouco significativa, com um valor de r baixo (r de Spearman = 0.36) e inferior a qualquer dos valores de correlação obtidos para cada um dos grupos litológicos (r de Spearman variam entre 0.50 e 0.69), como se pode ver na tabela XIII.

Este tipo de problemas acontece um pouco em praticamente todos os casos. Por isso optámos por calcular um valor médio ponderado para a correlação geral – correlação transformada (r_t da tabela XIII) - obtido a partir das correlações dentro de cada grupo litológico, que deverá traduzir de uma forma muito mais realista a relação entre os elementos.

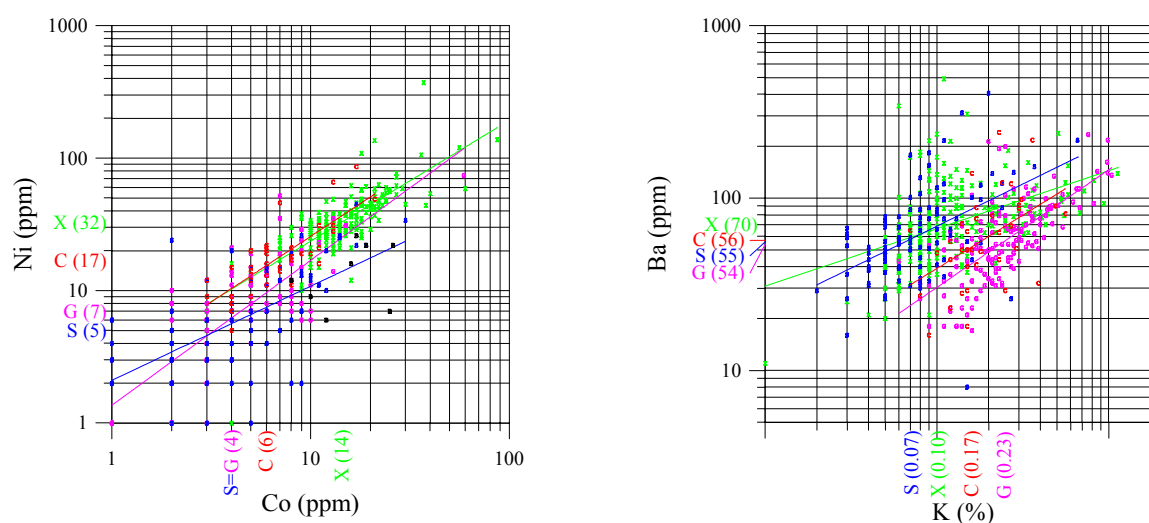


Fig. 31 – Diagramas de dispersão Co-Ni e K-Ba para os dados geoquímicos classificados segundo os diferentes grupos litológicos (G – Granitóides; X – Rochas metassedimentares; C – Rochas carbonatadas; S – formações sedimentares detríticas), para os quais estão assinalados os valores da mediana correspondentes.

Tabela XIII

Melhores correlações (coeficientes de correlação de Spearman) após “transformação” (r_t) relativa aos grupos litológicos

	653 amostras	RG (151)	RM (232)	RD (101)	RC (37)	r_t
Cr/V	0,84	0,85	0,75	0,83	0,83	0,80
Co/Ni	0,89	0,80	0,78	0,65	0,74	0,76
La/Th	0,73	0,82	0,65	0,81	<u>0,38</u>	0,71
Fe/Ni	0,86	0,71	0,67	0,74	0,85	0,71
Pb/Zn	0,73	0,72	0,70	0,64	0,73	0,70
Fe/Co	0,84	0,75	0,66	0,61	0,82	0,69
Mg/Cr	0,78	0,84	0,53	0,82	0,63	0,68
Cr/Ni	0,81	0,87	0,43	0,85	0,86	0,67
Ca/Sr	0,74	0,62	0,61	0,86	<u>0,27</u>	0,64

RG-Rochas Graníticas; RM-Rochas Metassedimentares; RD-Formações Sedimentares Detríticas; RC-Rochas Carbonatadas; r_t -coeficiente de correlação “transformado” em função dos valores obtidos para os diferentes tipos de rochas; () - número de amostras usado para o cálculo dos coeficientes parciais.

Tabela XIII (continuação)

	653 amostras	RG (151)	RM (232)	RD (101)	RC (37)	r _t
Mn/Co	0,74	0,42	0,73	0,67	0,76	0,63
Al/Mg	0,66	0,68	0,52	0,76	0,71	0,63
Al/K	0,58	0,76	0,48	0,74	0,69	0,63
Cu/Zn	0,66	0,73	0,43	0,80	0,80	0,61
Mg/V	0,73	0,92	0,30	0,80	0,69	0,60
Ba/V	0,61	0,82	0,43	0,65	0,57	0,60
Ti/V	0,37	0,83	0,58	<u>0,20</u>	0,46	0,57
Ba/Sr	0,54	0,70	0,57	0,54	<u>0,07</u>	0,57
K/Ti	0,69	0,90	0,58	<u>0,13</u>	<u>0,26</u>	0,56
Fe/Cr	0,77	0,74	0,31	0,79	0,80	0,56
K/Ba	0,36	0,69	0,51	0,50	0,55	0,56
P/Zn	0,56	0,51	0,44	0,78	0,88	0,56
K/V	0,34	0,76	0,38	0,69	0,54	0,56
Cu/Ni	0,68	0,56	0,55	0,60	0,52	0,56
Al/Cr	0,53	0,50	0,44	0,81	0,87	0,56
Co/Cr	0,75	0,74	0,42	0,54	0,71	0,56
Co/V	0,67	0,75	0,30	0,73	0,77	0,55
Fe/V	0,69	0,84	<u>0,23</u>	0,71	0,91	0,55
Mg/Ni	0,69	0,70	<u>0,29</u>	0,77	0,69	0,53
Al/V	0,53	0,58	0,33	0,82	0,83	0,53
Al/Fe	0,54	0,73	<u>0,25</u>	0,72	0,87	0,53
K/Mg	0,35	0,83	<u>0,18</u>	0,76	0,75	0,52
Fe/Mn	0,65	0,49	0,47	0,59	0,62	0,51
Fe/Mg	0,71	0,85	<u>0,13</u>	0,70	0,75	0,50
Cu/Pb	0,55	0,67	0,32	0,57	0,59	0,49
Fe/Cu	0,65	0,62	0,46	0,35	0,45	0,49
Ni/V	0,62	0,70	<u>0,15</u>	0,83	0,75	0,48
Al/Zn	0,54	0,66	0,33	0,56	0,48	0,48
Co/Ba	0,48	0,71	0,26	0,59	0,63	0,48
Cr/Cu	0,62	0,57	0,38	0,55	0,46	0,47
Al/Ba	0,37	0,59	0,31	0,60	0,54	0,46
P/Cu	0,36	0,39	0,33	0,77	0,74	0,46
Cr/Ba	0,47	0,71	0,28	0,53	<u>0,42</u>	0,46
Al/Cu	0,45	0,59	0,38	0,43	0,48	0,46
Na/Ba	0,47	0,41	0,46	0,42	0,66	0,45
K/Cr	0,20	0,66	<u>0,18</u>	0,69	0,64	0,45
Mn/Ba	0,54	0,37	0,45	0,47	0,70	0,45
Mg/Co	0,64	0,74	<u>0,16</u>	0,55	0,71	0,44
Na/Sr	0,52	0,44	0,43	0,52	<u>0,25</u>	0,44
P/Sr	0,26	0,35	0,37	0,69	0,49	0,44
Mg/Ti	0,27	0,84	<u>0,25</u>	<u>0,24</u>	0,48	0,44
Mg/Sr	0,38	0,58	0,26	0,64	<u>0,32</u>	0,43
Fe/Zn	0,52	0,59	<u>0,25</u>	0,56	0,51	0,43
Cu/Sr	0,41	0,54	0,31	0,59	<u>0,23</u>	0,42
Mn/Ni	0,59	<u>0,23</u>	0,48	0,59	<u>0,37</u>	0,42
Na/V	0,40	0,38	0,43	0,41	0,57	0,42
P/Pb	0,40	0,34	0,36	0,57	0,66	0,42
Al/Ni	0,39	0,43	<u>0,19</u>	0,76	0,85	0,42
Al/Pb	0,39	0,60	0,31	0,41	<u>0,34</u>	0,42
Co/Cu	0,60	0,54	0,43	<u>0,19</u>	0,43	0,42
Na/Co	0,31	0,42	0,40	0,35	0,60	0,41

RG-Rochas Graníticas; RM-Rochas Metassedimentares; RD-Formações Sedimentares Detríticas; RC-Rochas Carbonatadas; r_t-coeficiente de correlação “transformado” em função dos valores obtidos para os diferentes tipos de rochas; () - número de amostras usado para o cálculo dos coeficientes parciais.

CLASSIFICAÇÃO HIERÁRQUICA (“CLUSTER ANALYSIS”)

Com o objectivo de verificar a maior ou menor aproximação de uns elementos ou grupos de elementos em relação a outros, procedeu-se a um estudo por classificação hierárquica, pelo método da Árvore Hierárquica (“Tree Clustering”). A regra de agrupamento e a medida da distância usadas foram o “método de Ward” e o “1-pearson r” respectivamente.

O cálculo matemático foi realizado sobre o “rank” (número de ordem) dos resultados analíticos de 20 elementos (Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Th, Ti, V, Zn). O resultado obtido por este método estatístico é apresentado no gráfico da figura 32.

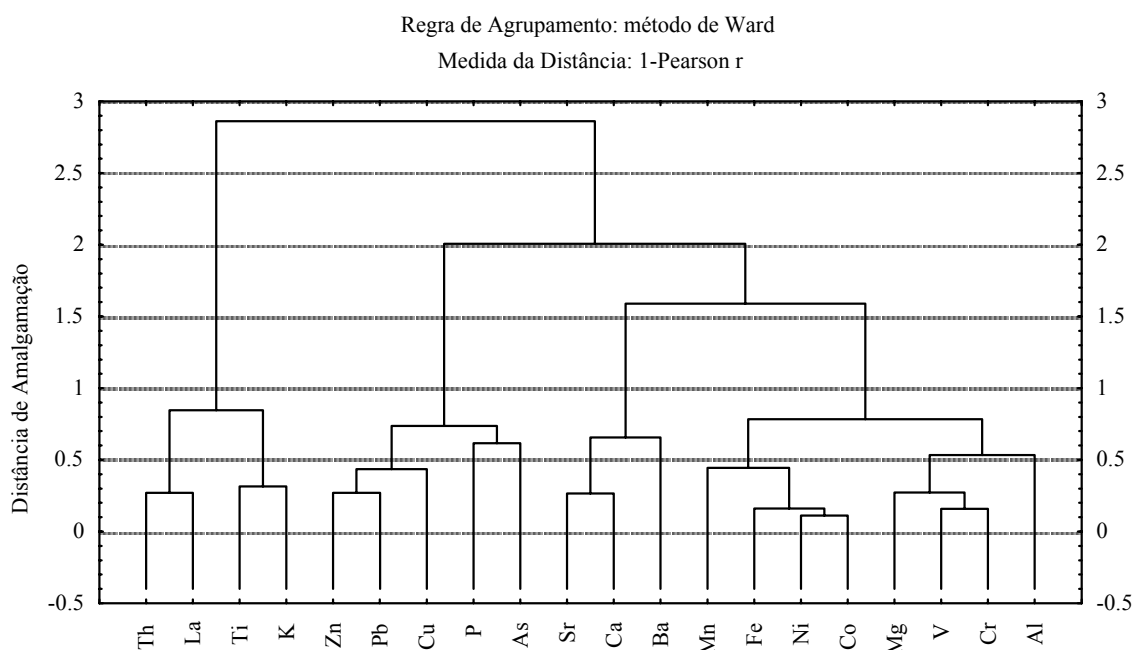


Fig. 32 – “Cluster analysis” (usando o método de Ward como regra de agrupamento e 1-person r como medida da distância) calculada sobre o “rank” dos resultados analíticos de 653 amostras de sedimentos de corrente de Portugal. Apenas foram usados os 20 elementos com mais de 50% de teores acima do limite de detecção.

Para uma distância de amalgamação de 1.0 (Fig. 32) podemos identificar quatro grupos de elementos, a saber:

- 1) Co-Ni-Fe-Mn-V-Cr-Mg-Al;
- 2) Sr-Ca-Ba;
- 3) Zn-Pb-Cu-P-As;
- 4) Th-La-Ti-K.

Se utilizarmos distâncias de amalgamação superiores verificamos que existe maior proximidade entre os grupos 1) e 2) do que com os restantes e que o grupo 4) é o mais “afastado”. Por outro lado, se diminuirmos a distância de amalgamação verifica-se uma subdivisão daqueles 4 grupos, sendo de destacar a separação entre Co-Ni-Fe-Mn e V-Cr-Mg-Al no 1º grupo.

As diferentes litologias e zonas geoestruturais deverão ter sido determinantes nos resultados obtidos, uma vez que, como ficou demonstrado na “Análise de Correlações”, aqueles aspectos influenciam os coeficientes de correlação. Em qualquer dos casos, os resultados da Classificação Hierárquica sugerem o seguinte:

- a) a proximidade de Co e Ni a Fe e Mn poderá indicar que os óxidos/hidróxidos de Fe e Mn exercem forte controlo na distribuição daqueles elementos;
- b) a distribuição dos elementos Cr e V parece ser predominantemente controlada por um lado, pela presença de minerais ferromagnesianos (proximidade ao Mg e também ao Fe) e por outro, pela presença de minerais argilosos (proximidade ao Al);
- c) a ligação dos elementos Sr e Ba ao Ca confirma a tendência daqueles elementos se associarem ao Ca, substituindo-o nas redes cristalinas dos minerais;
- d) a aparente associação de Zn, Pb, Cu e As ao P não sendo fácil de entender, poderá no entanto sugerir uma certa tendência de aqueles elementos se ligarem a fosfatos supergênicos originários quer da meteorização das rochas quer de actividade humana;
- e) a associação 4) poderá indicar a tendência para os elementos Th e La se associarem a minerais com teores elevados em Ti e K, como por exemplo os Feldspatos, vindo-se a reflectir nos sedimentos de corrente.

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos após Análise de Componentes Principais (ACP).

O estudo da ACP foi realizado sem formulação de qualquer hipótese probabilística de partida (distinguindo-se por isso da Análise Factorial), tendo apenas por objectivo verificar quais as mais fortes associações de elementos que se observam nas amostras de sedimentos de corrente deste trabalho. Apesar de não se tratar de uma Análise Factorial senso estrito, optámos por chamar aos novos eixos de “Factores”, “Componentes”, “Eixos”, ou simplesmente F1, F2, ..., Fn, de uma forma indiferenciada. As Componentes com um valor próprio superior a 1 foram também denominadas de “Componentes Principais”.

A análise de componentes principais foi levada a cabo sobre o número de ordem (“rank”) dos resultados analíticos obtidos após ataque com água régia, de vinte elementos (Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Th, Ti, V, Zn). A razão da utilização dos “ranks” prende-se com o facto de se pretender que o resultado deste estudo seja o mais independente possível de valores extremos, que se observam em elementos como o Pb, As, Cu, Zn e outros (ver curvas de frequência cumulada dos vários elementos).

Extraíram-se os vinte novos eixos. Pela tabela XIV e figura 33 pode verificar-se que as primeiras oito componentes (F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8) apresentam um “eigenvalue” (valor próprio) superior a 0,5, enquanto que para as 4 primeiras esse valor é superior a 1.

Na tabela XV apenas se apresentam os “factor loadings” obtidos para os primeiros 8 Factores. Aqui bem como na tabela XIV pode verificar-se que os primeiros 4 Fs são responsáveis pela explicação de 73% da variância total e as restantes 4 pela explicação de 15%, de onde se pode concluir que as 12 componentes não apresentadas explicam 12% da variância total.

Observando novamente a figura 33, pode ainda verificar-se que há uma mudança brusca no declive da curva dos “eigenvalues” entre a 4^a e a 5^a CP, aspecto este que confirma a maior importância das 4 primeiras Componentes, justificando-se por isso uma maior ênfase dada a estas Componentes Principais.

Tabela XIV
 “Eigenvalues” (valores próprios) e variância explicada de cada uma das 20 componentes, obtidas sobre o “rank” dos dados

Componente	"Eigenvalue"	"Eigenvalue" cumulado	% de Variância total	% de Variância total cumulada
1	7,61	38,05	7,61	38,05
2	3,45	17,24	11,06	55,29
3	2,16	10,79	13,22	66,08
4	1,78	8,92	15,00	75,00
5	0,89	4,45	15,89	79,45
6	0,65	3,27	16,54	82,72
7	0,62	3,08	17,16	85,80
8	0,47	2,35	17,63	88,16
9	0,40	2,00	18,03	90,16
10	0,36	1,79	18,39	91,95
11	0,28	1,41	18,67	93,35
12	0,26	1,29	18,93	94,64
13	0,22	1,08	19,14	95,72
14	0,19	0,97	19,34	96,69
15	0,15	0,75	19,49	97,44
16	0,14	0,69	19,63	98,13
17	0,13	0,66	19,76	98,79
18	0,11	0,55	19,87	99,34
19	0,08	0,42	19,95	99,75
20	0,05	0,25	20,00	100,00

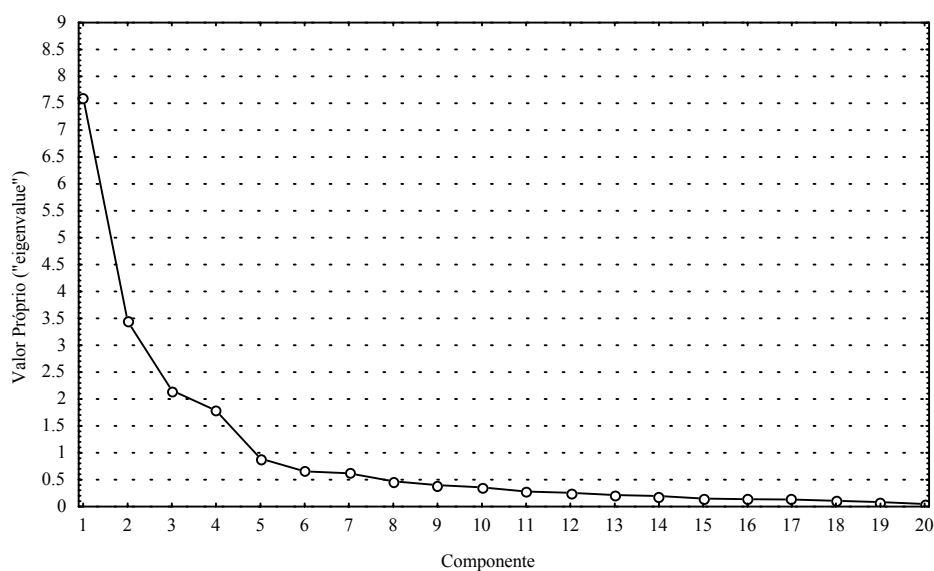


Fig. 33 – Gráfico dos valores de “eigenvalues” (valores próprios) referentes a cada uma das 20 Componentes.

Tabela XV

Contribuição de cada elemento (“loadings”) para as oito principais novas coordenadas (F). Entre parêntesis é apresentada a percentagem de variância explicada de cada Factor. São também apresentadas a variância explicada de cada elemento pelos quatro (VE₁₋₄) e oito (VE₁₋₈) primeiros factores.

Elemento	F1 (38,05%)	F2 (17,24%)	F3 (10,79%)	F4 (8,92%)	VE ₁₋₄ (%)	F5 (4,45%)	F6 (3,27%)	F7 (3,08%)	F8 (2,35%)	VE ₁₋₈ (%)
Al	0,69	-0,49	-0,04	-0,14	74,08	0,12	-0,01	-0,06	0,21	80,19
As	0,36	-0,40	-0,46	0,19	53,63	-0,07	-0,33	0,50	-0,28	97,90
Ba	0,65	0,03	0,36	0,08	55,35	-0,27	0,42	0,29	0,12	89,58
Ca	0,28	0,25	0,72	0,40	81,87	-0,10	-0,22	-0,12	-0,16	91,82
Co	0,80	0,42	-0,17	-0,22	89,11	-0,16	-0,03	0,03	0,03	91,80
Cr	0,85	0,20	0,07	-0,24	82,74	0,26	-0,02	-0,05	-0,04	90,01
Cu	0,77	0,09	-0,21	0,28	73,12	0,16	0,09	-0,14	0,00	78,15
Fe	0,86	0,16	-0,28	-0,21	89,17	-0,06	-0,08	-0,02	0,02	90,20
K	0,37	-0,70	0,40	0,07	78,93	0,14	0,04	0,15	-0,04	83,37
La	0,17	-0,73	-0,16	-0,27	66,26	-0,42	0,00	-0,26	-0,03	90,54
Mg	0,82	-0,03	0,08	-0,29	76,03	0,21	-0,14	-0,11	-0,05	84,00
Mn	0,67	0,29	0,09	-0,13	56,37	-0,48	-0,04	0,17	0,15	84,55
Ni	0,82	0,36	-0,27	-0,14	89,95	0,03	-0,08	-0,10	-0,07	92,07
P	0,38	-0,49	0,03	0,54	67,56	-0,06	-0,31	-0,06	0,39	93,76
Pb	0,51	-0,22	-0,33	0,52	69,38	0,02	0,40	-0,06	-0,17	88,65
Sr	0,55	0,23	0,52	0,38	76,67	-0,19	-0,07	-0,16	-0,21	87,91
Th	-0,05	-0,77	0,06	-0,38	74,10	-0,26	0,02	-0,18	-0,21	88,75
Ti	0,19	-0,68	0,48	-0,20	76,39	0,25	0,03	0,13	0,01	84,67
V	0,82	0,08	0,32	-0,29	85,27	0,16	0,06	0,09	-0,01	89,09
Zn	0,65	-0,33	-0,39	0,40	83,97	0,08	0,07	-0,11	0,00	86,11

Nos gráficos da figura 34 são apresentadas duas versões dos 3 primeiros planos factoriais, nos quais se incluiu os “factor scores” e os “factor loadings”. A primeira versão apresenta as amostras classificadas segundo a litologia e a segunda versão apresenta as amostras classificadas segundo a unidade geoestrutural.

A cartografia dos “factor scores” de cada uma destas oito Componentes é apresentado em anexo (Anexo III).

Pela observação dos valores dos “factor loadings” dos elementos (tabela XV), dos gráficos dos três primeiros planos factoriais (Fig. 34) e da cartografia dos “factor scores” de cada uma das 8 primeiras CPs (Anexo III), pode tentar-se uma interpretação preliminar, tentando associar os Factores a fenómenos naturais:

- F1** – Explica 38,05% da variância total e apresenta “loadings” acima de 0,5 em Cr, Ni, V, Co, Cu, Zn, Ba, Sr, Pb como elementos em traço e Fe, Mg, Al, Mn como elementos maiores, representando aparentemente o efeito dos minerais ferromagnesianos nas rochas de procedência, e o peso da fracção fina (óxidos de Fe-Mn e minerais de argila) nas amostras. Pela observação do 1º plano factorial e do mapa F1 pode verificar-se que estas “loadings” elevadas surgem predominantemente nas amostras colhidas sobre rochas metassedimentares.
- F2** – Explica 17,24% da variância total e apresenta “loadings” negativas elevadas para Th, La, K, Ti (P, Al, As) com fraca oposição do Co; pela observação do 1º plano factorial e do mapa F2, podemos verificar uma grande afinidade daquele grupo de elementos aos sectores da Zona Centro Ibérica que se encontram mais a norte, isto é, ao sector 1 (Trás-os-Montes, mas com excepção dos maciços de Morais e Bragança) e ao sector 2 (Douro-Beiras), ambos dominados por formações graníticas, sendo de destacar um alinhamento que se verifica desde Valença até ao granito de Castelo Branco. No resto do país, também se verifica uma coincidência entre “loadings” negativas elevadas e o afloramento de granitóides, como são os casos dos granitos de Castelo Branco e Nisa, os granitóides da ZOM e o Sienito Nefelínico de Monchique. As “loadings” positivas e relativamente altas do Co (e também do Ni) estão espacialmente associadas às amostras colhidas sobre os maciços de Morais e Bragança e a Zona Sul Portuguesa.
- F3** – Explica 10,79% da variância total e apresenta “loadings” elevadas para Ca, Sr (Ti, K, Ba, V) com fraca oposição de As (Zn, Pb, Fe, Ni); o primeiro grupo de elementos relaciona-se espacialmente com a Zona de Ossa Morena e com as rochas carbonatadas das Orlas, enquanto que o segundo grupo de elementos se relaciona essencialmente com as formações metassedimentares das Zonas Centro Ibérica e da Sul Portuguesa, traduzindo provavelmente um excesso de óxidos de Fe das amostras aqui colhidas relativamente ao que ficou “explicado” no 1º Factor.
- F4** – Explica 8,92% da variância total e apresenta “loadings” altos em P, Pb (Ca, Zn, Sr, Cu) com ligeira oposição de Th, Mg, V, La (com “loadings” entre -0,40 e -0,25). Este é um Factor de difícil explicação, mas que poderá ser justificado com dois aspectos distintos: 1) as “loadings” elevadas que se verificam nas Orlas poderão ser justificadas pela existência de barreiras de precipitação (ROSE *et al.*, 1979; HEM,

1992) do tipo alcalino e/ou redutor directa ou indirectamente ligadas ao pH e matéria orgânica (MO); de facto a interacção de águas ácidas (p. ex.: água das chuvas) com rochas carbonatadas ou a mistura com águas alcalinas (p. ex.: nascente em calcários) origina um aumento do pH provocando a precipitação de elementos como o Ca, Sr, Cu, Zn e Pb entre outros e de compostos como o fosfato de cálcio; a MO (da qual o P poderá em certos casos ser indicativo...) ao provocar a redução de água oxidante origina a precipitação de elementos como o Cu; 2) já as “loadings” elevadas que se verificam no Maciço Hespérico, em especial na Zona Centro Ibérica, poderão reflectir a existência de apatite nalgumas rochas ígneas alcalinas; é ainda de referir que se observa alguma coincidência espacial entre estes “loadings” elevados e teores de U acima do limite de detecção bem como ocorrências minerais de U e fosforites (ROSE *et al.*, 1979); curioso é também o padrão deste factor na ZSP.

Os factores F5, F6, F7, F8 apresentam valores do “eigenvalue” inferior a 1 tendo, por isso, um significado muito limitado em termos de Análise de Componentes Principais. De qualquer forma refira-se que o F5 mostra uma associação de Mn, La (Ba, Th) com fraca oposição dos elementos Cr, Ti, Mg, reflectindo talvez um excesso de óxidos de Mn relativamente ao explicado no primeiro factor; o F6 explica Ba e Pb com ligeira oposição de As, P; o F7 explica o As (Ba) com fraca oposição de La; o F8 contrapõe o P ao As.

Para verificar a consistência dos resultados obtidos na ACP acima descrita foram realizadas mais duas ACP com os mesmos elementos, mas agora juntando a classificação das amostras quanto ao Tipo Litológico num caso e quanto à Zona Geoestrutural no outro. Os Tipos Litológicos considerados foram quatro: as Rochas Graníticas (RG), as Rochas Metassedimentares (RM), as Formações Sedimentares Detríticas (RD) e as Rochas Carbonatadas (RC); as Zonas Geoestruturais foram também quatro: a Zona Centro Ibérica (ZCI), a Zona de Ossa Morena (ZOM), a Zona Sul Portuguesa (ZSP) e as Orlas Sedimentares (Orlas). Assim, o número de variáveis iniciais são, em cada um dos casos, 24.

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas XVI e XVII para o caso dos 20 elementos + 4 litologias (2º ACP) e nas tabelas XVIII e XIX para o caso dos 20 elementos + 4 zonas geoestruturais (3º ACP).

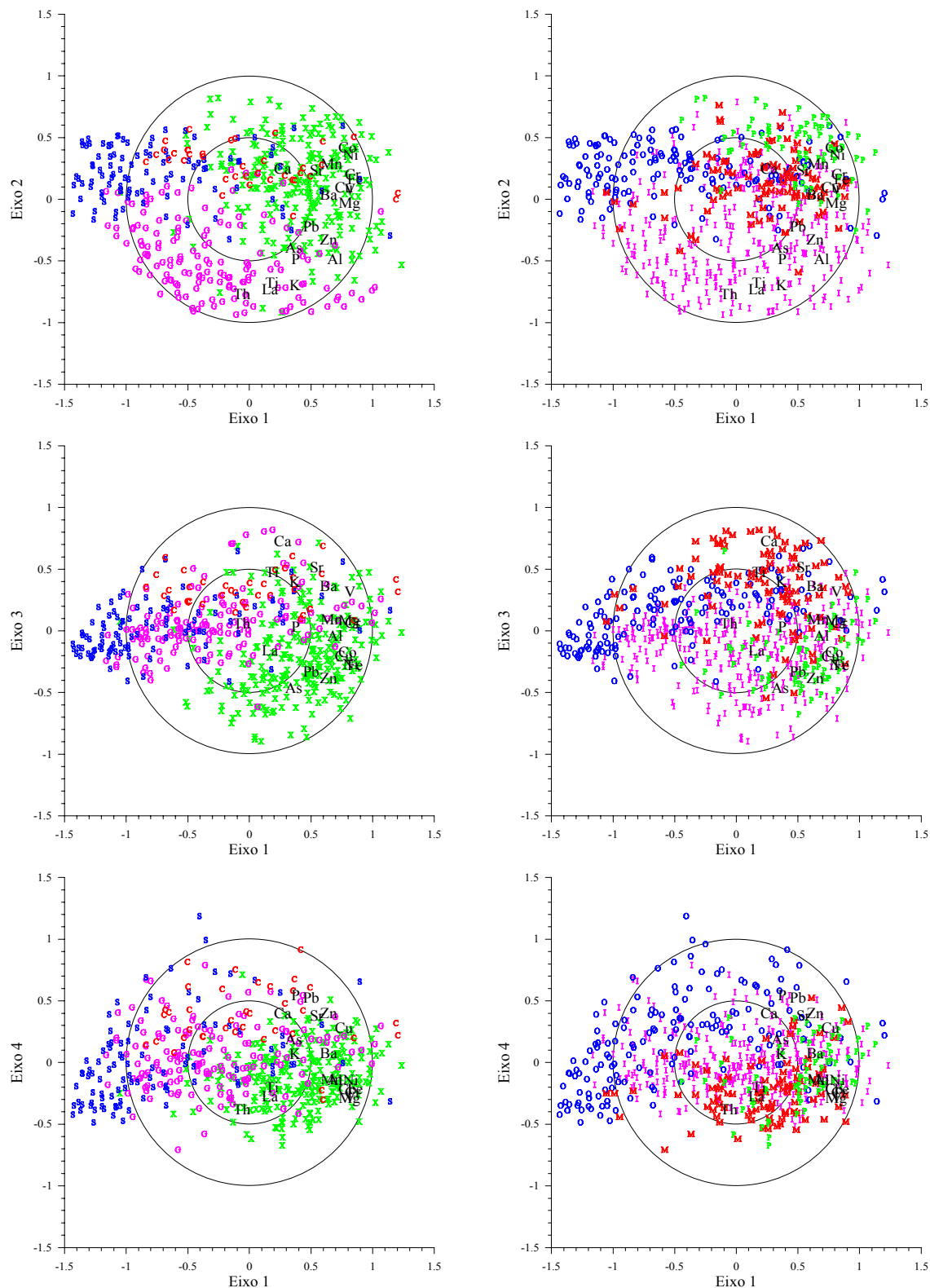


Fig. 34- Projecção das variáveis e das amostras nos 1º (Eixo1/Eixo2), 2º (Eixo1/Eixo3) e 3º (Eixo1/Eixo4) planos factoriais. As amostras estão classificadas segundo o grupo litológico (gráficos da esquerda) e segundo a Zona Geoestrutural (gráficos da direita). **o**-Rochas graníticas; **x**-Rochas Metassedimentares; **c**-Rochas Carbonatadas; **s**-Formações Sedimentares Detriticas; **o**-Orlas; **i**-Zona Centro Ibérica; **m**-Zona de Ossa Morena; **p**-Zona Sul Portuguesa

Tabela XVI

“Eigenvalues” (valores próprios) e variância explicada de cada uma das 24 componentes, obtidas sobre o “rank” de 20 elementos analisados em 653 amostras de sedimentos de corrente classificadas segundo a litologia (4 litologias consideradas)

Componente	"Eigenvalue"	"Eigenvalue" cumulado	% de Variância total	% de Variância total cumulada
1	8,30	34,57	8,30	34,57
2	4,26	17,75	12,56	52,33
3	2,71	11,28	15,27	63,61
4	1,92	8,00	17,18	71,60
5	1,11	4,62	18,29	76,22
6	0,86	3,57	19,15	79,79
7	0,82	3,40	19,96	83,19
8	0,59	2,46	20,55	85,64
9	0,54	2,27	21,10	87,91
10	0,40	1,66	21,50	89,57
11	0,36	1,52	21,86	91,09
12	0,32	1,34	22,18	92,43
13	0,27	1,11	22,45	93,54
14	0,26	1,10	22,71	94,64
15	0,23	0,98	22,95	95,61
16	0,20	0,84	23,15	96,46
17	0,19	0,78	23,34	97,23
18	0,15	0,61	23,48	97,84
19	0,13	0,55	23,61	98,39
20	0,13	0,53	23,74	98,92
21	0,11	0,46	23,85	99,38
22	0,08	0,34	23,93	99,72
23	0,05	0,20	23,98	99,92
24	0,02	0,08	24,00	100,00

Tabela XVII

Contribuição de cada elemento e litologia (“loadings”) para os oito primeiros factores (F_{L1}, F_{L2}, F_{L3}, F_{L4}, F_{L5}, F_{L6}, F_{L7}, F_{L8}). Entre parêntesis é apresentada a percentagem de variância explicada de cada factor. É também apresentada a variância explicada pelos oito primeiros factores para cada elemento.

Variável	F _{L1} (34,57%)	F _{L2} (17,75%)	F _{L3} (11,28%)	F _{L4} (8,00%)	F _{L5} (4,62%)	F _{L6} (3,57%)	F _{L7} (3,40%)	F _{L8} (2,46%)	VE (%)
RG	-0,25	<u>-0,81</u>	0,09	-0,01	-0,13	-0,16	-0,34	0,12	89,47
RM	0,65	0,27	<u>-0,55</u>	-0,10	-0,16	0,00	0,04	-0,05	83,42
RD	<u>-0,54</u>	0,38	0,07	0,02	0,63	0,22	0,11	-0,02	89,21
RC	0,00	0,25	<u>0,65</u>	0,23	<u>-0,43</u>	-0,07	0,43	-0,09	91,09
Al	0,68	<u>-0,53</u>	-0,08	-0,09	0,00	0,10	-0,09	0,16	79,74
As	0,36	<u>-0,38</u>	<u>-0,31</u>	0,40	0,01	-0,11	-0,07	<u>-0,63</u>	94,87
Ba	<u>0,60</u>	0,01	0,35	-0,13	<u>0,55</u>	0,03	-0,05	-0,11	82,65
Ca	0,23	0,19	<u>0,85</u>	-0,01	<u>-0,04</u>	-0,17	-0,04	-0,01	83,83
Co	<u>0,83</u>	0,39	-0,17	-0,10	0,08	-0,16	-0,01	-0,01	90,53
Cr	<u>0,86</u>	0,17	0,02	-0,23	-0,13	0,21	0,00	0,02	88,83
Cu	<u>0,77</u>	0,09	0,01	0,35	0,07	0,21	0,02	0,13	79,12
Fe	<u>0,89</u>	0,13	<u>-0,27</u>	-0,04	-0,02	-0,11	0,00	0,02	89,33
K	0,32	<u>-0,72</u>	0,39	-0,10	-0,04	0,16	0,05	-0,16	84,20
La	0,16	<u>-0,70</u>	<u>-0,27</u>	-0,13	0,19	-0,31	0,37	0,15	89,57
Mg	<u>0,82</u>	-0,07	0,00	-0,28	-0,16	0,12	0,02	0,05	80,38
Mn	<u>0,67</u>	0,22	0,07	-0,17	0,19	-0,49	-0,14	-0,05	83,24
Ni	<u>0,86</u>	0,34	-0,21	0,02	-0,08	-0,03	0,06	0,04	90,32
P	0,34	<u>-0,53</u>	0,25	0,45	0,05	-0,14	-0,29	0,14	78,00
Pb	0,49	-0,20	0,01	<u>0,64</u>	0,17	0,18	0,20	0,07	79,15
Sr	<u>0,51</u>	0,19	<u>0,68</u>	0,08	0,07	-0,18	0,08	0,03	80,94
Th	-0,07	<u>-0,73</u>	-0,14	-0,32	0,11	-0,16	0,44	0,00	88,19
Ti	0,15	<u>-0,70</u>	0,27	-0,40	-0,01	0,29	-0,04	-0,12	84,33
V	<u>0,81</u>	0,04	0,20	-0,40	0,02	0,18	-0,05	-0,06	88,81
Zn	<u>0,64</u>	-0,33	-0,10	<u>0,55</u>	0,00	0,09	0,07	0,10	86,23

Tabela XVIII

“Eigenvalues” (valores próprios) e variância explicada de cada uma das 24 componentes, obtidas sobre o “rank” de 20 elementos analisados em 653 amostras de sedimentos de corrente classificadas segundo a zona geoestrutural (4 zonas geoestruturais consideradas)

Componente	"Eigenvalue"	"Eigenvalue" cumulado	% de Variância total	% de Variância total cumulada
1	7,96	33,17	7,96	33,17
2	4,36	18,17	12,32	51,35
3	2,69	11,22	15,02	62,57
4	2,09	8,69	17,10	71,26
5	1,11	4,63	18,21	75,89
6	0,87	3,65	19,09	79,53
7	0,75	3,13	19,84	82,67
8	0,66	2,76	20,50	85,43
9	0,57	2,36	21,07	87,78
10	0,43	1,78	21,50	89,56
11	0,38	1,58	21,87	91,14
12	0,34	1,44	22,22	92,58
13	0,29	1,21	22,51	93,79
14	0,26	1,10	22,77	94,89
15	0,24	1,00	23,01	95,89
16	0,19	0,77	23,20	96,67
17	0,17	0,69	23,37	97,36
18	0,15	0,61	23,51	97,97
19	0,14	0,56	23,65	98,54
20	0,12	0,51	23,77	99,05
21	0,10	0,43	23,87	99,48
22	0,08	0,32	23,95	99,80
23	0,05	0,20	24,00	100,00
24	0,00	0,00	24,00	100,00

Tabela XIX

Contribuição de cada elemento (“loadings”) para os oito primeiros factores (F_{Z1}, F_{Z2}, F_{Z3}, F_{Z4}, F_{Z5}, F_{Z6}, F_{Z7}, F_{Z8}). Entre parêntesis é apresentada a percentagem de variância explicada de cada factor. É também apresentada a variância explicada pelos oito primeiros factores para cada elemento.

Variável	F _{Z1} (34,57%)	F _{Z2} (17,75%)	F _{Z3} (11,28%)	F _{Z4} (8,00%)	F _{Z5} (4,62%)	F _{Z6} (3,57%)	F _{Z7} (3,40%)	F _{Z8} (2,46%)	VE (%)
ZCI	0,09	-0,83	-0,30	-0,04	0,29	-0,09	-0,18	0,11	91,42
ZOM	0,16	0,26	0,62	-0,39	0,18	-0,31	0,32	-0,18	89,48
ZSP	0,35	0,43	-0,38	-0,15	-0,52	-0,03	-0,32	-0,30	93,31
Orlas	-0,50	0,43	0,11	0,49	-0,11	0,38	0,17	0,25	93,28
Al	0,71	-0,47	0,06	-0,08	-0,07	0,14	-0,20	-0,13	81,92
As	0,37	-0,51	-0,33	0,11	0,19	-0,34	0,27	0,12	74,89
Ba	0,63	0,17	0,35	0,17	-0,26	-0,02	0,30	-0,15	75,41
Ca	0,24	0,39	0,57	0,48	0,03	-0,20	-0,22	0,18	88,78
Co	0,80	0,38	-0,21	-0,20	-0,01	-0,03	0,08	0,16	90,61
Cr	0,85	0,21	0,08	-0,18	0,20	0,22	-0,04	0,00	89,52
Cu	0,76	0,07	-0,21	0,29	0,14	0,12	0,15	-0,03	76,74
Fe	0,88	0,12	-0,25	-0,22	-0,02	-0,01	0,02	0,07	89,93
K	0,37	-0,57	0,50	0,20	-0,08	0,14	-0,10	-0,14	81,07
La	0,20	-0,69	0,06	-0,23	-0,44	-0,05	0,13	0,26	86,01
Mg	0,82	-0,04	0,12	-0,20	0,18	0,19	-0,19	0,14	85,62
Mn	0,68	0,33	0,04	-0,14	-0,29	-0,33	0,01	0,06	79,60
Ni	0,82	0,29	-0,31	-0,13	0,10	0,09	-0,01	0,18	92,78
P	0,37	-0,48	0,05	0,51	0,00	-0,34	-0,18	-0,06	78,13
Pb	0,49	-0,23	-0,32	0,52	-0,14	0,16	0,27	-0,21	82,87
Sr	0,52	0,34	0,37	0,47	-0,08	-0,12	-0,15	0,23	83,96
Th	-0,03	-0,68	0,27	-0,28	-0,41	0,13	0,08	0,26	87,73
Ti	0,19	-0,57	0,64	-0,09	0,11	0,14	-0,02	-0,14	84,31
V	0,81	0,16	0,36	-0,19	0,13	0,15	0,05	-0,05	89,46
Zn	0,65	-0,38	-0,33	0,37	0,01	0,03	0,09	-0,09	83,37

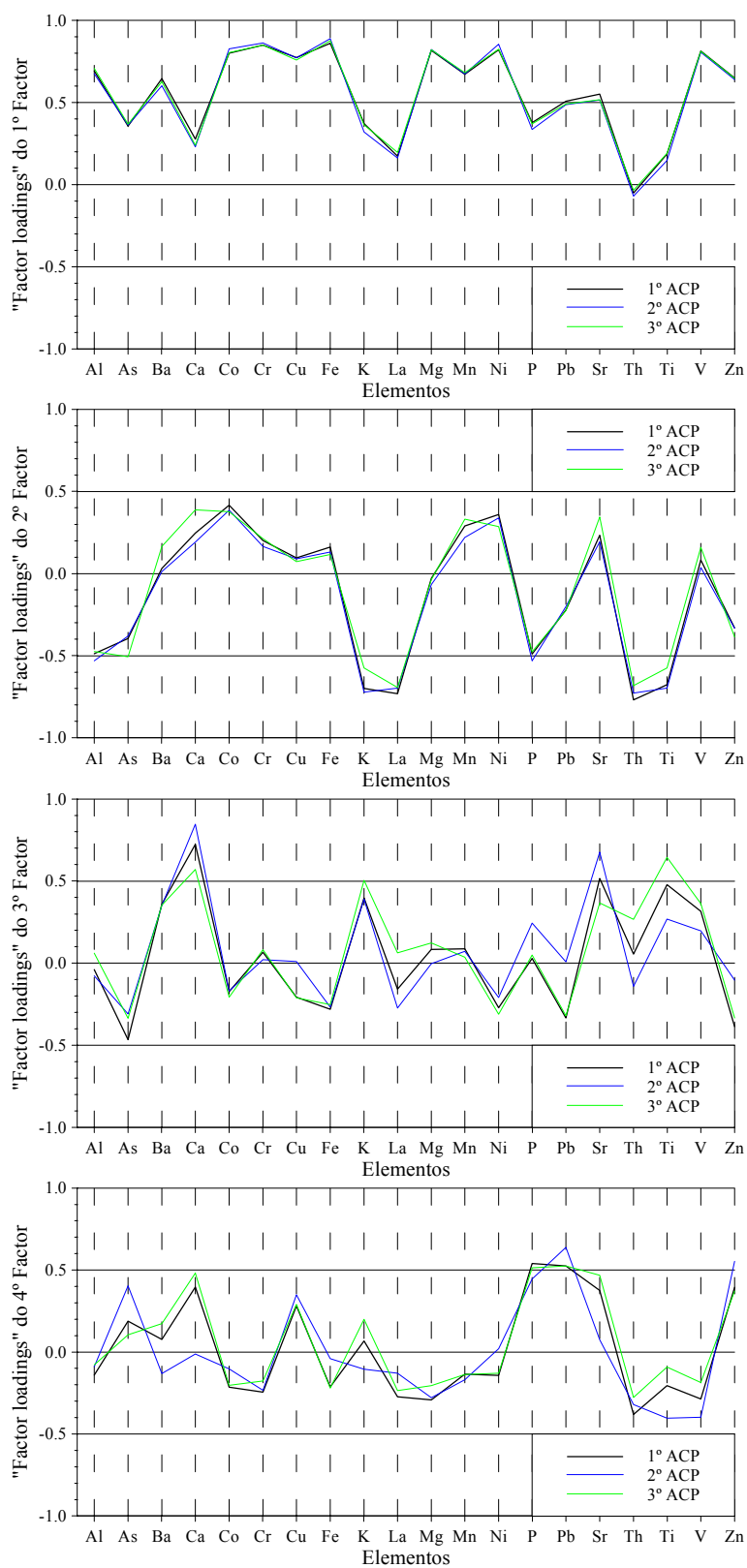


Fig. 35 – Comparação dos “factor loadings” de 20 elementos, obtidos em três diferentes ACPs. 1ºACP foi realizado com 20 elementos; 2ºACP foi realizado com 20 elementos + 4 litologias; 3ºACP foi realizado com 20 elementos + 4 zonas geoestruturais.

A observação dos resultados apresentados nas tabelas XVI a XIX e figura 35 permite fazer os seguintes comentários:

- 1) As “loadings” dos 20 elementos obtidos no 2º e 3º ACPs matêm-se bastante semelhantes aos verificados no 1º ACP, embora essa semelhança diminua à medida que o número do factor aumenta;
- 2) os “loadings” elevados que se observam no 1º Factor do 2º ACP para as rochas RM, com as formações RD em oposição, reforçam a ideia de este ser um factor eminentemente litológico;
- 3) as “loadings” elevadas que se observam para RG (2º ACP) e para ZCI (3º ACP) no 2º Factor indicam claramente que a associação de elementos observada neste Factor será explicada pelas Rochas Graníticas, em especial pelas da ZCI;
- 4) no 3º Factor as “loadings” do Ca, Sr (P) surgem valorizadas no 2º ACP e ligeiramente desvalorizadas no 3º ACP, ao contrário do que acontece com as “loadings” do Ti, K (Th, V); por outro lado neste factor observam-se “loadings” elevadas para RC (2º ACP) e para ZOM (3º ACP), em oposição às RM (2º ACP), indicando que este factor é explicado quer pelas formações carbonatadas observadas nas Orlas e na ZOM quer pelos granitóides de carácter básico observados na ZOM, o que justificaria as “loadings” relativamente elevadas de Ti, V, K;
- 5) no 4º Factor as “loadings” do Pb, Zn (As, Cu) são valorizadas no 2º ACP e as do Ca e Sr no 3º ACP; neste factor a Litologia (2º ACP) com “loading” mais elevada é RC (com 0,23) e a Zona Geoestrutural (3º ACP) é Orlas (com 0,49) com ligeira oposição da ZOM (-0,39), revelando uma fraca ligação deste factor a aspectos litológicos ou geoestruturais; aliás, a própria oscilação dos “loadings” dos elementos que se verifica do 1º ACP para os 2º e 3º ACPs deverá também ser indicador da indefinição deste factor quanto a litologias ou zonas geoestruturais.

Do ponto de vista geoquímico, as quatro primeiras Componentes Principais (CPs) deverão traduzir aspectos regionais. As restantes componentes poderão traduzir fenómenos mais pontuais, independentemente de indicarem aspectos ligados a afloramentos litológicos particulares ou fenómenos supergénicos (de origem antropogénica ou outros).

JOLLIFFE (1986) ensaiou algumas aplicações da ACP usando a soma dos quadrados dos “factor scores” das componentes resultantes da ACP.

No caso deste trabalho, a soma dos quadrados dos “factor loadings” referentes às componentes principais (F1, F2, F3, F4) indicaria os elementos mais bem explicados por estes factores e as áreas mais bem explicadas seriam identificadas pela observação da cartografia da soma dos quadrados dos “factor scores” dessas mesmas componentes; por outro lado, fazendo o mesmo procedimento com os factores menos importantes em termos de variância explicada (F5 a F20), seria possível verificar os elementos e as áreas menos bem explicadas nas componentes principais e cuja explicação estaria por isso relacionada a fenómenos mais localizados (Anexo III).

ANÁLISE por REGRESSÃO (“stepwise regression”)

Nas secções anteriores ficou claro que, neste trabalho, muitos elementos apresentam fortes correlações com o Fe e /ou Mn e/ou Al, como aliás seria de esperar em sedimentos de corrente, traduzindo, pelo menos em certa medida, uma provável ligação desses elementos a óxidos/hidróxidos de Ferro e/ou Manganês e à fracção mais fina dos sedimentos. Por outro lado não é difícil de admitir que os teores em alguns elementos que as amostras apresentam dependam, em maior ou menor grau, das características litológicas e/ou unidade geoestrutural onde foram colhidas. Por isso foram ensaiados modelos de regressão de diversos elementos em função do Al, Fe, Mn, quatro Grupos Litológicos (RG, RM, RC, RD) e quatro Unidades Geoestruturais (ZCI, ZOM, ZSP, Orlas).

Num primeiro passo foi testada a significância estatística de cada um dos coeficientes, por forma a que fizessem parte da equação final apenas as variáveis independentes que introduzissem quantidades significativas de variabilidade no modelo do elemento estudado. Um valor de 0,05 para a “tolerance” em conjugação com valores de 0,0001 para o “F to enter” e 0,0000 para o “F to remove” e um valor de “Alpha” de 0,05 serviram para decidir quais as variáveis independentes que entram em cada um dos modelos.

Dados Obtidos por Água Régia + ICP-AES

Os elementos estudados foram As, Ba, Co, Cr, Cu, La, Ni, Pb, Sr, Th, V e Zn; de referir ainda que para o modelo do Sr foi incluído o Ca, uma vez que este elemento é o que exerce maior controlo sobre a distribuição daquele elemento. Para efeitos de cálculo foram usados os logaritmos dos teores, excepto para Al e Fe; os grupos litológicos e unidades geoestruturais entraram no cálculo através da percentagem de área (entre 0 e 1) que ocupam na bacia a montante de cada amostra.

Os parâmetros dos modelos obtidos são apresentados na tabela XX. Os resultados são apresentados sob a forma de mapas (Anexo IVb). Para cada elemento foi construído um mapa composto: a) os teores esperados (Me^*) são apresentados a cores com a mesma escala que foi utilizada para os teores observados e b) os teores residuais ($Me-Me^*$) são apresentados sob a forma de símbolos (os símbolos maiores correspondem a teores mais elevados). Adjacente a este mapa composto são apresentadas a curva de frequências cumuladas dos Me^* () e a curva de frequências cumuladas dos $Me-Me^*$ (+) superiores a um determinado teor (em geral 1 ppm).

O Co, Ni, Sr e V são os elementos mais bem explicados pelos respectivos modelos, ao contrário do que acontece com Pb, Th, La e As.

Os teores esperados intermédios (entre os percentis 25 e 75) apresentados pelos diferentes elementos são semelhantes aos dos dados originais (comparar tabela VII com tabela XXI), sendo pois, estes os valores mais bem explicados. Já quanto aos valores nos extremos das populações, as diferenças tornam-se visíveis, em especial para os teores elevados. De facto verifica-se que elementos como o As, Pb, Cu, Th e Zn apresentam diferenças entre os percentis 95, que se tornam ainda mais claras para o percentil 98; ao contrário, os elementos Co, Ni, Sr e V mantêm uma razoável semelhança, mesmo para os teores no percentil 98.

Assim e de uma forma geral pode dizer-se que os elementos Co, Ni e V são controlados essencialmente por factores que têm directamente a ver com as litologias, zonas geoestruturais, fracção argilosa e óxidos de Fe e Mn, enquanto que os restantes, mas especialmente As, Pb, Cu, Zn e Th apresentam alguns teores elevados que terão outra explicação que não aquela.

Tabela XX

Parâmetros dos modelos de regressão (“stepwise regression”) em função das variáveis independentes Al, Fe, Mn, RG, RM, RC, RD, ZCI, ZOM, ZSP (e Ca para o Sr)

	VE (%)	C ₀	C _{RG}	C _{RM}	C _{RD}	C _{RC}	C _{ZCI}	C _{ZOM}	C _{ZSP}	C _{Orias}	C _{Al}	C _{Fe}	C _{Mn}	C _{Ca}
Al	48,80	0,413	0,583	-	-	-	0,400	0,148	-	-	-	0,313	-	-
Ca	67,88	-1,799	0,097	-	0,322	1,893	-	0,380	-	-	0,087	-	0,309	-
Fe	71,79	-1,813	-	1,398	0,550	0,271	-	-	0,690	-	0,565	-	1,008	-
K	61,59	-1,668	0,335	0,115	-	0,272	0,130	0,228	-	0,327	0,310	-	-	-
Mg	48,42	0,233	-	0,213	0,168	0,322	0,087	0,163	-	-	0,199	0,048	-	-
Mn	50,75	1,949	0,095	-	0,213	0,354	0,188	0,392	0,538	-	-	0,152	-	-
P	36,52	-2,134	0,246	-	-	0,199	0,173	-	-	0,128	0,082	0,050	0,133	-
Ti	52,58	-2,608	0,339	-	-	-	0,483	0,807	-	0,531	0,292	-	-	-
As	39,01	-0,373	-	-	0,298	0,302	0,718	0,126	-	-	-	0,135	0,180	-
Ba	49,37	0,622	-	-	0,170	-	-	0,185	-	0,141	0,167	0,016	0,305	-
Co	76,21	-0,696	-	0,295	0,230	0,260	-	0,068	-	-	0,071	0,095	0,384	-
Cr	66,31	0,606	-	0,223	0,136	0,376	-	0,202	-	-	0,184	0,091	-	-
Cu	43,39	0,639	-	0,160	0,128	0,371	-	-	-	-	0,182	0,100	-	-
La	36,55	0,813	0,361	0,269	0,343	0,224	0,102	0,095	-	-	0,118	-	-	-
Ni	72,92	-0,288	-	0,446	0,296	0,567	0,098	0,070	-	-	0,086	0,158	0,207	-
Pb	26,29	0,792	-	-	-	0,130	0,220	-	0,157	0,257	0,088	0,070	-	-
Sr	72,33	0,963	-	0,044	-	-	-	-	-	0,080	0,085	0,029	0,079	0,391
Th	31,34	-0,024	0,595	0,310	0,207	-	0,155	0,183	-	0,302	0,123	-	-	-
V	70,34	0,489	-	0,067	-	0,117	0,057	0,395	-	0,213	0,180	0,101	0,072	-
Zn	52,70	0,741	0,147	0,111	-	0,322	0,274	-	-	0,133	0,100	0,098	0,149	-

VE = Variância explicada pelo modelo; C₀ = coeficiente independente; C_x = coeficiente da variável independente X; RG = Rochas Graníticas; RM = Rochas Metassedimentares; RC = Rochas Carbonatadas; RD = Formações Sedimentares Detríticas; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa.

Tabela XXI

Alguns estatísticos referentes aos teores esperados (*Me**) obtidos para alguns elementos após regressão em função das variáveis independentes Al, Fe, Mn, RG, RM, RC, RD, ZCI, ZOM, ZSP (e Ca para o Sr).

Elemento	Amplitude teórica	M	Mdn	GM	s	C%	p25	p75	P95	P98
As ppm	2,0 – 60,8	10,1	8,5	7,9	7,3	72,4	4,2	14,1	22,9	28,5
Ba ppm	24,3 – 309,7	73,8	65,2	67,8	33,7	45,7	50,3	87,3	137,2	159,8
Co ppm	1,6 – 76,1	9,9	7,8	7,5	8,0	81,1	4,1	12,8	25,5	30,8
Cr ppm	6,7 – 91,1	24,1	22,1	20,5	13,6	56,4	12,4	32,5	49,1	55,6
Cu ppm	7,1 – 95,6	23,3	21,3	20,2	12,8	54,9	13,2	29,7	46,4	55,7
La ppm	11,9 – 59,6	24,1	23,2	23,0	7,5	31,2	18,6	28,2	36,5	45,9
Ni ppm	2,7 – 134,9	20,7	15,4	14,2	18,6	90,0	6,2	29,1	56,9	69,0
Pb ppm	8,2 – 51,2	21,3	20,6	20,3	6,9	32,3	15,8	25,4	33,4	39,8
Sr ppm	3,6 – 86,7	19,6	14,9	16,2	14,6	74,2	10,9	22,2	51,7	71,3
Th ppm	2,1 – 17,5	5,3	4,3	4,8	2,7	51,1	3,4	7,0	10,3	13,3
V ppm	8,4 – 104,3	29,1	25,1	24,9	17,1	58,6	16,0	38,0	63,0	77,8
Zn ppm	16,5 – 230,1	76,4	73,8	66,3	38,7	50,7	48,8	98,2	146,9	174,0

Amplitude teórica = mínimo-máximo; M = média aritmética; Mdn = mediana; GM = média geométrica; s = desvio padrão; C% = coeficiente de variação; p25 = percentil 25; p75 = percentil 75; p95 = percentil 95; p98 = percentil 98

Dados Obtidos por AcNH₄ + AAS

Para os dados obtidos após digestão com acetato de amónio ensaiou-se também um modelo de regressão para cada elemento. Desta feita porém, para além das variáveis independentes consideradas anteriormente, foi incluído o Ca em todos os modelos, para tentar “retirar” o efeito dos carbonatos da forma mais precisa possível, uma vez que é notório, pela observação dos mapas de dados originais (Anexo I), que as amostras colhidas sobre formações carbonatadas apresentam teores claramente mais elevados que as restantes.

Os parâmetros dos modelos de regressão são apresentados na tabela XXII e na tabela XXIII são apresentados alguns estatísticos referentes aos valores esperados. A cartografia destes modelos é apresentada no Anexo IVc.

O Cr e o Ni são os elementos mais bem explicados pelos respectivos modelos, ao contrário do que acontece com Zn, Pb e Cu.

Como era de esperar, o efeito dos carbonatos é determinante para explicar os teores extraídos após ataque com acetato de amónio (tabela XXII). De facto, a influência dos restantes factores, segundo o modelo obtido, é praticamente nula.

Os resultados dos teores residuais deverão permitir observar quais os teores realmente mais elevados, depois de “corrigidas” as diferenças litológicas, sendo provável que esses elevados teores residuais traduzam essencialmente factores antropogénicos, como por exemplo densidade populacional, agricultura, indústria e explorações mineiras.

Tabela XXII

Parâmetros dos modelos de regressão em função das variáveis independentes Al, Ca, Fe, Mn, RG, RM, RC, RD, ZCI, ZOM, ZSP (extracção com acetato de amónio)

	VE (%)	C ₀	C _{Al}	C _{Ca}	C _{Fe}	C _{Mn}	C _{RG}	C _{RM}	C _{RC}	C _{RD}	C _{ZCI}	C _{ZOM}	C _{ZSP}	C _{Orlas}
Co	35,95	-0,681	-	0,306	0,047	-	-	0,409	0,402	-	0,427	0,309	-	0,661
Cr	55,94	-0,702	0,060	0,370	-	-	-	-	0,823	-	-	0,176	-	-
Cu	29,81	-0,669	0,156	0,431	0,104	-	-	0,207	-	-	0,351	0,319	-	0,605
Ni	46,44	-1,084	-	0,416	0,099	0,143	-	0,506	0,847	0,416	0,287	0,179	-	-
Pb	25,31	-0,215	0,245	0,600	-	-	-	-	-	-	0,402	-	-	0,512
Zn	19,28	0,298	-	0,281	0,091	-	-	-	-	-	0,399	-	-	0,533

VE=Variância explicada pelo modelo; C₀=coeficiente independente; C_x=coeficiente da variável independente X; RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares; RC=Rochas Carbonatadas; RD=Formações Sedimentares Detriticas; ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa.

Tabela XXIII

Alguns estatísticos referentes aos teores esperados (Me^*) obtidos após regressão em função das variáveis independentes Al, Ca, Fe, Mn, RG, RM, RC, RD, ZCI, ZOM, ZSP (extração com acetato de amónio)

Elemento	Amplitude teórica	M	Mdn	GM	s	C%	p25	p75	P95	P98
Co ppm	0,20 – 7,67	1,13	0,69	0,80	1,34	118,9	0,46	1,14	4,83	6,52
Cr ppm	0,04 – 5,06	0,41	0,15	0,20	0,85	206,3	0,12	0,23	2,88	4,03
Cu ppm	0,22 – 12,57	1,59	1,08	1,17	1,55	97,5	0,67	1,87	4,55	6,76
Ni ppm	0,11 – 12,11	1,20	0,76	0,73	1,47	122,8	0,32	1,35	4,95	5,93
Pb ppm	0,09 – 29,40	2,57	1,30	1,48	3,98	155,1	0,81	2,29	10,78	19,88
Zn ppm	1,28 – 31,67	5,97	4,70	5,04	4,32	72,4	3,65	6,31	16,01	20,54

Amplitude teórica = mínimo-máximo; M = média aritmética; Mdn = mediana;

GM = média geométrica; s = desvio padrão; C% = coeficiente de variação;

p25 = percentil 25; p75 = percentil 75; p95 = percentil 95; p98 = percentil 98

ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS MINERALÓGICOS

Os dados mineralógicos são encarados neste trabalho apenas como um complemento da caracterização das amostras por dois motivos. Por um lado, este é um trabalho de caracterização geoquímica; por outro, a caracterização mineralógica apenas foi levada a efeito em 140 amostras (cerca de 20 %), o que limita um pouco a sua integração com os dados geoquímicos, ainda que essas 140 amostras tenham sido escolhidas de forma a representarem tão fielmente quanto possível o conjunto total das 653 amostras.

Considerámos conveniente fazer uma breve caracterização estatística dos dados resultantes da análise por difracção de raios X da fracção < 80 mesh de 140 amostras de sedimentos de corrente. Este estudo permitirá que a integração posterior destes dados com os dados geoquímicos se faça com o prévio conhecimento geral dos dados em jogo.

Estatística Simples

Nas tabelas XXIV e XXV são apresentados os valores da média aritmética (M) e do desvio padrão (s) dos dados mineralógicos. Para além dos dados estatísticos do conjunto de todas as amostras foram ainda consideradas, tal como já aconteceu anteriormente com os dados geoquímicos, duas grandes unidades geoestruturais, o Maciço Hespérico (MH) e as Orlas Sedimentares (Orlas); a primeira foi ainda subdividida em três zonas: as Zonas Centro Ibérica (ZCI), Ossa Morena (ZOM) e Sul Portuguesa (ZSP), enquanto que na

segunda foram incluídas as amostras colhidas quer na Orla Ocidental quer na Algarvia. Quanto aos tipos de rocha, as diferentes litologias foram incluídas em quatro grandes grupos: formações sedimentares detríticas (RD), rochas carbonatadas (RC), rochas graníticas (RG) e rochas metassedimentares (RM).

Compararam-se as médias que se obtiveram, depois de classificadas as amostras conforme o descrito anteriormente, utilizando o teste do *t de student*, que permite verificar se a média de uma população de onde foi retirado um conjunto de amostras é a mesma da população de onde foi retirado um segundo conjunto de amostras. O nível de significância utilizado foi de 10%.

Tabela XXIV

Média aritmética (M) e desvio padrão (s) dos teores dos minerais identificados na fracção <80 # de amostras de sedimentos de corrente representando as principais litologias de Portugal

Minerais	Total (140 amostras)		Litologias							
	M	s	RC (12)		RD (23)		RG (40)		RM (62)	
			M	s	M	s	M	s	M	s
Micas	10,4	8,4	2,4	1,1	3,2	1,8	<u>12,5</u>	7,8	<u>13,2</u>	8,5
Caulinite	3,5	2,9	1,8	1,4	0,9	1,5	2,7	1,4	5,5	3,0
Clorite	1,3	1,5	0,0	0,1	0,0	0,1	1,2	1,0	2,2	1,6
Quartzo	47,5	17,1	42,6	10,0	65,8	11,7	<u>30,4</u>	6,6	52,7	14,8
Feldspatos-K	10,3	8,7	9,0	5,1	<u>16,1</u>	8,7	<u>16,6</u>	7,7	<u>4,6</u>	5,4
Plagioclasas	16,0	10,5	<u>2,4</u>	1,9	9,7	7,9	25,9	8,1	14,5	8,1
Opala C/CT	2,6	2,5	1,0	1,6	0,9	1,0	4,2	2,2	2,5	2,5
Zeólitos	0,4	0,6	0,3	0,3	0,4	0,5	0,8	0,5	0,3	0,6
Calcite	4,1	10,6	35,7	13,9	0,8	0,9	1,5	1,6	0,7	1,5
Dolomite	1,7	2,6	3,9	4,2	1,7	1,3	1,9	1,9	1,3	2,8
Siderite	0,7	0,8	0,2	0,3	0,4	0,3	0,8	0,9	1,0	0,9
Magnesite	0,3	0,5	0,3	0,6	0,4	0,6	0,5	0,5	0,2	0,5
Pirite	0,1	0,4	0,3	0,9	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3
Hematite	0,1	0,4	0,2	0,4	0,0	0,2	0,1	0,2	0,2	0,6
Anfibolas	0,6	2,2	0,0	-	0,1	0,4	0,8	2,3	0,8	2,5
Talco	0,0	0,2	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,1	0,3
Vermiculite	0,0	0,3	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	0,4
Esmectite	0,1	0,6	0,1	0,3	0,0	-	0,0	-	0,0	-

RC=Rochas Carbonatadas; RD=Formações Sedimentares Detríticas; RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares. A sublinhado estão os valores médios significativamente superiores (negrito) ou inferiores (itálico) em relação aos restantes litótipos considerados.

Tabela XXV

Média aritmética (M) e desvio padrão (s) dos teores dos minerais identificados na fracção <80 # de amostras de sedimentos de corrente representando as principais unidades geoestruturais de Portugal

Minerais	MH (107 amostras)		Principais unidades geoestruturais							
			ZCI (66)		ZOM (23)		ZSP (18)		Orlas (33)	
	M	S	M	s	M	s	M	s	M	s
Micas	<u>12,7</u>	8,3	<u>15,1</u>	8,3	7,4	6,1	10,8	6,9	<u>2,9</u>	1,6
Caulinite	<u>4,3</u>	2,9	4,5	2,6	2,1	2,4	<u>6,1</u>	2,7	1,3	1,5
Clorite	<u>1,7</u>	1,5	2,0	1,5	0,9	1,2	2,0	1,0	<u>0,0</u>	0,1
Quartzo	<u>44,7</u>	16,9	41,2	17,7	44,0	12,5	58,3	12,0	56,8	14,7
Feldspatos-K	<u>9,1</u>	8,6	11,1	9,1	9,1	7,7	<u>2,2</u>	2,0	14,0	8,3
Plagioclases	<u>18,7</u>	10,0	17,4	9,1	<u>24,5</u>	10,6	16,1	9,8	<u>7,5</u>	7,5
Opala C/CT	<u>3,1</u>	2,5	2,9	2,4	<u>4,5</u>	2,9	2,1	1,5	<u>0,9</u>	1,2
Zeólitos	0,5	0,6	<u>0,7</u>	0,7	0,2	0,3	<u>0,0</u>	0,1	0,4	0,4
Calcite	<u>1,2</u>	2,0	1,2	1,6	1,8	3,1	<u>0,4</u>	1,1	<u>13,5</u>	18,9
Dolomite	<u>1,5</u>	2,5	1,8	2,6	1,6	2,7	<u>0,1</u>	0,4	2,5	2,9
Siderite	<u>0,9</u>	0,9	1,0	0,9	0,4	0,5	1,2	0,8	0,3	0,3
Magnesite	0,3	0,5	0,4	0,6	0,2	0,2	0,1	0,3	0,4	0,6
Pirite	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	0,3	0,1	0,3	0,2	0,6
Hematite	0,1	0,5	0,1	0,4	0,0	-	0,3	0,7	0,1	0,3
Anfíbolos	0,8	2,4	0,4	1,8	<u>2,4</u>	3,8	0,3	1,2	0,1	0,3
Talco	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	-	0,0	-
Vermiculite	0,0	0,3	0,0	-	0,1	0,6	0,0	-	0,0	-
Esmectite	0,1	0,7	0,0	-	0,3	1,5	0,0	-	0,0	0,2

MH=Maiço Hespérico; ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa; a sublinhado estão os valores médios significativamente superiores (negrito) ou inferiores (itálico) em relação às restantes unidades consideradas.

Em termos gerais pode dizer-se que os resultados mostram relações com as unidades geoestruturais e também com as principais litologias.

Como se pode observar pela tabela XXV, verifica-se que os sedimentos de corrente colhidos no MH apresentam teores médios significativamente superiores em Micas, Clorite, Plagioclases, Caulinite, Opala e Siderite e significativamente inferiores em Calcite, Feldspatos-K, Quartzo e Dolomite, quando comparados com os das Orlas sedimentares.

Se considerarmos as três Zonas que compõem o MH, verificamos que os sedimentos da ZCI têm Micas e Zeólitos em quantidades significativamente superiores aos das

restantes; os sedimentos da ZOM apresentam valores acima da média no que se refere a Plagioclases, Opala e Anfíbulas; os sedimentos da ZSP apresentam valores médios significativamente superiores em Caulinite e significativamente inferiores em Feldspatos-K, Zeólitos, Calcite e Dolomite. Os sedimentos de corrente das Orlas apresentam quantidades significativamente superiores de Calcite e inferiores de Micas, Clorite, Plagioclases e Opala relativamente aos sedimentos das restantes unidades geoestruturais.

Já quando se comparam as litologias consideradas (Tabela XXIV), verifica-se que as amostras de sedimentos colhidas sobre Calcários apresentam enriquecimento de Calcite e Dolomite e empobrecimento de Micas e Plagioclases; os sedimentos das formações sedimentares detríticas estão enriquecidos em Quartzo e empobrecidos em Caulinite; os sedimentos das formações metassedimentares estão enriquecidos em Caulinite e Clorite e empobrecidos em Feldspatos-K e os sedimentos de corrente colhidos sobre Granitóides estão enriquecidos em Plagioclases, Opala e Zeólitos e empobrecidos em Quartzo.

Relações entre Minerais

Na tabela XXVI são apresentadas as melhores correlações de Spearman entre os diferentes minerais identificados nas amostras estudadas.

Tal como aconteceu para os dados geoquímicos, também aqui considerámos conveniente “transformar” os coeficientes de correlação em função dos grupos litológicos utilizados ao longo do trabalho. Os valores “transformados” dos valores de r de Spearman são apresentados na tabela XXVII.

Observando a tabela XXVII verificar-se a existência de minerais que se correlacionam bem entre si. Com base nas correlações entre os minerais e recorrendo à “cluster analysis” (Fig. 36) é possível identificar algumas associações de minerais, das quais se pode destacar:

- 1) Caulinite – Clorite - Micas – (Siderite);
- 2) Plagioclases – Opala – (Anfíbulas - Talco);
- 3) Calcite – Dolomite;
- 4) Feldspatos-K – Zeólitos – (Magnesite - Dolomite – Calcite)
- 5) Hematite - Pirite;

Tabela XXVI

Melhores correlações de Spearman “rank order” (> 0,40 ou <-0,40) entre os minerais presentes em 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental

Melhores correlações	R	Nível de Significância (p)
Caulinite / Clorite	0,75	0,000000
Micas / Caulinite	0,67	0,000000
Micas / Clorite	0,67	0,000000
Plagioclases / Opala	0,65	0,000000
Calcite / Dolomite	0,55	0,000000
Feldspatos-K / Zeólitos	0,49	0,000000
Clorite / Siderite	0,48	0,000000
Zeólitos / Magnesite	0,46	0,000000
Micas / Siderite	0,42	0,000002
Caulinite / Siderite	0,42	0,000002
Anfibolas / Talco	0,41	0,000004
Quartzo / Opala	-0,49	0,000000
Quartzo / Zeólitos	-0,50	0,000000
Quartzo / Plagioclases	-0,51	0,000000

Tabela XXVII

Coefficientes de correlação de Spearman “transformados” em função dos tipos litológicos, entre os minerais observados por raio X em 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental. (os valores de $r < 0.10$ não estão representados)

	Micas	Caulinite	Clorite	Quartzo	Feldspatos-K	Plagioclases	Opala	Zeólitos	Calcite	Dolomite	Siderite	Magnesite	Pirite	Hematite	Anfibolas	Talco	Vermiculite	Esmectite
Micas	1																	
Caulinite	0,54	1																
Clorite	0,42	0,42	1															
Quartzo	-0,42	-0,22	-0,35	1														
Feldspatos-K				-0,32	1													
Plagioclases	-0,27	-0,30		-0,20	-0,28	1												
Opala	-0,14	-0,15		-0,18	-0,14	0,43	1											
Zeolitos	0,34	0,25	0,23	-0,37	0,27		0,11	1										
Calcite				-0,33				0,18	1									
Dolomite				-0,34	0,17		0,13	0,31	0,43	1								
Siderite	0,29	0,29	0,32	-0,39			0,18	0,28	0,18	0,11	1							
Magnesite	0,23			-0,31	0,10			0,36	0,16	0,20	0,38	1						
Pirite									0,10				1					
Hematite				-0,13									0,22	1				
Anfibolas	-0,18	-0,14	0,18	-0,15		0,35	0,16		0,16		-0,13				1			
Talco				-0,12						0,15					0,28	1		
Vermiculite											0,10	0,10					1	
Esmectite																		1

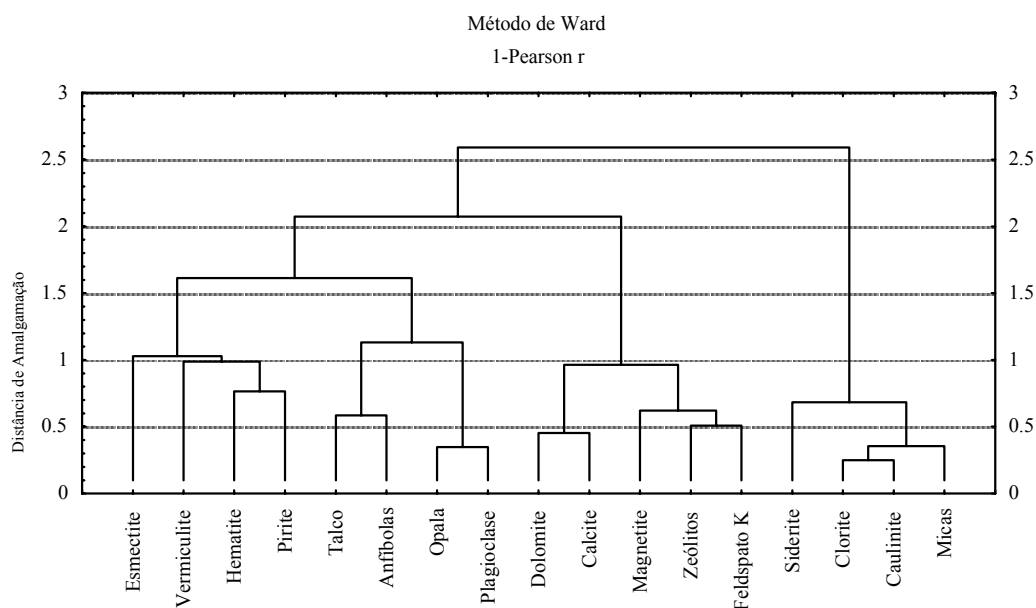


Fig. 36 – “Cluster analysis” (usando o Método de Ward como regra de agrupamento e 1-pearson r como medida da distância) calculada sobre o “rank” dos resultados de difracção de raios-X de 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal.

A semelhança entre os resultados da “cluster analysis” (Fig. 36) com a tabela XXVII (correlações “transformadas”) reflecte um certo grau de universalidade das principais correlações observadas.

Como ensaio de interpretação dos agrupamentos de minerais observados, temos o agrupamento 1) que representa uma associação genérica de minerais detríticos finos; o grupo 2) que poderá representar os granitóides de afinidades básicas ou mesmo ultra-básicas; o grupo 3) uma associação genérica de carbonatos; o agrupamento 4) poderá indicar a proveniência granítica dos sedimentos ou, no caso de amostras colhidas sobre formações sedimentares detríticas, poderá indicar um grau de imaturidade sedimentar dessas formações; o grupo 5) representa os precipitados de Fe quer em condições de oxidação (hematite) quer em condições redutoras (pirite).

ACP (dados Mineralógicos)

Com os conteúdos em Micas, Caulinite, Clorite, Quartzo, Feldspatos-K, Plagioclases, Opala, Calcite, Dolomite e Anfibolas, nas 140 amostras, efectuou-se uma Análise de

Componentes Principais (ACP). A exclusão dos restantes minerais deveu-se ao facto de se terem encontrado nas amostras quantidades “residuais” que raramente ultrapassam 2 %.

Extraíram-se os quatro primeiros factores (factores com valor próprio superior a 1), cujos “factor loadings” são apresentados na tabela XXVIII e cartografados na figura 37. As figuras 38 e 39 mostram as projecções dos 3 primeiros planos factoriais.

Pelas referidas figuras e tabela pode observar-se que:

- F1-** O factor 1 “separa” as amostras das Orlas sedimentares das do Maciço Hespérico (Fig. 37 e 39);
- F2-** o factor 2 explica, grosso modo, as amostras colhidas sobre granitóides – que se demarcam das amostras provenientes das rochas metassedimentares (Fig. 37 e 38);
- F3-** explica as amostras colhidas sobre as rochas carbonatadas – que se separam das amostras provenientes de formações sedimentares detríticas (Fig. 37 e 38);
- F4-** explica as amostras com anfíbulas (que se observam junto dos Maciços de Morais e Bragança e na Zona de Ossa Morena) (Fig.37 e 39).

Tabela XXVIII

“Factor loadings” dos 4 primeiros factores obtidos após análise de componentes principais (ACP) com os 10 mais representativos minerais identificados por difracção de raios-X em amostras de sedimentos de corrente de Portugal

	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4
Micas	-0,788	-0,105	0,198	0,391
Caulinite	-0,790	-0,433	0,155	0,021
Clorite	-0,842	-0,156	0,134	-0,161
Quartzo	0,382	-0,702	-0,506	-0,216
Feldspatos-K	0,340	0,421	0,155	0,631
Plagioclases	-0,288	0,782	-0,344	-0,101
Opala C/CT	-0,207	0,687	-0,217	-0,057
Calcite	0,446	-0,098	0,649	-0,148
Dolomite	0,163	0,238	0,655	-0,285
Anfíbulas	-0,185	0,315	0,043	-0,702
Variância Explicada	<u>2,601</u>	<u>2,140</u>	<u>1,378</u>	<u>1,233</u>
Variância Explicada %	<u>26,0</u>	<u>21,4</u>	<u>13,8</u>	<u>12,3</u>

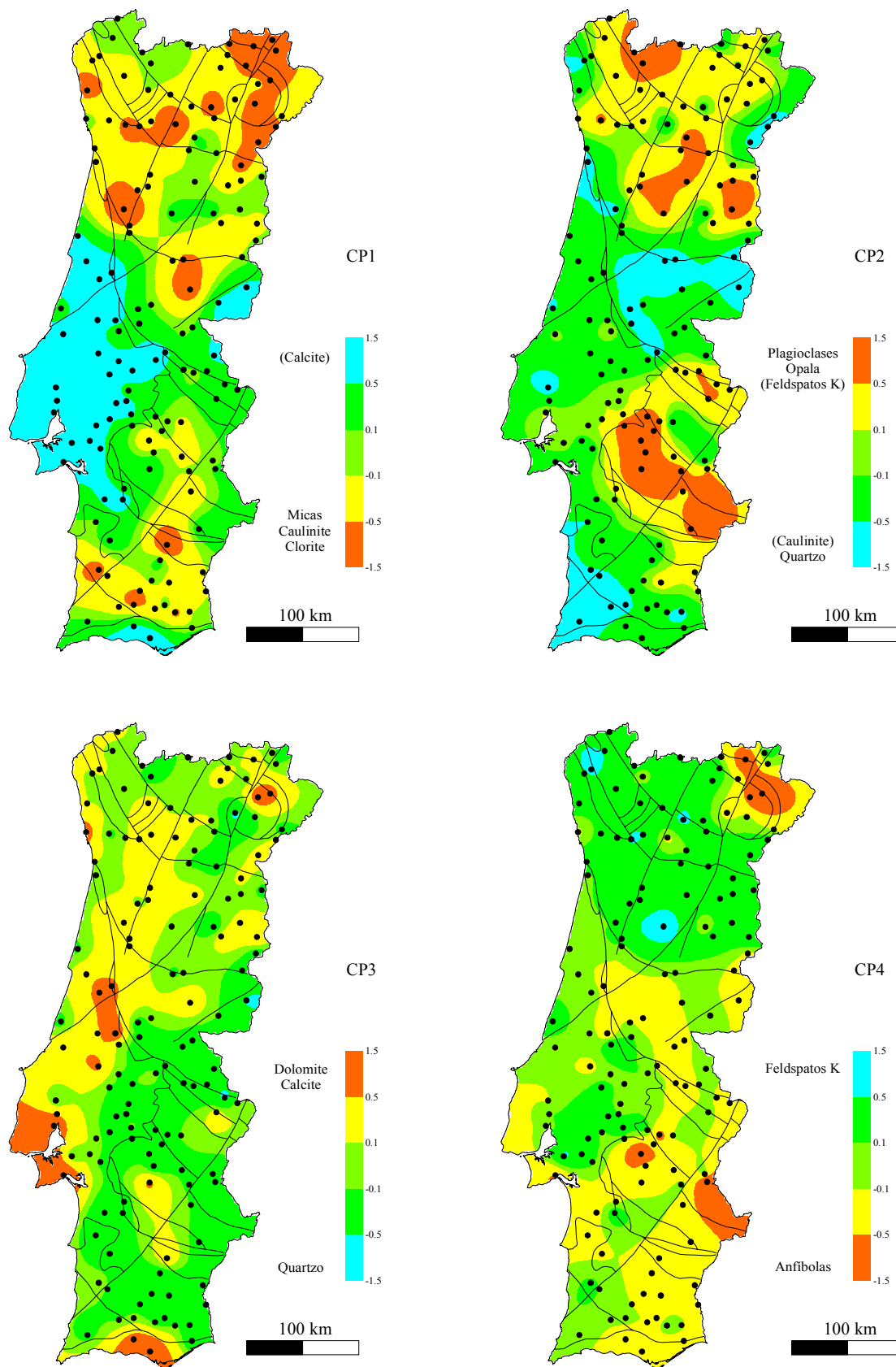


Fig. 37 – Distribuição espacial dos “factor scores” da ACP, calculado sobre os resultados mineralógicos de 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal.

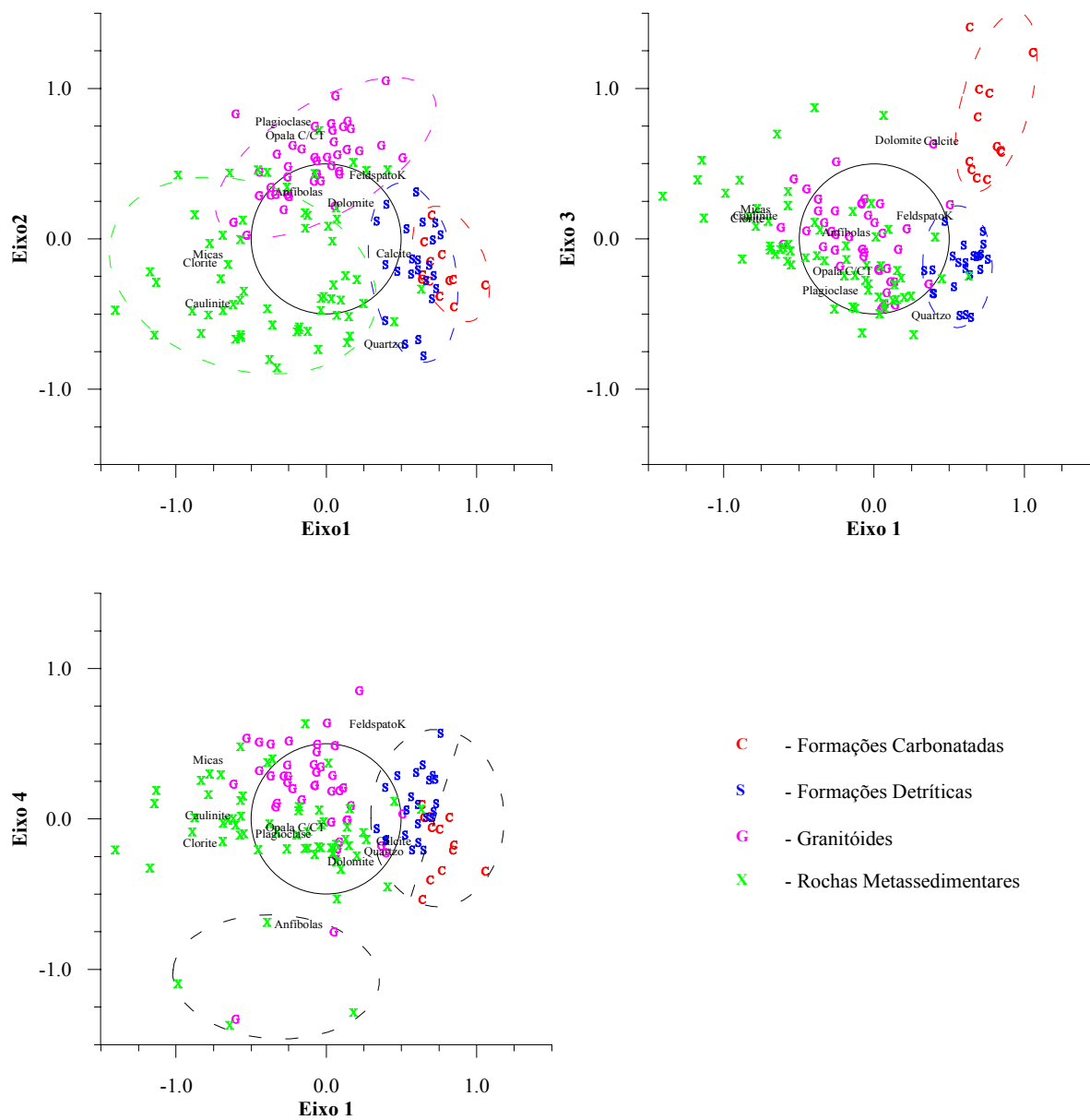


Fig. 38 – Visualização dos “factor loadings” e “factor scores” dos três primeiros planos factoriais da ACP, calculada sobre os resultados mineralógicos de 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal, com as amostras classificadas segundo a classe litológica a que pertencem.

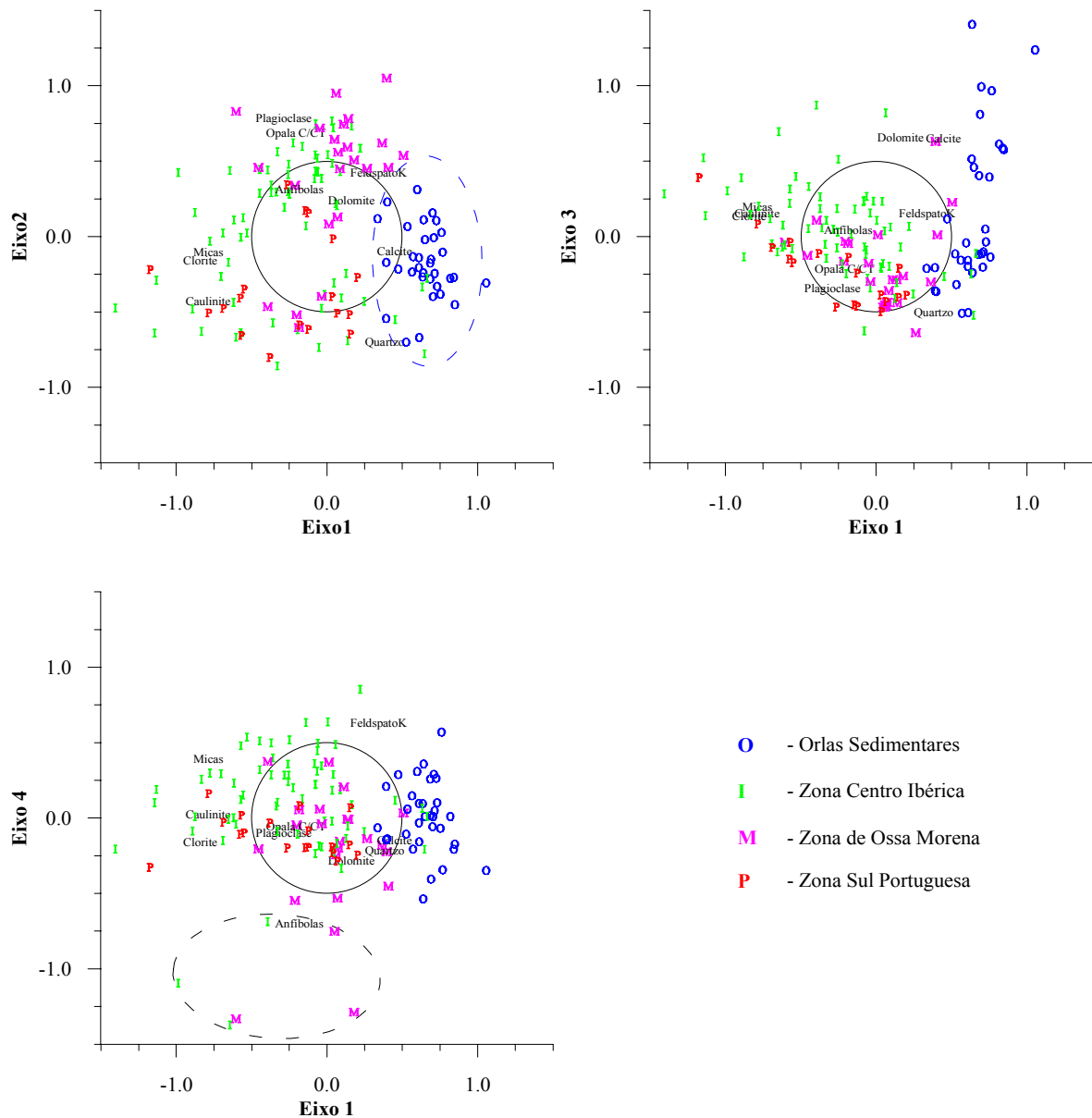


Fig. 39 – Visualização dos “factor loadings” e “factor scores” dos três primeiros planos factoriais da ACP, calculado sobre os resultados mineralógicos de 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal, com as amostras classificadas segundo a Zona Geoestrutural em que se encontram

No 1º plano factorial pode ainda observar-se (Fig. 38 e 39) uma boa separação de três grupos de amostras: as das Orlas (S e C), as das rochas metassedimentares e as graníticas. Por outro lado, Plagioclases e Opala surgem junto das amostras classificadas como graníticas; Micas, Clorite e Caulinite aparecem junto das amostras classificadas como pertencentes ao grupo das rochas metassedimentares; e a Calcite encontra-se associada às formações sedimentares. Verifica-se ainda que os Feldspatos-K surgem numa posição intermédia entre os granitóides e as formações sedimentares, podendo ser consequência da pouca maturidade de algumas destas últimas formações; o Quartzo surge também com uma posição intermédia entre amostras classificadas no grupo das formações sedimentares (indicando talvez um grau de maturidade elevado) e amostras classificadas como metassedimentos (indicando talvez uma tipologia menos pelítica e mais quartzosa do que outras formações existentes).

No 2º plano factorial (Fig. 38 e 39) é visível a associação entre Calcite e Dolomite com as formações carbonatadas.

No 3º plano factorial apenas se distingue um grupo de umas 7 amostras associadas às Anfíbulas.

Regressão em função das Litologias e das Zonas Geoestruturais

Foi realizado um exercício de regressão em função das litologias e das zonas geoestruturais, com o intuito de confirmar as afinidades já observadas entre certos minerais e as litologias e/ou zonas geoestruturais sobre as quais as amostras foram colhidas.

Na tabela XXIX são apresentados, de forma resumida, os resultados obtidos, os quais permitem postular algumas considerações:

- 1) a Calcite, os minerais detríticos grosseiros (Quartzo, Feldspatos-K e Plagioclases) e aparentemente Pirite, Caulinite e Clorite, reflectem preferencialmente as litologias, em especial os 4 primeiros minerais;
- 2) a ligação do Quartzo às RD, das Plagioclases às RG e dos Feldspatos-K a ambas as litologias poderá ser o reflexo das diferentes capacidades de resistência à meteorização que estes minerais apresentam, capacidade de resistência essa que aumenta no sentido Plagioclases – Feldspatos-K – Quartzo;

- 3) a Calcite reflecte naturalmente a existência de rochas carbonatadas; o mesmo acontece com a Dolomite, que no entanto, também é característica da ZCI e ZOM;
- 4) as Micas dominam na ZCI mas não se diferenciam muito em termos litológicos (RG e RM); os Zeólitos (alguns dos quais resultantes da alteração dos Feldspatos) estão predominantemente ligados às áreas graníticas da ZCI ricas em Feldspatos, mas também se observam nas Orlas, nomeadamente na bacia do Baixo-Tejo e Sado, junto à ZOM;
- 5) as Anfíbulas, preferencialmente ligadas à ZOM, reflectem o carácter básico (e ultra-básico) das formações aqui existentes;
- 6) a Hematite, Siderite e Pirite são provavelmente o resultado de precipitações supergênicas que ocorrem em linhas de água que drenam terrenos naturalmente enriquecidos em Fe ou favoráveis à acumulação de Fe.

Tabela XXIX

Variância explicada dos modelos de regressão para cada mineral em função das litologias (Rochas Graníticas (RG), Rochas Metassedimentares (RM), Rochas Carbonatadas (RC) e Formações Sedimentares Detriticas (RD)) e das Zonas Geoestruturais (Zonas Centro Ibérica (ZCI), Ossa Morena (ZOM), Sul Portuguesa (ZSP) e Orlas Sedimentares)

Mineral	VE _L (%)	VE _Z (%)	VE _{L+Z} (%)	Variáveis independentes que introduzem variância significativa no modelo (Alpha=0.1)
Micas	27,33	36,55	38,27	ZCI, RM, RG
Caulinite	40,68	33,71	47,76	RM, ZCI, ZSP
Clorite	36,56	31,90	41,35	RM, ZCI, RG
Quartzo	52,21	17,88	54,12	RD, RM, RC, ZSP
Feldspatos-K	42,11	16,09	44,63	RG, RD, Orlas, ZCI
Plagioclasses	43,28	27,40	51,23	RG, ZOM, RM, RD, ZSP
Opala	21,79	22,05	28,28	RG, ZOM, RM
Zeólitos	12,51	16,82	24,04	ZCI, RG, Orlas
Calcite	80,75	24,50	80,75	RC
Dolomite	5,71	7,38	10,55	RC, ZCI, Orlas, ZOM
Siderite	11,70	17,77	17,77	ZCI, ZSP
Magnesite	5,81	5,28	8,89	RG, Orlas, ZCI
Pirite	3,50	-	3,50	RC
Hematite	2,06	2,50	2,50	ZSP
Anfíbulas	-	13,31	13,31	ZOM

VE_L=Variância explicada pelas litologias;

VE_Z=Variância explicada pelas zonas geoestruturais;

VE_{L+Z}=Variância explicada pelas litologias e zonas geoestruturais.

RELAÇÃO entre DADOS GEOQUÍMICOS e MINERALÓGICOS

Apresentam-se as correlações entre os dados mineralógicos e geoquímicos referentes às 140 amostras seleccionadas para estudo por DRX (tabela XXX).

É provável que muitas das correlações obtidas sejam fictícias, reflectindo muito mais as diferenças, de resto já assinaladas, entre os tipos litológicos considerados, e não tanto eventuais afinidades entre os minerais e os elementos analisados.

De facto, apesar dos resultados mostrarem alguns aspectos que poderão traduzir correlações “verdadeiras”, como por exemplo as boas correlações que em geral se observam entre uma boa parte dos elementos e os minerais característicos da fracção fina de sedimentos de corrente (Caulinite, Clorite e Micas), a verdade é que também se observam outras “boas correlações” que poderão induzir em erro. Por isso, tal como já foi feito anteriormente para o caso dos dados geoquímicos, decidimos “transformar” os valores das correlações em relação aos grupos litológicos. Na tabela XXXI são apresentados os resultados relativos a essa transformação.

Tabela XXX

Coefficientes de correlação de Spearman entre minerais e teores de 20 elementos analisados em 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental.
(estão assinalados a **negrito** os valores com nível de significância $p < 0.001$)

	Al	As	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	La	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sr	Th	Ti	V	Zn
Micas	0,55	0,46	0,00	-0,14	0,20	0,25	0,35	0,42	0,30	0,48	0,29	0,19	0,22	0,51	0,39	0,04	0,36	0,34	0,20	0,53
Caulinite	0,59	0,37	0,01	-0,08	0,53	0,50	0,60	0,65	0,08	0,27	0,56	0,41	0,57	0,37	0,48	0,15	0,07	0,00	0,34	0,66
Clorite	0,59	0,29	-0,03	-0,11	0,40	0,40	0,41	0,58	0,07	0,40	0,54	0,31	0,43	0,31	0,32	0,05	0,24	0,20	0,32	0,51
Quartzo	-0,19	-0,12	0,16	-0,23	0,35	0,19	0,12	0,21	-0,49	-0,33	0,02	0,08	0,30	-0,41	-0,01	-0,11	-0,43	-0,58	0,05	-0,08
Feldspatos-K	-0,30	-0,08	-0,25	-0,06	-0,64	-0,65	-0,48	-0,69	0,10	0,13	-0,67	-0,46	-0,66	0,09	-0,20	-0,30	0,29	0,20	-0,51	-0,32
Plagioclases	0,13	-0,06	-0,03	-0,01	-0,20	-0,11	-0,27	-0,12	0,17	0,24	0,04	0,09	-0,26	0,04	-0,26	-0,10	0,28	0,42	0,03	-0,17
Opala	0,15	0,04	0,06	0,13	-0,16	-0,04	-0,07	-0,06	0,28	0,20	0,10	0,08	-0,15	0,15	-0,07	0,04	0,17	0,43	0,07	-0,02
Zeólitos	0,06	0,22	-0,11	-0,01	-0,44	-0,34	-0,18	-0,33	0,28	0,25	-0,22	-0,31	-0,42	0,24	-0,02	-0,20	0,36	0,41	-0,24	0,01
Calcite	-0,20	-0,21	-0,16	0,33	-0,33	-0,23	-0,26	-0,36	0,15	-0,03	-0,14	-0,20	-0,28	-0,03	-0,11	0,11	0,07	0,07	-0,17	-0,20
Dolomite	-0,28	-0,10	-0,17	0,18	-0,37	-0,26	-0,24	-0,32	0,03	-0,08	-0,24	-0,31	-0,32	0,01	-0,12	-0,03	0,08	0,13	-0,19	-0,18
Siderite	0,27	0,13	-0,06	-0,04	0,11	0,16	0,25	0,22	0,00	0,28	0,24	0,11	0,17	0,21	0,15	-0,03	0,20	0,07	0,04	0,24
Magnesite	-0,12	-0,09	-0,07	0,01	-0,39	-0,34	-0,29	-0,41	0,16	0,10	-0,25	-0,24	-0,41	0,16	-0,05	-0,17	0,18	0,18	-0,28	-0,13
Pirite	0,01	0,01	0,06	0,14	0,05	0,16	0,09	0,08	0,02	0,01	0,08	0,03	0,10	0,06	0,01	0,10	-0,02	0,06	0,14	0,09
Hematite	0,08	0,10	0,03	0,09	0,15	0,18	0,24	0,27	-0,07	-0,10	0,05	0,18	0,25	0,11	0,23	0,17	0,00	-0,08	0,17	0,23
Anfibolas	-0,05	-0,22	0,19	0,27	0,10	0,22	-0,10	0,00	0,03	-0,08	0,21	0,11	0,05	-0,24	-0,37	0,11	0,09	0,37	0,40	-0,29
Talco	-0,03	-0,04	-0,05	0,18	0,12	0,23	0,09	0,09	-0,04	-0,06	0,16	0,07	0,15	-0,03	-0,11	0,04	0,06	0,17	0,20	-0,08

Tabela XXXI

Coeficientes de correlação de Spearman “transformados” em função dos tipos litológicos.
(os valores de $r < 0.10$ não estão representados)

	Al	As	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	La	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sr	Th	Ti	V	Zn
Micas	0,34	0,35					0,26	0,25	0,30	0,29			0,12	0,40	0,31	0,17	0,31	0,22		0,40
Caulinite	0,25	0,22	-0,13		0,16		0,31	0,23		0,14			0,23	0,25	0,22					0,37
Clorite	0,20		-0,17					0,16		0,28	0,22		0,12				0,30	0,20		0,12
Quartzo		-0,10	0,11	-0,14	0,18					-0,19			0,14	-0,17			-0,35	-0,32		
Feldspatos-K	-0,16		-0,17		-0,27	-0,25		-0,31		0,15	-0,41	-0,23	-0,23	0,20	0,10	-0,18	0,21			-0,15
Plagioclases	-0,21	-0,23		0,17			-0,18	-0,14		-0,13	0,19	0,20	-0,12	-0,34	-0,35			0,19	0,13	-0,41
Opala	-0,13			0,21	-0,13			-0,16		0,13			-0,15	-0,13	-0,17	0,11		0,16		-0,19
Zeólitos	0,20	0,28			-0,20				0,26	0,15		-0,21	-0,16	0,22	0,12		0,29	0,33		0,22
Calcite		-0,10		0,13	-0,13					0,12							0,14	0,13		
Dolomite	-0,14			0,10	-0,13								-0,11					0,14		
Siderite							0,15			0,18	0,15						0,17			
Magnesite					-0,12			-0,22	0,16				-0,21	0,13			0,15	0,14		0,10
Pirite	-0,13																			
Hematite							0,15	0,22	-0,11	-0,11	-0,21	0,15			0,17	0,11				0,17
Anfibolas	-0,15	-0,23	0,12	0,28	0,13	0,36				-0,10	0,26		0,10	-0,30	-0,35			0,31	0,39	-0,38
Talco	-0,10			0,16		0,14									-0,13			0,10	0,11	-0,14
Vermiculite									0,10									0,10		
Esmectite																				

Após a “transformação” verifica-se que uma boa parte dos elementos (Zn, P, As, Al, Pb, Th, K, La, Cu, Fe, Ti) revela agora ou continua a revelar alguma afinidade com os filossilicatos (Micas, Caulinite, Clorite), outros com a Opala (Ca, Mg, Ti, Sr), os Zeólitos (Ti, Th, As, K, P, Zn, Al, La, Pb), a Hematite (Fe, Pb, Zn, Cu, Mn) ou as Anfibolas (V, Cr, Ti, Ca, Mg, Co, Ba, Ni).

Algumas destas correlações poderão ainda ser o reflexo da boa correlação existentes entre certos minerais (p. ex.: Micas – Caulinite – Clorite ou Plagioclases – Opala). Assim decidiu-se fazer uma regressão (“stepwise regression”) para cada um dos elementos com os minerais observados nas amostras, excepto o Quartzo (considerado inerte), Talco, Vermiculite e Esmectite (excluídos devido a se terem observado em menos de 10% das amostras). Foram também incluídos nesta função de regressão as litologias e as zonas geoestruturais, que temos vindo a usar ao longo do trabalho. A inclusão destes factores extra tem como objectivo “retirar o efeito” das litologias e/ou das zonas geoestruturais,

permitindo assim avaliar quais são os minerais que “controlam” os diferentes elementos para além do que é predeterminado pelos factores litológicos e/ou geoestruturais.

Para se poder aquilatar quais os minerais que “controlam” os elementos, é necessário conhecer previamente qual a influência que os factores litológicos e/ou geoestruturais bem como Al, Fe, Mn (e Ca, para o caso do Sr) exercem na distribuição dos próprios elementos. Por esse motivo, na tabela XXXII são apresentadas as variâncias explicadas pelas litologias (VE_L), pelas zonas geoestruturais (VE_Z), por ambas (VE_{L+Z}); por estas em conjunto com Al, Fe e Mn (e Ca, para o caso do Sr) ($VE_{L+Z+Al+Fe+Mn}$) e ainda esta última conjuntamente com os minerais que entraram no modelo ($VE_{L+Z+Al+Fe+Mn+M}$), isto para cada um dos elementos. Na última coluna é também apresentado, para cada elemento, o conjunto das variáveis independentes com coeficiente positivo que introduzem variância significativa no modelo (para um valor de $\alpha = 0,100$).

É interessante verificar que os elementos mais bem explicados pelos factores litológicos e geoestruturais em conjunto são o Ca, Fe, Ti, Al (elementos maiores) e Ni, Cr, Co, Zn, V, Sr e Cu, com variâncias explicadas (VE_{L+Z}) superiores a 40%, sendo o Ba, Th, Pb, La, As os elementos que entre todos apresentam menor explicação. Por outro lado os resultados das variâncias VE_L e VE_Z apontam para uma certa predominância dos factores litológicos sobre os geoestruturais para Ca, Mg, K (elementos maiores) e Sr, Ni, Co, Cu, Cr, Th e V e o oposto para Ti, As e Ba.

A introdução de Al, Fe e Mn (e Ca, no caso do Sr) no modelo provoca um aumento em mais de 10 % de variância explicada ($VE_{L+Z+Al+Fe+Mn}$) para K (devido ao Al), Ba (Mn, Al), Co (Mn, Fe, Al), V (Fe, Al), Sr (Ca, Fe, Al), Ti (Al), Cu (Fe, Al), Cr (Fe, Al), Pb (Fe, Al), Ni (Fe, Mn), Zn (Al, Fe, Mn), As (Fe).

Os elementos para os quais aumenta mais a variância explicada após introdução dos minerais no modelo, como se pode observar na tabela XXXII, são Mg, Ti (> 15 %), Th, Pb, V, Fe, Ca, La, Zn (> 5 %), enquanto que para Mn, As, Co, Ba, Sr se verifica que nenhum dos minerais introduz variância no modelo. Estes resultados indicam que, regra geral, a influência dos minerais na distribuição dos elementos químicos, para além da explicação obtida pelas litologias, unidades geoestruturais e Al, Fe, Mn (e Ca, no caso do Sr), é baixo, isto com particular realce para os elementos citados na segunda lista.

Tabela XXXII

Variância explicada pelos modelos de regressão para cada elemento em função das litologias (Rochas Graníticas (RG), Rochas Metassedimentares (RM), Rochas Carbonatadas (RC) e Formações Sedimentares Detríticas (RD)), das Zonas Geoestruturais (Zonas Centro Ibérica (ZCI), Ossa Morena (ZOM), Sul Portuguesa (ZSP) e Orlas Sedimentares), Al, Fe, Mn (e Ca para o Sr), e Minerais identificados em mais de 10% das 140 amostras seleccionadas para análise por DRX

Elementos	VE _L (%)	VE _Z (%)	VE _{L+Z} (%)	VE _{L+Z+Al+} Fe+Mn (%)	VE _{L+Z+Al+} Fe+Mn+M (%)	Variáveis independentes que introduzem variância em cada modelo de regressão (Beta significativo para Alpha=0.1)
Al	34.43	36.54	40.28	43.43	48.35	Micas, Fe, RG, ZCI, Mn, RM, Calcite
Ca	68.39	16.45	70.54	73.58	79.69	RC, Anfíbulas, Mn, Calcite, Opala, Magnesite, Al, RD, ZOM
Fe	56.92	44.75	67.83	71.43	77.93	RM, ZSP, Hematite, Al, Mn, Caulinite, RC
K	28.48	13.08	32.28	66.75	71.01	Al, RC, RG, ZOM, Magnesite, Opala, Orlas, ZCI, Micas
Mg	36.17	12.35	37.37	47.22	65.64	RM, Dolomite, Al, RC, Mn, Pirite, Plagioclase, RD, Clorite
Mn	23.73	30.43	37.74	41.77	41.77	Fe, ZSP, ZOM, ZCI, RC
P	21.65	26.11	33.32	42.81	46.31	Al, ZCI, Calcite, Mn, RG, Magnesite
Ti	20.95	39.50	41.97	58.89	75.91	Al, ZOM, Zeólitos, ZCI, Orlas, Opala, Anfíbulas, Micas, Plagioclases, Hematite, Feldspatos K
As	9.66	27.20	29.00	39.05	39.05	ZCI, Fe, Orlas
Ba	3.65	11.45	16.89	49.83	49.83	Mn, ZOM, Al, Orlas, RD, RM
Co	48.65	19.88	50.77	77.13	77.13	Mn, RM, Orlas, Fe, Al, ZOM, ZCI
Cr	54.20	23.04	59.05	72.63	75.64	Fe, ZOM, RM, RC, Al, Anfíbulas, RD, Dolomite
Cu	41.93	15.90	43.75	57.70	59.82	Fe, Al, RC, RM, Opala, RD
La	20.71	23.40	25.11	34.44	40.12	Micas, Al, Feldspatos K, ZOM, ZCI, Siderite
Ni	62.20	18.72	64.24	75.14	75.46	Fe, RM, Calcite, Mn, RD
Pb	14.29	11.14	21.68	34.63	41.83	Fe, Al, Calcite, Feldspatos K, ZCI, Magnesite, RD, Opala
Sr	46.72	3.61	49.35	72.22	72.22	Ca, Fe, Al
Th	16.65	11.12	16.99	25.01	32.92	Zeólitos, Micas, Plagioclases, Feldspatos K, Al
V	35.34	24.88	49.58	74.99	81.86	Fe, ZOM, Al, RC, Anfíbulas, RD, RM, Dolomite, Opala
Zn	39.88	31.25	49.68	60.15	65.23	Al, Caulinite, Calcite, ZCI, Mn, Fe, Opala

VE_L = Variância explicada pelas litologias; VE_Z = Variância explicada pelas zonas geoestruturais;

VE_{L+Z} = Variância explicada pelas litologias e zonas geoestruturais;

VE_{L+Z+Al+Fe+Mn} = Variância explicada pelas litologias, zonas geoestruturais e Al, Fe, Mn (e Ca para o Sr);

VE_{L+Z+Al+Fe+Mn+M} = Variância explicada pelas litologias, zonas geoestruturais, Al, Fe, Mn (e Ca para o Sr) e minerais considerados no modelo.

Ainda assim, é interessante verificar quais são os minerais que ao serem introduzidos no modelo introduzem variância significativa (para alpha=0.100) no modelo para cada um dos elementos. Esses minerais e os respectivos elementos “controlados” são os seguintes (entre parêntesis estão os elementos, por ordem de importância, para os quais o referido mineral não é o 1º a entrar no modelo):

- 1) Micas: Al, La (Th, K, Ti); Zeólitos: Ti, Th; Feldspatos-K (La, Pb, Th, Ti); Plagioclases: (Mg, Th, Ti); Opala: Cu (K, Ti, Ca, V, Zn, Pb);
- 2) Anfíbolos: Ca, Cr, V (Ti);
- 3) Calcite: P, Ni, Pb (Ca, Al, Zn); Dolomite: Mg (P, Cr, V); Magnesite: K (P, Pb, Ca);
- 4) Hematite: Fe (Ti).

O facto de a tabela XXXII indicar que as Micas exercem algum controlo na distribuição do Al e a Hematite e Caulinite na distribuição do Fe, deverá sugerir que estes três minerais também controlam outros elementos pela acção do Al e Fe, nomeadamente o K, P, Ti, Zn, Cu, La, Pb, Mg, Ba, Sr por parte das Micas e Mn, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Al, As, Sr, Co, Zn por parte da Caulinite e Hematite.

ACP (Dados Geoquímicos + Dados Mineralógicos)

Este é o último passo da “Análise Estatística” deste trabalho, com o qual se pretende confirmar ou não as ligações observadas entre elementos químicos e minerais. Este ACP foi realizado com os “ranks” dos resultados analíticos de 20 elementos (Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Th, Ti, V, Zn) + 11 minerais (Calcite, Caulinite, Clorite, Dolomite, Feldspatos K, Micas, Opala, Plagioclases, Quartzo, Siderite, Zeólitos) obtidos nas 140 amostras de sedimentos de corrente que foram objecto de análise por DRX. Os minerais incluídos foram detectados por DRX em mais de 50% das amostras analisadas.

Nas tabelas XXXIII e XXXIV são apresentados os resultados. Nesta última tabela são apresentados os “Factor loadings” referentes apenas aos 6 primeiros factores, uma vez que apenas estes apresentam um valor próprio superior a 1. Efectuou-se também a cartografia dos “factor scores” referentes aos 5 primeiros factores (Anexo V).

Um primeiro dado a reter, após observação dos resultados (tabela XXXIV), é que o conjunto dos elementos com “loadings” elevadas em cada um dos 4 primeiros factores são sensivelmente os mesmos que se observam na tabela XV (ACP com 20 elementos). As

maiores diferenças observam-se para o Ba e Sr, que agora apresentam um “peso” menor no 1º factor, ganhando-o no 3º.

Tabela XXXIII

“Eigenvalues” (valores próprios) e variância explicada de cada uma das 31 componentes, obtidas após ACP sobre o “rank” de 20 elementos e 11 minerais analisados em 140 amostras de sedimentos de corrente

Componente	"Eigenvalue"	"Eigenvalue" cumulado	% de Variância total	% de Variância total cumulada
1	9,67	31,19	9,67	31,19
2	5,21	16,80	14,88	48,00
3	3,06	9,86	17,94	57,86
4	2,30	7,43	20,24	65,29
5	1,63	5,25	21,87	70,55
6	1,33	4,29	23,20	74,84
7	1,00	3,21	24,19	78,05
8	0,77	2,48	24,96	80,53
9	0,70	2,25	25,66	82,78
10	0,63	2,05	26,30	84,83
11	0,54	1,74	26,83	86,56
12	0,50	1,63	27,34	88,19
13	0,46	1,47	27,79	89,66
14	0,39	1,24	28,18	90,90
15	0,36	1,17	28,54	92,07
16	0,31	1,00	28,85	93,07
17	0,28	0,89	29,13	93,96
18	0,25	0,81	29,38	94,77
19	0,24	0,78	29,62	95,55
20	0,23	0,74	29,85	96,29
21	0,19	0,62	30,04	96,91
22	0,18	0,58	30,22	97,49
23	0,15	0,49	30,37	97,97
24	0,12	0,37	30,49	98,34
25	0,11	0,34	30,59	98,69
26	0,09	0,30	30,69	98,99
27	0,09	0,29	30,78	99,28
28	0,08	0,25	30,85	99,53
29	0,07	0,24	30,93	99,77
30	0,05	0,15	30,97	99,92
31	0,03	0,08	31,00	100,00

No restante, verifica-se que esta ACP formou as seguintes associações:

- 1) no 1º factor os elementos Fe, Mg, Cr, Ni, Cu, Co, Zn, Al, V, Pb (Sr, Ba, P, As) com os minerais Caulinite, Clorite, Micas (Siderite) em oposição a Feldspatos K (Dolomite, Calcite);
- 2) no 2º factor Ti, Th, La, K, P (Al, As) com Zeólitos, Micas (Opala, Plagioclases, Feldspatos K, Clorite, Siderite), com o Quartzo (Co, Ni) em oposição;

- 3) no 3º factor Ca, Sr, Ba (K, V, Ti) com Calcite em fraca oposição a Caulinite, Clorite, Micas, As;
- 4) no 4º factor Plagioclases (Opala, Th, Ti) em oposição a P, Pb, Zn (As, Dolomite, Calcite, Sr, Cu).

Tabela XXXIV

“Factor loadings” dos 6 primeiros factores obtidos após análise de componentes principais (ACP) com os “ranks” de 20 elementos químicos e 11 minerais observados em 140 amostras de sedimentos de corrente de Portugal.

Variáveis	F1 (31,19%)	F2 (16,80)	F3 (9,86)	F4 (7,43)	F5 (5,25)	F6 (4,29)
Micas	0,52	-0,57	-0,37	0,02	0,03	0,00
Caulinite	0,74	-0,19	-0,40	0,07	0,22	-0,06
Clorite	0,63	-0,36	-0,37	-0,20	0,28	-0,07
Quartzo	0,06	0,82	-0,22	0,01	-0,31	-0,07
Feldspatos K	-0,65	-0,41	0,02	0,24	-0,16	-0,05
Plagioclases	-0,08	-0,46	0,13	-0,65	0,15	0,40
Opala	0,02	-0,49	0,23	-0,42	0,23	0,42
Zeólitos	-0,25	-0,68	-0,02	0,19	0,08	-0,12
Calcite	-0,33	-0,17	0,41	0,31	0,38	-0,42
Dolomite	-0,37	-0,24	0,26	0,31	0,40	-0,37
Siderite	0,29	-0,35	-0,28	-0,11	0,46	-0,10
Al	0,75	-0,37	-0,03	0,00	-0,12	0,04
As	0,35	-0,32	-0,32	0,36	-0,15	0,28
Ba	0,45	0,08	0,54	-0,09	-0,41	0,00
Ca	0,18	-0,01	0,78	0,22	0,28	0,09
Co	0,82	0,39	-0,01	-0,12	0,04	-0,10
Cr	0,85	0,22	0,19	-0,13	0,01	-0,17
Cu	0,84	0,08	0,00	0,25	-0,01	-0,01
Fe	0,91	0,17	-0,11	-0,07	0,03	-0,09
K	0,29	-0,60	0,49	0,14	-0,33	0,02
La	0,14	-0,64	-0,27	-0,22	-0,23	-0,28
Mg	0,85	0,03	0,19	-0,17	0,14	-0,10
Mn	0,65	0,19	0,14	-0,24	0,16	0,10
Ni	0,84	0,37	-0,04	-0,01	0,13	-0,12
P	0,38	-0,52	0,02	0,49	0,03	0,37
Pb	0,57	-0,16	-0,17	0,49	-0,19	0,03
Sr	0,48	0,05	0,62	0,26	0,09	0,14
Th	-0,02	-0,66	-0,08	-0,29	-0,25	-0,44
Ti	0,10	-0,71	0,36	-0,26	-0,29	-0,12
V	0,75	0,07	0,42	-0,23	-0,16	-0,20
Zn	0,77	-0,23	-0,17	0,40	-0,08	0,08

5. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO

Para a execução deste trabalho colheram-se 653 amostras de sedimentos de corrente cobrindo toda a área de Portugal Continental. Destas amostras resultaram 653 (amostras) x 31 (elementos) análises por ICP-AES após decomposição de cada amostras com água régia; 653 x 6 análises por AAS após decomposição com acetato de amónio; 140 (amostras) x 18 (minerais observados) + 140 x 1 (índice determinado) após análise por difracção de raios X, o que perfaz um total de 26821 resultados analíticos. A qualidade destes dados, quanto aos limites de detecção, à reprodutibilidade e à precisão, já foi sobejamente discutida no terceiro capítulo; com base neste estudo seleccionou-se um grupo de elementos, que foram estudados com mais pormenor, tendo sido aplicados vários procedimentos estatísticos univariados e multivariados.

Métodos de Processamento: Cada amostra foi classificada quanto ao tipo litológico dominante existente na respectiva sub-bacia bem como quanto à sua localização em termos de zonas geoestruturais.

Os tipos litológicos considerados foram quatro: 1) as rochas graníticas (RG); 2) as rochas metassedimentares (RM); 3) as rochas carbonatadas (RC) e 4) as formações sedimentares detríticas (RD); o número de amostras incluídas em cada um dos tipos foram 151, 232, 37, 101, respectivamente. As restantes 132 amostras foram classificadas como amostras mistas, isto é, as respectivas sub-bacias são compostas por mais do que uma das litologias consideradas, ou por outro tipo litológico não considerado devido ao número reduzido de amostras que dele faziam parte.

Este tipo de classificação é discutível por vários motivos: A) cada “tipo litológico” engloba várias litologias e/ou formações geológicas de idades e características diferentes. Por exemplo, no grupo das “rochas metassedimentares” foram incluídas todas as formações geológicas ante-mesozóicas não graníticas, constituindo por isso um vasto e heterogénio grupo de rochas (desde o Complexo Xisto-Grauváquico, passando pela formação do Pulo do Lobo, complexos vulcano-sedimentares ou os quartzitos do Ordovícico, etc.). B) é

possível que algumas amostras tenham sido mal classificadas, em especial aquelas colhidas em zonas de contacto entre litologias. C) todas as amostras cujas sub-bacias foram consideradas compostas por dois grupos litológicos, o peso de cada grupo litológico foi considerado, por aproximação, de 50%.

As zonas geoestruturais consideradas foram quatro: 1) Zona Centro Ibérica (312 amostras); Zona Ossa Morena (93 amostras), Zona Sul Portuguesa (71 amostras) e Orlas Sedimentares (152 amostras). Apenas 25 amostras foram consideradas como amostras pertencentes a mais do que uma zona geoestrutural. A classificação quanto às unidades geoestruturais também é discutível, especialmente por dois motivos: 1) a inclusão dos terrenos alóctones observados no Norte de Portugal, na Zona Centro Ibérica; 2) a junção da Bacia Terciária do Baixo Tejo e Sado e das Orlas Ocidental e Algarvia numa única Unidade Geoestrutural (Orlas Sedimentares).

No entanto, os resultados estatísticos obtidos para cada um dos grupos Litológicos e Geoestruturais mostram-se bastante bem interpretáveis, revelando que eventuais erros cometidos na classificação das amostras se podem menosprezar.

Para processar os dados relativos a este trabalho foram utilizados vários métodos estatísticos univariados e multivariados, permitindo diversas formas de mapeamento da informação geoquímica.

A maioria dos elementos mostrou um melhor ajuste ao comportamento log-normal (excepto Al, Fe e Mg). Por outro lado, a observação das curvas de frequência cumulada bem como as “box-plots” sugerem a existência de “outliers” para alguns elementos. Do ponto de vista estatístico, estas “outliers” deveriam ser removidas pois podem prejudicar os procedimentos multivariados. No entanto, do ponto de vista geoquímico estes valores extremos podem ter significado, constituindo anomalias geoquímicas. Para minorar eventuais efeitos nocivos provocados por estes dois fenómenos (comportamento log-normal e a existência de “outliers”), usaram-se preferencialmente métodos estatísticos não paramétricos, tendo-se optado noutros casos pela logtransformação dos dados, com a excepção dos elementos Al, Fe e Mg, evitando-se assim a remoção de “outliers”.

Em prospecção geoquímica regional, é provável que o conjunto das amostras seja constituído por várias sub-populações. Nas tabelas X e XI da secção “Sub-Populações” (página 114 e seguintes) pode observar-se que as rochas de procedência bem como as zonas geoestruturais são factores de controlo da distribuição de teores para a maioria dos elementos, uma vez que apresentam diferenças significativas entre elas. Este facto pode também provocar deformação nos resultados dos métodos multivariados. Por esse motivo, os tipos litológicos e as zonas geoestruturais entraram frequentemente como factores correctivos na análise dos dados.

Tabela XXXV

Variância explicada dos modelos de regressão em função das Litologias (RG, RM, RC, RD) e das Zonas Geoestruturais (ZCI, ZOM, ZSP e Orlas) em sedimentos de corrente de Portugal Continental (os teores foram previamente logtransformados)

Elementos	VE _{L+Z} (%)	“Outliers”	Nº amostras >”Outliers”	VE _{L+Z} * (%)
As	31.66	>200	5	33.23
Co	50.28	>100	1	50.02
Cr	41.74	>200	2	43.70
Cu	22.32	>300	3	25.03
Mn	38.77	>5000	5	40.13
Ni	55.34	>200	1	55.57
Pb	14.90	>200	2	15.54
Pb	14.90	>100	9	15.92
Zn	35.90	>1000	3	38.05
Zn	35.90	>500	9	39.38

VE_{L+Z}=Variância explicada pelas litologias e zonas geoestruturais; VE_{L+Z}*=Variância explicada pelas litologias e zonas geoestruturais depois de retirados alguns teores elevados (“outliers”); RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares; RC=Rochas Carbonatadas; RD=Formações Sedimentares Detríticas; ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa.

Voltando novamente à questão dos valores extremos (“outliers”), poder-se-ia supor que as baixas variâncias explicadas pelas litologias e zonas geoestruturais que alguns elementos apresentam, como é o caso do Pb, fossem provocadas pela existência de “outliers”. Se esta hipótese fosse verdadeira, então a remoção dessas “outliers” supostamente provocaria um aumento significativo na variância explicada por aqueles factores (litologia e geoestruturas), já que a variância a explicar diminuiria drasticamente.

No entanto, como se pode verificar pela tabela XXXV, a remoção dos valores extremos a alguns dos elementos, não provoca um grande aumento na variância explicada pelas litologias e geoestruturas. Daqui, pode deduzir-se que a utilização das “outliers” nos processamentos estatísticos não deverá provocar uma alteração significativa nos resultados destes, desde que se usem procedimentos não paramétricos, ou dados logtransformados, como já foi referido. Nesta perspectiva, fica justificada a utilização dos “ranks” em detrimento dos teores na Análise de Componentes Principais.

Outra questão que nos parece importante discutir aqui é o método de interpolação usado para a elaboração dos mapas.

A *krigagem* efectuada dá origem a resultados algo semelhantes aos de métodos do tipo “inverso da distância elevada a um expoente”. Com estes métodos, o valor de um determinado nó da rede é calculado de tal forma que o peso dado a uma determinada amostra é proporcional ao inverso da distância (elevada a um expoente) a que se encontra do dito nó. Este tipo de métodos pode originar uma imagem com efeitos do tipo “bull's-eye”, isto é, pontos arredondados com teores elevados em torno dos quais se verifica teores baixos ou vice versa.

Um estudo variográfico prévio possibilitaria que a interpolação por *krigagem* se baseasse nas eventuais estruturas espaciais inerentes à própria variável. Neste caso, não é apenas a distância ao nó da rede que determina o peso de uma determinada amostra para o valor aí calculado, mas também a direcção.

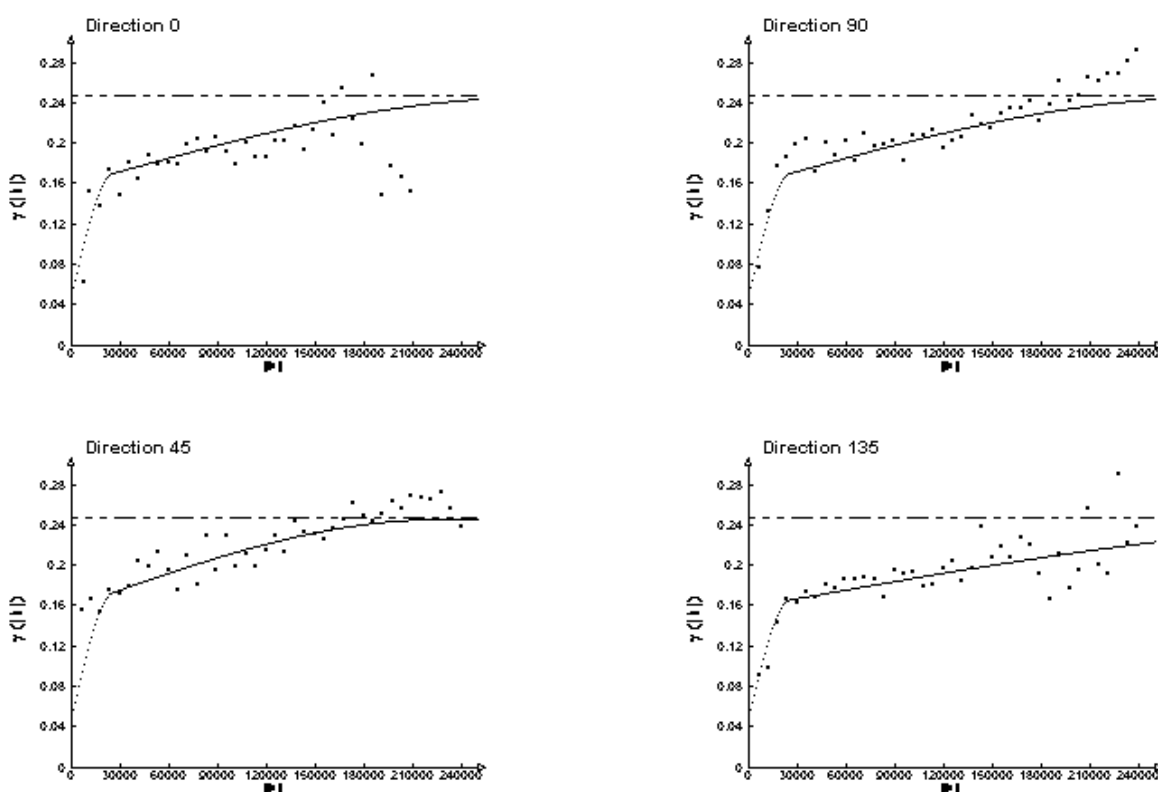
Decidiu-se realizar o estudo variográfico para testar a influência do mesmo na imagem geoquímica final. Nas figuras 40 e 41 são apresentados os resultados desse estudo realizado sobre os dados (logtransformados) do As, com o uso do programa de computador VARIOWIN 2.1. A escolha do As deveu-se ao facto de este elemento apresentar uma estrutura espacial mais bem definida do que os restantes, possibilitando um ajuste ao modelo variográfico com um bom indicador do grau de ajuste ($1.1697e-02$).

Aos dados do As foi possível ajustar um modelo com efeito pepita de 0.05, com duas estruturas esféricas, uma isotropa (amplitude (A) = 25200 m) de carácter mais local e outra com anisotropia geométrica de carácter mais regional (Fig. 40). Esta última permite definir

uma elipse com o eixo maior ($A = 452800$ m) na direcção 135° e o menor ($A = 226400$ m) na sua perpendicular (45°), verificando-se uma razão de anisotropia de 2.

No SURFER 6.04 aplicou-se ao método de interpolação de *krigagem* o modelo de variograma obtido, após o que se elaborou um mapa do As (Fig. 41).

Se compararmos a figura 41 com o mapa do As do Anexo I, verificamos que o estudo variográfico permitiu a obtenção de uma imagem geoquímica com menos “ruído”, clarificando um pouco os principais padrões observados, mas não de uma forma que consideremos significativa.



Modelo de Variograma do As :

Indicador do Grau de Ajuste ao modelo: 1.1697e-02

Gamma (h) : $0.05 + 0.11 * \text{Sph } 25200 (h) + 0.087 * \text{Sph } 226400 (h)$

Dir.(1) : 0 , anis.(1) : 1 ; Dir.(2) : 45 , anis.(2) : 2

Fig. 40 – Modelo de variograma do As (dados logtransformados) ajustado com base em variogramas experimentais, calculados em quatro diferentes direcções do espaço (0° , 45° , 90° , 135°).

ARSÊNIO (após estudo variográfico) em SEDIMENTOS de CORRENTE

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

As
Sedimentos de Corrente

N=653

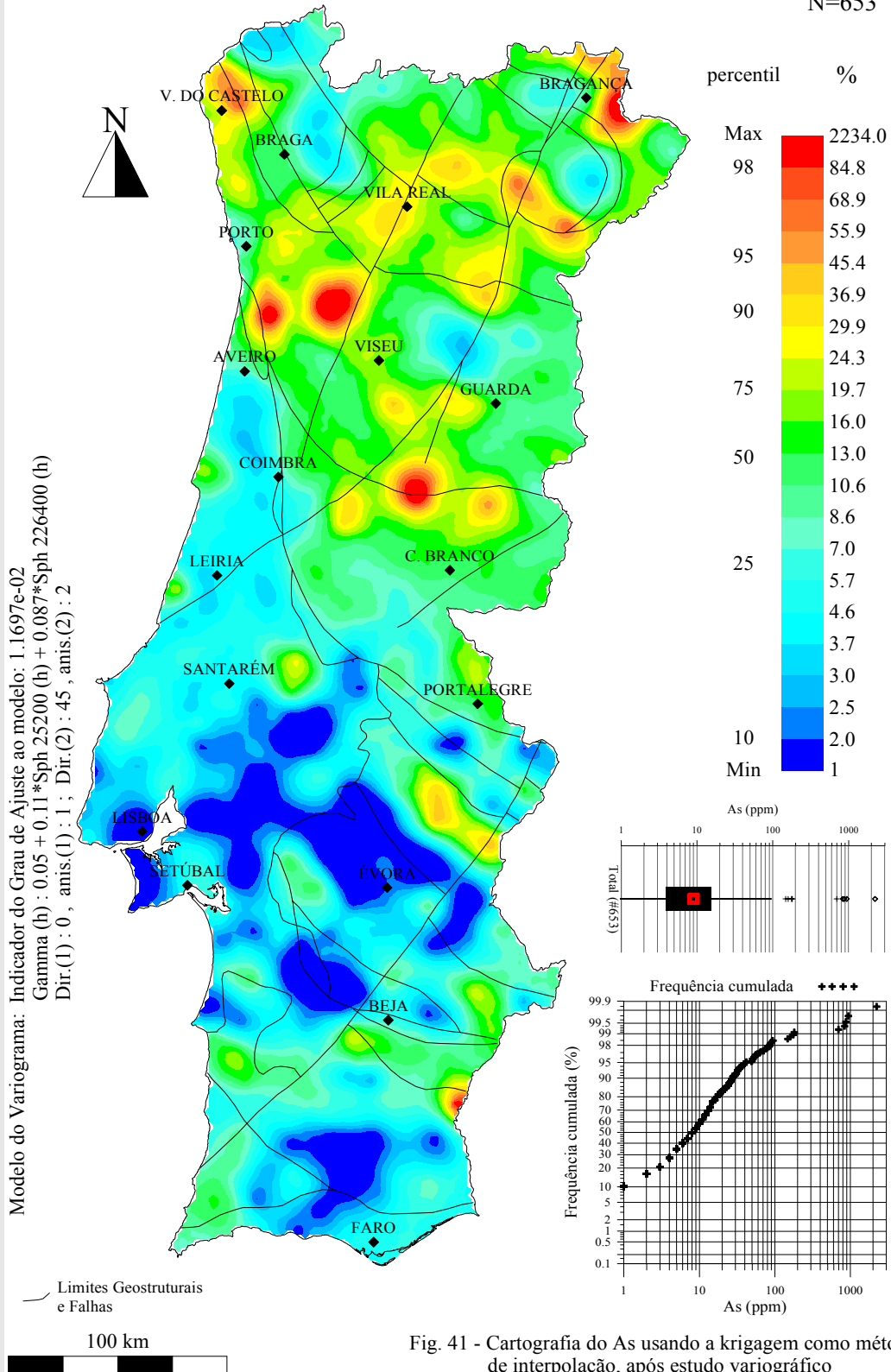


Fig. 41 - Cartografia do As usando a krigagem como método de interpolação, após estudo variográfico

Provavelmente seria mais eficaz e interessante, em termos de resultados, realizar o estudo variográfico dos dados de cada uma das zonas geoestruturais em separado. Isto porque é notório que existem diferenças estruturais entre elas, nomeadamente entre as Orlas e as Zonas do Maciço Hespérico. No entanto, tendo em consideração o número de elementos estudados e o elevado número de mapas daí resultantes, esse procedimento seria impraticável no contexto deste trabalho.

PADRÕES RELACIONADOS COM O “BEDROCK”

Numa determinada área, o padrão de distribuição de um determinado elemento nas rochas, sedimentos de corrente ou noutro tipo de material qualquer é o reflexo dos processos que envolvem os materiais terrestres. Embora a distribuição das unidades litológicas seja, em geral, um factor determinante nas características desse padrão, outros processos quer internos (p. ex.: alteração hidrotermal) quer externos (p. ex.: meteorização, erosão, etc.), podem modificar as relações básicas entre os diversos tipos de rochas (ROSE *et al.*, 1979).

O termo “Geochemical Background” – teor de fundo geoquímico, um termo muito usado em prospecção geoquímica, é geralmente referido como sendo a abundância natural de um elemento em materiais terrestres não mineralizados. No entanto, a abundância natural de um elemento pode diferir muito consoante o tipo de material considerado (p. ex.: rochas, solos, sedimentos de corrente, plantas), para além de cada elemento raramente apresentar uma distribuição uniforme dentro de um determinado tipo de material. Como tal, é muito mais realista apresentar o “background” como uma gama de valores em vez de um valor absoluto.

Comparação de Teores Médios com “Clarks”: Na tabela XXXVI são apresentadas as abundâncias médias na crosta continental superior dos elementos estudados neste trabalho como referência geral do “background” esperado nas rochas (ROSE *et al.*, 1979). São também apresentados a mediana e a gama de teores observados nos dados que compõem este trabalho, lembrando-se aqui que os elementos assinalados com * são

indicados pelo laboratório como sendo extraídos apenas parcialmente e que alguns dos elementos apresentam um limite de detecção superior à própria abundância média da crosta continental superior. Lembra-se ainda que qualquer tipo de comparação que se tente fazer, dever-se-á ter em conta que os teores das amostras deste trabalho foram determinados na fracção <180 µm de sedimentos de corrente.

Tabela XXXVI

Comparação dos teores médios e gama de teores em 653 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental com a abundância dos elementos nas rochas da crosta continental superior

Elemento	Abundância média na crosta continental superior (C)	Mediana observada (Mdn)	Gama de teores observados	Mdn/C %
Ag**	0.055	<0.1	<0.1-3.6	-
*Al	77440	15900	2200-44000	20.5
As	2	9	<2-2234	450
Au**	0.003	<2	<2-3	-
*B	17	<2	<2-33	-
*Ba	668	68	8-492	10.2
Bi**	0.123	<2	<2-44	-
*Ca	29450	2100	100-235500	7.1
Cd**	0.102	<0.2	<0.2-5.7	-
Co	11.6	9	1-155	77.6
*Cr	35	23	3-305	65.7
Cu	14.3	22	1-817	154
*Fe	30890	24500	3900-76400	79.3
*K	28650	1400	100-16300	4.9
*La	32.3	23	2-100	71.2
*Mg	13510	3800	100-26900	28.1
*Mn	527	411	32-19878	78.0
Mo	1.4	<1	<1-6	-
*Na	25670	100	<100-4300	0.4
Ni	18.6	19	1-371	102
*P	665	460	60-2810	69.2
Pb	17	19	3-1378	112
Sb**	0.31	<2	<2-42	-
*Sr	316	15	2-280	4.8
*Th	10.3	5	<2-61	48.5
*Ti	3117	300	<100-4100	9.6
Tl**	0.75	<5	<5-10	-
*U**	2.5	<5	<5-115	-
*V	53	26	3-143	49.1
*W**	1	<1	<1-288	-
Zn	52	74	7-2365	142

Valores da crosta retirados de WEDEPOHL, 1995 e ROSE *et al.*, 1979;

*Elementos com extracção parcial, segundo indicação do laboratório;

**Elementos com limite de detecção igual ou superior à abundância média na crosta continental superior

A mobilidade no ambiente superficial (tabela XXXVII) é dominado pelo transporte em solução aquosa (ROSE *et al.*, 1979). Elementos com potencial iónico baixo (Ca, Na) são solúveis como catiões simples; os que apresentam um potencial iónico elevado são solúveis sob a forma de iões complexos com oxigénio (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-}); elementos com potencial iónico intermédio são geralmente imóveis devido à muito baixa solubilidade que apresentam e forte tendência para se adsorverem às superfícies (Al, Ti). Os elementos de transição (Fe, Cu, Cr, Ag e outros elementos do meio da tabela periódica) têm tendência para ser menos solúveis e com maior tendência para serem adsorvidos do que outros iões de não-transição de carga e raio iónico semelhantes.

A mobilidade de um elemento pode ainda ser condicionada pelo seu estado de valência (Fe^{2+} vs. Fe^{3+}) e pela presença de óxidos de Fe (e.g.: As, Mo) e/ou Mn (e.g.: Co?). Na tabela XXXVII são apresentadas as mobilidades dos elementos estudados em ambiente superficial normal (coluna de pH 5 – 8); próximo de mineralizações de sulfuretos, onde o pH pode atingir valores mais baixos e em ambientes pantanosos, terrenos alagados, ricos em matéria orgânica, onde se espera um ambiente redutor.

Do texto anterior pode-se concluir que a mobilidade pode, de alguma forma contribuir para os maiores ou menores teores nos diversos elementos apresentados pelas amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental.

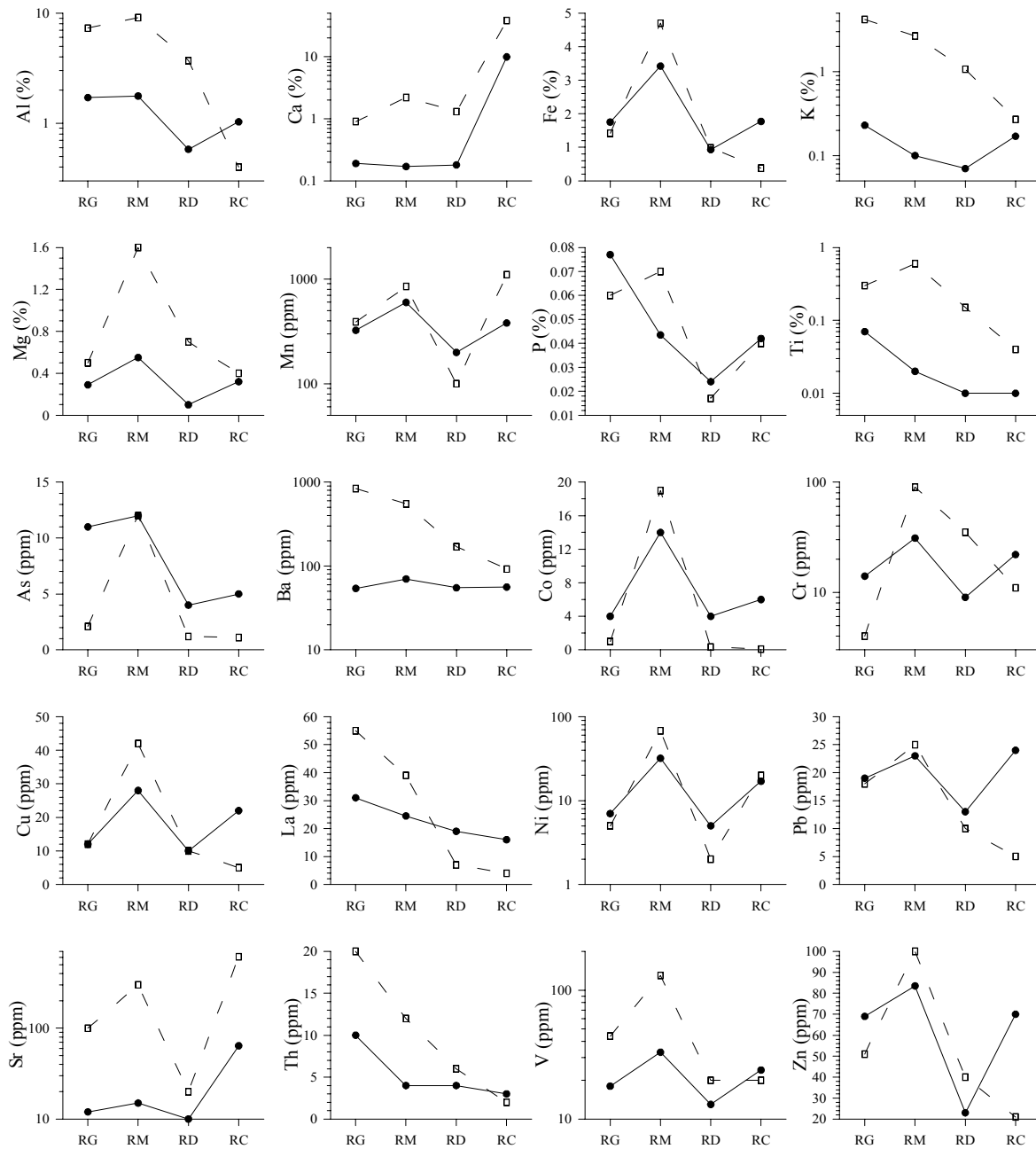
Tabela XXXVII

Mobilidade dos elementos estudados em ambiente superficial
(adaptado de ROSE *et al.*, 1979)

Mobilidade relativa	Ambiente Oxidante (pH 5 – 8)	Ambiente Oxidante (pH <4)	Ambiente Redutor
Elevada (K>10)	Mo, B,	B	-
Moderada (1<K<10)	Ca, Na, Mg, Zn, Ag, U, V, As, Sr, Sb	Ca, Na, Mg, Sr, Zn, Cd, Cu, Ag, Co, Ni, U, V, As, Mn, P	Ca, Na, Mg, Sr, Ba, Mn
Baixa (0.1<K<1)	K, Ba, Mn, P, Pb, Cu, Ni, Co, Cd, W	K, Ba	K, P, Fe*
Imóvel (K<0.1)	Fe, Al, Ti, Th, La, Au, Cr, Bi	Fe, Al, Ti, Th, La, Au, As**, Mo**	Fe, Al, Ti, Th, La, Au, Cu, Ag, Pb, Zn, Cd, Ni, Co, As, Sb, Bi, U, V, Mo, Cr

*Potencial de oxidação intermédio;

**Na presença de limonite



—●— Mediana observada em 4 grupos de amostras de sedimentos de corrente definidos com base na proveniência litológica das amostras
 - - □ - - "Clarks" de vários Tipos de Rochas (ROSE et al., 1979)

Grupos definidos quanto à proveniência Litológica (**Tipo de Rocha** com o qual foi comparado):
 RG=Rochas Graníticas (**Granitos, Granodioritos**);
 RM=Rochas Metassedimentares (**Argilitos, Xistitos**);
 RD=Formações Sedimentares Detríticas (**Arenitos, Quartzitos**);
 RC=Rochas Carbonatadas (**Calcários**)

Fig. 42 – Comparação gráfica de valores médios (mediana) observados em 4 grupos de amostras definidos com base na sua proveniência litológica com "Clarks" (teores médios) de vários Tipos Litológicos (ROSE *et al.*, 1979)

Se compararmos as mobilidades (tabela XXXVII) com a tabela XXXVI, verificamos que existem algumas congruências. Repare-se que os valores de Mdn/C inferiores a 30 % (tabela XXXVI) se verificam para Sr, K, Ca, Ti, Ba, Al, Mg. Alguns destes elementos (Ca, Na, Mg, Sr, Ba, K) encontram-se entre os que apresentam maior mobilidade, quaisquer que sejam as condições do meio ambiente; no entanto, é provável que este baixo valor seja, pelo menos em parte, o reflexo da ligação destes elementos a minerais que não são atacados pelo ataque químico considerado (e. g.: feldspatos, plagioclases, anfíbulas, piroxenas, granadas, barite e outros minerais primários). Este último aspecto será por certo a explicação mais realista para o valor baixo de Mdn/C observado para Al e Ti, já que estes são elementos considerados imóveis.

Os elementos que apresentam uma relação maior entre o teor médio nos sedimentos de corrente de Portugal e o “Clark” da Crusta (Mdn/C > 100 %) são As, Cu, Zn, Pb e Ni, elementos estes que por um lado, apresentam mobilidade moderada a baixa em ambiente oxidante (pH 5-8) e por outro, são passíveis de ser totalmente extraídos pelo ataque com aqua regia. Tendo em conta que a mobilidade de alguns destes elementos (As, Zn) é moderada, talvez fosse de esperar um valor de Mdn/C mais baixo, ainda que a extracção com aqua regia seja total.

Apesar de todas as condicionantes que se possam invocar para este tipo de comparação, não nos parece absurdo admitir que o território português apresente um certo enriquecimento nestes elementos. De facto, não deixa de ser curioso observar que entre eles estão o Cu, Zn e Pb dos quais se conhecem muitas ocorrências minerais em Portugal Continental, especialmente na Zona Sul Portuguesa e na Centro Ibérica; esta última zona geoestrutural parece também apresentar um nítido enriquecimento relativamente ao “Clark” da Crusta superficial em As (ver tabela XXXVI), podendo esta ser uma explicação para os elevados teores que em geral as ocorrências minerais desta zona geoestrutural apresentam neste elemento, em especial as de metais preciosos, W-Sn e metais-base.

Se tentarmos comparar os teores médios nos diferentes tipos de rochas da Crusta (“Clarks” das Rochas), com os teores médios (mediana) observados nas amostras de sedimentos de corrente colhidas sobre os diferentes litótipos considerados neste trabalho (Fig. 42), verificamos que as amostras de sedimentos de corrente apresentam uma

tendência que grosso modo, é semelhante à verificada para os “Clarks” das Rochas, nomeadamente para elementos como o Ca, Ni, Co, La, Sr.

As maiores discrepâncias verificam-se para os sedimentos colhidos sobre rochas carbonatadas, que aparentemente estão enriquecidos relativamente ao “Clark” dos calcários para Al, Fe, Cr, Cu, Pb, V, Zn e outros. Este aspecto reflecte provavelmente a existência de óxidos de Fe e minerais argilosos nos sedimentos provenientes deste tipo litológico, concentrando-se aí aquele tipo de elementos. No entanto, o facto de os carbonatos serem totalmente destruídos durante o ataque químico com água régia, libertando todos os elementos neles incorporados, deverá também ajudar a explicar estes teores relativamente elevados que se observam sobre rochas carbonatadas.

Outro dado que se pode retirar dos gráficos da figura 42 é o facto de os sedimentos colhidos sobre rochas graníticas se encontrarem aparentemente enriquecidos em P, As e também em Fe, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Isto poderá indiciar, por um lado, que partes dos granitos existentes em Portugal são enriquecidos nalguns daqueles elementos e/ou por outro, que esses mesmos elementos tenderão a concentrar-se nos óxidos de Fe e eventualmente nos fosfatos.

Factores de Variação Regional

A imagem geoquímica de um elemento é o resultado de variações a diferentes escalas, o que possibilita a caracterização de grandes domínios e domínios de menor amplitude.

Tentou-se uma aproximação dos factores que controlam a distribuição de elementos nos sedimentos de corrente, numa perspectiva regional. Os factores postos em jogo foram os Tipos Litológicos, Zonas Geoestruturais, Fracção Argilosa (Al), Óxidos de Fe e de Mn e Minerais (DRX).

Factores Litológicos e Geoestruturais:

A classificação das amostras quanto à unidade geoestrutural bem como ao tipo litológico de procedência, permitiu distinguir as variações de grande amplitude através da comparação de valores médios (tabelas X e XI) e da regressão de cada um dos elementos

maiores, menores e traço em função dos litótipos e das zonas geoestruturais (página 134 e seguintes e tabela XXXVIII). Esta classificação das amostras permitiu-nos ainda verificar eventuais diferenças na composição mineralógica dos sedimentos consoante a sua procedência.

Como se pode ver na tabela XXXVIII, os elementos cujos teores são melhor explicados pelas unidades geoestruturais e pelas litologias consideradas são, por ordem decrescente, o Ca, Fe, Ti, Mn (elementos maiores) e Ni, Co, Cr, Sr, V, Zn com variâncias explicadas (VE_{L+Z}) superiores a 35%. Já o Ba, Pb (<15%), Cu, P (<25%) são os elementos que de entre todos, apresentam menor explicação, sugerindo que as litologias e zonas geoestruturais são factores que pouco contribuem para o padrão de distribuição destes elementos, em especial dos primeiros dois.

Por outro lado os resultados das variâncias VE_L e VE_Z apontam para uma certa predominância dos factores litológicos sobre os geoestruturais para Ca, K, Mg, P (elementos maiores) e Sr, Cu, Ni, Cr, Co, Th e o oposto para Mn, Ba e As. Isto significa que este último grupo de elementos apresenta diferenças mais marcantes, em termos de teores, entre as várias Unidades Geoestruturais do que entre Tipos Litológicos, ao contrário do que acontece com a maioria dos restantes elementos estudados. Para ilustrar este facto, repare-se na semelhança de teores médios que se verifica para o Ba entre os quatro grupos litológicos considerados (tabela X), e nas diferenças que se observam para o Mn entre as quatro Zonas consideradas (tabela XI).

Sendo o Maciço Hespérico uma unidade que é geológica, litológica, estrutural e geomorfologicamente completamente diferente das Orlas, é natural que, em termos mineralógicos e geoquímicos, estas duas unidades apresentem também características completamente diferentes, não sendo por isso de estranhar que às linhas de separação entre as duas corresponda uma evidente mudança de características mineralógicas e geoquímicas. Como se pode ver nas tabelas XXV e XI, minerais tais como as Micas, Caulinite, Clorite, Plagioclases, Opala, Siderite e elementos tais como o Al, Fe, K, Mg, Mn, P, Ti, As, Co, Cr, Cu, La, Ni, Th, V, Zn apresentam teores médios significativamente superiores em terrenos do Maciço Hespérico onde, grosso modo, ocorrem Granitóides e Rochas Metassedimentares, enquanto que Calcite, Ca e Sr são característicos das Orlas

Sedimentares, exclusivamente por motivo das formações carbonatadas que aí ocorrem em abundância. Estas características transparecem nos mapas daqueles minerais e elementos químicos (Anexos I e II), embora nuns de forma mais nítida do que noutros. Destaque-se aqui o Al que “separa” o Maciço Hespérico (ver mapas do Al nos Anexos I e IVa), constituído essencialmente por Granitóides e Rochas Metamórficas (teores altos) das Orlas (ver tabela XI), apresentando também um bom contraste entre as Formações Sedimentares Detríticas (teores baixos) e as restantes litologias.

Tabela XXXVIII

Variância explicada pelos vários modelos de regressão e pelos factores resultantes da ACP (sobre o “rank” dos dados) aplicados a amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental, para 8 elementos maiores e 12 elementos traço

Elementos	VE _L (%)	VE _Z (%)	VE _{L+Z} (%)	VE _{L+Z+Al} +Fe+Mn (%)	Variáveis independentes que introduzem variância significativa (Alpha=0.0001)	VE _{F1} (%)	VE _{F1+F2} (%)	VE _{F1+F2+F3} (%)	VE _{F1+F2+F3} +F4 (%)
Al	31,30	32,36	34,52	48,80	Fe, RG, ZCI	48,16	71,95	72,10	74,08
Ca	58,06	24,43	64,71	67,88	RC, ZOM, Mn, RD	7,69	13,73	66,16	81,87
Fe	49,10	38,88	57,74	71,79	RM, Mn, Al, ZSP, RC	74,17	76,78	84,63	89,17
K	28,81	13,46	30,42	61,59	Al, RC, RG, ZOM, Orlas, ZCI	13,93	62,67	78,47	78,93
Mg	24,73	12,55	26,93	48,42	Fe, Al, RM, RC, ZOM, RD	66,76	66,85	67,64	76,03
Mn	16,90	35,03	38,77	50,75	Fe, ZSP, ZOM, RC	45,38	53,77	54,54	56,37
P	20,20	14,35	23,98	36,52	Al, RG, RC, Fe, ZCI	14,31	38,25	38,34	67,56
Ti	24,24	31,47	40,00	52,58	RG, Al, ZOM, ZCI, Orlas	3,56	49,38	72,19	76,39
As	14,59	27,20	31,66	39,01	ZCI, Fe, RD, RC	12,82	28,48	50,08	53,63
Ba	2,26	12,61	12,61	49,37	Mn, Al, RD, ZOM, Orlas	41,73	41,83	54,77	55,35
Co	43,76	25,94	50,28	76,21	Fe, Mn, RM, RD, RC, Al	64,15	81,48	84,48	89,11
Cr	36,75	19,48	41,74	66,31	Fe, Al, ZOM, RC, RM, RD	72,28	76,32	76,76	82,74
Cu	21,42	7,29	22,32	43,39	Fe, Al, RC, RM	60,06	60,96	65,25	73,12
La	23,76	20,82	26,29	36,55	Al, RG, ZCI, RD, RM	3,03	56,37	58,86	66,26
Ni	52,51	20,38	55,34	72,92	Fe, RM, RC, Mn, RD, Al	67,63	80,57	87,94	89,95
Pb	7,05	10,03	14,90	26,29	Fe, Al, Orlas, ZCI, ZSP	25,88	30,78	41,88	69,38
Sr	33,16	10,57	38,18	72,33	Ca, Al	30,38	35,82	62,54	76,67
Th	25,44	14,04	27,45	31,34	RG, Al, RD, RM, Orlas	0,26	59,31	59,63	74,10
V	21,33	25,67	36,46	70,34	Fe, ZOM, Al, Orlas, RC	66,43	67,13	77,13	85,27
Zn	28,27	24,82	35,90	52,70	Al, Fe, ZCI, RC, Mn	42,35	53,36	68,30	83,97

VE_L=Variância explicada pelas litologias; VE_Z=Variância explicada pelas zonas geoestruturais; VE_{L+Z}=Variância explicada pelas litologias e zonas geoestruturais; VE_{L+Z+Al+Fe+Mn}= Variância explicada pelas litologias, zonas geoestruturais, Al, Fe, Mn (e Ca para o Sr); o Al, Fe e Mn não foram incluídos nos respectivos modelos; VE_{F1}=Variância explicada pelo 1º factor; VE_{F1+F2}=Variância explicada pelos primeiros 2 factores; VE_{F1+F2+F3}=Variância explicada pelos primeiros 3 factores; VE_{F1+F2+F3+F4}=Variância explicada pelos 4 primeiros factores; RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares; RC=Rochas Carbonatadas; RD=Formações Sedimentares Detríticas; ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa.

Recorrendo à ajuda das tabelas XXIV, XXV, X e XI, veja-se as quantidades elevadas de Plagioclases, Opala, Zeólitos, Feldspatos K e Micas e La, P, Th, Ti, K, Al e baixas de Quartzo e Ni, Co, Cr, Mg, Mn, Cu, Fe, Sr que se observam nos sedimentos de corrente colhidos sobre Granitóides (RG) e as quantidades elevadas de Caulinite, Clorite e Micas e Fe, Mg, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Zn e baixas de Feldespato K que se registam nos sedimentos de corrente provenientes de Rochas Metassedimentares (RM).

A discrepância observada, em termos de composição mineralógica (condicionando também a composição química), entre as amostras provenientes de RG e de RM deverá ser o resultado de vários aspectos, entre os quais: a) a composição mineralógica da rocha inicial; b) a textura e granulometria da rocha inicial; c) a fracção granulométrica analisada. O facto de as Rochas Metamórficas geralmente apresentarem uma textura mais fina do que as RG leva a que, por um lado, exista maior quantidade de fracção fina nos sedimentos de corrente provenientes daquelas e por outro, minerais como os Feldspatos K ou as Plagioclases se meteorizem mais rapidamente, originando-se assim um sedimento mais rico em Caulinite e Quartzo, este devido à elevada resistência à meteorização.

O aparente contra-senso que representa a baixa quantidade de Quartzo verificada em sedimentos de proveniência granítica, também pode ser justificada pelas condicionantes b) e c). Partindo do princípio que o tamanho dos grãos minerais dos Granitóides é maior do que o das RM e sendo o Quartzo um mineral mais resistente à meteorização do que os Feldspatos K e as Plagioclases, estes dois minerais vão integrar com maior rapidez a fracção mais fina do que o Quartzo; ao contrário, este mineral vai-se concentrar nas fracções mais grosseiras dos sedimentos de corrente.

Os elementos Al e Fe simbolizam de certa forma as diferenças verificadas entre RG e RM. Por um lado, verificam-se baixos teores de Fe sobre Rochas Graníticas (Média aritmética (M) = 1.79 %) contrastando claramente com os teores observados sobre as Rochas Metamórficas (M = 3.58 %); por outro, a diferença que se verifica para o Al entre os teores médios sobre Rochas Graníticas (M = 1.91 %) e sobre RM (M = 1.77 %) não é significativa (tabela X). Estes resultados deverão indicar por um lado o fraco conteúdo de minerais ferromagnesianos existente nos Granitóides portugueses quando comparados com as RM e por outro, que o Fe (e elementos associados) extraível com aqua regia se encontra

preferencialmente associado à Caulinite e Clorite enquanto que o Al (e elementos associados) extraível se encontrará associado às Micas e Zeólitos.

Um outro padrão litológico motivado pela presença de minerais ferromagnesianos (ver os mapas de Anfíbulas, Talco, Dolomite, Magnesite, Siderite, Clorite apresentados no Anexo II) observa-se sobre os maciços básico – ultrabásicos de Morais e Bragança, originando teores médios a elevados em vários elementos tais como Co, Cr, Fe, Mg, Ni, Ti, V e teores baixos em As, Ba, K, La, Pb, Th, como aliás seria de esperar, a avaliar pelos “Clarks” dos vários Tipos de Rochas.

Quase 2/3 da variância do Ca é explicada pela Litologia (tabela XXXVIII); a imagem geoquímica deste elemento depende claramente da existência ou não de Rochas Carbonatadas (ver tabela X) e em menor medida de algumas rochas básicas – ultra-básicas da ZOM e NE transmontano, como se pode observar no respectivo mapa (Anexo I). Os teores elevados em Ca (e por acréscimo em Sr, Cd e Mg uma vez que estes elementos podem substituir o Ca^{2+}) observados nos sedimentos colhidos sobre RC são naturalmente explicados pela quantidade elevada de Calcite (média de 35.7 %) e Dolomite (média = 3.9 %) que estes sedimentos de corrente apresentam; este último mineral parece ter maior peso do que o primeiro na imagem sobre as rochas básicas – ultra-básicas referidas (comparar mapas de Ca, Mg, Calcite, Dolomite apresentados nos Anexos I e II). O teor elevado em Boro sobre as RC deverá indicar a origem marinha deste tipo de formações sedimentares.

O empobrecimento generalizado em elementos químicos (todos os elementos maiores, Cr, Cu, Pb, V, Zn, Co, Ni) verificado nos sedimentos colhidos sobre RD reflecte a sua composição mineralógica (tabela XXIV). Por um lado, o facto de este grupo de elementos incluir o Al, Fe e Mn indicia desde logo a baixa quantidade de minerais detríticos finos e óxidos de Fe e/ou Mn, minerais esses que permitiriam a retenção de outros elementos; por outro, o domínio dos minerais detríticos grosseiros nestes sedimentos é de tal forma evidente que a soma de Quartzo (Média = 65.8 %), Feldspatos-K e Plagioclases é em média 91,6%. Sabendo-se que estes minerais não são dissolvidos – pelo menos de forma total – pela aqua regia, seria pois de esperar estes resultados.

De referir ainda, os teores elevados de Micas, Zeólitos e Feldspatos-K e As, La, P, Th, Al, K, Zn na ZCI; os teores elevados de Plagioclases, Opala e Anfíbulas e V, Ti, Ba, Mg, Sr, Ca, K na ZOM e de Caulinite e Quartzo e Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn na ZSP.

As diferenças mineralógicas e geoquímicas entre esta última e as duas primeiras Zonas Geoestruturais pode ser justificada pelo facto de a ZSP ser quase exclusivamente constituída por Rochas Metassedimentares, isto, se utilizarmos os critérios desenvolvidos nos anteriores parágrafos. Já entre a ZCI e a ZOM, essas diferenças dever-se-ão em grande parte ao facto de esta última apresentar formações geológicas, de carácter mais básico do que a ZCI.

Destaque-se aqui os teores elevados de Mn (MG = 1391 ppm) e Fe (M = 4.33 %) e outros elementos associados (Co, Ni,...), que se observam na ZSP (Anexos I, IVa e IVb). Ainda que aqui possam existir condições ambientais especiais que provoquem uma anormalmente elevada precipitação de óxidos de Fe e Mn, parece-nos evidente que estes teores deverão traduzir antes de mais um enriquecimento natural (anomalia geoquímica regional) deste conjunto de elementos, comprovado pela existência de ocorrências minerais não só de Fe e/ou Mn, mas também de pirites.

Os teores médios elevados de As nas amostras da ZCI (MG = 14 ppm) e de Ba nas amostras da ZOM (MG = 93 ppm) e ZSP (MG = 92 ppm) justificam a maior variância explicada ligada às zonas geoestruturais (tabelas XI e XXXVIII e mapas dos Anexos I e IVb), podendo-se considerar estes elementos como característicos dessas zonas geoestruturais.

Fracção Argilosa e Óxidos de Fe e Mn:

A dependência dos elementos em relação aos óxidos e hidróxidos de Fe e de Mn e à fracção argilosa foi induzida pelo cálculo de um modelo de regressão de cada um dos elementos em função, para além das litologias e das zonas geoestruturais, do Fe, Mn e Al respectivamente (tabelas XX e coluna 5 da tabela XXXVIII). Partiu-se, pois, do princípio que estes elementos são indicadores daqueles factores de controlo de distribuição dos elementos (ROSE *et al.*, 1979).

Em primeiro lugar é de referir que o Fe entra de forma significativa ($\alpha=0.05$) no modelo do Al e do Mn, mas estes dois elementos não entram no modelo um do outro. Isto poderá significar, por um lado, que os óxidos de Fe tanto precipitam em conjunto com os óxidos de Mn como com a deposição da fracção mais fina dos sedimentos; por outro, que a

precipitação de óxidos de Mn conjuntamente com a deposição de fracção argilosa não aconteceu de forma significativa nos sedimentos deste trabalho, ou se ocorreu, esses óxidos de Mn estarão subordinados aos óxidos de Fe.

Quanto aos restantes elementos maiores, os aumentos de variância explicada, relativamente à VE_{L+Z} , que se observam para o K, Ti e P, são fundamentalmente devido ao Al, enquanto que para o Mg esse aumento se verifica devido ao Fe e Al.

O ligeiro acréscimo de variância verificado para o Ca provocado pela introdução do Mn no modelo de regressão, não deverá significar uma associação do Ca aos óxidos de Mn, mas antes uma associação dos dois elementos em carbonatos.

Quanto aos elementos em traço, verifica-se que os agora mais bem explicados são Co, Ni, Sr, V, Cr ($VE_{L+Z+Al+Fe+Mn} > 65\%$), sendo os pior explicados o Pb, Th, La, As, Cu, Ba ($VE_{L+Z+Al+Fe+Mn} < 50\%$). Por outro lado, os que sofreram um maior incremento na variância explicada (comparar colunas 4 e 5 da tabela XXXVIII), isto é, os que mostraram maior ligação aos óxidos de Fe, de Mn e fracção argilosa foram Ba (com ligações mais fortes ao Mn, seguido do Al), V (Fe, Al), Sr (Ca de forma marcante mas também Al), Co (Fe, Mn, Al), Cr (Fe, Al), Cu (Fe, Al), Zn (Al, Fe, Mn), Ni (Fe, Mn, Al). Em contrapartida, Th (Al), As (Fe), La (Al), Pb (Fe, Al) apresentam os incrementos mais baixos.

Estes resultados permitem-nos definir grupos de elementos, quanto à sua apetência para se fixarem numa determinada fase mineralógica dos sedimentos de corrente:

- 1) As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, ligados aos óxidos de Fe
- 2) Ba, Co, Ni, Zn ligados aos óxidos de Mn;
- 3) La, Th, Zn, Ba, Cr, Cu, Pb, Sr, V, Co, Ni ligados à fracção argilosa dos sedimentos.

O facto de o grupo 3 incluir todos os elementos traço estudados, excepto o As, permite-nos concluir que a fracção granulométrica dos sedimentos de corrente é um factor muito importante para a definição da imagem geoquímica destes elementos, com base neste meio amostral. A comparação entre os grupos 1) e 2) e reportando-nos às tabelas XX e XXXVIII, permite-nos verificar que existe um claro predomínio dos óxidos de Fe sobre os óxidos de Mn na fixação de elementos traço em sedimentos de corrente de Portugal, com excepção do Ba e talvez do Co, Ni e Zn, especialmente na ZSP.

Alguns padrões geoquímicos que se observam nos mapas dos diversos elementos parecem ser em grande parte explicados pela presença de óxidos de Fe e Mn e fracção argilosa.

O acréscimo de variância que o Al provoca aos elementos K, Ti, Mg e P está provavelmente associada a graus de meteorização elevados de rochas graníticas. Esta hipótese é sugerida pela existência de uma área no NW de Portugal (com características meteorológicas favoráveis: clima atlântico húmido) onde se observam teores residuais de Al, relativos ao modelo de regressão em função das litologias e zonas geoestruturais (Anexo IVa). Estes teores residuais estão, grosso modo, sobrepostos a formações graníticas, consideradas parautóctones, em especial sobre as zonas de falha que atravessam estas formações. O grau elevado de meteorização de minerais como os Feldspatos K, Plagioclasses, Micas e outros minerais frequentes em sedimentos de proveniência granítica (observe-se a anomalia de Zeólitos e os teores elevados em detríticos finos), permitiria também justificar, pelo menos em parte, as anomalias que se verificam naquela área para elementos como o La, Th, Pb, Ba, Sr, Na, entre outros.

O alinhamento de altos teores de Zn-Pb-Cu-As que se observa ao longo da separação dos sectores 2 e 3 da ZCI parece ser essencialmente controlado pela presença de óxidos de Fe, como sugerem os mapas do anexo IVb e a tabela XXXVIII. Os vários alinhamentos de teores elevados dos três primeiros elementos, e também Co e Ni, observáveis na ZSP, especialmente o que se encontra sobre a falha que separa os sectores 10 e 11 da ZSP, são também controlados pelos óxidos de Fe, embora neste caso, em conjunto com os óxidos de Mn, nomeadamente para o Co, Ni e Zn.

A imagem geoquímica do Ba, nomeadamente nas zonas ZOM e ZSP, parece ser em grande parte explicada pela fracção argilosa (Al) e em maior extensão ainda pelos óxidos de Mn. A explicação provocada por estes últimos poderá estar sobredimensionada em virtude de as águas destas duas zonas apresentarem teores elevados em sulfatos (Fig. 18).

Minerais:

A observação dos resultados da ACP realizada com dados geoquímicos e mineralógicos em conjunto (página 154 e seguintes) permite-nos admitir que certos elementos se encontram preferencialmente associados a determinados minerais, como,

aliás, já foi sugerido nas secções anteriores. Elementos como o Fe, Mg, Cr, Ni, Cu, Co, Zn, Al, V, Pb encontram-se associados aos detriticos finos (Caulinite, Clorite, Micas), associação esta característica de sedimentos provenientes de Rochas Metassedimentares; Ti, Th, La, K, P associam-se preferencialmente aos Zeólitos e Micas (Opala, Plagioclases e Feldspatos-K), reflexo das Rochas Graníticas e Ca, Sr, Ba associam-se à Calcite, característica de Rochas Carbonatadas. Confirma-se pois, que estas associações Minerais-Elementos são, antes de mais, o reflexo das Litologias.

Repare-se que, de uma forma geral, os minerais pouco acrescentaram ao modelo de regressão que inclui factores litológicos e geoestruturais em conjunto com a fracção argilosa (Al) e óxidos de Fe e Mn (comparar colunas 5 e 6 da tabela XXXII). Apenas para oito elementos se observou um contributo superior a 5 %. São de destacar os casos do Mg e Ti cujo aumento foi superior a 15 %, com a Dolomite (Mg) e Zeólitos, Opala, Anfíbolos (Ti) a serem determinantes para esse aumento. Refira-se ainda os casos do Th (Zeólitos, Micas, Plagioclases, Feldspatos K), Pb (Feldspatos K), V (Anfíbolos), Fe (Hematite), Ca (Calcite), La (Micas, Feldspatos K), Zn (Caulinite), para os quais se verificam resultados que, de uma forma genérica, estão em consonância com os dados das tabelas “Minerais típicos do elemento” e “Possíveis minerais hospedeiros” apresentados no anexo I.

Resumo:

ROSE *et al.* (1979) apresenta as associações geoquímicas de elementos mais comuns (depois de GOLDSCHMIDT, 1954; KRAUSKOPF, 1955; BOYLE, 1974). Considerando, por exemplo, a abundância de elementos nos diversos tipos de rochas ígneas verifica-se que as rochas ultrabásicas apresentam teores elevados em Co, Cr, Fe, Mg, Ni e baixos em Ba, K, Pb, Sr, Th, as intermédias apresentam teores elevados em Cu, Mn, P, Ti V e as félsicas apresentam teores elevados em Ba, K, La, Th e teores baixos em Ca, Cr, Mg, Mn, Ni. Por outro lado, existem vários exemplos na literatura (ex.: HOWARTH & THORNTON, 1983) que demonstram que os sedimentos de corrente podem reflectir a composição das rochas de procedência.

As associações de elementos observadas neste trabalho estão grosso modo de acordo com a literatura referida e são confirmadas nos resultados das várias ACPs (pg. 309 e seguintes; tabelas XV, XVII, XIX, XXXIV) e cartografia de “scores” das primeiras 4

componentes principais resultantes da 1ª ACP (Anexo III). Em conjunto estas últimas explicam 75% da variância total, sugerindo que estas CPs estão associadas essencialmente a fenómenos de âmbito regional. Já as restantes CPs parecem traduzir aspectos mais pontuais, sendo que as CP5, CP6, CP7 e CP8 parecem estar genericamente ligadas a amostras enriquecidas em Mn, Ba, Pb, As, P.

Repare-se por exemplo, na semelhança entre a distribuição dos elementos como o Fe, Mg, Cr, Ni, Co, V e a cartografia da CP1 ou a semelhança entre a distribuição do La (ou do Th) e da CP2.

Assim, podemos dizer que a CP1 (tabela XV, Fig. 34, Anexo III) agrupou um conjunto de elementos (Fe, Cr, Mg, Ni, V, Co, Cu, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Pb) que explica: 1) os sedimentos provenientes de Rochas Metassedimentares (Fe, Mg, Co, Cr, Cu, Ni, Mn) em oposição às Formações Sedimentares Detríticas – ver tabelas X e XVII e figura 42; 2) as formações ultrabásicas a básicas, especialmente os maciço de Morais e Bragança (Mg, Cr, Ni, Co, V, Fe, Cu); 3) os óxidos de Fe (Fe, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, V); 4) a fracção argilosa (Al, Zn, Ba, Cr, Cu, Pb, Sr, V, Co, Ni); 5) os óxidos de Mn (Mn, Ba, Co, Ni, Zn). Os minerais que melhor se relacionam com este conjunto de elementos são os detríticos finos (Caulinite, Clorite, Micas) – ver tabela XXXIV.

A CP2 (tabela XV, Fig. 34, Anexo III) associou um conjunto de elementos litófilos (Th, La, K, Ti, Al, P) que explicam as Rochas Graníticas - ver tabelas X e XVII e figura 42, com realce para as da ZCI que apresentam um carácter mais alcalino (Al, P, La, Ti) com diferenciados pegmatíticos (La, Th, U) – ver tabela XIX. A ligeira oposição de elementos tais como Co, Ni, Mn, poderá indicar excesso de óxidos de Mn. Os minerais que melhor se relacionam com aquela associação de elementos são os Zeólitos, Micas (Opala, Plagioclases, Feldspatos K) – ver tabela XXXIV.

A CP3 (tabela XV, Fig. 34, Anexo III) associa Ca, Sr (Ti, K, Ba, V), os primeiros dois típicos de sedimentos colhidos sobre Rochas Carbonatadas (Fig. 42); e V, Ti, Ba, K, Ca, Sr típicos da ZOM onde ocorrem rochas gabróicas e algumas carbonatadas – ver tabelas XVII e XIX. A Calcite (e Dolomite) naturalmente ligado às Rochas Carbonatadas, tem ligeira oposição de Caulinite, Micas e Clorite – ver tabela XXXIV. Por outro lado, a ligeira oposição de As, Zn, Pb, Fe, Ni, Cu poderá indicar excesso destes elementos em

relação às CPs anteriores, com provável controlo por parte dos óxidos de Fe. Sendo assim, os “scores” negativos deverão indicar zonas enriquecidas nestes elementos.

Parece-nos evidente que existem outros factores, para além daqueles estudados com mais pormenor, que condicionam a distribuição dos elementos em sedimentos de corrente, nomeadamente os fosfatos, a matéria orgânica ou factores mais gerais como o clima e o relevo.

Repare-se que a CP4 (tabela XV, Fig. 34, Anexo III) associa P, Pb (Ca, Zn, Sr, Cu), com oposição de Plagioclase e Opala (tabela XXXIV), sugerindo a existência de fosfatos supergênicos e/ou matéria orgânica (ver explicação proposta para este factor nas páginas 127 e 128), cuja ocorrência se verificará preferencialmente nas Orlas (ver tabela XIX) e que parece condicionar a distribuição de elementos como Pb, Zn, Cu. Estes fosfatos seriam o resultado da meteorização de rochas sedimentares, preferencialmente carbonatadas, relativamente ricas em fósforo, indicando neste caso que estas rochas foram formadas em zonas de elevada actividade biológica.

No Maciço Hespérico também se observam algumas manchas de “scores” elevadas desta CP, especialmente coincidentes com rochas graníticas, indicando assim que estes granitos são enriquecidos em P, talvez sob a forma de apatite, ambligonite e/ou outros fosfatos. O facto de se verificarem “scores” elevados a N de Portalegre (Castelo de Vide) e a NE de Castelo Branco (Medelim), onde se conhece ocorrências de fosforites encaixadas em granitos (THADEU, 1965), reforça esta hipótese. Algumas manchas de “scores” médios a elevados parecem espacialmente associados a formações metassedimentares de fácies marinha, o que é perfeitamente razoável, dado que o P pode precipitar em ambiente marinho sob a forma de fosforites, especialmente em zonas de elevada actividade biológica e sedimentação detrítica reduzida.

No entanto, os fosfatos supergênicos podem ser originados a partir da actividade agropecuária (o que ajudaria a justificar a presença de Zn e Cu neste factor), existente um pouco por todo o país (e. g.: vinha do Douro) mas com maior desenvolvimento no litoral imediatamente a norte de Lisboa. Podem ser referidos mais dois aspectos relacionados com este 4º factor. Por um lado, em áreas com taxas de ocupação humana elevada os níveis de fosfatos poderão também ser elevados em virtude do maior volume de lixos orgânicos; por

outro, verificam-se alguns “scores” médios a elevados em áreas onde se conhecem ocorrências minerais de Cu, Pb, Zn, como é o caso da Faixa Piritosa.

A distribuição espacial de certos elementos parece algo condicionada por factores como o clima, nomeadamente a precipitação (Fig. 4) e a temperatura (Fig. 5) e o relevo (Fig. 6) ou a ocupação do solo. Veja-se o exemplo do Na (Anexo I) que apresenta teores mais elevados na metade Sul de Portugal, onde se registam baixos níveis de precipitação e temperaturas elevadas, aspectos estes associados a um relevo bastante plano. A conjugação destes aspectos vai dificultar a lixiviação de elementos, inclusivamente dos mais móveis como é o caso do Na, provocando a sua acumulação nos sedimentos de corrente e provavelmente nos solos. Os teores particularmente elevados que se verificam na área envolvente de Beja coincidem com uma área onde aqueles factores se conjugam de uma forma particularmente forte, aos quais se associa outro factor, a ocupação do solo. De facto, os fertilizantes, ricos em Na, usados nas grandes extensões de cereais (nomeadamente o trigo) aqui observadas, ajudam por certo a explicar estes teores.

Aspectos ligados a Recursos Minerais

Alguns autores dividem uma população de dados geoquímicos em duas sub-populações: uma que reflecte o fundo geoquímico e outra que traduz anomalias (LEPELTIER, 1969; MIESCH, 1981; SINCLAIR, 1974, 1991). Outros autores abordam o problema de outra forma: o fundo geoquímico é antes uma superfície que varia com a posição, em função das características geológicas e ambientais (DI ZHOU, 1985; ROQUIN & ZEEGERS, 1987). Este último conceito parece mais adequado nos casos em que a área de estudo abrange diferentes tipos de litologias e atravessa diferentes unidades geoestruturais, como acontece neste trabalho ou noutros estudos de âmbito regional.

A análise de teores de fundo pode ser realizada de diversas formas. Por exemplo, ALBA (1998) procede a esta análise através da observação de mapas de círculos; outra forma poderá ser através da interpretação de mapas coloridos que representam o resultado da interpolação de dados geoquímicos. Os mapas apresentados para cada um dos elementos neste trabalho são exemplos desta forma de representação (Anexo I). Sobre estes dados podem ainda ser aplicadas técnicas de processamento que permitam um grau de suavização

maior, o que deverá permitir mascarar efeitos mais localizados permitindo ao mesmo tempo dar ênfase aos padrões geoquímicos de âmbito mais regional.

A análise de componentes principais também poderá permitir a definição de padrões regionais compatíveis com características gerais, nomeadamente litológicas e geoestruturais, enquanto que outros padrões, não sendo directamente relacionáveis com essas características, indicariam que certas porções da área de Portugal Continental são enriquecidas em determinados elementos, sugerindo a existência de algumas anomalias regionais ou locais.

Com a ACP realizada foi possível identificar um factor – o CP4 – que poderá estar ligada a aspectos de origem antropogénica mas também a outros aspectos, nomeadamente litológicos e/ou ocorrências minerais de elementos como o Pb, Zn, Cu.

Sabendo-se à partida que as zonas de elevada densidade populacional em Portugal Continental são também as mais industrializadas e com maior tráfego, é pois, natural supor-se que a quantidade de elementos como o Pb, Zn e Cu introduzidos no ambiente pelas actividades do Homem esteja relacionada de uma forma mais ou menos directa com a densidade populacional. Com base nesta ideia e nos dados da densidade populacional por concelho (a partir dos quais se calculou um valor teórico de densidade populacional para cada amostra), foram calculadas correlações entre as principais componentes e a densidade populacional (tabela XXXIX).

Tabela XXXIX

Correlações entre a densidade populacional (em logaritmos) e as 8 primeiras componentes (CPs) calculadas sobre o rank dos dados em 653 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental

Factor	R (spearman)	R (pearson)
CP1	-0.05	0.01
CP2	-0.24	-0.25
CP3	-0.09	0.08
CP4	0.46	0.47
CP5	0.17	0.18
CP6	0.08	0.13
CP7	-0.11	-0.15
CP8	-0.11	-0.14

A 4ª componente (tabela XXXIX) é a que melhor correlação apresenta com a densidade populacional. Este resultado vem de encontro à hipótese anteriormente referida, isto é, que a CP4 (P, Pb, Zn,...Cu,...; ver tabela XV) poderá estar relacionada com aspectos antropogénicos.

Com base nestes resultados, ensaiou-se a separação entre a parte “antropogénica” e a restante parte a que vamos chamar “natural”. Para tal, calcularam-se dados teóricos para a CP4 (CP4*) em função da densidade populacional, admitindo-se neste caso que os valores residuais de CP4* são os “naturais”. Na figura 43 são apresentados com escala de cores os dados “naturais” explicados pela CP4 e com símbolos os dados de “origem antropogénica” do mesmo factor.

Como seria de prever, é junto aos grandes aglomerados populacionais (grande Lisboa e Guimarães-Braga-Porto-Águeda), que a imagem da CP4* (dados “naturais”) apresenta maiores diferenças relativamente ao CP4 (Fig. 43).

Esta regressão provocou um aumento de “scores” em algumas áreas, sendo de destacar o verificado na ZSP, nomeadamente na Faixa Piritosa, onde se conhecem diversas ocorrências minerais de pirites e Fe-Mn.

Uma outra abordagem acerca de anomalias pode ser realizada através da observação dos mapas de elementos com problemas analíticos ao nível do limite de detecção, como por exemplo o Ag, Bi, Cd, Mo, Sb, U, W, ou de outros elementos como o As, Cu, Pb, Zn, tentando observar anomalias locais (Anexo I). Segundo GOVETT (1983) valores anómalos positivos de alguns destes elementos, nomeadamente de Ag, As, Cu, Pb, W e Zn podem aparecer associados a diversos tipos de depósitos minerais.

O mesmo autor indica que os depósitos de sulfuretos estão associados a anomalias negativas de Ni, mas sem uma explicação para o facto. Por outro lado, o mesmo autor afirma que o Fe e Mn são indicadores regionais de depósitos de sulfuretos maciços, produzindo halos mais extensos do que os produzidos pelos elementos do minério, isto com base em estudos litogeoquímicos.

No entanto, segundo HOWARTH (1983), em sedimentos de corrente podem ser originadas falsas anomalias, devido aos processos de adsorção dos metais traço pelos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn.

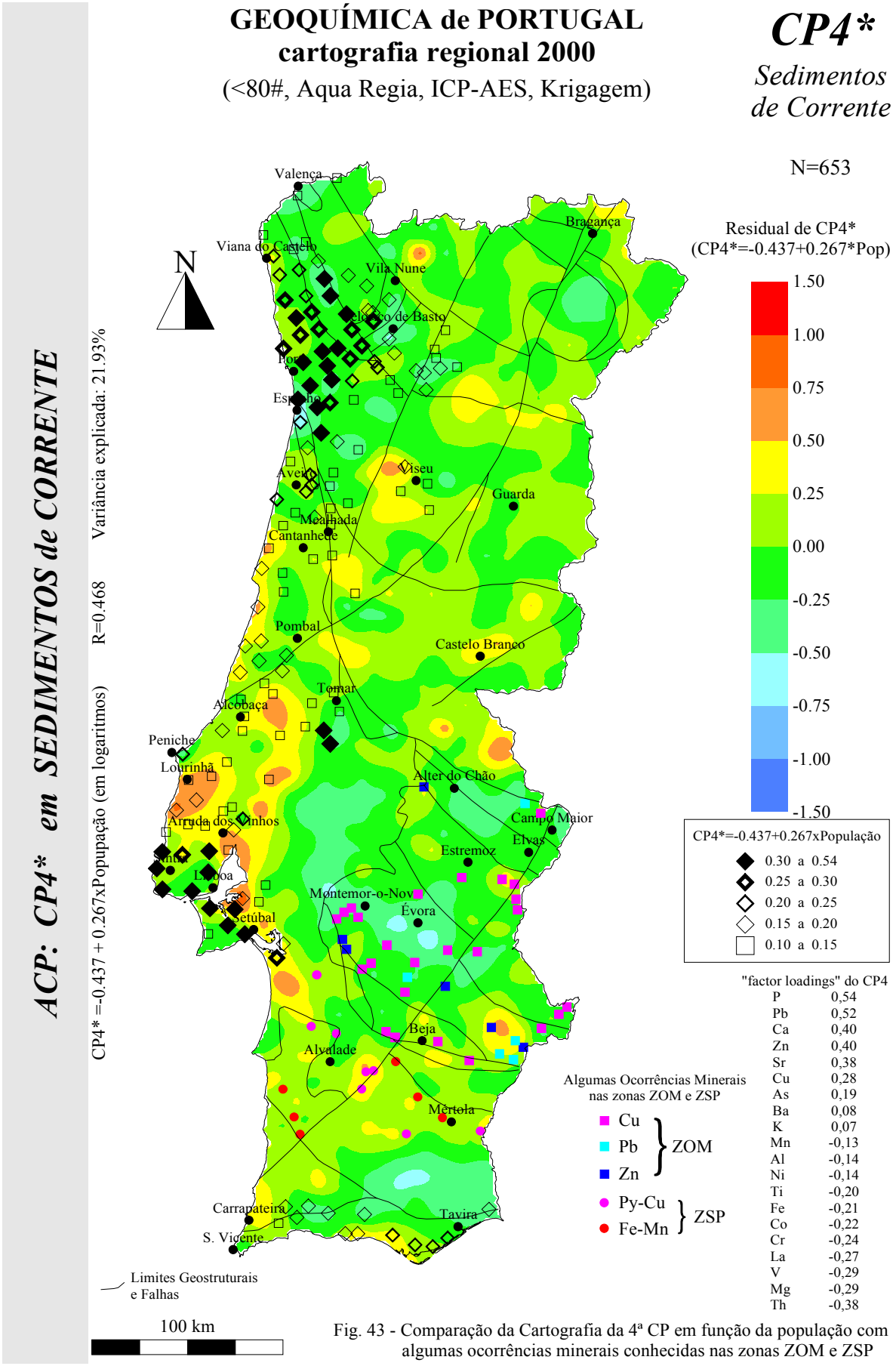


Fig. 43 - Comparação da Cartografia da 4ª CP em função da população com algumas ocorrências minerais conhecidas nas zonas ZOM e ZSP

Relativamente aos elementos com problemas ao nível de detecção, destacam-se o W e o U. A imagem geoquímica do primeiro (ver mapa e gráficos “box-plot” no Anexo I) caracteriza-se por apresentar os teores acima do limite de detecção de forma quase exclusiva na ZCI, tendência esta confirmada na tabela XI. Repare-se ainda que a tabela X sugere que este elemento é característico de Rochas Graníticas.

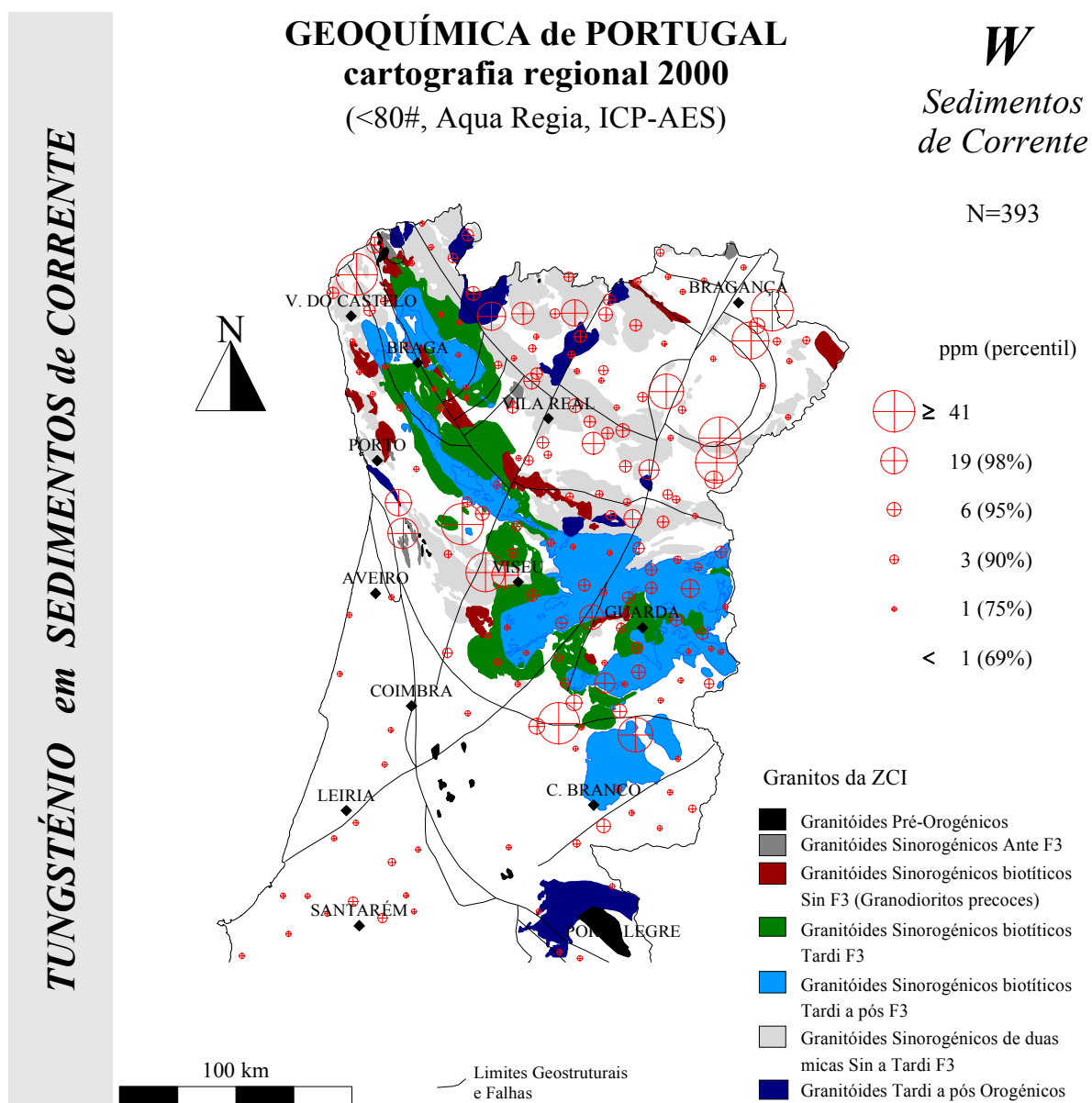


Fig. 44 - Comparação de teores de W em sedimentos de corrente com localização de Granitóides da ZCI (adaptado de FERREIRA et al., 1987)

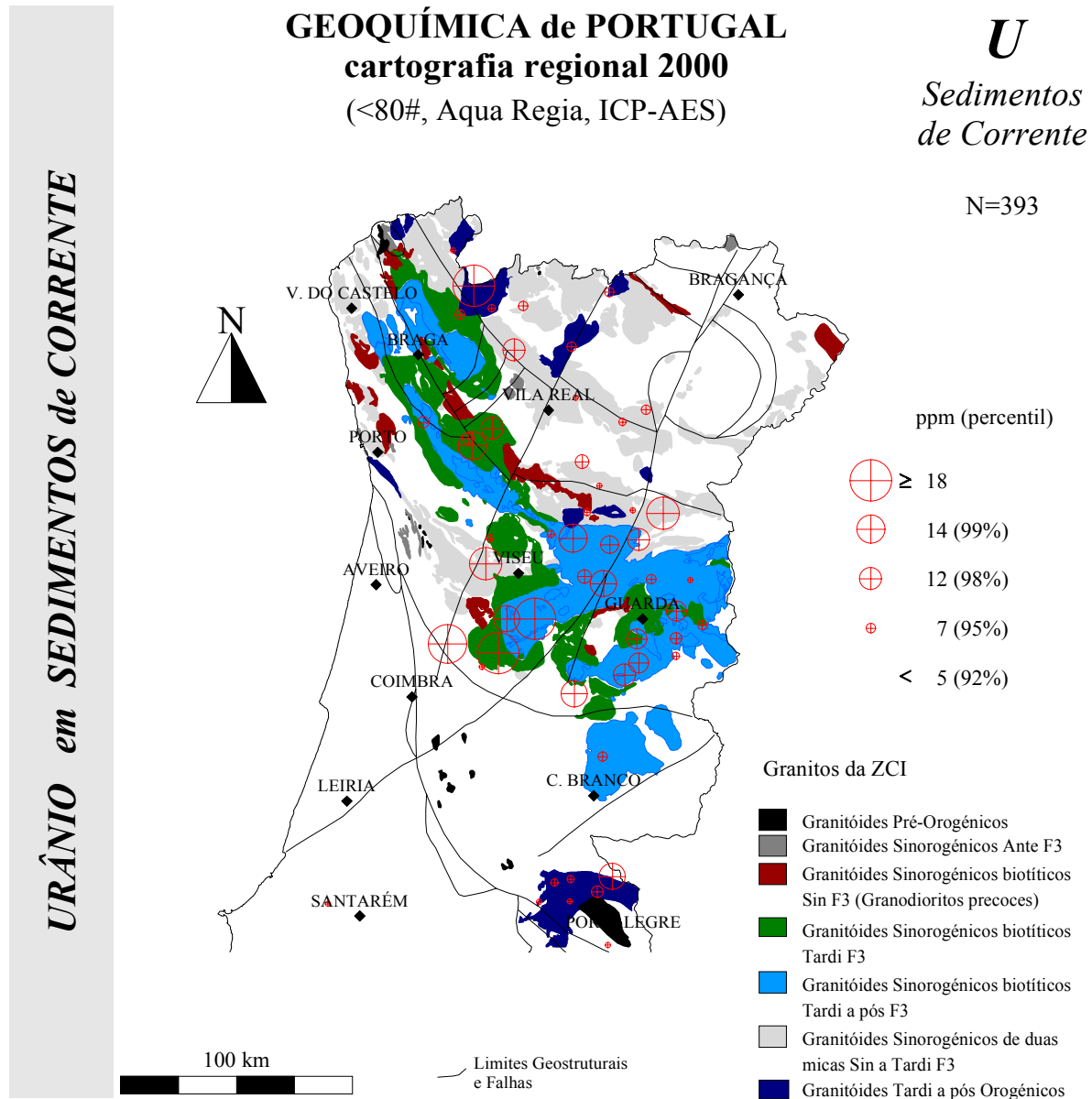


Fig. 45 - Comparação de teores de U em sedimentos de corrente com localização de Granitóides da ZCI (adaptado de FERREIRA et al., 1987)

Estes resultados estão de acordo com diversos autores, entre os quais SCHERMERHORN (1981), que considerou a ZCI como uma província metalogénica de Estanho e Tungsténio; confirma-se também a ideia de que a maioria das ocorrências minerais de W estão geneticamente ligadas à implantação de Granitóides calco-alcalinos (THADEU, 1965) durante a orogenia hercínica, nomeadamente aos Sin-orogénicos de duas

micas Sin a Tardi F3 ou Sin-orogénicos biotíticos Tardi a pós F3, isto a avaliar pela figura 44.

Os teores de Urânio acima do limite de detecção são praticamente exclusivos das amostras colhidas sobre Granitóides hercínicos da ZCI (ver “box-plots” do U) e estão alinhados preferencialmente numa direcção NE-SW. Estes factos confirmam a filiação granítica das ocorrências minerais deste elemento (figura 45) e a subordinação destas a estruturas de estilo alpino (THADEU, 1965). Parece ainda confirmar-se a ideia deste último autor segundo a qual existe uma sub-província metalogénica, pós-hercínica de Urânio.

Os teores de Antimónio (e talvez da Prata e do Bismuto) acima do limite de detecção parecem estar preferencialmente associados à ZCI (tabela XI; mapas e “box-plots” de Sb, Ag, Bi apresentados no Anexo I), embora de uma forma não tão clara como os dois elementos anteriores. Nesta zona geoestrutural o Ouro e a Prata aparecem frequentemente associados a sulfuretos, sobretudo de Antimónio e Arsénio, cuja distribuição apresenta uma certa zonalidade regional relativamente ao Tungsténio, facto este que leva alguns autores a admitir a existência na ZCI de uma província de Ouro – Prata – Volfrâmio (CERVEIRA, 1952; THADEU, 1973, 1989; GOINHAS, 1987). Espacialmente associado à antiforma do Douro observa-se um alinhamento de teores elevados de Sb, As, Zn, Pb, Ag, faixa esta considerada de grande potencial quanto àquele conjunto de elementos (GOINHAS, 1987).

Na ZCI são também conhecidas inúmeras ocorrências minerais nas quais o Cu ou Pb e/ou Zn surgem como elementos dominantes. A observação da imagem geoquímica destes elementos bem como do As (Anexo I) permite definir uma faixa de teores elevados ao longo da separação entre os sectores 2 e 3 da ZCI, prolongando-se também para Sul; este padrão geoquímico é também visível na cartografia dos “scores” da CP3 (Anexo III). Repare-se que a CP1 (Anexo III) também apresenta “scores” elevados naquela faixa, verificando-se, no entanto nesse factor um peso dominante do Fe ao contrário do que acontece na CP3. Embora aquelas ocorrências se encontrem espalhadas um pouco por toda a ZCI, este padrão geoquímico poderá indicar que esta faixa apresenta maior potencial em termos de Zn, Pb, Cu, do que a restante ZCI.

Refira-se ainda o potencial em Cr, Ni (Cu, Pt) referido por GOINHAS (1987) nos maciços ultra-básicos de Morais e Bragança, sobre os quais se regista anomalias positivas

bem definidas de Cr, Ni (ver mapas no Anexo I). Associadas aos peridotitos conhecem-se numerosas ocorrências de cromite embora pequenas e dispersas.

Podemos, pois, dizer que os resultados do presente trabalho estão de acordo com a ideia de que a Zona Centro Ibérica é uma província metalogénica, nomeadamente de W-Sn, metais preciosos e metais base e que engloba uma sub-província de Urânio. Estas características justificam o facto de, em termos de teores em sedimentos de corrente, o Arsénio ser o elemento que mais discrimina a ZCI (MG = 14 ppm) em relação à ZOM (MG = 4 ppm) e à ZSP (MG = 6 ppm).

GOINHAS (1987) refere a existência de quatro áreas metalogénicas na Zona de Ossa Morena (Fig. 46); três delas de sulfuretos polimetálicos e a quarta de sulfuretos disseminados associados aos pórfiros de Beja.

A resposta geoquímica dos sedimentos de corrente nesta zona mostrou-se mais ténue do que noutros casos já assinalados. Ainda assim é de referir que a maioria dos elementos apresenta um padrão geoquímico de acordo com a estrutura da ZOM, observando-se alinhamentos de teores preferencialmente com direcção NW-SE. Destaque-se a anomalia de Cu-As-Pb-Zn-Fe (Anexo I), também visível nas 1ª e 3ª CPs (Anexo III), espacialmente associada com a área metalogénica que passa por Estremoz (Fig. 46).

A Zona Sul Portuguesa, talvez a área de Portugal mais interessante em termos de potencial mineiro, nomeadamente em pirites maciças, apresenta teores médios elevados em Fe e Mn e também em Ni, Co e Cu (ver tabela XI). Os teores mais elevados destes elementos situam-se preferencialmente em dois alinhamentos paralelos e de direcção geral NW-SE (ver mapas dos Anexos I e IVb), coincidente com a orientação geral das estruturas da zona, onde, de resto, se observam preferencialmente ocorrências minerais de Fe-Mn (Fig. 14 e 46). No entanto, entre estes dois alinhamentos - onde se situam as principais ocorrências minerais conhecidas de pirites ricas em Cu e Zn-Pb - aqueles elementos apresentam, de uma forma geral, teores comparativamente baixos. Este facto poderá ser justificado, pela existência de solos enriquecidos em sulfatos (neste caso como produto da oxidação de sulfuretos) sugerido, de resto, pela existência de teores elevados em sulfatos

nas águas subterrâneas (Fig. 18) que ajudariam a lixiviar os metais (BJÖRKLUND, 1994; HEM, 1992).

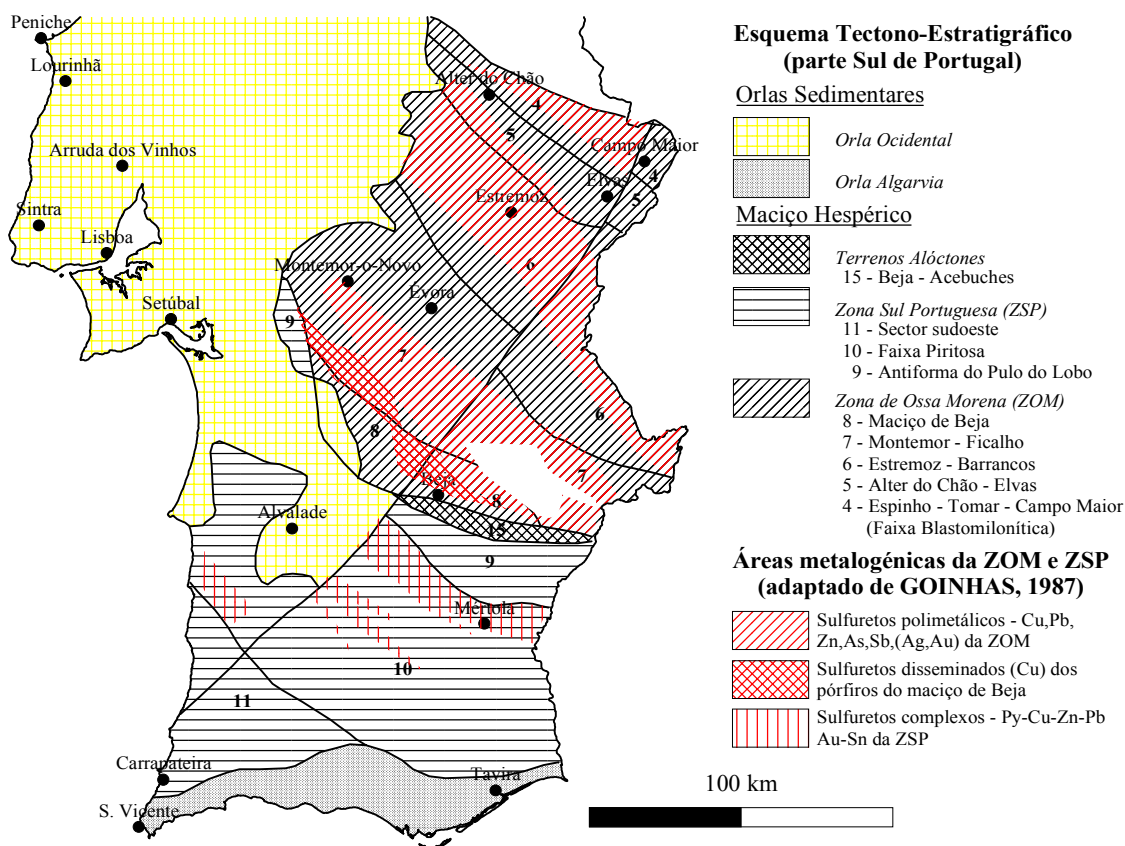


Fig. 46 - Áreas metalogénicas das ZOM e ZSP (adaptado de GOINHAS, 1987)

Em contrapartida, o padrão geoquímico de Pb e de forma menos nítida o Zn, ambos após dissolução com Água Régia e de Pb e Cu mas após dissolução com AcNH_4 , apresentam uma anomalia ligeiramente deslocada em relação aos restantes elementos acima citados, especialmente mais próxima da faixa onde se localizam as ocorrências de sulfuretos complexos conhecidas mais importantes, isto é, a SW de Alvalade (Fig. 46).

Para testar neste trabalho as ideias de GOVETT (1983) acerca deste tipo de depósitos minerais, produziu-se um mapa onde são apresentados os valores de $(\text{Cu}^* + \text{Pb}^* + \text{Zn}^*) / \text{Ni}^*$ (Fig. 47), onde o * indica que os dados de cada elemento foram divididos pela respectiva mediana, isto com o objectivo de equilibrar os pesos relativos dos elementos. Como se

pode observar na figura 47, a mancha de valores mais elevados coincide melhor com o alinhamento das principais ocorrências de sulfuretos complexos, sugerindo que a ideia testada está correcta.

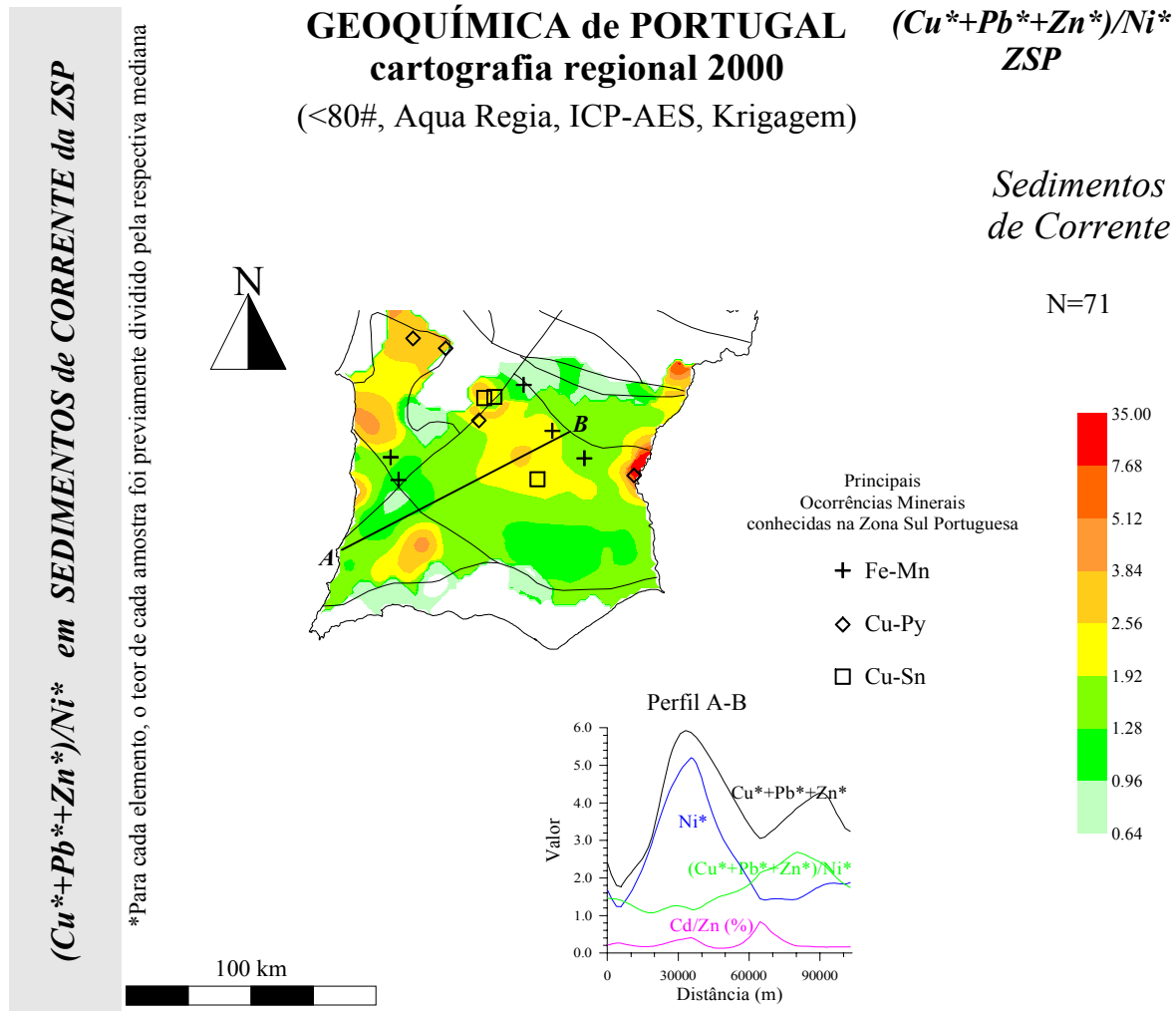


Fig. 47 - Cartografia da razão $(Cu^*+Pb^*+Zn^*)/Ni^*$ na ZSP e gráfico Distância/Valor obtido para várias razões ao longo do perfil A-B

ROSE *et al.* (1979) mostra alguns exemplos de anomalias de dispersão e zonamento ligados a filões polimetálicos e depósitos de substituição. Refere a propósito o uso de razões de elementos, entre os quais Ag/Cu, Pb/Bi, Cd/Zn. Esta última é aí apresentada como um indicador de depósitos de Pb-Zn em profundidade, inferindo também uma sequência de elementos (Te, Mn)-Cd-Ag-(Zn,Pb) quanto ao zonamento vertical.

A razão Cd/Zn (Fig. 48) nos sedimentos de corrente da ZSP mostram uma anomalia de orientação NW-SE, ligeiramente deslocada para SW se comparada com a figura 47, como se pode confirmar nos gráficos anexos ao mapa desta figura. Admitindo que aquela razão pode ser aplicada no caso da província da Faixa Piritosa, poderíamos concluir que na eventualidade de existirem corpos de minério mais para sudoeste, eles estariam a profundidades superiores.

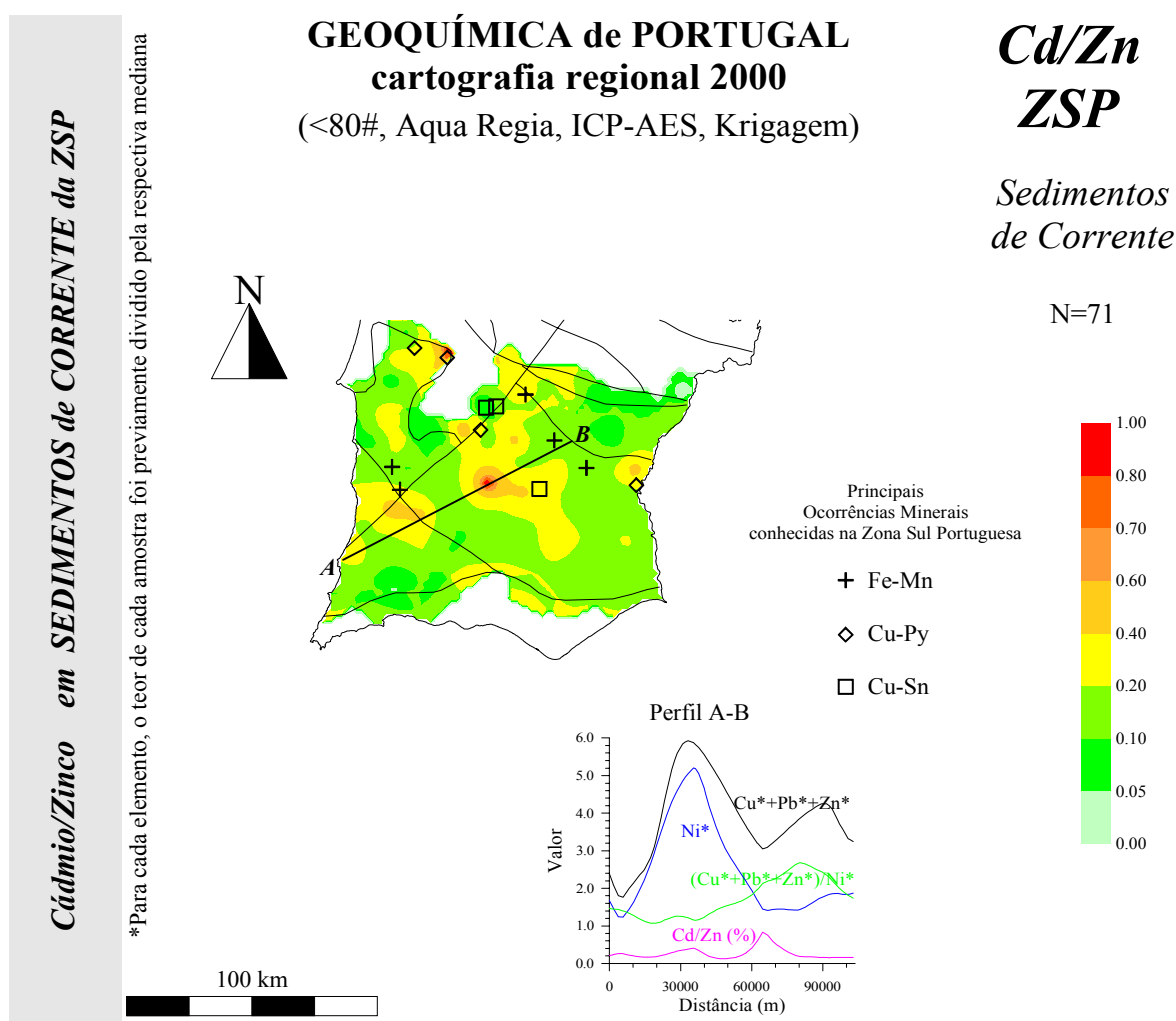


Fig. 48 - Cartografia da razão Cd/Zn (em percentagem) na ZSP e gráfico Distância/Valor obtido para várias razões ao longo do perfil A-B

ROSE *et al.* (1979) refere ainda a este respeito que é habitual que a auréola superficial do Ba esteja entre as mais fortes. Não surpreende pois, que o Ba (Anexo I)

apresente uma grande anomalia coincidente com a Faixa Piritosa, anomalia essa confirmada pela existência de residuais de Ba (Anexo IVb) sobre esta área. A semelhança entre a localização destas residuais e a figura 47 ajuda a confirmar a consistência destes resultados.

PADRÕES RELACIONADOS COM ACTIVIDADE HUMANA

O princípio base em protecção do solo tem a haver com a manutenção ou restauro da “multifuncionalidade” de um solo, a qual, sob o ponto de vista das necessidades humanas pode ser definido como a possibilidade de construção sobre esse solo, extracção de água subterrânea, obtenção de matérias primas e produção agrícola (VISSER, 1993).

A avaliação do nível de contaminação de um solo ou outro material natural pode ser feito sob duas perspectivas: 1) os teores de elementos potencialmente maléficos num determinado local podem ser comparados com os teores naturais nas áreas vizinhas (JELTSCH & PYY in TARVAINEN, 1996) ou 2) definição de valores de referência baseados em estudos sobre o efeito de toxicidade de elementos potencialmente maléficos (ADRIANO, 1986, 1992, refere efeitos cancerígenos de As-Co-Cr-Ni-V e outros elementos). Por exemplo, os valores do Ontário Minister of Environment – OME (BAUDO *et al.*, 1990) foram baseados na toxicidade em invertebrados bênticos, embora não tenham sido considerados os efeitos de bioacumulação bem como efeitos em espécies de vida longa.

Por um lado, o método 1) permitiria definir o grau de contaminação de um material, mas não teria em consideração os efeitos de possível toxicidade. Por outro, o método 2) apesar de ter em conta os limites de teor a partir do qual a toxicidade de um determinado elemento se faria sentir, é “cego” quanto aos valores de “background” desse elemento.

Para avaliar solos contaminados tendo em conta o método 2) é necessário que existam valores referência sobre os níveis aceitáveis de elementos e compostos potencialmente nocivos. Em vários países já foram estabelecidos ou propostos valores de referência. Por exemplo, JELTSCH & PYY (in TARVAINEN, 1996) propôs valores de referência para amostras de tilitos na Finlândia e BAUDO *et al.* (1990) para amostras de

sedimentos de lago na América do Norte, para uma série de elementos (tabela XL). Em geral os teores são divididos em três classes: abaixo do Valor Guia, o local estudado é considerado limpo; se excede o Valor Limite, o local é considerado fortemente contaminado; entre o Valor Guia e o Valor Limite, o local apresenta sinais de contaminação, pelo que terá que ser melhor estudado.

Tabela XL

Valores Guia (VG) e Valores Limite (VL) propostos por JELTSCH & PYY (in TARVAINEN, 1996) para 6 elementos e Nível sem Efeito (L3) e Nível de Tolerância (L5) propostos por BAUDO *et al* (1990) para 8 elementos. Estes 4 valores são apresentados em ppm excepto para o Fe (%). Refere-se também o número de amostras (e a respectiva percentagem) deste trabalho com teores superiores aos diferentes valores de referência.

Elemento	VG	Nº de amostras >VG	VL	Nº de amostras >VL	L3	Nº de amostras >L3	L5	Nº de amostras >L5
Fe %					2.0	396 (60.6)	4.0	83 (12.7)
Mn ppm					400	340 (52.1)	1110	86 (13.2)
As ppm					4	473 (72.4)	33	44 (6.7)
Co ppm	50	5 (0.8)	200	0				
Cr ppm	100	10 (1.5)	400	0	22	330 (50.5)	111	6 (0.9)
Cu ppm	100	18 (2.8)	400	3 (0.5)	15	434 (66.5)	114	15 (2.3)
Ni ppm	60	18 (2.8)	200	1 (0.2)	15	355 (54.4)	90	6 (0.9)
Pb ppm					23	229 (35.1)	250	2 (0.3)
V ppm	50	90 (13.8)	500	0				
Zn ppm	150	60 (9.2)	700	6 (0.9)	65	374 (57.3)	800	5 (0.8)

Repare-se que os valores de referência propostos por JELTSCH & PYY (in TARVAINEN, 1996) e por BAUDO *et al.* (1990) são em geral substancialmente diferentes. Este facto sugere que a utilização de valores de referência de outros países, poderá levar a interpretações erradas, uma vez que para além das eventuais diferenças em termos de materiais (por exemplo solos ou sedimentos de corrente, fracção granulométrica, etc.) e métodos de análise, é provável que existam diferenças quanto aos teores de fundo.

Este trabalho é resultado de análises em sedimentos de corrente. Este meio de amostragem apresenta certas especificidades, de tal forma que a sua composição química pode não traduzir directamente a qualidade dos solos ou da água.

Por estes motivos consideramos que a comparação entre teores do presente trabalho e teores de outros países é despropositada, sendo preferível tentar a detecção de padrões

anómalos ligados a actividade humana pela observação dos diversos mapas e gráficos que fazem parte do presente trabalho (ver Volume de Anexos).

Considerando que este é um estudo de âmbito regional, a regressão em função das Litologias e Zonas Geoestruturais, Al, Fe e Mn pode ser considerada como base para a análise de teores de fundo. Nas secções anteriores foram já feitas várias considerações acerca de resultados obtidos com base nestes princípios (Anexo IVb), o que permitiu definir os principais padrões geoquímicos relacionados com fenómenos regionais naturais. Por outro lado, as residuais resultantes deste estudo (Anexo IVb) indicariam fenómenos mais localizados, relacionados com aspectos antropogénicos ou outros não explicados pelo modelo.

Recorda-se aqui que a composição química das amostras reflecte predominantemente fenómenos naturais (incluindo províncias ricas em ocorrências minerais), como se pode deduzir pela variância explicada dos vários modelos de regressão ou das primeiras componentes resultantes da ACP (tabela XXXVIII). Assim, os teores elevados explicados por aspectos de origem antropogénica (incluindo aqui os teores elevados explicados por escombrelas de antigas minas) são casos esporádicos relativamente ao número total de amostras do trabalho.

Os dados que melhor indicação poderão dar relativamente a eventuais problemas ambientais são os relativos à análise após ataque com acetato de amónio, uma vez que este ataque químico extrai apenas a “fase móvel”. Por outro lado, os teores nas amostras provenientes de RC não são comparáveis com as restantes, uma vez que o referido ataque químico também destrói os carbonatos, libertando elementos que a eles estão ligados. A regressão realizada em função das Litologias, Zonas Geoestruturais, Al, Fe, Mn, Ca permitiu-nos “limpar” a influência não só dos carbonatos, mas também de outros eventuais aspectos de âmbito regional. A cartografia das residuais de Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn resultantes da referida regressão (Anexo IVc) permitem-nos identificar locais de possível contaminação antropogénica.

De referir a área Braga-Porto-Aveiro que apresenta residuais de Cr, Cu, Pb, Zn Ni; as residuais mais elevados de Pb, Cu, Zn, que se observam entre Aveiro e Porto deverão

traduzir uma mistura de efeitos antropogénicos de origem industrial e mineira, enquanto que as restantes residuais deverão relacionar-se com actividades industriais.

As residuais de Pb, Zn, Ni, Cu, Cr observados na área da Grande Lisboa deverão ser explicadas pela indústria pesada e pelo elevado tráfego automóvel.

A elevada densidade populacional e o conseqüente elevado tráfego automóvel são por certo outros motivos para a ocorrência de residuais nestas duas áreas.

Na área a Oeste do eixo Lisboa-Santarém observam-se residuais de Cu, Zn, que pelo menos em parte poderão estar relacionadas com a actividade agro-pecuária praticada aí de forma intensa.

As duas amostras situadas imediatamente a norte de Santarém (Torres Novas - Alcanena) apresentam residuais elevadas em Cr, motivadas, por certo, pelo tipo de indústria que aí se pratica – a indústria dos curtumes.

A Oeste de Leiria regista-se também uma residual de Cr que poderá estar relacionada com a ocorrência de betuminosos e gesso. Esta ideia é confirmada pelo facto de o As e o Ba (dados obtidos após ataque com aqua régia) também aí apresentarem residuais.

Junto a Bragança observa-se uma residual elevada de Ni que deverá ser de origem natural, dada a presença de rochas máficas – ultramáficas. As residuais de Zn e Ni observadas junto a Sines poderão também ter origem litológica, em virtude da presença de Gabros e Dioritos.

No restante Maciço Hespérico observam-se outras residuais, nomeadamente de Cu, Pb, Zn, que estão espacialmente associadas a antigas explorações mineiras, como são os casos das Minas de São Domingos a SE de Beja; da Preguiça a E de Beja; Alandroal a E de Évora; Campo Maior-Arronches a SE de Portalegre; Panasqueira a NW de Castelo Branco; Nelas a Sul de Viseu; Rio de Frades entre Viseu e Porto; Riba d'Alva a meio caminho entre Bragança e Guarda.

De uma forma geral, a localização das residuais resultantes da regressão dos dados obtidos após ataque com aqua régia em função dos mesmos factores atrás enumerados (Anexo IVb), confirmam o que acima foi referido. Refira-se de uma forma especial o As, cujas residuais mais elevadas estão sempre espacialmente associadas a antigas explorações

mineiras, sendo por isso o elemento que melhor traduz nos sedimentos de corrente portuguesas as actividades humanas relacionadas com a exploração mineira.

Valores de Referência

O conhecimento da variabilidade geoquímica natural é fundamental para o estabelecimento de critérios legislativos ambientais adequados por parte das autoridades competentes.

A não existência de qualquer tipo de valores de referência para o Ambiente em Portugal está na base desta discussão.

Sendo este o primeiro trabalho de cartografia geoquímica realizado em Portugal Continental, que por isso mesmo permitiu ter uma primeira imagem geoquímica de Portugal Continental no seu todo, não podíamos deixar de apresentar uma proposta de Valores de Referência. Isto porque os dados que compõem este trabalho constituem uma primeira aproximação do tipo de dados-base que deveria ser tido em conta em estudos de avaliação ambiental.

Esta proposta é discutível por vários motivos. Por um lado e como já foi referido anteriormente, os teores em sedimentos de corrente podem não traduzir a composição química dos Solos ou das Águas adjacentes; por outro, este trabalho não inclui estudos sobre a toxicidade de elementos ou os níveis de teor em sedimentos de corrente a partir dos quais um determinado elemento provoca efeitos maléficos. Deverá ter-se ainda em conta o facto de estas amostras corresponderem à fracção <180mm de sedimentos de corrente e de terem sido analisadas após ataque químico com água régia, por ICP.

Assim, mais do que uma proposta, este é um exercício sobre a qualidade dos sedimentos de corrente de Portugal tendo por base o teor de alguns elementos nas amostras que fazem parte deste trabalho, não sendo nossa intenção fazer extrapolações para os Solos ou Águas.

Os elementos apresentados são As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn (tabela XLI), todos eles passíveis de causar efeitos maléficos ao Homem e/ou animais e/ou plantas. Para outros como o Cd, U não o fazemos porque os dados deste trabalho não permitem identificar os teores naturais ou de fundo, como já foi referido anteriormente.

A escolha do valor mínimo a partir do qual se poderá considerar que uma determinada amostra tem um teor anómalo num determinado elemento (“treshold”) é discutível. Em termos estatísticos qualquer dos valores tabelados (tabela XLI) poderia servir para esse efeito. O facto de os dados deste trabalho constituírem populações com distribuição complexa (ver os gráficos de frequência cumulada junto aos mapas do Anexo I), motivada por diversas razões, nomeadamente diferentes “backgrounds” geológicos, dificulta bastante a determinação desse “treshold”.

Na tabela XLI são apresentados alguns valores estatísticos calculados a partir dos dados deste trabalho (máximo observado, percentil 95, percentil 98, L'1, L'2, GM*GD²; MMe*), alguns dos quais poderão ser uma boa aproximação ao limite mínimo de teor anómalo.

Tabela XLI

Alguns estatísticos (ppm) calculados para 8 elementos. Entre parêntesis é indicado o número de amostras acima do valor indicado.

Elemento	Max	Percentis		Valores elevados			Valores extremos
		95p	98p	MMe*	GM*GD ²	L'1	L'2
As	2234	42	85	61 (20)	78 (15)	109 (9)	791 (4)
Co	155	23	29	76 (2)	40 (6)	92 (1)	600 (0)
Cr	305	60	74	91 (10)	86 (12)	133 (5)	540 (0)
Cu	817	69	126	96 (20)	104 (17)	150 (9)	686 (2)
Ni	371	52	63	135 (3)	115 (4)	289 (1)	2692 (0)
Pb	1378	65	85	51 (46)	70 (25)	79 (17)	224 (2)
V	143	69	91	104 (9)	95 (10)	136 (2)	471 (0)
Zn	2365	203	281	230 (20)	315 (12)	329 (12)	1069 (2)

95p = percentil 95; 98p = percentil 98; Max = máximo observado; GM = média geométrica; GD = desvio geométrico; MMe* = máximo teor esperado após regressão em função das Litologias, Zonas Geoestruturais, Al, Fe, Mn; L'1 = 3°Q + 1,5*H; L'2 = 3°Q + 3*H; H = 3°Q-1°Q; 3°Q = terceiro quartil; 1°Q = primeiro quartil; L'1 e L'2 foram calculados com os logaritmos.

Por uma questão de coerência, vamos considerar de forma privilegiada os estatísticos usados para a construção dos “box-plots” exibidos no Anexo I, isto é, os estatísticos L'1 e

L'2 para definir respectivamente os valores anómalos de primeira ordem e os valores anómalos de segunda ordem.

Como se pode ver pela tabela XLI, os valores de L'1 são sempre mais elevados do que os valores do percentil 95, MMe* e GM*GD² e quase sempre mais elevados do que o percentil 98, pelo que ao utilizarmos aquele estatístico estamos a reduzir ao mínimo o número de amostras consideradas anómalas, isto é, estamos a minorar o risco de se considerarem amostras anómalas erradamente.

Das 653 amostras deste trabalho apenas 41 (6,3 %) apresentam teores anómalos de 1^a ordem e destas, apenas 8 registam teores anómalos de 2^a ordem (Fig. 49), isto para os oito elementos indicados.

A maioria destas 41 amostras está espacialmente associada a antigas explorações mineiras. Destacam-se aqui os teores anómalos de 2^a ordem observados junto das minas de S. Domingos, Preguiça, Alandroal, Panasqueira, Rio de Frades, Pintor e Braçal, cujas escombreyras terão sido determinantes para a ocorrência de teores tão elevados nessas sete amostras.

Alguns dos teores anómalos observados não deverão ser consequência de ocorrências minerais ou escombreyras associadas. São os casos de três amostras situadas entre Braga e Porto, uma a NE de Santarém e cinco na região Lisboa – Setúbal. Nestas nove amostras é mais provável que os teores anómalos sejam resultado da intensa actividade industrial e densidade populacional elevada. A sul de Setúbal observam-se duas amostras (quatro, se considerarmos teores acima de 51 ppm) com teores anómalos de Pb, difíceis de explicar à luz dos argumentos anteriormente expostos.

Em vários trabalhos é provado que o Pb e outros metais pesados poderão ser transportados por via aérea e depositados a grandes distâncias (MONTAGNINI *et al.*, 1984; PETRIE, 1974; WILLIAMS, 1974; CAWSE, 1974; CHOW & EARL, 1970; HEM, 1992). CHOW *et al.* (1973) refere que a poluição de chumbo, derivada da combustão dos aditivos de Pb na gasolina, se reflecte no aumento do fluxo de Pb para os sedimentos da Bacia Costeira do Sul da Califórnia.

Amostras com Teores superiores a L'1 e L'2 em SEDIMENTOS de CORRENTE

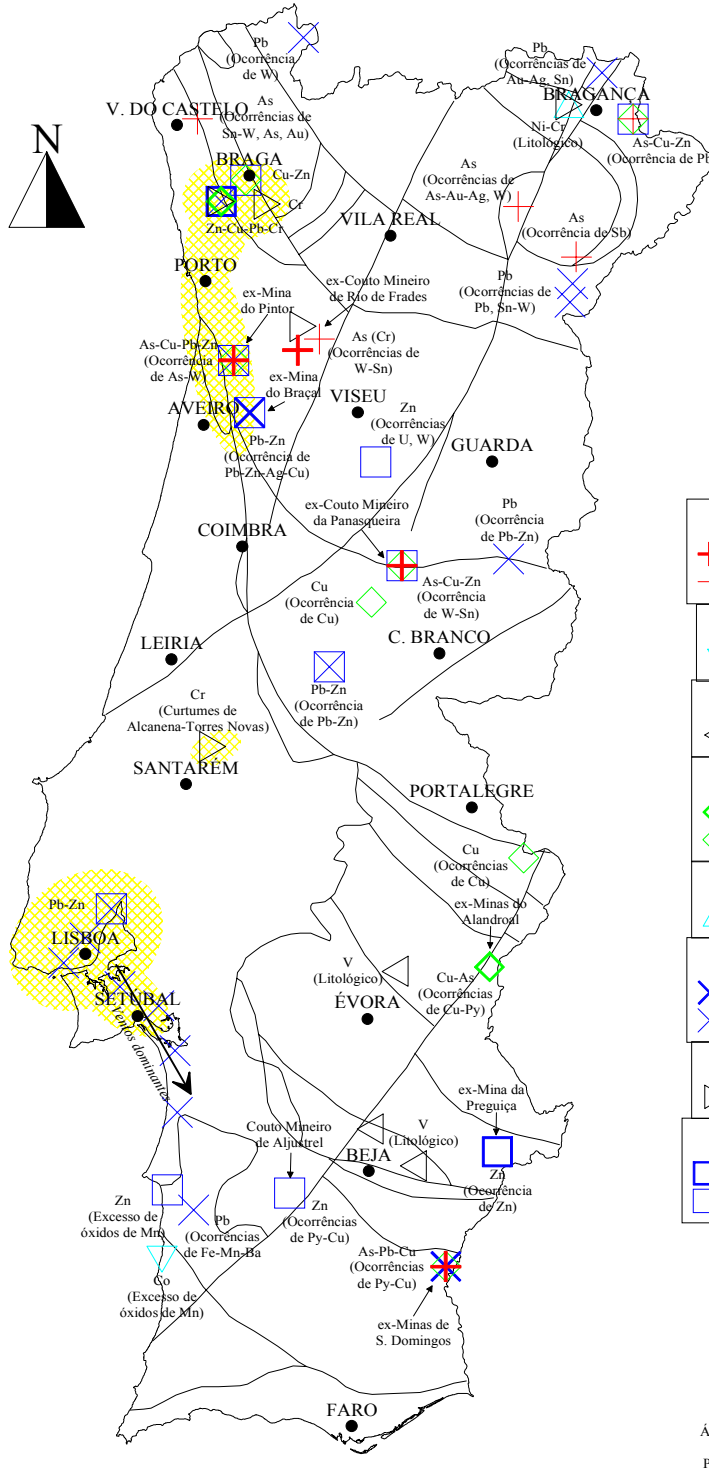
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

Amostras com Teores >L'1 e >L'2

Sedimentos de Corrente

N=41

Número de Amostras
 L'2
 L'1



As (ppm)		
+	791 a 2234	4
+	109 a 791	5
Co (ppm)		
▽	92 a 155	1
Cr (ppm)		
◁	133 a 305	5
Cu (ppm)		
◇	686 a 817	2
◇	150 a 686	7
Ni (ppm)		
△	289 a 371	1
Pb (ppm)		
×	224 a 1378	2
×	79 a 224	15
V (ppm)		
▷	136 a 143	3
Zn (ppm)		
□	1069 a 2365	2
□	329 a 1069	10

$L'1 = 3^{\circ}Q + 1,5xH$; $L'2 = 3^{\circ}Q + 3xH$
 onde $H = 3^{\circ}Q - 1^{\circ}Q$; $1^{\circ}Q = \text{percentil } 25$; $3^{\circ}Q = \text{percentil } 75$
 Nota: Foram usados os logaritmos dos teores

— Limites Geostruturais e Falhas

100 km



Fig. 49 - Localização das amostras com teores acima dos estatísticos L'1 e L'2, observados para As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn. Junto é apresentada uma possível justificação.

Assim, uma possível mas bastante discutível explicação daquele padrão geoquímico poderá ser o transporte aéreo a partir de fontes emissoras de Pb, como são os casos da indústria “pesada” e do elevado tráfego automóvel existentes na Grande Lisboa. Esta justificação é sugerida pelo facto de a direcção dos ventos dominantes (Fig. 49) coincidir com o alinhamento das amostras anómalas. Os mapas de Pb (Anexos I, IVb, IVc) e o Factor 4 (Anexo III) ajudam a reforçar esta justificação.

APLICAÇÕES

Segundo DARNLEY *et al.* (1995) uma base de dados geoquímica contém informação relevante para a resolução de problemas ambientais e económicos ligados a áreas tão distintas como a saúde humana e animal, a fertilidade dos solos, a agricultura, a floresta, o abastecimento de água e irrigação, aterros de resíduos, prospecção, exploração e transformação de recursos naturais, indústria e o uso da terra em geral. Por outro lado, DARNLEY & GARRETT (1990) consideram que os mapas geoquímicos produzidos apenas com base em sedimentos de corrente constituem uma boa referência para cartografia geológica, prospecção mineira, estudos metalogénicos, agricultura, florestação, planeamento do uso da terra e ciências ambientais em geral.

Neste trabalho ficou claro que a composição química das amostras de sedimentos de corrente de Portugal depende fortemente das Litologias, Zonas Geoestruturais e províncias metalogénicas, comprovando-se a sua utilidade em termos de prospecção de recursos naturais.

A informação disponível também poderá ter utilidade para as ciências ambientais, uma vez que este trabalho constitui a primeira e quase única referência existente no nosso país que reflecte a composição geoquímica do ambiente superficial em Portugal Continental no final do século XX.

De seguida iremos mostrar, de uma forma resumida, outras possibilidades de aplicação dos dados geoquímicos deste trabalho.

Agricultura e Floresta

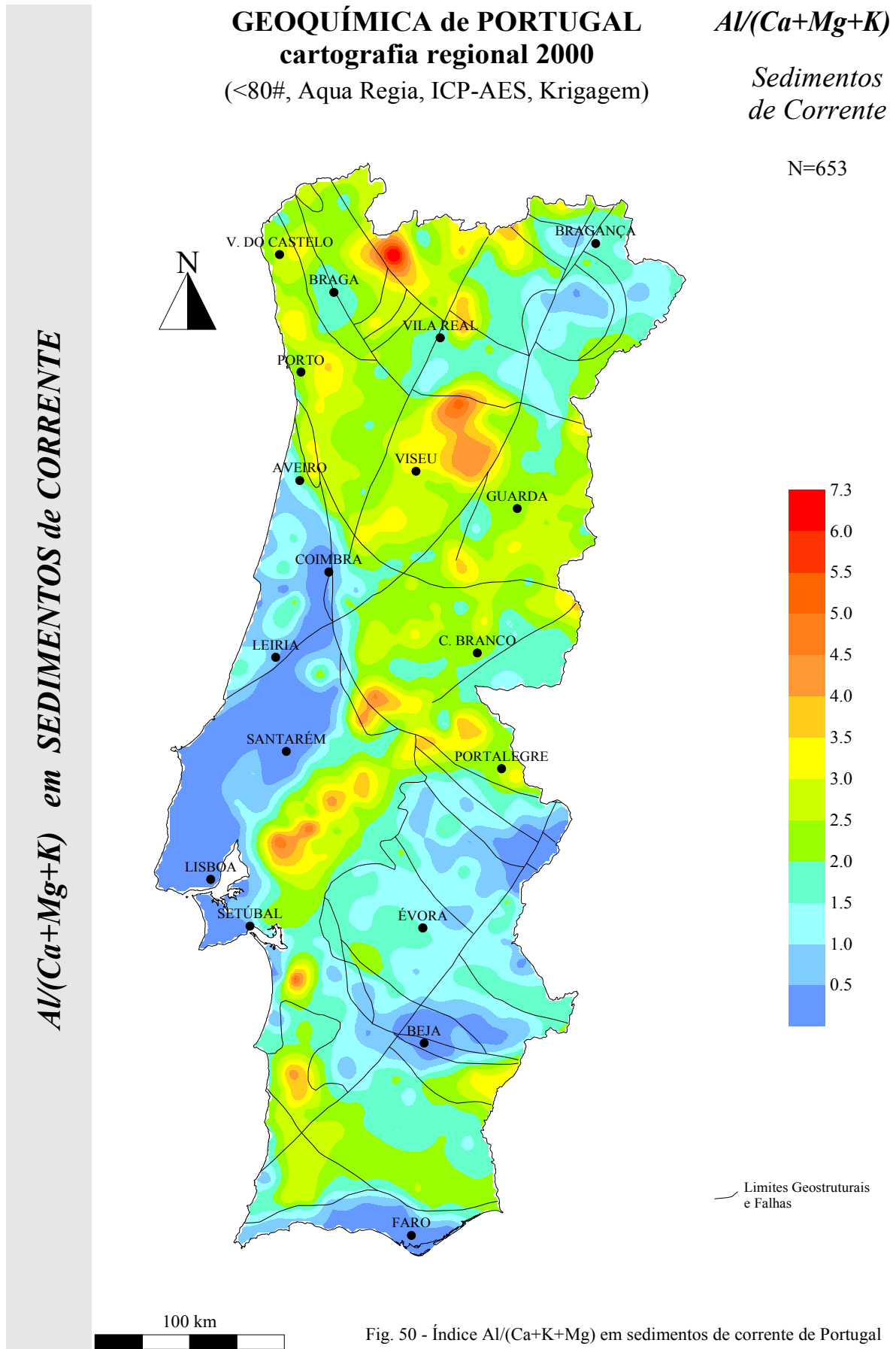
A qualidade de um solo usado para fins agrícolas depende, entre outros factores, dos nutrientes passíveis de ser utilizados pelas plantas.

Um mapa geoquímico de Portugal Continental produzido com base em sedimentos de corrente, embora não indique directamente os nutrientes disponíveis nos solos, pode, no entanto, dar uma informação qualitativa geral sobre o enriquecimento / empobrecimento de umas áreas relativamente a outras.

A dependência das plantas e animais relativamente a certos nutrientes é sobejamente conhecida. Por exemplo, a resistência das plantas a doenças provocadas por fungos depende da existência de Cu disponível (KAURANNE & SILLANPAA, 1992); a deficiência no mesmo elemento em animais provoca anemia (MUSTONEN in TARVAINEN, 1996); o encaracolamento de folhas nas plantas e perda de cabelo, rigidez das articulações, deficiências no crescimento e na reprodução nos animais, são sintomas frequentemente relacionados com deficiência em Zn (MUSTONEN in TARVAINEN, 1996) ou com Mn (KAURANNE & SILLANPAA, 1992).

O índice $Al/(Ca+Mg+K)$ foi aplicado por RAISANEN (in TARVAINEN, 1996) para medir a susceptibilidade para a acidificação dos solos, tendo chegado à conclusão que os solos mais vulneráveis à acidificação são os constituídos pelo próprio “bedrock” e terrenos de areias e cascalheiras, bem como aqueles que apresentam um valor daquela razão superior a 2,5 (em equivalentes).

Neste contexto, a composição química dos sedimentos de corrente, poderia indicar que, de uma forma geral, as zonas graníticas do centro do país bem como as Bacias do Tejo e Sado seriam as áreas do país com menor potencial nutritivo, enquanto que outras áreas (p. ex.: a ZSP em relação ao Mn) poderiam indicar nutrientes a um nível eventualmente tóxico. Por outro lado, o mapa do índice $Al/(Ca+Mg+K)$ (Fig. 50) revelaria que genericamente as área graníticas, a Bacia do Tejo e Sado e o litoral alentejano apresentariam maiores problemas quanto à acidificação dos solos.



GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

GEIndex
Sedimentos de Corrente

N=653

$(K+Mg+Ca)-(Al+Fe+Mn)$ em SEDIMENTOS de CORRENTE

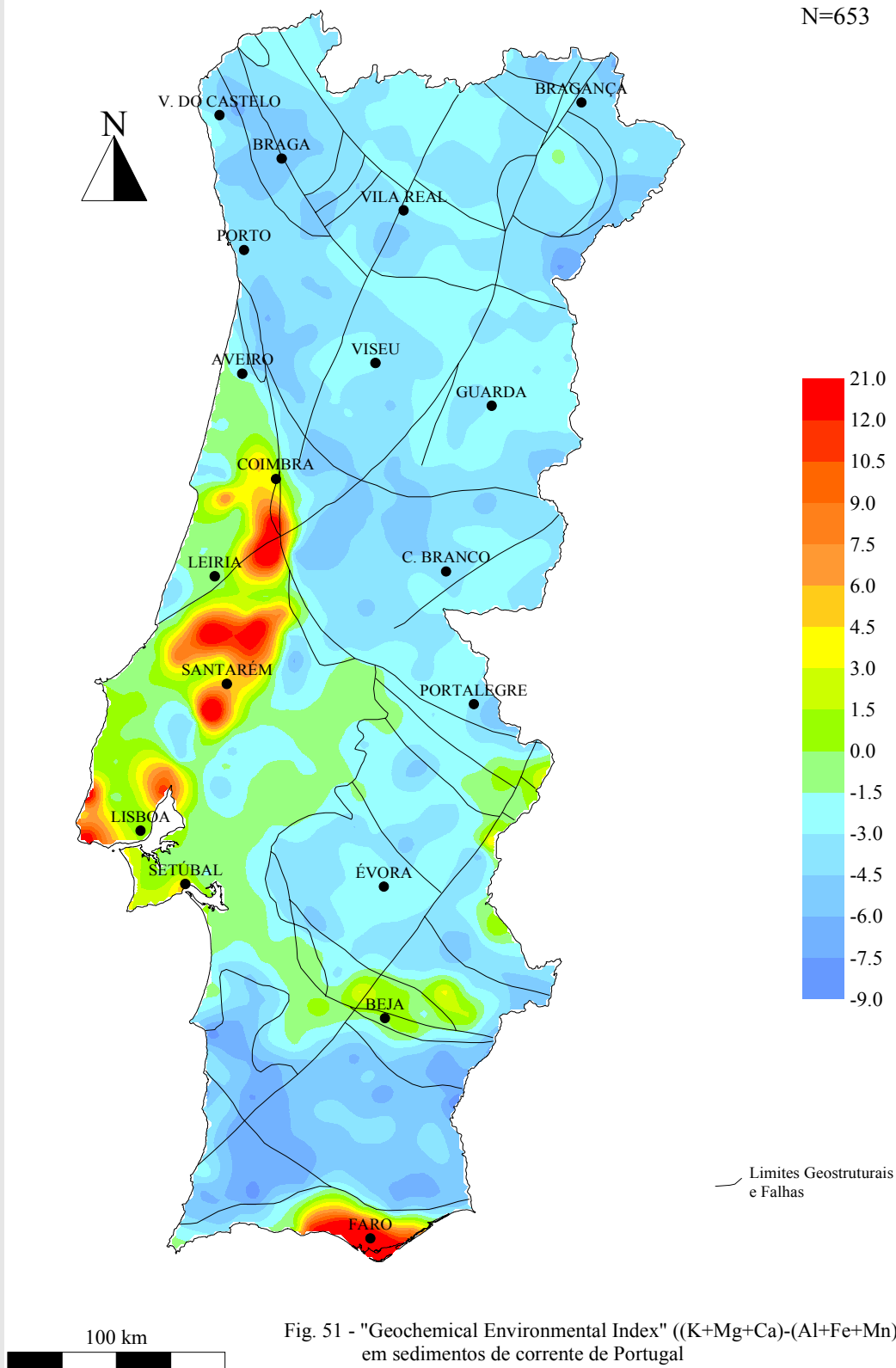


Fig. 51 - "Geochemical Environmental Index" $((K+Mg+Ca)-(Al+Fe+Mn))$ em sedimentos de corrente de Portugal

Valores baixos do *índice geoquímico ambiental* $((K+Mg+Ca)-(Al+Fe+Mn))$ em tilitos foram relacionados com índices elevados de “scleroderris canker” em pinheiros (HARI *et al.*, 1991). Este índice foi calculado e cartografado (Fig. 51) mostrando áreas em Portugal Continental onde problemas semelhantes poderão ocorrer.

Geomedicina

A Biosfera depende de muitos dos elementos químicos existentes no meio ambiente, sendo que a sua ocorrência quer em excesso quer por defeito pode ter efeitos benéficos ou nocivos nos seres vivos consoante as características particulares de cada elemento.

Apesar de existir alguma controvérsia quanto à eficácia do uso de dados geoquímicos na predição de deficiência ou excesso de elementos traço (MILLS *et al.*, 1985), a geoquímica de sedimentos de corrente constitui um útil guia quanto a problemas de saúde animal em regiões temperadas (THORNTON, 1983; AGGETT *et al.*, 1988), mesmo nos casos em que grande parte da alimentação animal é importada.

A “geomedicina” tem como objectivo científico o estudo da influência dos factores ambientais naturais na distribuição geográfica de problemas nutricionais e patológicos da saúde humana e animal (LAG, 1983). Ao longo dos últimos anos têm sido encontradas correlações entre patologias e distribuição de elementos. Por exemplo, áreas com teores acima da média em Pb foram relacionados com elevados índices de esclerose múltipla (WARREN, 1959); índices elevados de cárie dentária foram relacionados a teores baixos em F nas águas (PARVIAINEN *et al.* 1977); foi detectada uma maior incidência de cancro do pulmão em áreas graníticas enriquecidas em U e Th do que noutras áreas (PIISPANEN & NUUTINEN, 1988); nos Estados Unidos foi sugerido que o As na água potável constituía um risco de cancro comparável ao risco que constitui o tabaco ou o nível de radon nas habitações (SMITH *et al.*, 1992); ARORA (1988) demonstrou que a deficiência de Zn e Cu e excesso de Se em animais predominante em certas regiões da Índia podem estar relacionadas respectivamente com deficiências e excesso nos solos, rações e forragens.

Os mapas com base em sedimentos de corrente que apresentamos neste trabalho (Anexo I), indicam que diversas áreas de Portugal Continental estão enriquecidas nos

elementos acima referidos (p. ex.: As na ZCI, Pb em Braga-Porto-Aveiro, U e /ou Th nas Beiras e no Minho) e noutros com potenciais efeitos maléficos. A realização de trabalhos de investigação no âmbito da geomedicina poderá ajudar a tomar medidas preventivas e/ou correctivas em termos de saúde humana e animal.

6. SUMÁRIO E CONCLUSÕES

Este trabalho baseou-se em 653 amostras compósitas (de cinco porções) de sedimentos de corrente de Portugal Continental, com uma densidade de amostragem de cerca de 1 amostra por cada 135 km², e de acordo com as recomendações propostas no relatório final do projecto nº 259 do IGCP (DARNLEY et al., 1995).

Obtiveram-se resultados analíticos após dois ataques químicos diferentes:

- 1) com água régia, depois da qual se determinaram por ICP nove elementos maiores e menores Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Ti e 22 elementos traço Ag, As, Au, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Th, Tl, U, V, W, Zn e
- 2) com acetato de amónio, depois do qual se determinaram por AAS seis elementos traço Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.

Em cerca de 10% dos locais de amostragem colheram-se amostras duplas. Estas e os respectivos duplicados analíticos permitiram a avaliação dos erros de amostragem e de análise. Os resultados desta avaliação validaram assim os resultados analíticos para vinte elementos analisados por ICP (Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Th, Ti, V, Zn) que foram utilizados nos procedimentos estatísticos. Para os restantes elementos analisados com este método analítico o limite de detecção revelou-se inadequado. Os resultados analíticos dos elementos analisados por AAS apresentam problemas quanto ao limite de detecção e quanto à reprodutibilidade dos baixos teores, mas apresentam boa reprodutibilidade para teores elevados, pelo que foram considerados válidos e utilizáveis sempre que se considerasse conveniente.

Foi determinada a composição mineralógica em cerca de 20% das amostras pelo método de difracção de raios-x.

Cada amostra foi classificada segundo a litologia que compõe a respectiva bacia a montante e segundo a zona geoestrutural onde ela se insere. Para estas classificações foram considerados quatro grupos litológicos - rochas graníticas, rochas metassedimentares,

rochas carbonatadas e formações sedimentares detríticas - e quatro unidades geoestruturais – Zona Centro Ibérica, Zona de Ossa Morena, Zona Sul Portuguesa (todas incluídas no Maciço Hespérico) e as Orlas (que inclui a Orla Ocidental, a Orla Algarvia e a Bacia terciária do Baixo Tejo e Sado).

Nos processamentos matemáticos privilegiou-se a utilização de métodos não paramétricos ou em alternativa a logtransformação dos teores (excepto para Al, Fe e Mg), para tentar reduzir ao máximo o efeito dos valores extremos naqueles processamentos, possibilitando assim a utilização de todas as amostras.

Os dados foram estudados utilizando métodos de estatística univariada e multivariada e análise por regressão, utilizando o programa STATISTICA 4.0. Através da análise estatística univariada calcularam-se os parâmetros estatísticos típicos de cada um dos elementos considerando os dados no seu conjunto e considerando cada uma das litologias e zonas geoestruturais. As relações entre os elementos foram estudadas através da análise de componentes principais. A análise por regressão permitiu avaliar a influência que as litologias, zonas geoestruturais, fracção argilosa, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn exercem na distribuição dos elementos em sedimentos de corrente de Portugal Continental.

Os teores dos elementos nas amostras foram cartografados e apresentados em mapas, tal como os resultados dos diversos processamentos matemáticos, utilizando o programa de computador SURFER 6.04. Produziram-se 1) mapas coloridos de curvas de isoteor, recorrendo ao método de interpolação *krigagem* simples, em que as cores evidenciam o teor na amostra; 2) mapas de símbolos, em que geralmente o tamanho do símbolo está relacionado com o teor, ou com determinados percentis e 3) mapas compostos dos dois anteriores.

Este conjunto de dados permitiu justificar a distribuição da maioria dos elementos. Observaram-se os padrões geoquímicos dos elementos, para os quais foi possível estabelecer relações com as litologias, as zonas geoestruturais, os minerais, a fracção granulométrica, os óxidos e hidróxidos de Ferro e Manganês, fosfatos supergênicos, zonas de falha, ocorrências minerais conhecidas, problemas ambientais e outros factores tais

como o pH dos solos, a ocupação dos solos, as condições climáticas, o relevo, etc. Discutiram-se e comprovaram-se províncias geoquímicas e/ou metalogénicas que explicam melhor a distribuição de certos elementos do que os factores anteriormente referidos.

Aquelas relações permitem-nos concluir que a composição química da fracção granulométrica <80 mesh dos sedimentos de corrente de Portugal (após decomposição com Água Régia) depende de factores como:

- 1) “*background*” *litológico*, sendo possível esperar teores elevados de:
 - a) La, P, Th, Ti (U e W) em sedimentos provenientes de Rochas Graníticas;
 - b) Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni em sedimentos provenientes de Rochas Metassedimentares;
 - c) Ca, Sr (B, Cd) em sedimentos provenientes de Rochas Carbonatadas.
- 2) “*background*” *geoestrutural*, sendo possível esperar teores elevados de:
 - a) As, La, P, Th (W, Sb) em sedimentos colhidos na Zona Centro Ibérica;
 - b) V em sedimentos colhidos na Zona de Ossa Morena;
 - c) Co, Cu, Fe, Mn, Ni (Mo, Na) em sedimentos colhidos na Zona Sul Portuguesa.
- 3) *Fracção argilosa*. De entre os elementos traço estudados, o As parece ser o menos sensível a este factor.
- 4) *Óxidos de Ferro*, nomeadamente os elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb, V
- 5) *Óxidos de Manganês*, nomeadamente os elementos Ba, Co, Ni, Zn
- 6) *Composição mineralógica*, ela própria naturalmente dependente do “*background*” *litológico*, sendo possível esperar teores elevados de:
 - a) Al, La, Th em sedimentos com quantidades elevadas de micas;
 - b) Th, Ti em sedimentos com zeólitos;
 - c) Ca, Sr em sedimentos com calcite ou Mg em sedimentos com dolomite.

Com base no conjunto de dados obtidos e apoiados na informação disponível foi possível atingir os objectivos a que nos propusemos, designadamente:

- 1) Criar uma base de dados geoquímicos de Portugal Continental referente a 31 elementos, com base numa rede de amostragem de baixa densidade de sedimentos de corrente.

Este objectivo foi razoavelmente cumprido. Para os elementos Ag, Au, B, Bi, Cd, Mo, Na, Sb, Tl, U, W não foi possível determinar os teores de fundo devido a limites de detecção analíticos demasiado elevados. É pois necessário encontrarem-se métodos analíticos alternativos para estes elementos com limites de detecção mais baixos.

- 2) Produzir mapas geoquímicos à pequena escala (1 / 3 000 000) com base nos dados referidos no ponto 1.

Este objectivo foi totalmente cumprido para os elementos não referidos em 1). Para estes elementos, embora se tenham produzido os respectivos mapas, eles são limitados em termos de informação quanto a valores de fundo, possibilitando, no entanto evidenciar as amostras que apresentam teores elevados.

- 3) Contribuir para a compreensão da variação geoquímica dos elementos cartografados e seus factores, e portanto para o conhecimento da geoquímica desses elementos em ambiente superficial.

Tentámos que este trabalho contribuísse para a compreensão da variação geoquímica dos elementos estudados, procurando e discutindo razões para a sua distribuição espacial em ambiente superficial.

- 4) Apresentar uma proposta de valores que sirvam de apoio ao estabelecimento de critérios ambientais.

Este objectivo foi cumprido com algumas reservas, uma vez que para além dos valores propostos serem passíveis de discussão, a sua utilidade revela-se diminuta. Isto porque, a composição química de sedimentos de corrente pode não traduzir a composição química de solos ou águas adjacentes. No entanto, sendo este o primeiro trabalho de cartografia geoquímica realizado em Portugal Continental, que por isso mesmo permitiu ter uma primeira imagem geoquímica de Portugal Continental no seu todo, não podíamos deixar de o fazer.

Independentemente da razoabilidade ou não destes valores, em estudos de avaliação dos níveis de poluição ou no estudo de locais que se presume contaminados por elementos potencialmente nefastos, os valores naturais de um determinado local deveriam ser sempre verificados tendo por base *dados-geoquímicos-de-referência*. Estes deveriam ser criados a partir de um plano de cartografia sistemática de solos - uma filosofia de trabalho semelhante à utilizada neste trabalho - e com base numa densidade de amostragem mais

elevada. Por exemplo, os dados-geoquímicos-de-referência da Finlândia baseiam-se numa cartografia com uma densidade de 1 amostra / 4 km² (TARVAINEN, 1996).

Assim, os dados que compõem este trabalho não são mais do que uma primeira aproximação deste tipo de dados-de-base.

Apesar de se terem atingido os objectivos de uma forma razoável, consideramos ser importante que em trabalhos futuros se tenha em consideração os seguintes aspectos:

- 1) É necessário encontrar métodos alternativos para alguns dos elementos que fazem parte deste trabalho. Além disso, o lote de elementos analisados foi relativamente restrito, se o compararmos com a tabela periódica. De entre os elementos que não foram objecto de estudo neste trabalho existem alguns que deverão ser incluídos em futuras análises, como por exemplo o Hg, Se, F, S devido à sua importância em termos ambientais, ou o Li, Be, Rb, Zr, Nb, Sn, Te.
- 2) O recurso a outros métodos de preparação física e/ou química bem como a determinação da matéria orgânica e de parâmetros físico-químicos (como o pH) nas amostras ajudaria a compreender os aspectos menos claros das ligações entre elementos e os sedimentos de corrente.
- 3) A utilização de outras densidades de amostragem bem como a diversificação dos meios de amostragem são outros aspectos que deverão ser considerados em termos de futuro. Os solos já foram considerados neste projecto, mas não neste trabalho. Águas, rocha, vegetação aquática e plantas terrestres deveriam também ser consideradas em trabalhos futuros, se quisermos obter uma boa caracterização ambiental de Portugal.
- 4) A utilização de outros métodos de tratamento estatístico que possibilitem a análise mais aprofundada dos dados, nomeadamente o estudo variográfico.
- 5) A utilização dos Sistemas de Informação Geográfica deveria também ser considerada em termos de futuro, uma vez que permitiria uma melhor integração deste tipo de dados com outros de possível interesse.

Julgamos que este trabalho - e outros que poderão e deverão surgir neste âmbito – serve de forma clara para a caracterização geoquímica do ambiente superficial de Portugal, tendo sido criada uma ferramenta base que poderá servir áreas tão distintas como a prospecção de recursos minerais, a agricultura, o ambiente e a saúde humana e animal.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D. C. (1986)** - Trace elements in the terrestrial environment. Springer - Verlag, New York Inc. 533 p.
- ADRIANO, D. C. (1992)** - Biogeochemistry of trace metals. Advances in trace substances research. Lewis Publishers; 513 p.
- AGGETT, P. J.; MILLS, C. E.; PLANT, J. A.; SIMPSON, P. R.; STEVENSON, A.; DINGWALL-FORDYCE, I. & HALLIDAY, C. F. (1988)** – A study of environmental geochemistry and health in north east Scotland. In: Geochemistry and Health. Proceedings of the Second International Symposium (ed. I. Thornton), 81-91. Science Reviews, Northwood, England.
- AHRENS, L. H. (1954 a)** - The lognormal distribution of the elements: a fundamental law of geochemistry and its subsidiary. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Vol. 5, 49-73.
- AHRENS, L. H. (1954 b)** – The lognormal distribution of the elements. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Vol 6, 121-131.
- ALBA, J. M. F. (1998)** – Análise e integração de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto em um sector do cristalino uruguaio. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de S. Paulo (Brasil). 172 p.
- ALVES, C. A. M.; FONSECA, E. C. & PINTO, M. C. S. (1991)** - VIII Semana de Geoquímica - Nota introdutória. *Geociências, Revista da Universidade de Aveiro*.
- ANDRADE, W. O.; MACHESKY, M. L. & ROSE, A. W. (1991)** – Gold distribution and mobility in the surficial environment, Carajas region, Brazil. In: *Geochemical Exploration 1989* (eds. A. W. Rose & P. M. Taufen). *Journal of Geochemical Exploration*, 40, 95-114.
- APPLETON, J. D. & GREALLY, K. (1992)** – A comparison of the trace element geochemistry of drainage sediments and soils in Eastern Bolivia. *British Geological Survey Technical Report WC/92/67*, Keyworth.
- APPLETON, J. D. & LLANOS-LLANOS, A. (1985)** – Geochemical atlas of eastern Bolivia. *British Geological Survey*, Keyworth, Nottingham.
- ARIZPE, L.; CONSTANZA & LUTZ, W. (1992)** – Population and natural resource use. In: *An Agenda of Science for Environment and Development into the 21st Century* (compiled by M. Brennam). Cambridge University Press, 61-78.
- ARMOUR-BROWN, A. & NICHOL, I. (1970)** – Regional geochemical reconnaissance and the location of metallogenic provinces. *Economic Geology*, 65, 312-330.

- ARORA, S. P. (1988)** – Effects of some trace element deficiencies and toxicities on animal health in India. In: Second International Symposium on Geochemistry and Health (ed. I. Thornton), 139-154. Science Reviews, Northwood, England.
- ATLAS DO AMBIENTE DIGITAL** – In: <http://www.dga.min-amb.pt/atlas/> Home Page da DGA (Direção Geral do Ambiente).
- BATISTA, M. J. (1995)** – Caracterização geoquímica e cartografia regional de sedimentos de corrente do Norte de Portugal. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- BATISTA, M. J.; FERREIRA, A. M.; MORGADO, P. & PINTO, M. S. (1997 a)** – “Geochemical Background and Baseline Multi-Element Data for Portugal (Stream Sediments).” – Actas da X Semana de Geoquímica / IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Universidade do Minho, Braga – Portugal, 373-376.
- BATISTA, M. J.; FERREIRA, A. M.; INÁCIO, M. M.; FERREIRA, L. M.; MORGADO, P.; ALMEIDA, L.; PEREIRA, V. M. & PINTO, M. S. (1997 b)** – “Geochemical Background and Baseline Multi-Element Data for Portugal (Soils and Stream Sediments).” – Vol. de Resumos do I Congresso Ibérico de Geoquímica / VII Congreso de Geoquímica de España, Soria – Espanha, 285-293.
- BAUDO, R.; GIESY, J. & MUNTAU, H. (1990)** – Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants. Ann Arbor, Lewis Publishers, 405 p.
- BEA, F.; GONZÁLES de HERRERO, J. G. S. & PINTO, M. S. (1987)** – Una compilacion geoquímica (elementos mayores) para los granitoides del Macizo Hesperico. In: Geologia de los Granitoides y Rocas asociadas del Macizo Hesperico. Libro Homenaje a L. C. Garcia de Figuerola. Editorial Rueda, Grafur S. A. Madrid.
- BEUS, A. A. (1976)** – Geochemistry of the Lithosphere. Revised from the 1972 Russian edition. English translation, Mir Publishers, 366 p.
- BEUS, A. A. & GRIGORIAN, S. V. (1977)** – Geochemical exploration methods for mineral deposits. English translation of 1975 Russian publication. Applied Publishing Ltd., 287p.
- BGS - BRITISH GEOLOGICAL SURVEY (1990)** - Regional Geochemical Atlas Series. Argyll. British Geological Survey, Keyworth.
- BGS - BRITISH GEOLOGICAL SURVEY (1991)** - Regional Geochemical Atlas Series. Grampians. British Geological Survey, Keyworth, 95 p.
- BGS - BRITISH GEOLOGICAL SURVEY (1992)** - Regional Geochemical Atlas Series. Lake District. British Geological Survey, Keyworth, 98 p.
- BGS. - BRITISH GEOLOGICAL SURVEY (1993)** - Regional Geochemical Atlas Series. Southern Scotland. British Geological Survey, Keyworth.

- BJÖRKLUND, A. (1992)** – Proposals for future global geochemical sampling for presentation at IGCP 259, Keyworth.
- BJÖRKLUND, A. (1994)** – Critical load and special characteristics of the Quark area of Finland. In: Critical loads and critical limit values (eds. H. Raitio & T. Kilponen). Proceedings of the Finnish - Swedish Environmental Conference, Vaasa, Finland. The Finnish Forest Research Institute. Research Papers 513, 139-150.
- BJÖRKLUND, A. & GUSTAVSSON, N. (1987)** - Visualization of Geochemical Data on Maps: New Options. *Journal of Geochemical Exploration*, 29, 89-103.
- BOGOCH, R.; SHIRAV, M.; BEYTH, M. & HALICZ, L. (1993)** – Geochemistry of ephemeral stream sediments in the Precambrian mountainous arid terrain of southern Israel. *Journal of Geochemical Exploration*, 46, 349-364.
- BOLIVAR, S. L. et al. (1987)** – Geochemical Atlas of San Jose and Golfito Quadrangles, Costa Rica. LA 10965-MS, Los Alamos National Laboratories, N. M. USA. 22p.
- BØLVIKEN, B.; BERGSTROM, J.; BJÖRKLUND, A.; KONTIO, M.; LEHMUSPELTO, P.; LINDHOLM, T.; MAGNUSSON, J.; OTTESEN, R. T.; STEENFELT, A. & VOLDEN, T. (1986)** – Geochemical Atlas of Northern Fennoscandia, Scale 1:4 000 000, Mapped by Geological Surveys of Finland Norway and Sweden with Swedish Geological Co. and the Geological Survey of Greenland. Nordic Council of Ministers.
- BØLVIKEN, B.; DEMETRIADES, A.; HINDEL, R.; LOCUTURA, J.; O’CONNOR, P.; OTTESEN, R. T.; PLANT, J.; RIDGWAY, J.; SALMINEN, R.; SALPETEUR, I.; SCHERMANN, O. & VOLDEN, T. (eds) (1990)** – Geochemical mapping of western Europe towards the year 2000. Project proposal. NGU report 90-106, 12 pages and 9 appendices; Geological Survey of Norway.
- BOYLE, R.W. (1967)** – Geochemical Prospecting - retrospect and prospect. In: Proceedings Symposium on Geochemical Prospecting, Ottawa 1966 (ed. E. M. Cameron); Geological Survey of Canada, Paper 66-54, 30-43.
- BOYLE, R.W. (1974)** – Elemental associations in mineral deposits and indicator element of interest in geochemical prospecting (revised). Geological Survey of Canada, Paper 74-45, 40 p.
- BRITO, R. S. (1994)** – Portugal. Perfil Geográfico. Editorial Estampa, Lisboa.
- BROWN, G. C.; IXER, R. A.; PLANT, J. A. & WEBB, P. C. (1987)** – The geochemistry of granites beneath the North Pennines and their role in orefield mineralisation. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, B96, 65-76.

- BURENKOV, E. K.; KOVAL, P. V. & MEZHELOVSKY, N. V. (1991)** – Geochemical mapping in the USSR. In: Exploration Geochemistry 1990. Proceedings of the third International Joint Symposium of the IAGC and AEG, Prague, Czechoslovakia, 41-50.
- BUTT, C. R. M. & ZEEGERS, H. (eds) (1992)** – Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains. Handbook of Exploration Geochemistry 4. Elsevier, Amsterdam.
- CAMERON, E. M. (1967)** – A computer program for factor analysis of geochemical and other data. Geological Survey of Canada, Paper 67/34, 42 p.
- CARDOSO FONSECA, E. (1982)** - Emploi de l'extraction chimique sélective séquentielle et détermination des phases-support du Pb et du Zn en milieu silico-alumineux lors de altération supergène: exemple du prospect de Sanguinheiro (SE Aveiro - Portugal). Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 8 (2), 267-283.
- CARTA GEOLÓGICA DE PORTUGAL (1992)** - Carta Geológica de Portugal Continental, escala 1: 500 000. Serviços Geológicos de Portugal.
- CARVALHO, D. (1994)** – Passado e Futuro dos Recursos Minerais em Portugal. Rev. Colóquio / Ciências, nº 14, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- CAWSE, P. A. (1974)** – A survey of atmospheric trace elements in the UK (1972-73). Harwell, UK Atom Energy Authority.
- CERVEIRA, A. (1952)** – Relações entre os jazigos hipogénicos portugueses de ouro e tungsténio. Bol. Soc. Geol. Port., nº 10, Porto.
- CHAO, T. T. & SANZOLONE, R. F. (1992)** - Decomposition techniques. Journal of Geochemical Exploration, 44, 1-3, 65-106.
- CHORK, C. Y. (1977)** – Seasonal sampling and analytical variations in stream sediments. Journal of Geochemical Exploration, 7, 31-47.
- CHOW, T. J. & EARL, J. L. (1970)** – Lead aerosols in the atmosphere – Increasing concentrations. Science, Vol. 169, 577-580.
- CHOW, T. J.; BRULAND, K. W.; BERTINE, K.; SOUTAR, A.; KOIDE, M. & GOLDBERG, E. D. (1973)** – Science, Vol. 181, 551-552.
- CROUNSE, R.; PORIES, W.; BRAY, J.; RICHARD, M. (1983)** – Geochemistry and Man: Health and Disease. In: Applied Environmental Geochemistry (ed. I. Thornton). London: Academic Press Geology Series, 267-333.
- DARNLEY, A. & GARRETT, R. G. (eds) (1990)** – International Geochemical Mapping Special Issue. Journal of Geochemical Exploration, 39.

- DARNLEY, A.G.; BJÖRKLUND, A.; BØLVIKEN, 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.
- DAVENPORT, P. H. (1990)** – A comparison of regional geochemical data from lakes and streams in northern Labrador; implications for mixed-media geochemical mapping. *Journal of Geochemical Exploration*, 39, 1-13.
- DAVIS, J. C. (1986)** - Statistics and Data Analysis in Geology. John Wiley & Sons, Inc. New York, 2 ed.; 646 p.
- DEMETRIADES, A.; OTTESEN, R. T. & LOCUTURA, J. (eds) (1990)** – Geochemical Mapping of Western Europe towards the Year 2000. Pilot Project Report; Geological Survey of Norway (NGU), Report 90-105, 9 pages and 10 appendices.
- DIAS, J. M. A. (1987)** – Dinâmica Sedimentar e Evolução Recente da Plataforma Continental Portuguesa Setentrional. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 500p.
- DI ZHOU (1985)** – Adjustment of Geochemical Background by Robust Multivariate Statistics. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 24, 207-222.
- DUNN, C. E. (1991)** – Biogeochemistry in mineral exploration: Geological Survey of Canada Open File 2390, 7.1-7.25.
- DUNN, C. E.; COKER, W. B. & ROGERS, R. J. (1991)** – Reconnaissance and detailed geochemical surveys for gold in eastern Nova Scotia using plants, lake sediment, soil and till. In: *Geochemical Exploration 1989* (eds. A. W. Rose & P. M. Taufen). *Journal of Geochemical Exploration*, 40, 143-163.
- DUVAL, J. S (1991)** – Potassium, uranium and thorium geochemical maps of the conterminous U.S.A. *Transactions of Institution of Mining and Metallurgy*, B100, 66-73.
- EDÉN, P. & BJÖRKLUND, A. (1993)** – Hydrogeochemistry of river waters in Fennoscandia. *Aqua Fenica*, 23.2, 125-142.
- EDÉN, P. & BJÖRKLUND, A. (1994)** – Ultra-low density sampling of overbank sediment in Fennoscandia. *Journal of Geochemical Exploration*, 51, 265-289.
- EMSLEY, J. (1998)** – The Elements. Third Edition. Oxford University Press Inc., New York.
- ESCOFIER, B. & PAGES, J. (1990)** – *Analysis Factorielles Simples et Multiples. Objectifs, méthodes et interprétation*. Dunod, Paris, 267 p.

- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations (1991)** – World Soil Resources. An explanatory note on the FAO World Soil Resources Map at 1:25 000 000 scale. World Soil Resources Report 66. FAO, Rome.
- FAUTH, H.; HINDEL, R.; SIEVERS, U. & ZINNER, J. (1985)** – Geochemischer Atlas, Bundesrepublik Deutschland, Verteilung von schwermetall in Wasseren und Bachsedimenten. Bundeanstalt Fur Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.
- FERREIRA, A. B. (1978)** – Planaltos e Montanhas do Norte da Beira. Estudo de Geomorfologia. Memórias do Centro de Estudos Geográficos, N° 4, Lisboa.
- FERREIRA, A. M. (1993)** - Uso de sedimentos de corrente (amostragem de baixa densidade) na caracterização geoquímica das bacias dos rios Vouga e Mira. Implicações em Cartografia Geoquímica Regional. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- FERREIRA, A. M.; BJÖRKLUND, A. & PINTO, M. S. (1993)** – “The concept of Global Geochemical Base-Line sampling: a pilot study of the applicability in Portugal.” – Memórias do Museu do Laboratório de Mineralogia e Geologia da Universidade do Porto, 3: 573-575 e Vol. Abstracts: 42 do 16th International Geochemical Exploration Symposium / 5th Chinese Exploration Geochemistry Symposium”, Pequim – China, 1-6 de Setembro de 1993.
- FERREIRA, A. M.; BJÖRKLUND, A. & PINTO, M. S. (1996)** – “Sampling of stream sediment in Portugal for Global Geochemical baselines: A case study in subtropical terrain” – Geociências – Rev. Univ. Aveiro, vol. 10, fasc. 2, 95-112.
- FERREIRA, A.; INÁCIO, M.; MORGADO, P.; BATISTA, M. J.; FERREIRA, L.; PEREIRA, V. M. & PINTO, M. (1998)** – “Low-density geochemical mapping in Portugal.” – Programme and Abstracts of The First Asia Pacific Symposium on Environmental Geochemistry, Hong Kong, 2-4 de Dezembro de 1998, P8. Aceite para publicação na Applied Geochemistry.
- FERREIRA, A.; ROCHA, F. & PINTO, M. (1999 a)** – “Mineralogical characterization of stream sediments from Portugal. Preliminary results.” – Boletín de la Sociedad Espanola de Mineralogía, Vol. 22-A, 47-48.
- FERREIRA, A.; ROCHA, F.; BJÖRKLUND, A. & PINTO, M. (1999 b)** – “Geochemical and Mineralogical Indexes applied to stream sediments from Portugal.” – Anais do V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa & VII Congresso Brasileiro de Geoquímica, 4pp.
- FERREIRA, L. M. (1997)** - Caracterização geoquímica e cartografia regional de solos do Sul de Portugal. Implicações em Cartografia Geoquímica Regional. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- FERREIRA, N.; IGLESIAS, M.; NORONHA, F.; PEREIRA, E.; RIBEIRO, A. & RIBEIRO, L. M. (1987)** – Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu Enquadramento Geodinâmico. In: Geologia de los

Granitoides y Rocas asociadas del Macizo Hesperico. Libro Homenaje a L. C. Garcia de Figuerola. Editorial Rueda, Grafur S. A. Madrid.

- FLETCHER, R. J. (1985)** – Geochemical exploration for gold in the Red Sea Hills, Sudan. In: Prospecting in areas of desert terrain, Institution of Mining and Metallurgy, London. 79-94.
- FORDYCE, F. M.; GREEN, P. M. & SIMPSON, P. R. (1993)** – Simulation of regional geochemical survey maps at variable sample density. *Journal of Geochemical Exploration*, 49, 161-175.
- FORTESCUE, J. A. C. (1992)** – Landscape geochemistry: retrospect and prospect – 1990. *Applied Geochemistry*, 7, 1-53.
- FRISKE, P. W. B. & HORN BROOK, E. H. W (1991)** – Canada's National Geochemical Reconnaissance Programme. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, B100, 47-56.
- FRISKE, P. W. B.; McCURDY, M. W.; DAY, S. J. A. & ADCOCK, S. W. (1994)** – National Geochemical Reconnaissance – Ontario Compilation Series: distribution of selected elements in lake sediment samples. 1:1 500 000 maps. Open Files 2959a to 2959j inclusive. Geological Survey of Canada, Ottawa.
- GALOPIM DE CARVALHO, A. M. (1984)** – Aspectos gerais da geomorfologia da Península Ibérica. *Geonovas*. Vol. 1. Nº 7, 133-142.
- GARRETT, R. G. (1969)** - The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. *Economic Geology*, 64, 568-574.
- GARRETT, R. G. (1973)** - The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. *Econ. Geol.*, 68, 282-283.
- GARRETT, R. G. (1994)** – The distribution of cadmium in A horizon soils in the prairies of Canada and adjoining United States. In: *Current Research 1994-B*, Geological Survey of Canada, 73-82.
- GARRETT, R. G. & NICHOL, I. (1967)** – Regional geochemical reconnaissance in eastern Sierra Leone. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, B76, 97-112.
- GARRETT, R. G. & GOSS, T. I. (1979)** – The evaluation of sampling and analytical variation in regional geochemical surveys. In: *Geochemical Exploration 1978* (eds. J. R. Watterson & P. K. Theobald); 7th International Geochemical Exploration Symposium, Association of Exploration Geochemists, Toronto, Special Publication 7, 371-384.
- GARRETT, R. G. & GOSS, T. I. (1980)** – UANOVA – A Fortran IV program for unbalanced nested analysis of variance. *Computers and Geosciences*, 6, Nº 1, 35-60.
- GARRETT, R. G. & SINDING-LARSEN, R. (1984)** – Optimal Composite Sample Size Selection, Applications in Geochemistry and Remote Sensing. In: *Geochemical Exploration 1983* (ed. A.

- Björklund); 10th International Geochemical Exploration Symposium; Journal of Geochemical Exploration, 21, 421-435.
- GARRETT, R. G.; BANVILLE, R. M. P. & ADCOCK, S. W. (1990)** – Regional geochemical data compilation and map preparation, Labrador, Canada. In: International Geochemical Mapping Special Issue, Journal of Geochemical Exploration, 39, 91-116.
- GLANZMAN, R. K. & CLOSS, L. G. (1993)** - Quality assurance and control guidelines for exploration and environmental geochemistry investigation. *Explore* 78, 1-6.
- GLEESON, C. F. & POULIN, R. (1989)** – Gold exploration in Niger using soils and termitaria. *Journal of Geochemical Exploration*, 31, 253-283.
- GOÍNHAS, J. (1987)** – Cadre géologique et métallogénique des ressources minières du Portugal. *Chron. Rech. Min.*, 489, 25-42.
- GOÍNHAS, J.; GONZÁLEZ, V.; LOURENÇO, C.; MARTINS, L. & VIEGAS, L. (1992)** – Portugal – Exploration and Mining: an Interesting Challenge. Serviço de Fomento Mineiro da Direcção-Geral de Geologia e Minas, Lisboa.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1954)** – Geochemistry. Clarendon Press, Oxford, 730 p.
- GOMES, C. S. F. (1988)** – Argilas. O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457 p.
- GOVETT, G. (1983)** – Rock Geochemistry in Mineral Exploration. In: Handbook of Exploration Geochemistry, 3. Amsterdam, Elsevier, 461 p.
- GREEN, B. M. R.; HUGHES, J. S. & LOMAS, P. R. (1991)** – Radiation Atlas, Natural Sources of Ionising Radiation in Europe. Directorate for Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, Commission for European Communities, Luxembourg, 34p.
- GSA – Geological Society of America (1987a)** – Gravity anomaly map of North America. Committee for the Gravity Anomaly Map of North America.
- GSA – Geological Society of America (1987b)** – Magnetic anomaly map of North America. Committee for the Magnetic Anomaly Map of North America.
- GUN, A. G.; STYLES, M. T.; STEPHENSON, D.; SHAW, M. H. & ROLLIN, K. E. (1990)** – Platinum-group elements in ultramafic rocks of the Upper Deveron Valley, near Huntly, Aberdeenshire. British Geological Survey MRP Report 115, Keyworth.
- GUSTAVSSON, N. (1994)** – Geochemical maps of USA based on recompilation of Shacklette's data. Open File. Geological Survey of Finland.

- GUSTAVSSON, N.; LAMPIO, E.; NILSSON, B.; NORBLAD, G.; ROS, F. & SALMINEN, R. (1994)** – Geochemical maps of Finland and Sweden. *Journal of Geochemical Exploration*, 51, 143-160.
- GUSTAVSSON, N.; LAMPIO, E. & TARVAINEN, T. (1997)** – Visualization of geochemical data on maps at the Geological Survey of Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 59, 197-207.
- HARI, P.; BJÖRKLUND, A.; RITA, H. & YLIMARTIMO, A. (1991)** – Relation between geochemistry and the occurrence of scleroderma cancer in Finland. In: *Environmental Geochemistry in Northern Europe* (ed. E. Pulkkinen). Geological Survey of Finland, Special Paper 9, 169-175.
- HAWKES, H. E. (1957)** – Principles of Geochemical Prospecting. US Geological Survey Bulletin 1000-F, 225-355.
- HEM, J. D. (1992)** - Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water (3rd edition). U. S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254. U. S. Government Printing Office, Washington. 264 p.
- HOWARTH, R. J. (1983)** – Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting. Edited by R. J. Howarth. *Handbook of Exploration Geochemistry*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam; 437 p.
- HOWARTH, R. J. & SINDING-LARSEN, R. (1983)** - Multivariate Analysis in Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting. Edited by R. J. Howarth, *Handbook of Exploration Geochemistry*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam; 437 p.
- HOWARTH, R. J. & THORNTON, I. (1983)** – Regional Geochemical Mapping and its Application to Environmental Studies. In: *Applied Environmental Geochemistry* (ed. I. Thornton). London, Academic Press, 41-73.
- IAEA - International Atomic Energy Agency (1973)** – Uranium exploration methods: Proceedings of a panel, April, 10-14, 1972. IAEA Vienna, 320p.
- IAEA - International Atomic Energy Agency (1976)** – Radiometric Reporting Methods and Calibration in Uranium Exploration. Technical Report Series, 174, IAEA Vienna, 57p.
- IAEA - International Atomic Energy Agency (1979)** – Gamma-ray surveys in uranium exploration. Technical Report Series, 186, IAEA Vienna, 90p.
- IAEA - International Atomic Energy Agency (1991)** – Airborne gamma-ray spectrometer surveying. Technical Report Series, 323, IAEA, Vienna, 97p.
- IGS – INSTITUTE OF GEOLOGICAL SCIENCES (1978 a)** - Regional Geochemical Atlas Series. Shetland. Institute of Geological Sciences, London.
- IGS – INSTITUTE OF GEOLOGICAL SCIENCES (1978 b)** - Regional Geochemical Atlas Series. Orkney. Institute of Geological Sciences, London.

- IGS – INSTITUTE OF GEOLOGICAL SCIENCES (1979)** - Regional Geochemical Atlas Series. South Orkney and Caithness. Institute of Geological Sciences, London.
- IGS – INSTITUTE OF GEOLOGICAL SCIENCES (1982)** - Regional Geochemical Atlas Series. Sutherland. Institute of Geological Sciences, London.
- IGS – INSTITUTE OF GEOLOGICAL SCIENCES (1983)** - Regional Geochemical Atlas Series. Hebrides. Institute of Geological Sciences, London.
- IGS – INSTITUTE OF GEOLOGICAL SCIENCES (1988)** – Geochemical Atlas of Great Britain: Orkney Islands. Institute of Geological Sciences, London.
- INÁCIO, M.; FERREIRA, A.; FERREIRA, L.; ALMEIDA, L.; PEREIRA, V. & PINTO, M. (1998)** – “Multi-purpose Soil Geochemical Mapping of Portugal: preliminary results.” – Vol de Resumos do Congresso de Solos de Montpellier – França, 20-26 de Agosto de 1998, Scientific registration nº 1893, Symposium nº 25, 6 pp.
- JARVIS, I. & JARVIS, K. E. (1992)** - Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry in exploration geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 44, 1/3, 139-200.
- JOLLIFFE, I. (1986)** – Principal component analysis. New York, Springer-Verlag. 271 p.
- JULIVERT, M.; FONTBOLE, J. M.; RIBEIRO, A. & CONDE, L. N. (1974)** - Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, escala 1:1 000 000. Memória explicativa. *Inst. Geol. y Min. de España*; 113 p.
- KAURANNE, K. & SILLANPÄÄ, M. (1992)** – Chemical elements in living organisms and industry. In: Suomen geokemian atlas, osa 2: moreeni – The Geochemical Atlas of Finland, Part 2: Till (ed. T. Koljonen). Geological Survey of Finland, Espoo, 88-105.
- KOLJONEN, T. (1992)** – Geochemical Atlas of Finland, Part 2, Till. Geological Survey of Finland. 218 p.
- KOROS, E. (1989)** – Entry of metals and non-metals into biological systems. In: *The Biogeochemical Cycle of Elements in Nature* (ed. I. Pais), Hungarian Academy of Sciences 123-144.
- KRAUSKOPF, K. B. (1955)** – Sedimentary deposits of rare metals, In *Economic Geology 50th Anniversary Volume*, 411-463. Economic Geology Pub. Co., Lancaster, Pennsylvania.
- KRIGE, D. G. (1951)** – A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. *J. Chem. Metall. Min. Soc S. Africa*, 52, 119-139.
- KRUMBEIN, W. C. & GRAYBILL, F. A. (1965)** – An Introduction to Statistical Models in Geology. McGraw Hill Book Co. 475 p.
- LÅG, J. (1983)** – Geomedicine in Scandinavia. In: *Applied Environmental Geochemistry* (ed. I. Thornton). Academic Press Geology Series, London, 335-353.

- LÅG, J. (1991)** – Geomedical aspects of geochemical environments. In: Environmental Geochemistry in Northern Europe (ed. E. Pulkkinen). Geological Survey of Finland, Special Paper, V.9, 271-276.
- LAHERMO, P.; ILMASTI, M.; JUNTUNEN, R. & TAKA, M. (1990)** – Geochemical Atlas of Finland, Part 1, Hydrogeochemical Mapping of Finnish Groundwater. Geological Survey of Finland. 66p.
- LEAKE, R. C. & AUCOTT, J. W. (1973)** – Geochemical mapping and prospecting by use of rapid automatic X-ray fluorescence analysis of panned concentrations. In: Geochemical Exploration 1972 (ed. M. J. Jones) 389-400. Institution of Mining and Metallurgy, London.
- LEMA, P. B. & REBELO, F. (1997)** – Geografia de Portugal: meio físico e recursos naturais. Universidade Aberta. Lisboa.
- LEPELTIER, C. (1969)** – A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. Economic Geology, Vol. 64, 538-550.
- LILLIEFORS, H. W. (1967)** – On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown. Journal of the American Statistical Association, 62, 399-402.
- LOTZE, F. (ed) (1945)** – Zur Geologie der Iberischen Meseta I. Geotektonische Fortsch., 6, 92p.
- MAASSEN, L. W. & BOLIVAR, S. L. (1987)** – A geochemical survey of St. Lucia, West Indies. Journal of Geochemical Exploration, 28, 451-466.
- MACKLIN, M. G.; RIDGWAY, J.; PASSMORE, D. G. & RUMSBY, B. T. (in press)** – The use of overbank sediments for geochemical mapping and contamination assessment: results from English and Welsh floodplains. Applied Geochemistry.
- MARTINS, L. & BORRALHO, V. (1998)** – Mineral Potential of Portugal. Instituto Geológico e Mineiro. Lisboa. 60 p., 20 Fig.
- MATHERON, G. (1965)** – Les variables régionalisées et leur estimation. Ed. Masson, Paris, 306 p.
- MATHERON, G (1970)** – La Théorie des variables régionalisées et ses applications. Les Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau, Fasc. 5, 212 p.
- MATHERON, G (1982)** - Pour une Analyse Krigeante des Données Régionalisées. Les Chaiers du CGMM, N° 732, 21 p.
- MIESCH, A. (1981)** – Estimation of the Threshold and its Statistical Significance. Journal of Geochemical Exploration, Vol. 16, 49-76.
- MILLS, C. F.; BREMNER, I. & CHESTERS, J. K. (1985)** – Trace elements in Man and Animals. Proceedings of the Fifth International Symposium on Trace Elements in Man and Animals: Tema 5. Commonwealth Agricultural Bureaux, Farnham Royal, U. K.
- MONTAGNINI, F.; NEUFELD, H. S. & UHL, C. (1984)** – Water, Air, Soil Pollut. 21, 317-321.

- MORGADO, P. (1997)** – Caracterização geoquímica e cartografia regional de sedimentos de corrente do Sul de Portugal. Implicações em Cartografia Geoquímica Regional. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- MUGE, F. H. (1979)** – Prática de Krigagem. Técnica, Nº 451/452, 139-150.
- MURTEIRA, B. F. J. & BLACK, G. H. J. (1983)** – Estatística descritiva. McGraw-Hill, 285 p.
- NICHOL, I. (1986)** – Geochemical exploration for gold: a special problem. In: Applied Geochemistry in the 1980's (eds. I. Thornton & R. J. Howarth), Graham and Trotman, London, 64-80.
- OTTESEN, R. T.; BOGEN, J.; BØLVIKEN, B. & VOLDEN, T. (1989)** – Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping. Journal of Geochemical Exploration, 32, 257-277.
- PARSONS, M. L.; MAJOR, S. & FORSTER, A. R. (1983)** – Trace element determination by Atomic Spectroscopic Methods. Status of Art. Applied Spectroscopy, Vol. 37 (5); 411-418.
- PARVIAINEN, K.; NORDLING, H. & AINAMO, J. (1977)** – Occurrence of dental caries and gingivitis in low, medium and high fluoride areas in Finland. Community Dentistry Oral Epidemiology 5, 287-291.
- PEREIRA, E. (1992)** – Carta Geológica de Portugal, escala 1:200 000. Notícia Explicativa da Folha 1. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- PEREIRA, H. & SOUSA, A. J. (1991)** – Análise de Dados Geológico-Mineiros. AFAIRS – Departamento de Minas do Instituto Superior Técnico.
- PETRIE, W. L. (ed.) (1974)** – Geochemistry and the environment. Vol 1, 43-56. NAS, Washington, DC.
- PIISPANEN, R. & NUUTINEN, M. (1988)** – Comparison of health patterns in two geochemically contrasted areas of northern Finland. Environmental Geochemistry and Health 10 (3/4), 74-83.
- PINTO, M. S. (1977)** - Espectrometria ICP e geoquímica analítica. Comun. dos Serviços geológicos de Portugal, Tomo LXII, 275-290.
- PLANT, J. A. & HALE, M. (eds) (1994)** – Drainage geochemistry in mineral exploration. Handbook of Exploration Geochemistry 6. Elsevier. Amsterdam.
- PLANT, J. A.; HALE, M. & RIDGWAY, J. (1988)** – Developments in regional geochemistry for mineral exploration. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, B97, 116-140.
- QUESADA, C. (1992)** – Evolución Tectónica del Macizo Ibérico (Una historia de crecimiento por acreencia sucesiva de terrenos durante el Proterozoico superior y el Paleozoico). Paleozoico Inferior de Ibero-America, Universidad de Extremadura.
- RAMSEY, M. H. (1993)** – Error Estimation in Environmental Sampling and Analysis. In Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London, 93-108.

- REEDMAN, A. J (1973)** – Geochemical Atlas of Uganda. Geological Survey of Uganda, Entebbe, 42 p.
- REID, J. C. (1991)** – A Geochemical Atlas of North Carolina. Bulletin 93 North Carolina Geological Survey. 2pp + 45 plates.
- REIMANN, C.; ÄYRÄS, M.; CHEKUSHIN, V.; BOGATIREV, I.; BOYD, R.; CARITAT, P. de; DUTTER, R.; FINNE, T. E.; HALLERAKER, J. H.; JÆGER, Ø.; KASHULINA, G.; LEHTO, O.; NISKAVAARA, H.; PAVLOV, V.; RÄISÄNEN, M. L.; STRAND, T. & VOLDEN (1998)** – Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region. NGU - GTK - CKE special publication. Geological Survey of Norway.
- RIBEIRO, A.; ANTUNES, M. T.; FERREIRA, M. P.; ROCHA, R. B.; SOARES, A. F.; ZBYSZEWSKI, G.; ALMEIDA, F. M.; CARVALHO, D. & MONTEIROJ. H. (1979)** – Introduction à la géologie générale du Portugal. Serviços Geológicos de Portugal da Direcção-Geral de Geologia e Minas, Lisboa.
- RIBEIRO, O. (1987)** – Portugal, o Mediterrâneo e o Atlântico. 5ª edição. Livraria Sá da Costa Editora, Lisboa.
- RIBEIRO, O.; LAUTENSACH, H. & DAVEAU, S. (1991 a)** – Geografia de Portugal. I – A Posição Geográfica e o Território. Edições João Sá da Costa, Lisboa.
- RIBEIRO, O.; LAUTENSACH, H. & DAVEAU, S. (1991 b)** – Geografia de Portugal. IV – A Vida Económica e Social. Edições João Sá da Costa, Lisboa.
- RIDGWAY, J.; APPLETON, J. D. & GREALLY, K. B. (1991)** – Variations in regional geochemical patterns; effects of site-selection and data-processing algorithms. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, B100, 122-130.
- ROQUIN, C. & ZEEGERS, H. (1987)** – Improving Anomaly Selection by Statistical Estimation of Background Variations in Regional Geochemical Prospecting. Journal of Geochemical Exploration, Vol. 29, 295-316.
- ROSE, A. W.; HAWKES, E. H. & WEBB, J. S. (1979)** - Geochemistry in mineral exploration. Second Edition. Academic Press, London.
- SAMECKA-CYMERMAN, A. & KEMPERS, A. J. (1992)** – Anomalous elemental composition of aquatic bryophytes near barite zones in the Sowie Mountains (Poland). Journal of Geochemical Exploration, 43, 213-221.
- SANDJIVY, L. (1984)** – The factorial kriging analysis of regionalized data. Its application in geochemical prospecting. In: Geostatistics for Natural Resources Characterization (eds. G. Verly *et al.*). Reidel, Dordrecht, 559-571.

- SCHERMERHORN, L. J. G. (1981)** – Framework and evolution of Hercynian mineralization in the Iberian Meseta. *Leidse Geol. Meded.*, 52, 23-56.
- SCHULTZ, L. G. (1964)** – Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre shale. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, 391-c, 1-31.
- SHACKLETTE, H. T. & BOERNGEN, J. G. (1984)** – Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States. *US Geological Survey, Professional Paper* 1270, 105p.
- SHACKLETTE, H. T.; HAMILTON, J. C.; BOERNGEN, J. G. & BOWLES, J. M. (1971)** – Elemental composition of surficial materials in the conterminous United States. *US Geological Survey, Professional Paper* 574D, 70p.
- SINCLAIR, A. (1974)** - Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*, 3 (2), 129-149.
- SINCLAIR, A. (1991)** – A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 41, 1-22.
- SMITH, A. H.; HOPENHAYN-RICH, C.; BATES, M. N.; GOEDEN, H. M.; HERTZ-PICCIOTTO, I.; DUGGAN, H. M.; WOOD, R.; KOSNETT, M. J. & SMITH, M. T. (1992)** – Cancer risks from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives* 97, 259-267.
- SMYSLOV, A. A. (ed) (1979)** – *Geokhimicheskaya karta Voostochnoi chasti Baltiiskogo schita*. Scale 1:1 500 000.
- SOUSA, A. J. (1988)** – *Análise de Dados e Geostatística Multivariada. Aplicação à tipologia de minérios*. Tese, IST, Lisboa.
- SOUSA, A. J. (1989)** - *Geostatistical Data Analysis. A Case Study in Ore Typology*. In: *Geostatistics*, vol 2 (ed. M. Armstrong), Kluwer, Dordrecht, 851-860.
- SPIEGEL, M. R. (1977)** – *Probabilidade e Estatística*. McGraw-Hill do Brasil, São Paulo.
- SSSR (1982)** – *Geokhimicheskaya karta territorii SSSR*. Scale 1: 10 000 000. Leningrad.
- STEPHENSON, B.; GHAZALI, S. A. & WIDJAJA, H. (1982)** – *Regional Geochemical Atlas Series of Indonesia: 1. Northern Sumatra*. Institute of Geological Sciences, Keyworth, Nottingham.
- TARVAINEN, T. (1996)** – *Environmental Applications of Geochemical Databases in Finland*. Synopsis. Geological Survey of Finland, Espoo. Academic Dissertation. 75 p.
- THADEU, D. (1965)** - *Carta Mineira de Portugal, na escala de 1: 500 000*. *Notícia Explicativa*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 46 p.
- THADEU, D. (1973)** – *Les gisements stano-wolframitiques du Portugal*. *Ann. Soc. Geol. Belgique*, Liège, 96, 5-30.

- THADEU, D. (1989)** – Portugal, in Mineral Deposits of Europe, Vol. 4/5: Southwest and Eastern Europe, with Iceland (extract from). Institute of Mining and Metallurgy, The Mineralogical Society, 197-220.
- THALMANN, F.; SCHERMANN, O.; SCHROLL, E. & HAUSBERGER, G. (1989)** – Geochemical Atlas of the Republic of Austria, 1:1 000 000, Bohemian Massif and Central Zone of the Eastern Alps (Stream Sediments <80 mesh). Geological Survey of Austria, Vienna. (in 2 volumes, maps and text).
- THOMPSON, M. (1983)** – Analytical methods in applied environmental geochemistry. In Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London, 75-101.
- THOREZ, J. (1976)** – Practical identification of clay minerals. Ed: G. Lelotte, Belgique, 90 p.
- THORNTON, I. (ed) (1983)** – Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London.
- THORNTON, I. (1993)** – Environmental Geochemistry and Health in the 1990's: a global perspective. Applied Geochemistry, Supplementary Issue N°2, 203-210.
- THORNTON, I. & HOWARTH, R. J. (1986)** – Applied Geochemistry in the 1980's. Graham and Trotman. London. 347 p.
- TITOV, V. K. (ed) (1984)** – Geokhimicheskaya karta osnovaniya Ukrainского kristallicheskogo schita. Scale 1:1 000 000, 1984, Ed. V. K. Titov.
- TRYON, R. C. & BAILEY, D. E. (1970)** – Cluster Analysis. McGraw-Hill, Inc., New York, 347 p.
- TUKEY, J. W. (1977)** – Exploratory Data Analysis. Addison-Wesley, Reading, 506 p.
- VAIRINHO, M.; SOUSA, A. J.; OLIVEIRA, V.; GUERREIRO, L. & GONÇALVES, A. (1991)** – Tratamento geomatemático e cartografia de dados da prospecção geoquímica da região de Moura-Ficalho. Geociências, Rev. Univ. Aveiro, 6 (1.2), 145-159.
- VIETZ, J. G. & O'LEARY, R. M. (1992)** - The role of atomic absorption spectrometry in geochemical exploration. Journal of Geochemical Exploration, 44, 107-138.
- VISSER, W. J. F. (1993)** – Contaminated Land Policies in Some Industrialized Countries. The Hague: Technische commissie bodembeschermt TCB R02. 143 p., 5 app. pages.
- WACKERNAGEL, H. & BUTENUTH, C. (1989)** – Caractérisation d'anomalies géochimiques par la géostatistique multivariable. J. Geochem. Explor., 32, 437-444.
- WARREN, H. V. (1959)** – Geology and Multiple Sclerosis. Nature 184, 561.
- WATSON, J. P. (1972)** – The distribution of gold in termite mounds at a gold anomaly in the Kalahari sand. Soil Science, 113, 317-321.

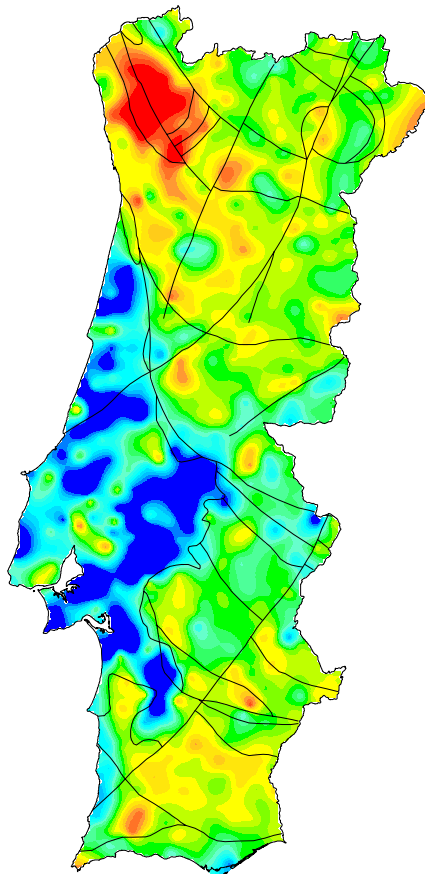
- WATTERS, R. A.; TUCKER, G. B. H. & SOESILA, B. (1991)** – Reconnaissance and follow-up exploration for gold in central Kalimantan, Indonesia. In: *Geochemical Exploration 1989* (eds. W. A. Rose & P. M. Taufen). *Journal of Geochemical Exploration*, 41, 103-123.
- WEBB, J. S. (1964)** – *Geochemistry and Life*. *New Scientist*, 23, 504-507.
- WEBB, J. S.; NICHOL, I.; FOSTER, R.; LOWENSTEIN, P. L. & HOWARTH, R. J. (1973)** – *Provisional Geochemical Atlas of Northern Ireland*. Applied Geochemistry Research Group, Imperial College of Science and Technology, London. 35 p.
- WEBB, J. S.; THORNTON, I.; THOMPSON, M.; HOWARTH, R. J. & LOWENSTEIN, P. L. (1978)** – *The Wolfson Geochemical Atlas of England and Wales*. Oxford University Press, Oxford, 70 p.
- WEBB, J. S. & TOOMS, J. S. (1959)** – Geochemical drainage reconnaissance for copper in Northern Rhodesia. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, B68, 125-144.
- WEDEPOHL, K. H. (1995)** – The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- WEGS (1990)** - *Geochemical Mapping of Western Europe towards the year 2000*. Project Proposal. Geological Survey of Norway - NGU Report, 90-106.
- WILLIAMS, C. (1974)** – *J. Agric. Sci. (Camb)*. 82, 189-192.
- XIE XUEJING et al. (1988)** – *Provisional Geochemical Atlas of Northwestern Jiangxi*, Geological Publishing House, Beijingn PRC. 37 p.
- XIE XUEJING (1990)** - Some problems, strategical and tactical, in international geochemical mapping. *Journal of Geochemical Exploration*, 39, 1/2, 15-33.
- XIE XUEJING & YIN BINCHUAN (1993)** – Geochemical patterns from local to global. *Journal of Geochemical Exploration*, 47, 109-129.



**António Miguel
Pereira Jorge
Ferreira**

**Dados geoquímicos de base de sedimentos
fluviais de amostragem de baixa densidade
de Portugal Continental:
Estudo de factores de variação regional**

VOLUME II





**António Miguel
Pereira Jorge
Ferreira**

**Dados geoquímicos de base de sedimentos
fluviais de amostragem de baixa densidade
de Portugal Continental:
Estudo de factores de variação regional**

VOLUME II

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica do Doutor Manuel Carlos Serrano Pinto, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

VOLUME DE ANEXOS

Este volume é composto por 7 ANEXOS:

Anexo I: Apresentação dos Dados Geoquímicos.

Anexo II: Cartografia dos Dados Mineralógicos.

Anexo III: Cartografia da ACP (dados Geoquímicos).

Anexo IVa: Cartografia da regressão de Al, Fe e Mn.

Anexo IVb: Cartografia da regressão de As, Ba, Co, Cr, Cu, La, Ni, Pb, Sr, Th, V, Zn (Dados resultantes da dissolução com Água Régia).

Anexo IVc: Cartografia da regressão de Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn (Dados resultantes da dissolução com AcNH_4).

Anexo V: Cartografia da ACP (dados Geoquímicos e Mineralógicos em conjunto).

ANEXO I:

Apresentação dos Dados Geoquímicos resultantes da análise por ICP-AES (após dissolução com Água Régia) e por AAS (após dissolução com Acetato de Amónio) de 653 amostras de sedimentos de corrente (fracção granulométrica <80 mesh) de Portugal Continental.

APRESENTAÇÃO DOS DADOS GEOQUÍMICOS

Neste Anexo apresentamos os dados analíticos e os mapas de distribuição dos teores em vários elementos determinados em sedimentos fluviais de Portugal Continental. Dos elementos apresentados, 31 (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn) foram analisados após ataque químico com água régia e seis (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) foram analisados após ataque químico com acetato de amónio.

Iremos apresentar, por ordem alfabética dos símbolos químicos, os elementos estudados. Os dados de cada elemento serão apresentados em 5 (elementos analisados após ataque com água régia) ou 7 (elementos analisados após ataque com água régia e após ataque com acetato de amónio) páginas. Deste conjunto fazem parte uma página de interpretação primária dos padrões observados; uma (duas) página(s) onde se apresenta(m) o(s) mapa(s) geoquímico(s); uma página onde se apresentam alguns valores típicos dos dados (mínimo, percentil 25, média geométrica, mediana, média aritmética, percentil 75, percentil 98, máximo e coeficiente de variação), em partes por milhão (ppm); uma (duas) página(s) onde se apresentam os “box-plots” das distribuições dos dados classificados segundo a zona geostrutural e segundo as características litológicas das sub-bacias amostradas; e uma página anexa de compilação de informação, onde se referem as propriedades do elemento, a sua ocorrência na natureza, e outras informações mais ou menos relevantes à cerca de cada um dos elementos.

Na folha correspondente a cada um dos mapas incluem-se ainda um “box-plot” e uma curva de frequências cumuladas; no caso de o mapa ser de símbolos e não de cor, é apresentado em conjunto com a curva de frequências cumuladas uma curva indicativa do diâmetro do símbolo que corresponde a cada teor. Estes gráficos servem de apoio na observação e interpretação do mapa de distribuição de teores.

Para a informação compilada à cerca de cada um dos elementos recorreu-se a várias fontes, entre as quais EMSLEY (1998), essencialmente para as propriedades físico-químicas; ROSE *et al.* (1979), para os teores médios nos vários tipos de materiais na crosta e informações sobre prospecção; REIMANN *et al.* (1998) e ADRIANO (1986), para completar as informações obtidas a partir das referências anteriores.

A Prata é um elemento traço da crosta terrestre. É muito raro na natureza, com um teor total nas rochas de cerca de 0.05 ppm, havendo pouca variação entre os teores nos diferentes tipos litológicos.

Apenas 149 das 653 amostras apresentam um teor em Ag igual ou superior ao limite de detecção (LD), das quais apenas 71 apresentam teor >LD. Este aspecto impossibilita a caracterização, em termos de valores de fundo (“background”), do território continental português. Contudo, pode observar-se, quer através do mapa da Prata quer dos respectivos gráficos de dispersão (“box-plots”), que é na parte norte de Portugal, mais concretamente na ZCI, que existe um maior número de amostras com teores acima do limite de detecção.

Em geral, os teores elevados que se verificam em alguns locais de Portugal deverão ter uma origem natural, traduzindo no entanto um enriquecimento local ligado eventualmente a ocorrências minerais e não tanto a eventuais diferenças litológicas regionais. Os teores elevados que se verificam junto ao Porto, estendendo-se para NE e Sul e junto a Lisboa, sugere a existência de uma contribuição antropogénica, provavelmente industrial, uma vez que é nestas áreas onde se encontram a maior parte das unidades industriais. A existência de ocorrências minerais conhecidas a E e Sul do Porto (Sb-Pb-Au-Ag, Sn-W, As-W-Sn, Cu-Pb) deverá também contribuir para este padrão geoquímico, quer através das ocorrências minerais propriamente ditas quer através das escombrelas adjacentes àquelas que foram sujeitas a exploração. De resto, verifica-se uma razoável coincidência entre a localização das restantes amostras com teores >LD e a presença de ocorrências minerais nas proximidades, nomeadamente a N de Bragança (Au-Ag, Sn); a Leste de Vila Real - Alfândega da Fé (As, Au-Ag, W), Vale das Gatas (Sn-W); a Sul de Coimbra - NW de Pedrógão Grande (Au-Ag); a NW do Castelo Branco junto à mina da Panasqueira (W-Sn) e a Oeste daquela cidade (Sb, Ti, W); a NE de Évora - Alandroal (Cu, Fe-Mn); a SW de Beja em S. Domingos (pirites, Cu, Fe).

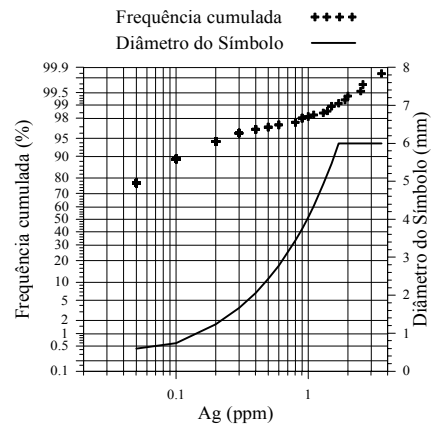
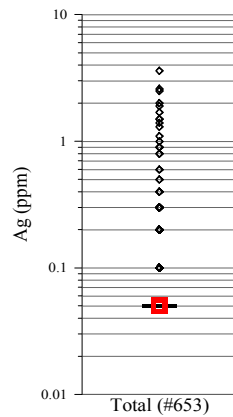
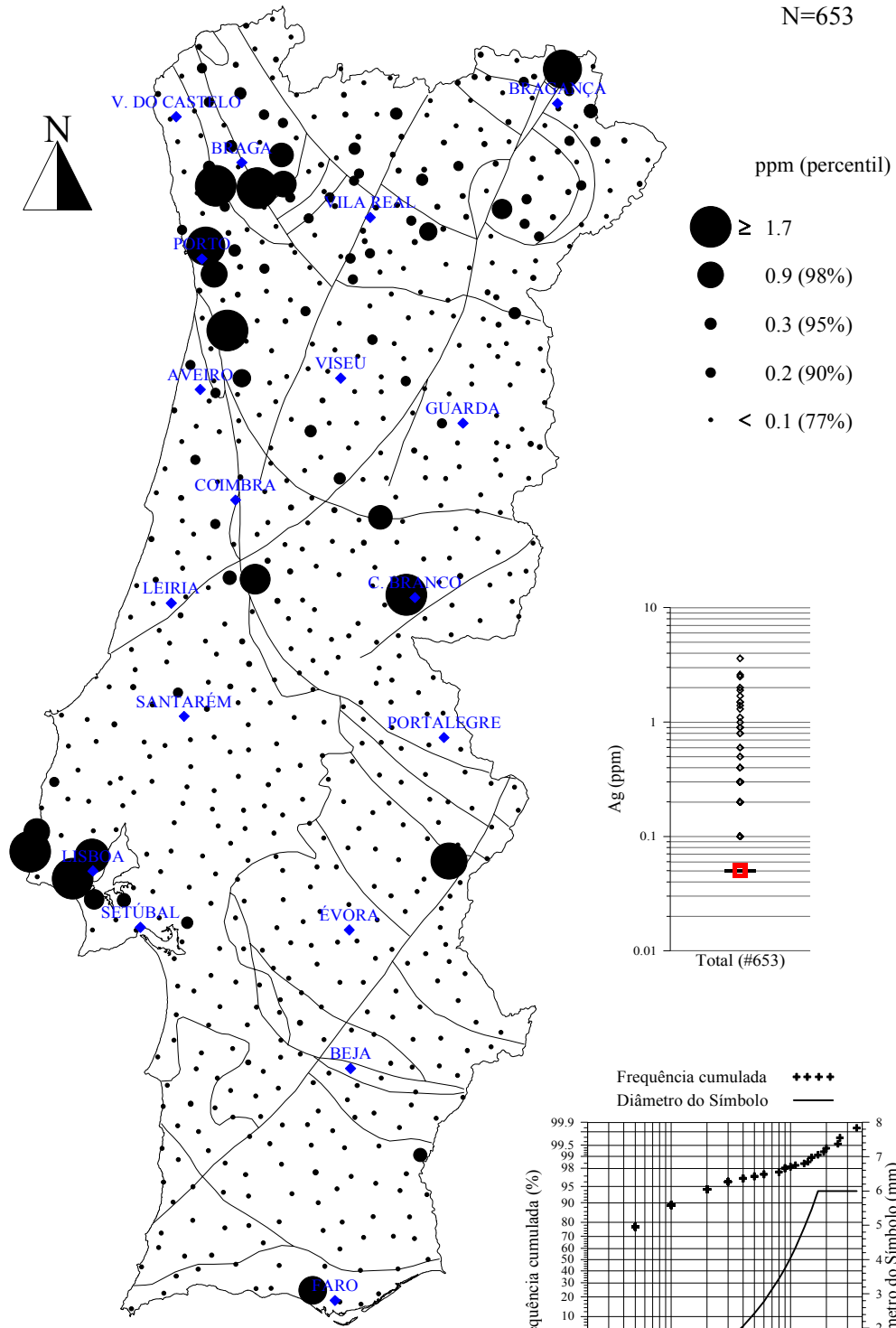
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

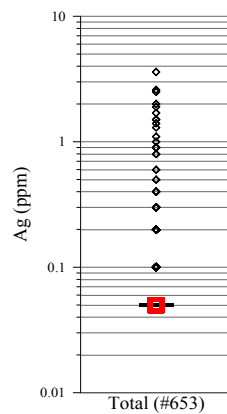
Ag

Sedimentos
de Corrente

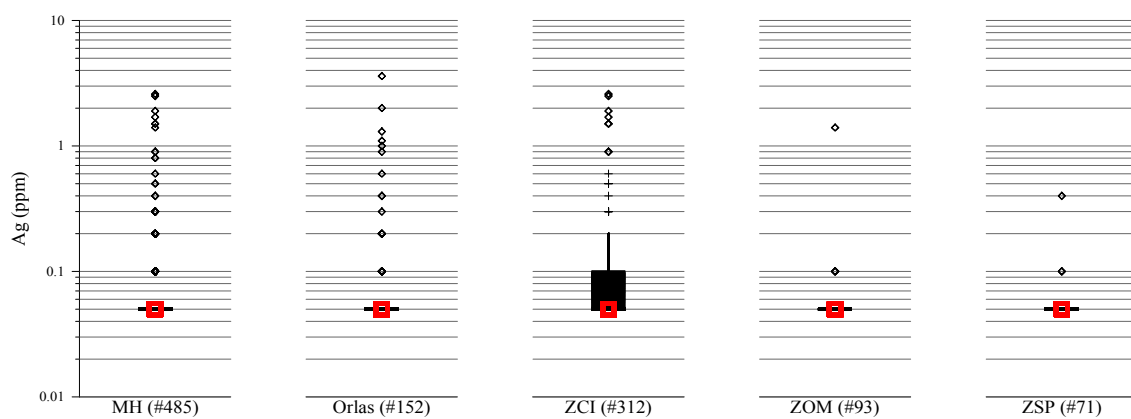
N=653



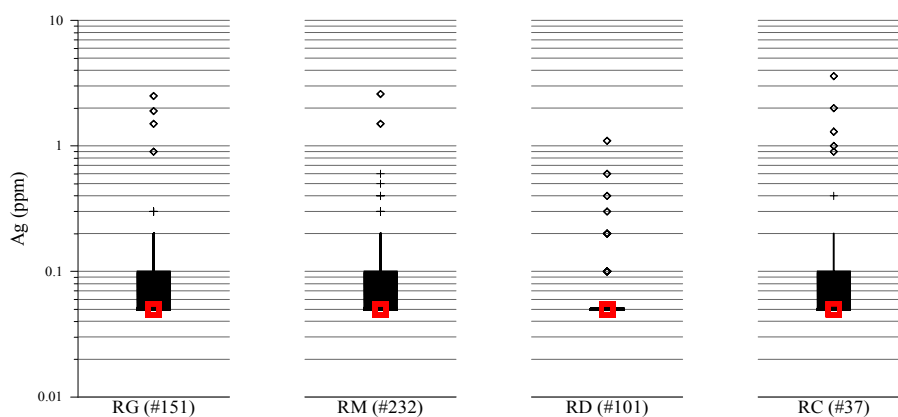
"Box-Plot" da Prata



"Box-Plot" dos dados de Ag, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Ag, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detriticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p95	Max	C%
<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.9	3.6	242.5

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.8	2.6	222.4
Orlas	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	1.1	3.6	276.8
ZCI	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.9	2.6	213.4
ZOM	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	1.4	211.9
ZSP	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.4	74.9

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia(ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.9	2.5	234.3
RM	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.5	2.6	208.7
RD	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	1.1	159.0
RC	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.1	2.0*	3.6	232.0

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atómico	47
Massa Atómica	107.868
Densidade (g/cm ³)	10.5
Raio Atómico (Å)	1.44
Propriedades do óxido	anfotérico
Grupo(s)	metal pesado e nobre
Afinidade	calcófilo

Minerais típicos do elemento

Ag nativa, argentite (Ag₂S), stefanite (Ag₃SbS₄), cerargerite (AgCl), polibasite ((Cu,Ag)₁₆Sb₂S₁₁), arseneto de prata (Ag₃As)

Possíveis minerais hospedeiros

galena, blenda, calcopirite, arsenetos, tetraedrite e alguns silicatos, com teores muito baixos

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	0.07	Arenitos, Quartzitos	0.25
Crusta continental superior	0.055	Grauvaques	-
Granitos, Granodioritos	0.037	Argilitos, Xistos	0.19
Gabros, Basaltos	0.1	Calcários	0.1
Rochas Ultramáficas	0.06	Solos	0.01-8

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Pb-Zn-Cd-Ag-Hg-As-Sb-Se (sulfuretos complexos), Ag-Ni-Co-Fe-S-As-Sb-Bi-(U) (depósitos do tipo Cobalto), U-V-Se-As-Mo-Pb-Cu-Ag (depósitos “red bed sandstone”), U-Cu-Ag-Co-Ni-As-V-Se-Au-Mo (filões discordantes de U), Au-Ag-Te-Hg (filões), Cu-Mo-Ag-(Au) (“porphyry copper”).

MOBILIDADE AMBIENTAL Elevada em condições de acidez, média sob condições oxidantes, muito baixa em condições reductoras, neutras ou alcalinas.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Presença de sulfuretos, aumento de pH, adsorção pela matéria orgânica e óxidos de Fe-Mn.

USOS / FONTES ANTROPOGÊNICAS Joalheria, cunhagem de moedas, indústria eléctrica, indústria fotográfica, baterias, ligas de soldadura, cromagens e niquelagens.

Fundição e escombros de Pb, Zn, Cu, Ag, Au, W e Sn, lamas de esgotos. Sob a forma de AgI, é usado em certos países para alimentar nuvens para provocar chuva.

IMPACTO BIOLÓGICO É considerado um elemento não essencial. É tóxico para muitos micro-organismos e peixes; as plantas aquáticas tendem a acumular Ag. Baixa toxicidade para os humanos excepto sob a forma de sais solúveis, que pode ser mortal. Aparentemente não é carcinogénico.

PROSPECCÃO A prospecção de depósitos de Ag é mais eficaz através da análise de Pb, Cu, Zn, Hg, Ag e eventualmente As nos solos e sedimentos. O Pb é o melhor elemento-guia para depósitos de Ag.

O Alumínio é um elemento maior da crosta terrestre. A meteorização dos minerais deverá ser a principal fonte de Al no ambiente superficial. A adição antropogénica de Al aos níveis naturais torna-se, pois, difícil de detectar em mapas geoquímicos de âmbito regional. Pontualmente, as minas e pedreiras a céu-aberto, as escombreliras e unidades industriais de fundição de alumínio e cimenteiras, deverão ser as principais fontes antropogénicas deste elemento.

Existe uma clara separação geoquímica quanto ao teor deste elemento, entre o Maciço Hespérico (teores elevados) e as Orlas (teores baixos). Este padrão geoquímico é eminentemente geogénico, causado pelo domínio de formações sedimentares detríticas arenosas e carbonatadas nas Orlas, as quais tipicamente apresentam teores baixos de Al.

No MH destaca-se um padrão de teores elevados no Minho (NW de Portugal), onde dominam granitóides genericamente de características aluminosas. Este padrão geoquímico poderá também ser parcialmente explicado pelo elevado grau de meteorização que estes granitóides apresentam. A Zona de Ossa Morena apresenta um ligeiro empobrecimento de Al relativamente ao restante do MH, provavelmente devido às características menos aluminosas dos granitóides aflorantes naquela Zona geoestrutural.

Os teores mais elevados de Al na Zona das Orlas situam-se junto ao troço inferior do Tejo, frequentemente sujeito a cheias. A consequente deposição de sedimentos de fracção mais fina na grande planície de inundação do Baixo-Tejo, deverá explicar este padrão geoquímico.

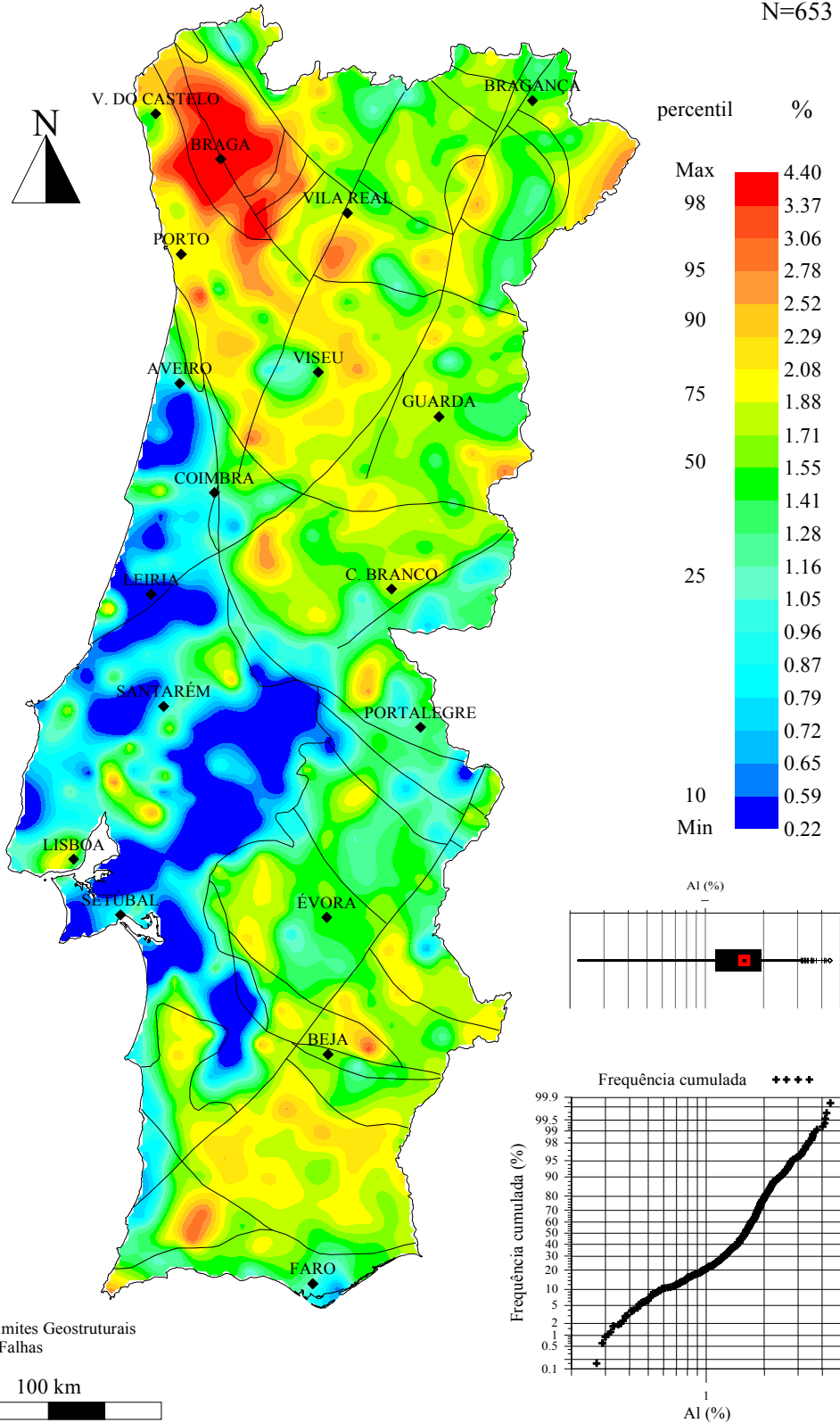
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

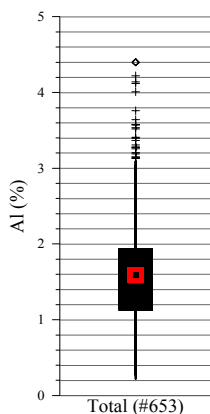
Al

*Sedimentos
de Corrente*

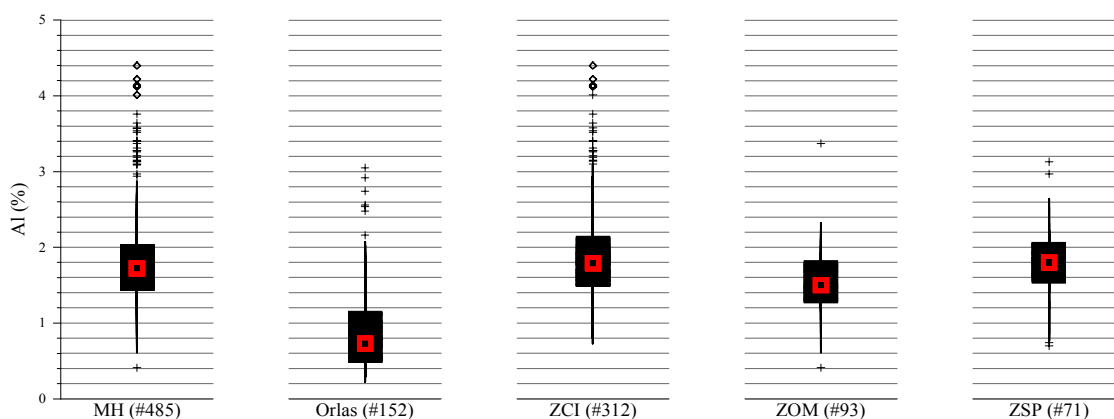
N=653



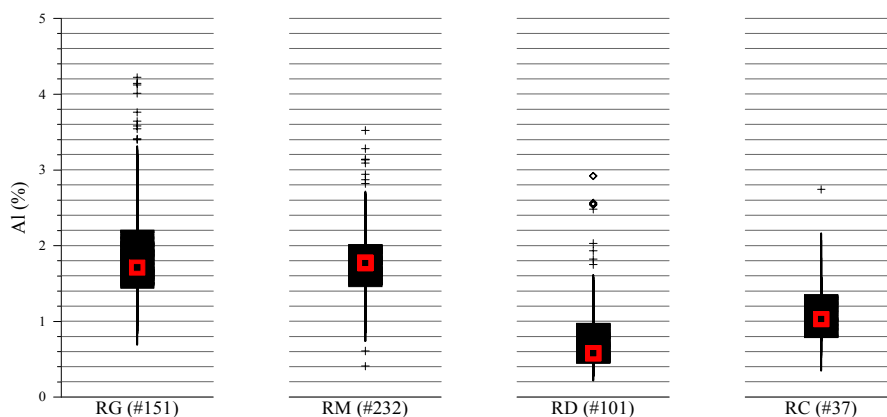
"Box-Plot" do Alumínio



"Box-Plot" dos dados de Al, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Al, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
2200	11300	14000	15900	15800	19200	33700	44000	44.7

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	4100	14400	17100	17200	18000	20200	35400	44000	33.3
Orlas	2200	4700	7500	7300	9000	11300	25600	30500	65.1
ZCI	7300	15000	18000	18000	19000	21400	36400	44000	34.1
ZOM	4100	12700	14800	15000	15400	18200	23200	33700	27.9
ZSP	7000	15300	16900	18000	17600	20500	29700	31300	27.0

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia(ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	6900	14500	17800	17100	19100	22000	40100	42200	38.9
RM	2200	4500	6700	5800	8000	9600	25400	29200	26.4
RD	4100	14700	17100	17600	17700	20000	30900	35200	68.7
RC	3500	8000	10800	10300	11800	13500	21600*	27400	43.3

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atómico	13
Massa Atómica	26.982
Densidade (g/cm ³)	2.698
Raio Atómico (Å)	1.43
Propriedades do óxido	anfotérico
Grupo(s)	metal leve
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

bauxite/boemite/diásporo (AlO(OH)), gibbsite (Al(OH)₃), silimanite/andaluzite (Al₂SiO₅), corundo (Al₂O₃), caulinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄), topázio (Al₂SiO₄(F,OH)₂), criolite (Na₃AlF₆),

Possíveis minerais hospedeiros

feldspatos, micas, minerais de argila

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	79600	Arenitos, Quartzitos	37000
Crusta continental superior	77440	Grauvaques	71456
Granitos, Granodioritos	73000	Argilitos, Xistos	91000
Gabros, Basaltos	83000	Calcários	4000
Rochas Ultramáficas	20000	Solos	-

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Al-Si (substituto do silício na maioria dos silicatos).

MOBILIDADE AMBIENTAL Muito baixa. A solubilidade só aumenta se o pH decrescer abaixo de 5.5

BARREIRAS GEOQUÍMICAS pH.

USOS / FONTES ANTROPOGÊNICAS Indústria de embalagens, de transportes, eléctrica e outros bens de consumo, construção civil, abrasivos, curtumes, têxteis, tratamento de esgotos (o sulfato de Al é usado como floculante no tratamento de água para consumo e água de esgoto.), entre outros.

Fundição de Al, cimenteiras, lamas de esgotos, poeiras geogénicas ou antropogénicas (sob a forma de minerais argilosos) junto a pedreiras e unidades industriais de tratamento de rocha. Criolite sob a forma de inseticida.

IMPACTO BIOLÓGICO É considerado um elemento essencial para certos organismos. É tóxico para os peixes a pH baixo; tóxico para as plantas; tóxico para os humanos, sob a forma de iões de Al livres; compostos de Al facilmente solúveis têm efeitos tóxicos graves (p.ex: o cloreto e o nitrato de Al). Certas plantas acumulam Al. O Al pode bloquear a toma de fosfato.

PROSPECCÃO O minério principal de Al é a bauxite, que se forma em zonas tropicais.

O Arsénio é um elemento menor da crosta terrestre. Apresenta teores típicos médios da crosta e rochas que a compõem raramente superiores a 2 ppm, com exceção das rochas metassedimentares (12 ppm).

Nos sedimentos de corrente de Portugal, o As apresenta claramente teores médios mais elevados nas amostras colhidas em terrenos que fazem parte da Zona Centro Ibérica, isto independentemente desses terrenos serem graníticos (mdn = 11 ppm) ou xistentos (mdn = 13 ppm). Assim, mais do que a classe litológica, a zona geostrutural parece ter um papel determinante no padrão geoquímico em ambiente secundário apresentado por este elemento.

Os mais altos teores de todo o Maciço Hespérico estão, de forma consistente, espacialmente relacionados com antigas actividades mineiras e/ou ocorrências minerais conhecidas, especialmente no casos onde se verifica a presença de sulfuretos quer seja como minério principal (ex.: S. Domingos - pirites e Cu) quer como minerais acessórios (ex.: Panasqueira – W e Sn).

Alguns dos teores mais elevados de As que se observam nas Orlas poderão estar relacionados com ocorrências de gesso, carvão ou betuminosos, como parece ser o caso a norte da Nazaré.

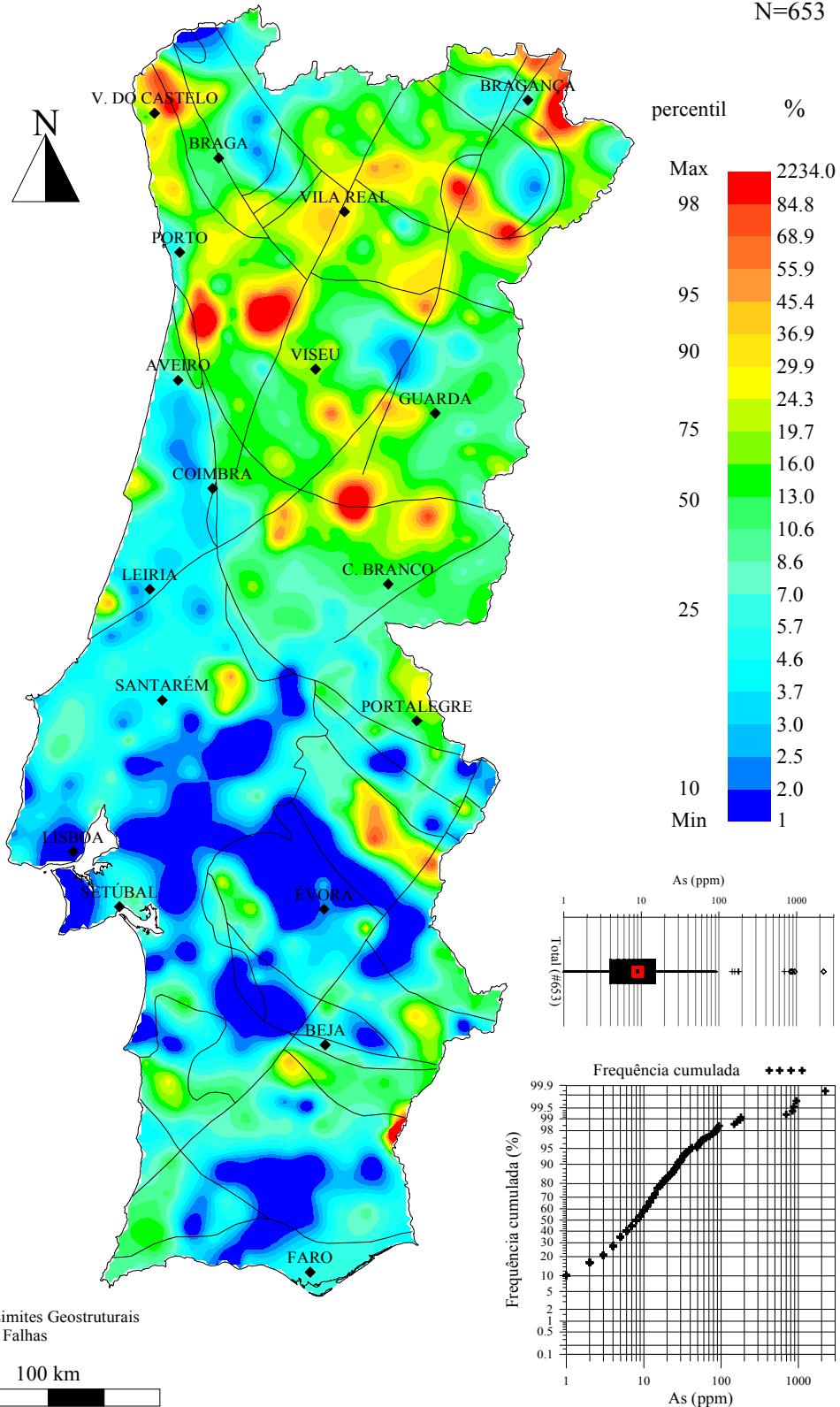
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

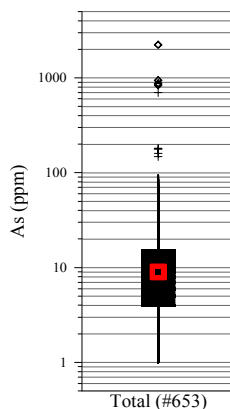
As

*Sedimentos
de Corrente*

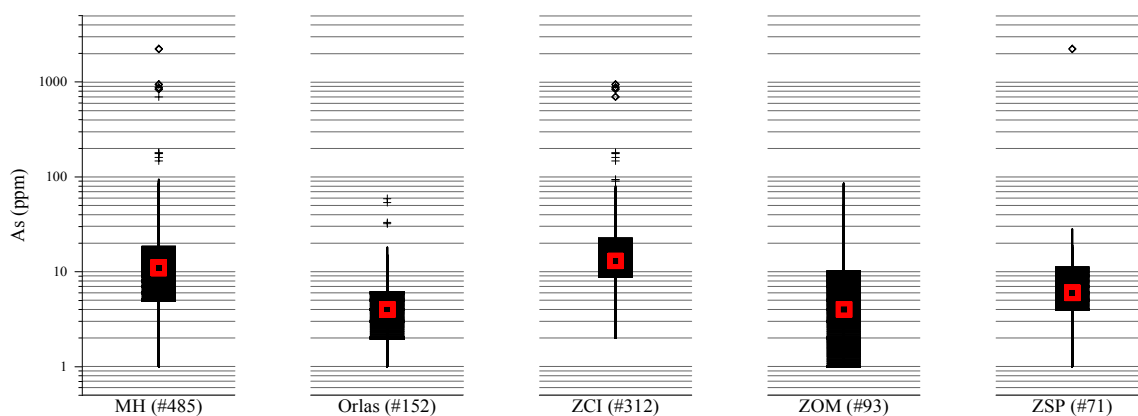
N=653



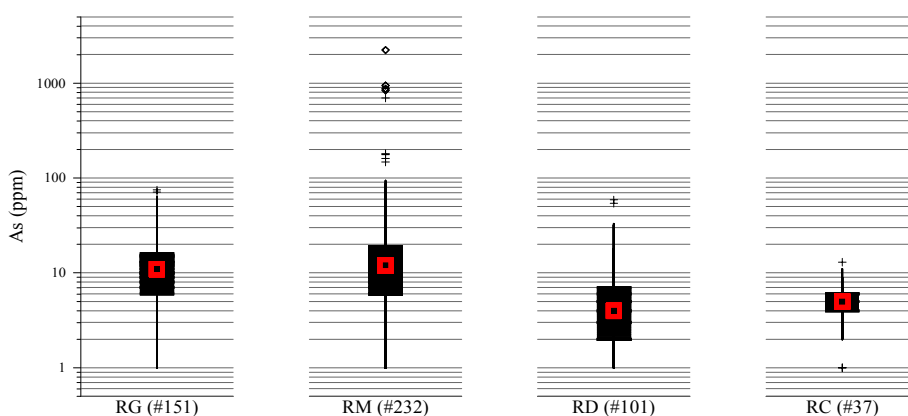
"Box-Plot" do Arsénio



"Box-Plot" dos dados de As, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de As, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
<2	4	8	9	22	15	85	2234	509.4

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<2	5	10	11	27	18	94	2234	469.8
Orlas	<2	2	4	4	6	6	32	59	134.1
ZCI	2	9	15	13	30	23	160	944	323.3
ZOM	<2	<2	4	4	10	10	85	86	152.4
ZSP	<2	4	6	6	39	11	28	2234	679.9

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia(ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	<2	6	9	11	13	16	42	75	87.3
RM	<2	6	11	12	41	19	699	2234	441.5
RD	<2	2	4	4	6	7	33	59	144.1
RC	<2	4	4	5	5	6	11*	13	51.6

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	33
Massa Atômica	74.922
Densidade (g/cm ³)	5.78
Raio Atômico (Å)	1.25
Propriedades do óxido	anfotérico
Grupo(s)	não-metal pesado
Afinidade	calcófilo

Minerais típicos do elemento

arsenopirite (FeAsS), realgar (AsS), auripigmento (As₂S₃), arsenolite (As₂O₃), enargite (Cu₃AsS₄), conicalcite (CaCu(AsO₄)(OH)), olivenite (Cu₂(AsO₄)(OH)), lollingite (FeAs₂)

Possíveis minerais hospedeiros

feldspatos, magnetite, ilmenite, pirite, galena, blenda, apatite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	1.7	Arenitos, Quartzitos	1.2
Crusta continental superior	2	Grauvaques	-
Granitos, Granodioritos	2.1	Argilitos, Xistos	12
Gabros, Basaltos	1.5	Calcários	1.1
Rochas Ultramáficas	1.0	Solos	7.5

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Au-As ou Ag-As (filões hidrotermais), Cu-Ni-Co-As-Ag-Fe (sulfuretos maciços de Ni-Cu), U-As (filões), Cu-As (argilitos cupríferos), Cu-V-U-Ag-As (depósitos de arenitos cupríferos), alguns depósitos de fosfatos.

MOBILIDADE AMBIENTAL Média sob condições de oxidação, de acidez e neutras a alcalinas; muito baixa em ambiente redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS O As é removido com relativa facilidade da água, dispersando-se pelo sedimento. Constituem barreiras geoquímicas a presença de sulfuretos, adsorção pelos hidróxidos de Fe e argilas.

USOS / FONTES ANTROPOGÊNICAS Ligas, preservação de madeira, munições, semi-condutores, baterias, tintas, têxteis, curtumes.

Escombrelas e fundição e calcinação de minério sulfuretado, em especial de Pb, Zn, Cu, Au, Ag, As, W e Sn; combustão de carvão; efluentes de pocilgas e aviários; fertilizantes fosfatados, herbicidas, inseticidas e fungicidas (p.ex: arsenato de Cu usado nas vinhas).

IMPACTO BIOLÓGICO Essencial para alguns organismos, entre os quais os humanos; promove o crescimento nos animais; algumas plantas têm a capacidade de concentrar o As. É tóxico; a toxicidade depende da valência (os compostos com As³⁺ são os mais tóxicos) e é inibida pela ingestão de Se. Teratogénico.

PROSPECCÃO O As nos solos e sedimentos de corrente é um poderoso guia de depósitos de Au arseníferos e útil para outros tipos de depósitos; sob certas condições, o teor nas plantas pode ser mais eficaz que o teor nos solos.

O Ouro é um elemento traço raro da crosta terrestre.

O limite de detecção (2 ppm) usado na análise do ouro é excessivamente elevado. Deveria ser no mínimo 1000 vezes mais baixo, para possibilitar a determinação de eventuais teores acima dos valores típicos médios das rochas (0.002 – 0.005 ppm).

Apenas duas amostras apresentam teores não inferiores ao limite de detecção: uma com um teor de 2 ppm e outra com 3 ppm. Estes dois teores provavelmente não têm qualquer significado analítico por motivos anteriormente discutidos, ainda que a primeira se encontre espacialmente associada a uma ocorrência mineral de Au-Ag.

GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

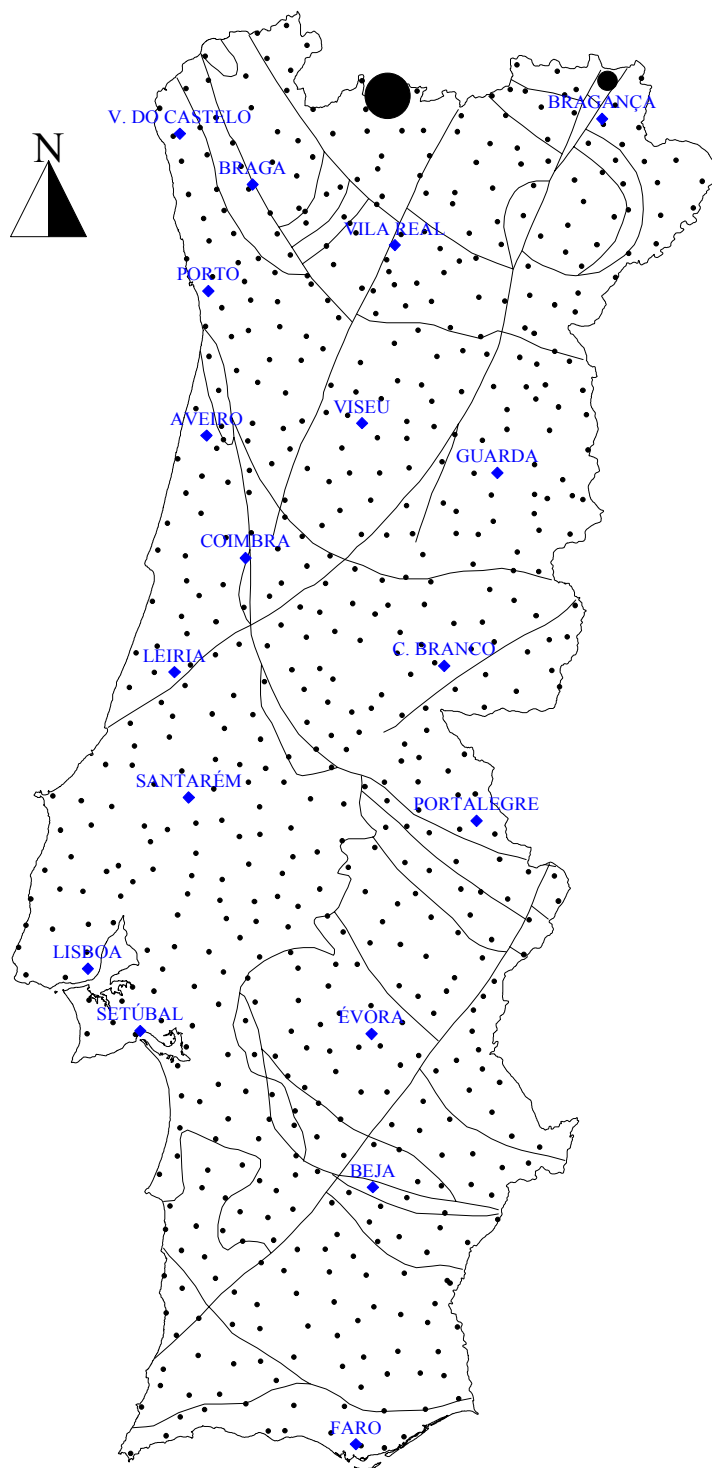
(<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

Au

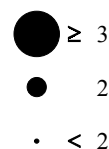
Sedimentos
de Corrente

N=653

OURO em SEDIMENTOS de CORRENTE



ppm (percentil)



— Limites Geostruturais
e Falhas

100 km



Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	79
Massa Atômica	196.967
Densidade (g/cm ³)	19.32
Raio Atômico (Å)	1.44
Propriedades do óxido	anfotérico
Grupo(s)	metal nobre
Afinidade	siderófilo (calcófilo)

Minerais típicos do elemento

Au nativo, silvanite (AgAuTe ₄)

Possíveis minerais hospedeiros

galena, blenda, calcopirite, arsenetos, tetraedrite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	0.003	Arenitos, Quartzitos	0.005
Crusta continental superior	0.003	Grauvaques	-
Granitos, Granodioritos	0.0023	Argilitos, Xistos	0.004
Gabros, Basaltos	0.0032	Calcários	0.005
Rochas Ultramáficas	0.0032	Solos	0.002

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Ag-As-Sb-Au-Hg-Se-Te (depósitos de metais preciosos), Fe-Zn-Cu-Au (em muitos sulfuretos)

MOBILIDADE AMBIENTAL Em ambiente mineralizado, é limitada devido à refratividade do Au nativo; em ambiente não mineralizado é aparentemente elevada.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS

USOS / FONTES ANTROPOGÊNICAS Ourivesaria.

IMPACTO BIOLÓGICO Pode ser concentrado em plantas sob forma de complexos cianetados.

PROSPECÇÃO O As em solos e sedimentos é o guia mais eficaz na prospecção de depósitos de Au com arsênio.

O Boro é um elemento traço da crosta.

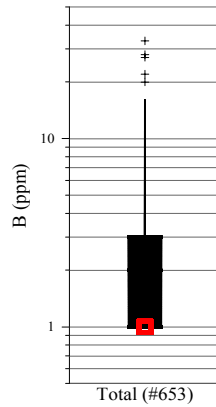
A fonte natural mais importante de B é a água do mar. Assim sendo o spray marinho é uma fonte importante que contribui para o enriquecimento atmosférico deste elemento nas zonas costeiras. Em termos litológicos, as rochas metassedimentares apresentam habitualmente enriquecimento em B, relativamente às restantes.

Em Portugal Continental verifica-se que 58% das amostras (n = 378) de sedimentos de corrente apresentam teor inferior ao limite de detecção. A razão mais provável para este número tão elevado é que a maioria das fases minerais hospedeiras deste elemento não são destruídas pelo ataque com água régia.

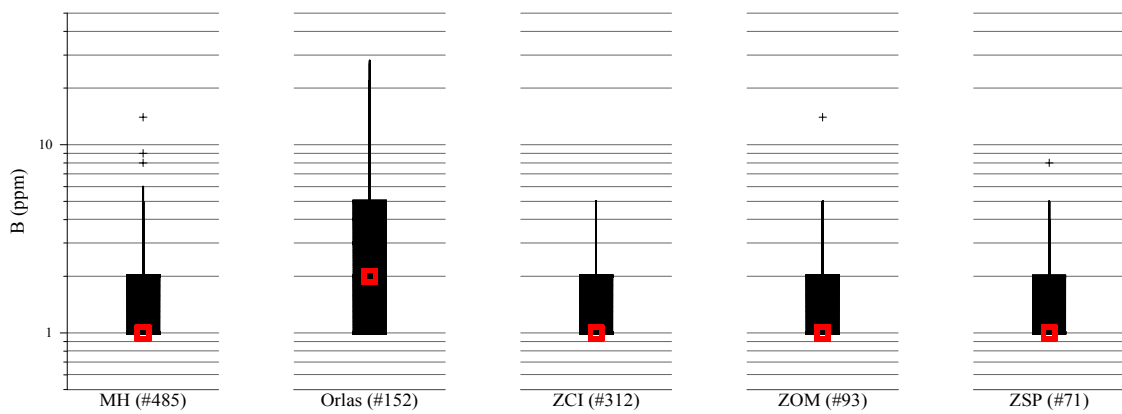
Verifica-se que os teores mais elevados se encontram nas Orlas, nomeadamente nas amostras classificadas como carbonatadas, como aliás se pode ver no respectivo gráfico “box-plot”. Ainda nas Orlas, nota-se uma quebra brusca de teores de W para E junto ao troço baixo do rio Tejo. Para Este deste rio desenvolve-se a bacia Terciária do Tejo e Sado, classificada quato à origem como continental, ao passo que para Oeste, as formações sedimentares são essencialmente de origem marinha, ficando assim justificado os teores mais elevados que aqui se observam. A proximidade do mar também poderá contribuir para os valores mais elevados que se observam junto à costa.

A existência de alguns teores acima do limite de detecção em amostras colhidas sobre o Maciço Hespérico poderá ser explicada: a) quer pela elevada meteorização química das rochas, traduzida numa elevada quantidade de minerais de alteração nos sedimentos de corrente e b) quer pelo facto de essas amostras terem sido colhidas em locais influenciados por ocorrências minerais e/ou escombrelas de explorações mineiras a cujos minérios ou gangas o boro possa estar associado.

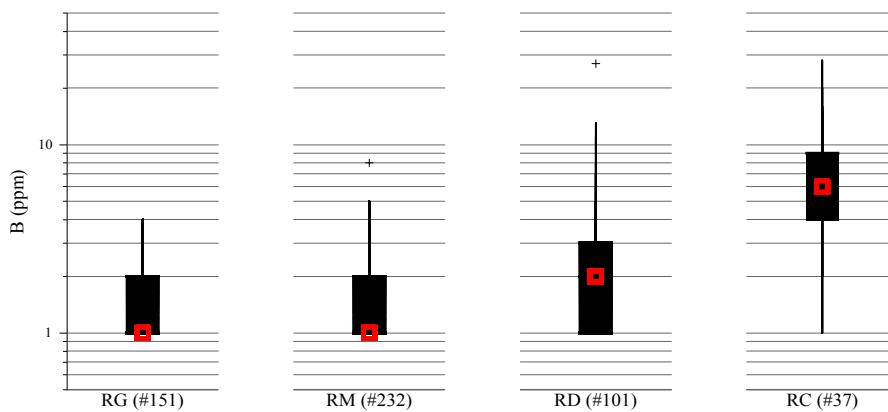
"Box-Plot" do Boro



"Box-Plot" dos dados de B, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de B, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
<2	<2	<2	<2	2	3	11	33	128.0

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<2	<2	<2	<2	<2	2	5	14	74.6
Orlas	<2	<2	3	2	4	5	20	28	111.2
ZCI	<2	<2	<2	<2	<2	2	4	5	60.5
ZOM	<2	<2	<2	<2	<2	2	5	14	89.9
ZSP	<2	<2	<2	<2	<2	2	5	8	76.0

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia(ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	<2	<2	<2	<2	<2	2	4	4	60.7
RM	<2	<2	<2	<2	<2	2	5	8	66.9
RD	<2	<2	<2	2	3	3	11	27	127.1
RC	<2	4	5	6	7	9	20	28	77.6

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	5
Massa Atômica	10.811
Densidade (g/cm ³)	2.34
Raio Atômico (Å)	0.83
Propriedades do óxido	ácido fraco
Grupo(s)	não-metal leve
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

borax (Na₂B₄O₅(OH)₄·8H₂O), turmalina ((Na,Ca)(Mg,Fe²⁺,Fe³⁺,Al,Li)Al₆(BO₃)₃Si₆O₁₈OH₄), colemanite (CaB₃O₄(OH)₃·H₂O), datolite (CaBSiO₄(OH)), kernite (Na₂B₄O₆·(OH)₂·3H₂O), ulexite (NaCaB₅O₆(OH)₆·5H₂O)

Possíveis minerais hospedeiros

feldspatos, micas

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	11	Arenitos, Quartzitos	35
Crusta continental superior	17	Grauvaques	37
Granitos, Granodioritos	10	Argilitos, Xistos	100
Gabros, Basaltos	5	Calcários	20
Rochas Ultramáficas	3	Solos	29

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Li-Be-B-Nb-Sn (pegmatitos), Be-Li-B-Nb-Th-U (filões pegmatíticos), B-Be-Cu-Zn-Pb-Mo-W (skarns), B-Be-Sn-F-W (greisens), B-Na-K-Li-Mg-Ca (evaporitos); o teor de B em argilitos / xistos de origem marinha é muito superior aos de origem continental, como resultado do enriquecimento de B na água do mar.

MOBILIDADE AMBIENTAL Muito elevada sob condições de oxidação, de acidez e neutras a alcalinas; muito baixa em ambiente redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Adsorção pelos minerais argilosos. A adsorção por parte dos solos depende do pH.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Detergentes, cerâmica, indústria vidreira, esmaltes, ligas, abrasivos, fertilizantes, retardadores de fogo, indústria farmacêutica, indústria nuclear. Combustão de carvão, esgotos, fertilizantes. “Spray” marinho.

IMPACTO BIOLÓGICO Essencial para alguns organismos. Os boratos e o B elementar são considerados não tóxicos para os humanos. Teores elevados nos solos, podem ser tóxicos para as plantas; algumas plantas têm baixa tolerância para o B (p.ex.: pinheiros).

PROSPECCÃO Os sintomas provocados pela toxicidade nas plantas pode ser usada na prospecção de áreas enriquecidas em B. O B em materiais superficiais pode ser usado como guia de áreas enriquecidas em boratos, depósitos hidrotermais com turmalinas, axinite ou outros silicatos boratados.

O Bário é um elemento traço importante da crosta terrestre. Em geral, as rochas graníticas e as metassedimentares apresentam os teores mais elevados de Ba. Por outro lado, é mais ou menos aceite que as fontes geogénicas de Ba são mais importantes que as antropogénicas.

Em Portugal Continental pode observar-se um padrão geoquímico do Ba que não é, de uma forma clara, directamente relacionável com as classes litológicas, sendo-o um pouco melhor com as zonas geotectónicas. Apesar de tudo, as amostras colhidas em terrenos dominados por rochas metassedimentares (mdn = 70 ppm) são as que apresentam teores médios mais elevados; quanto às zonas geotectónicas, as amostras das zonas de Ossa Morena (mdn = 95 ppm) e Sul Portuguesa (mdn = 83 ppm) apresentam teores mínimos e médios acima das restantes.

O aspecto mais marcante da distribuição do Bário é o conjunto de elevados teores que se observa na ZSP, sensivelmente coincidente com a conhecida Faixa Piritosa. Aqui existem mineralizações de sulfuretos maciços e de Fe-Mn, à qual frequentemente se associa níveis de barite.

Na área NE de Portugal o padrão geoquímico do Ba é caracterizado por apresentar teores relativamente elevados a envolver os maciços de Morais e Bragança, onde os teores são baixos. Já na área NW de Portugal surgem alinhamentos NW-SE de teores altos, espacialmente associados a falhas.

Nas Orlas observam-se também alguns teores elevados. Muitos deles, poderão ser explicados por uma forte presença de sulfatos e carbonatos; outros, de explicação mais difícil, poderão estar associados a conhecidas ocorrências de não metálicos, tais como, gesso e/ou carvão e/ou diatomitos e/ou sal-gema e/ou betuminosos (ex.: Oeiras, Oeste de Leiria).

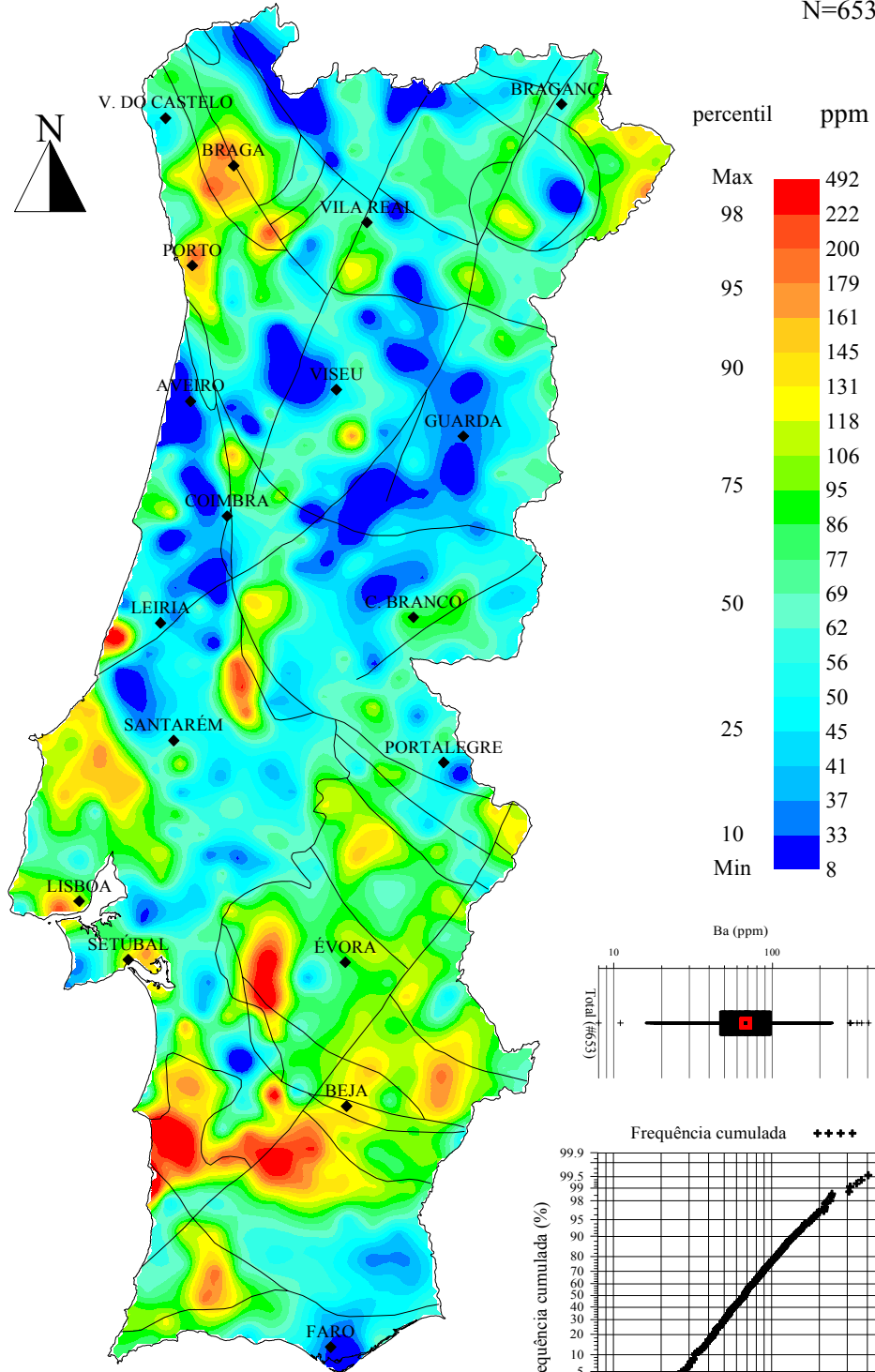
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

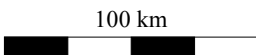
Ba

Sedimentos de Corrente

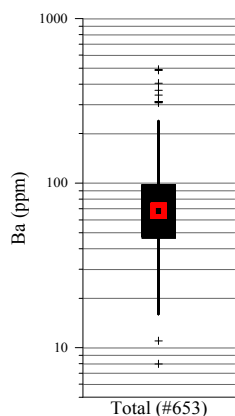
N=653



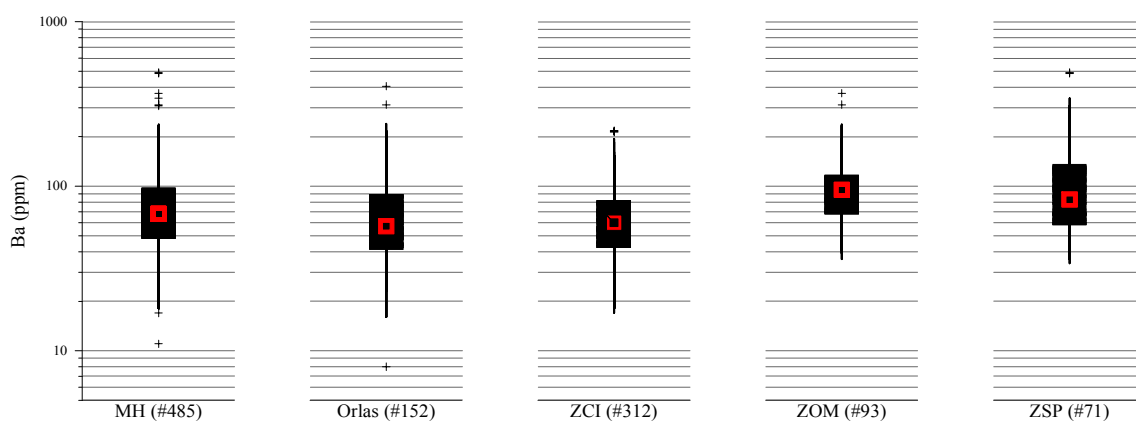
— Limites Geostruturais e Falhas



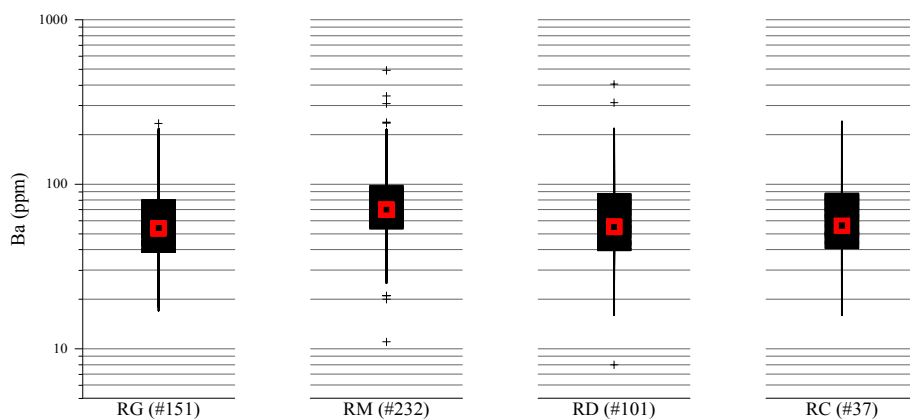
"Box-Plot" do Bário



"Box-Plot" dos dados de Ba, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Ba, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
8	47	68	68	80	97	222	492	67.7

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	11	49	69	68	81	96	234	492	66.7
Orlas	8	42	62	57	75	88	217	406	73.9
ZCI	11	43	58	60	66	81	162	234	52.4
ZOM	36	69	93	95	102	115	313	367	50.7
ZSP	34	59	92	83	114	134	486	492	78.9

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	17	39	55	54	64	79	199	234	61.6
RM	11	22	72	70	82	97	234	492	63.7
RD	8	40	60	55	73	86	217	406	78.7
RC	16	41	58	56	70	87	217*	240	69.6

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	56
Massa Atômica	137.327
Densidade (g/cm ³)	3.594
Raio Atômico (Å)	2.17
Prop. do óxido	base forte
Grupo(s)	alcalino-terroso, metal leve
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

barite (BaSO₄), witerite (BaCO₃), benitoite (BaTiSi₃O₉)

Possíveis minerais hospedeiros

feldspato K, micas, apatite, calcite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	584	Arenitos, Quartzitos	170
Crusta continental superior	668	Grauvaques	426
Granitos, Granodioritos	840	Argilitos, Xistos	550
Gabros, Basaltos	330	Calcários	92
Rochas Ultramáficas	0.4	Solos	300

ASSOCIAÇÕES NATURAIS K-Rb-Ba (granitóides), Ba-Pb-Zn (sulfuretos sob a forma de barite e carbonatitos).

MOBILIDADE AMBIENTAL Baixa sob condições de oxidação, de acidez e neutras a alcalinas; muito baixa em ambiente redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Presença de sulfatos e carbonatos. Adsorção.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Lamas de perfuração, indústria vidreira, cerâmica, tintas, aparelhos de televisão, borracha, indústria do papel, eletrônica, pirotecnia.

Meteorização de minerais de Ba. Em geral, as fontes geogênicas são consideradas mais importantes do que as antropogênicas (fundição do Cu, indústria automóvel e fundição do aço).

IMPACTO BIOLÓGICO Poderá ser essencial para alguns organismos. Compostos solúveis são tóxicos para os humanos, animais e plantas.

PROSPECCÃO O Ba em materiais superficiais tem sido usado como guia para depósitos de Ba, polimetálicos e carbonatitos; Ba/Sr nas rochas e solos já foi utilizado para definir zonas mineralizadas em Cu-Mo.

O Bismuto é muito raro na natureza. O teor total nas rochas é de 0.085 ppm, podendo ser um pouco mais elevado nalguns tipos de rochas, como é o caso dos metassedimentos (1.0 ppm), das rochas ultramáficas (1.2 ppm) ou de alguns pegmatitos.

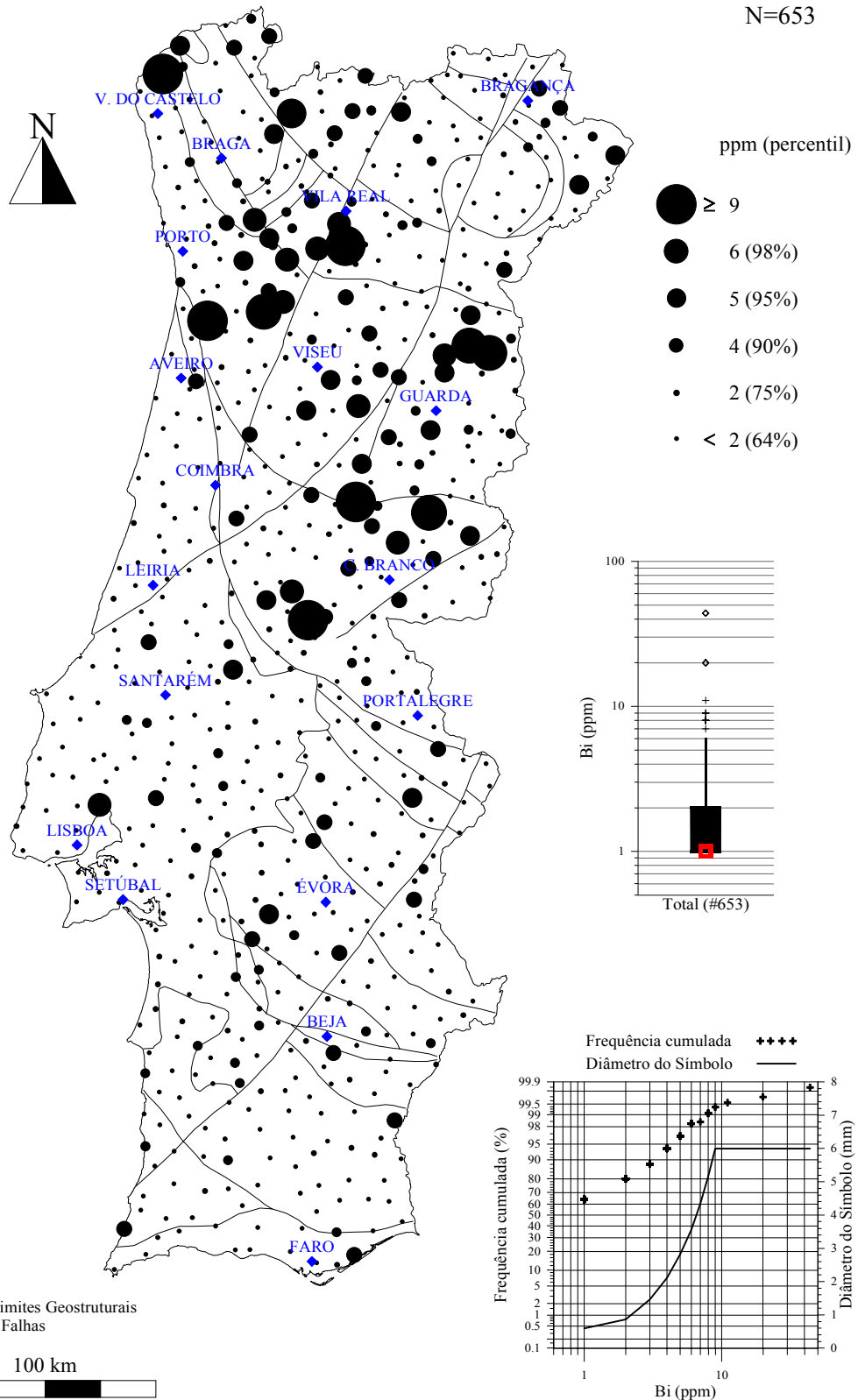
Do total das amostras de sedimentos de corrente de Portugal analisadas, verifica-se que 64% apresenta teores abaixo do LD. Era de esperar, logo à partida, este elevado número, uma vez que o limite de detecção (2 ppm) indicado pelo laboratório é demasiado elevado, se comparado com os valores típicos das rochas.

Em Portugal o Bi apresenta um padrão geoquímico aparentemente errático. Ainda assim, verifica-se que é na Zona Centro Ibérica onde se concentra a grande maioria dos teores acima do limite de detecção. Apesar de se poder admitir que alguns destes teores acima do LD possam ser erros de laboratório, é de admitir que alguns dos teores sejam explicados pela proximidade de ocorrências minerais e/ou escombreliras de antigas explorações mineiras, nomeadamente de W, Sn, Mo, Pb, Au, Ag, U, às quais o Bi aparece frequentemente associado.

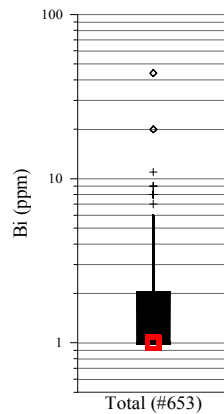
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

Bi
Sedimentos de Corrente

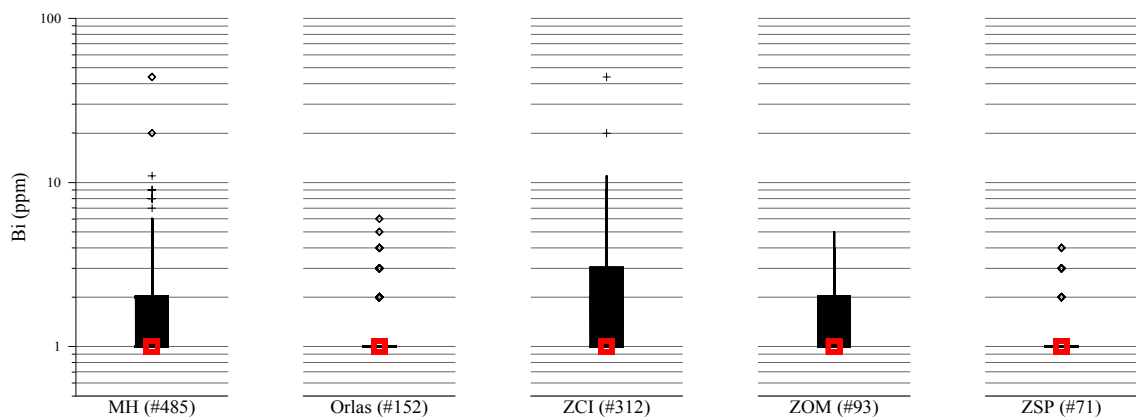
N=653



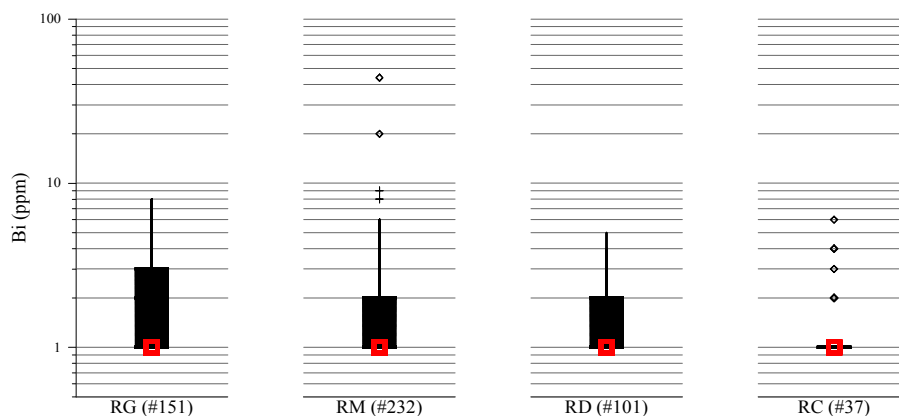
"Box-Plot" do Bismuto



"Box-Plot" dos dados de Bi, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Bi, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detriticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
<2	<2	<2	<2	<2	2	6	44	121.7

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<2	<2	<2	<2	2	2	7	44	126.4
Orlas	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	6	60.7
ZCI	<2	<2	<2	<2	2	3	8	44	133.7
ZOM	<2	<2	<2	<2	<2	2	5	5	62.9
ZSP	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4	56.2

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	<2	<2	<2	<2	2	3	6	8	74.0
RM	<2	<2	<2	<2	2	2	5	8	167.0
RD	<2	<2	<2	<2	<2	2	4	5	56.8
RC	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4*	6	75.0

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

BISMUTO

Bi

Propriedades Físico-Químicas

Número Atómico	83
Massa Atómica	208.980
Densidade (g/cm ³)	9.747
Raio Atómico (Å)	1.55
Prop. do óxido	ácido fraco
Grupo(s)	metal pesado
Afinidade	calcófilo

Minerais típicos do elemento

Bi nativo, bismutinite (Bi₂S₃), bismite (Bi₂O₃), bismutite (Bi₂O₂(CO₃))

Possíveis minerais hospedeiros

apatite, galena, blenda, calcopirite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	0.085	Arenitos, Quartzitos	0.3
Crusta continental superior	0.123	Grauvaques	-
Granitos, Granodioritos	0.3	Argilitos, Xistos	1.0
Gabros, Basaltos	0.05	Calcários	0.1
Rochas Ultramáficas	1.2	Solos	0.8

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Mo-Sn-W-Cu-Pb-Ag-Au (depósitos polimetálicos), Sb-As-Bi (sulfuretos).

MOBILIDADE AMBIENTAL Baixa sob condições de oxidação, de acidez e neutras a alcalinas; muito baixa em ambiente redutor. Em geral forma compostos insolúveis.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Óxidos de Fe

USOS / FONTES AMBIENTAIS Ligas metálicas, indústria farmacêutica, eletrônica, sistemas de detecção e extinção de fogos, catalizadores, cosmética, coloração, baterias, magnetes, medicina dentária.

Escombrelras e fundição de Pb, Cu, Ag e Au, do qual é frequentemente recuperado. Não são conhecidos casos de poluição ambiental grave provocada pelo Bi.

IMPACTO BIOLÓGICO Considerado não essencial. É considerado um dos metais pesados menos tóxicos embora se registem alguns casos de efeitos tóxicos em humanos.

PROSPECCÃO O teor em Bi nos materiais superficiais parece não ser mais eficaz na prospecção em áreas mineralizadas do que elementos mais abundantes aos quais costuma estar associado, como por exemplo o Pb.

O Cálcio é um dos elementos maiores da crosta terrestre. Com a exceção das rochas carbonatadas, esmagadoramente constituídas por CaCO_3 , a grande maioria das rochas apresenta teores de Ca relativamente semelhantes, que em termos de valores médios variam entre 0.9% (granitos) e 7.4% (gabros e basaltos).

A água do mar contém cerca de 20 vezes mais Ca do que a água doce, o que faz do spray marinho uma fonte natural de Ca.

A distribuição do Ca no território de Portugal continental apresenta um padrão óbvio, marcadamente geogénico. Os teores elevados são especialmente coincidentes com a ocorrência de rochas carbonatadas que se observam predominantemente nas Orlas. As amostras colhidas sobre as restantes classes litológicas consideradas, apresentam teores médios muito semelhantes e de uma ordem de grandeza 50 vezes inferior à classe das rochas carbonatadas.

Em termos de unidades geostruturais, verificam-se na Zona de Ossa Morena os teores mais elevados do Maciço Hespérico. Estes teores são justificados pelo facto de nesta unidade geostrutural aflorarem mármore, tufos calcários e outras rochas carbonatadas, bem como algumas rochas gabróicas, especialmente entre Campo Maior-Vila Viçosa-Avis e na área de Ferreira do Alentejo-Beja-Serpa-Vila Verde de Ficalho.

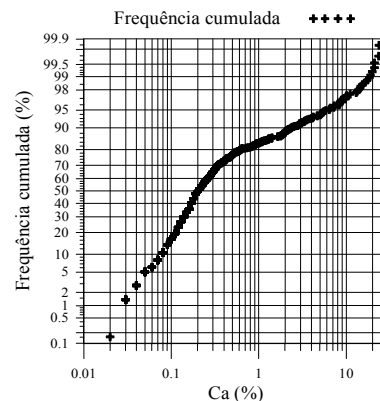
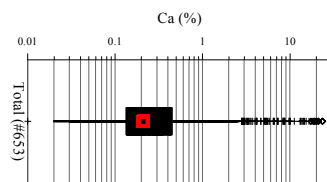
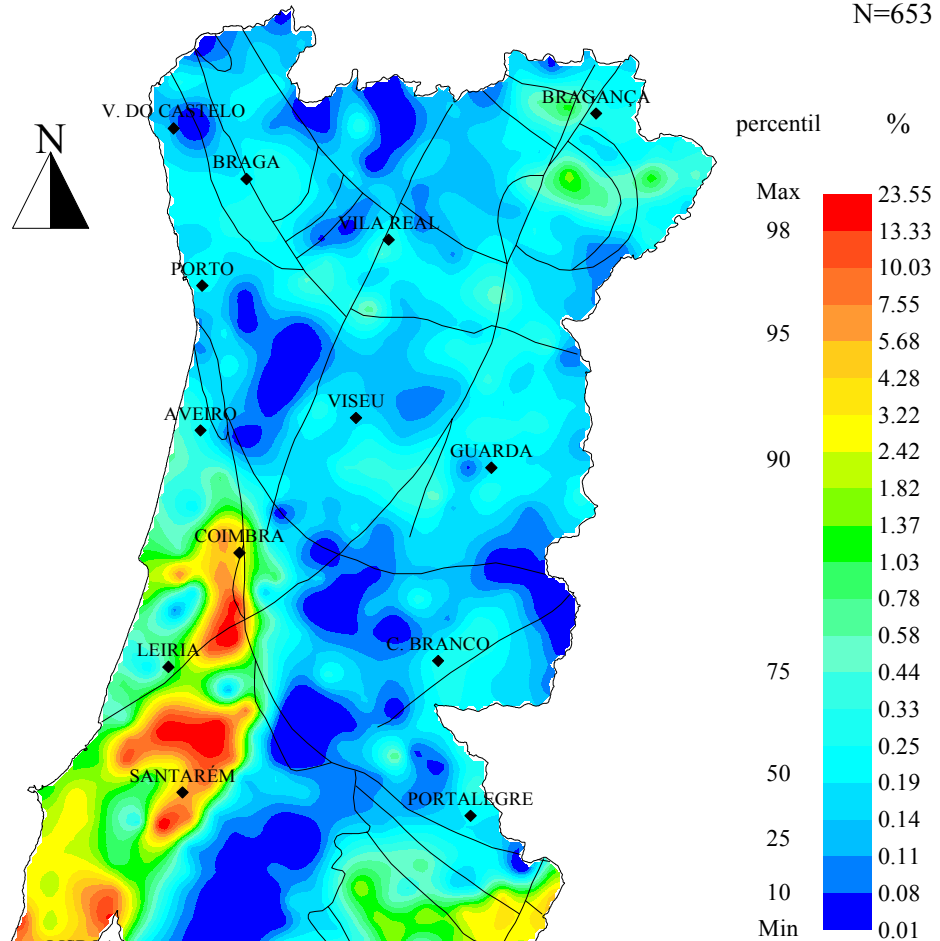
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

Ca

*Sedimentos
de Corrente*

N=653

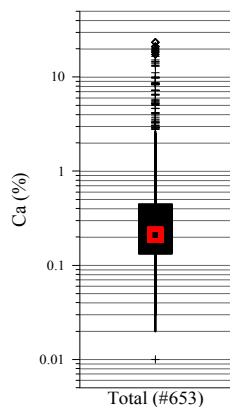


— Limites Geostruturais
e Falhas

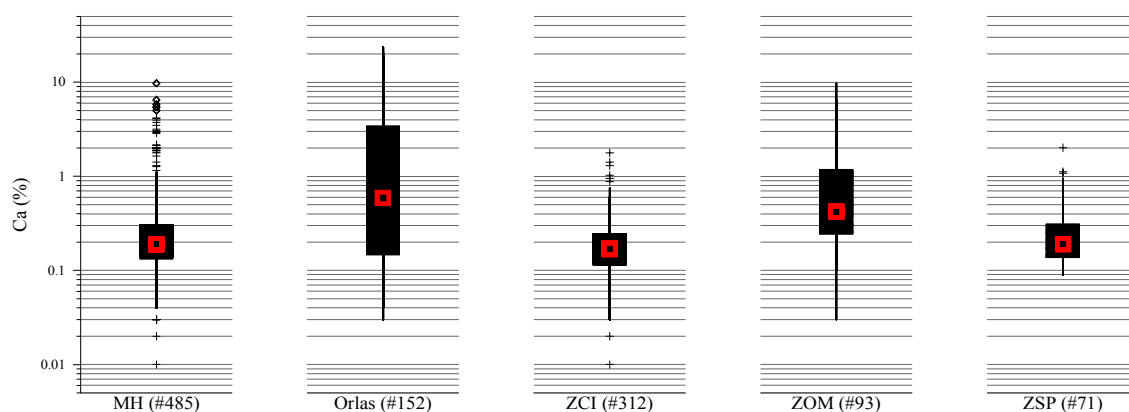
100 km



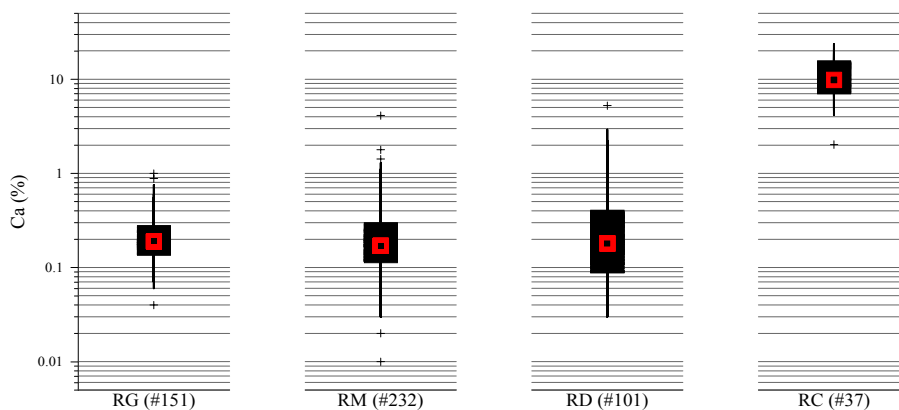
"Box-Plot" do Cálcio



"Box-Plot" dos dados de Ca, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Ca, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
100	1300	3000	2100	11200	4400	133400	235500	271.1

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	100	1300	2200	1900	4300	3100	37500	97700	207.5
Orlas	300	1500	7200	5900	33400	33500	210700	235500	165.2
ZCI	100	1100	1600	1700	2000	2400	7500	17800	91.5
ZOM	300	2500	5600	4200	11500	11600	65000	97700	144.1
ZSP	900	1400	2200	1900	2900	3100	11200	20200	104.1

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	400	1400	2000	1900	2300	2800	6000	10000	61.7
RM	100	1100	1800	1700	2600	3000	11200	41200	133.8
RD	300	900	2000	1800	4000	4000	22400	52600	172.5
RC	20200	71900	99000	98500	114400	152900	235000	235500	51.9

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atómico	20
Massa Atômica	40.078
Densidade (g/cm ³)	1.55
Raio Atômico (Å)	1.97
Prop. do óxido	base forte
Grupo(s)	alcalino-terroso, metal leve
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

calcite (CaCO₃), aragonite (CaCO₃), dolomite (CaMg(CO₃)₂), anidrite (CaSO₄), gesso (CaSO₄·2H₂O), fluorite (CaF₂) e muitos minerais primários, tais como, feldspatos, anfíbolos, piroxenas

Possíveis minerais hospedeiros

-

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	38500	Arenitos, Quartzitos	13000
Crusta continental superior	29450	Grauvaques	18582
Granitos, Granodioritos	9000	Argilitos, Xistos	22000
Gabros, Basaltos	74000	Calcários	380000
Rochas Ultramáficas	25000	Solos	-

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Ca-Sr (minerais), Cl-Ca-Na-Mg-Br-S (“spray” marinho).

MOBILIDADE AMBIENTAL Elevada.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Incorporação em matéria orgânica activa, adsorção, diminuição do pH. Solos ricos em Ca inibem a disponibilidade do Fe.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Cal, metalurgia, tratamento de água, indústria química, cimento, fertilizantes, ligas.

Em geral as fontes geogénicas são mais importantes que as antropogénicas. Poeiras provenientes de pedreiras em exploração e unidades industriais de transformação da pedra, meteorização das rochas, fábricas de cal e cimento, fertilizantes, acidificação. O arsenato de Ca é usado na agricultura e floresta.

IMPACTO BIOLÓGICO Essencial para a maioria dos organismos; é um dos principais nutrientes. Não é tóxico.

PROSPECCÃO Os minerais mais explorados são a calcite, dolomite, gesso e anidrite.

O Cádmio é um elemento traço da crosta terrestre. Os teores médios dos diferentes tipos de rochas variam relativamente pouco (entre <0.04 ppm nos arenitos e calcários e 0.3 ppm nos argilitos e xistos).

Das amostras de sedimentos de corrente analisadas para este projecto, 62% (n = 405) apresentam teores < LD (0.2 ppm). Era de esperar este elevado número, se compararmos o limite de detecção indicado pelo laboratório com os valores típicos das rochas, e tendo ainda em consideração que o método de ataque químico não é um método de ataque total.

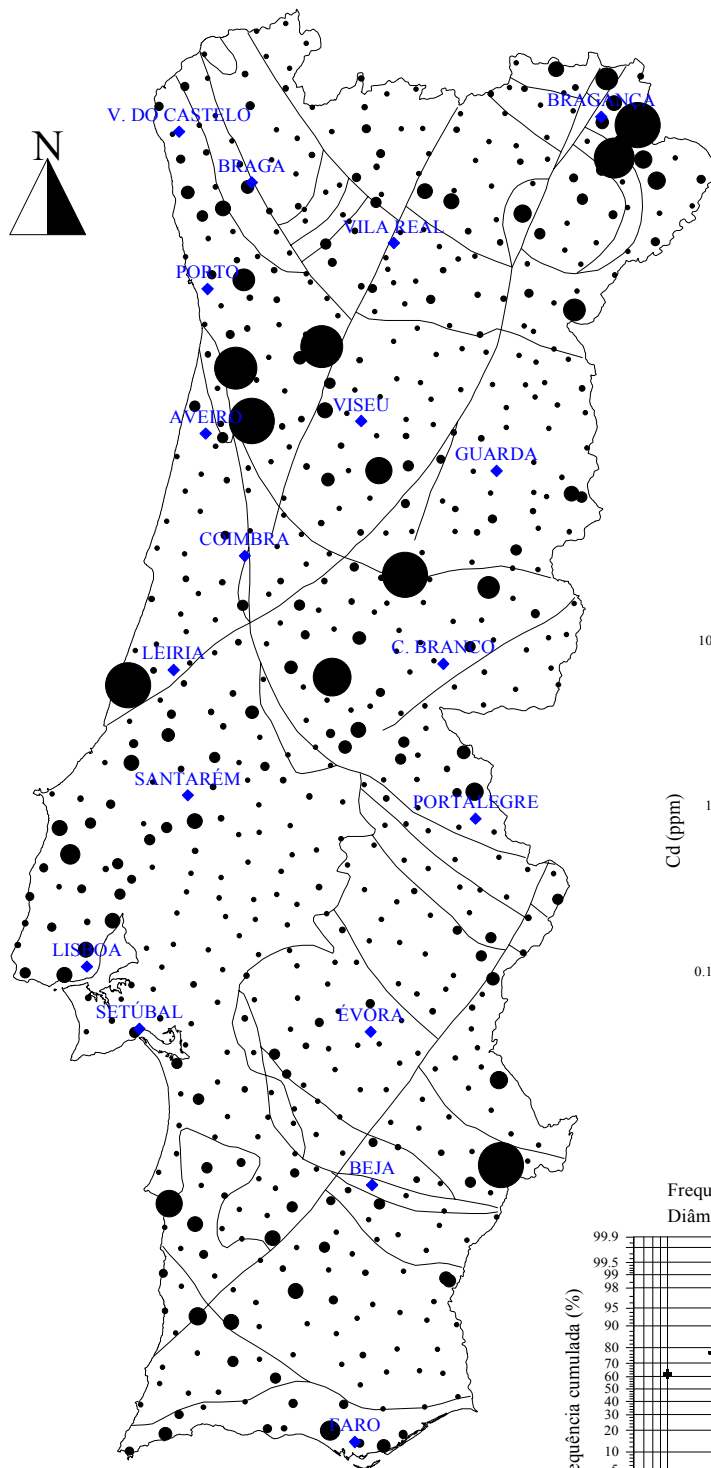
Observando os teores em Cd nos sedimentos de corrente de Portugal continental, verifica-se que os colhidos sobre rochas carbonatadas são os únicos que apresentam teores médios (mdn=0.3 ppm) superiores ao limite de detecção. O facto de o ião Cd^{2+} ser um potencial substituto do Ca^{2+} , em conjugação com o facto de os carbonatos serem totalmente destruídos pelo ataque com água régia deverá ser suficiente para justificar este resultado geoquímico.

Verifica-se ainda a existência de amostras com teores elevados distribuídas de forma mais ou menos dispersa por todo o país, embora com maior incidência na ZCI. Apesar desta aparente distribuição aleatória, todas estas amostras coincidem espacialmente com ocorrências minerais e/ou antigas explorações mineiras de elementos como o Zn, Pb, Au, Ag, Sb, W, Sn, Ti.

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

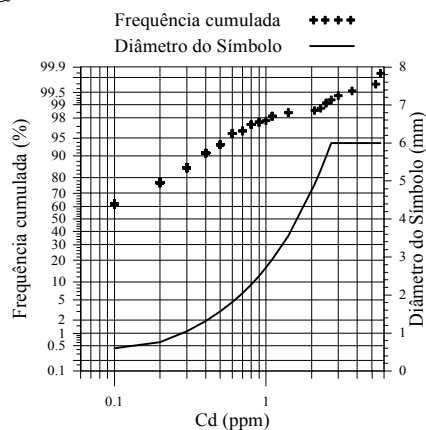
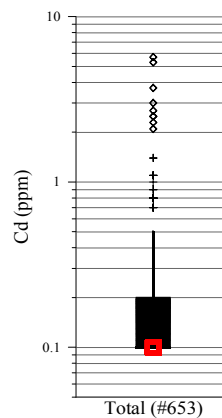
Cd
Sedimentos de Corrente

N=653



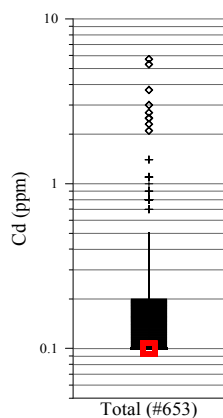
ppm (percentil)

- ≥ 2.7
- 1.1 (98%)
- 0.6 (95%)
- 0.4 (90%)
- 0.2 (75%)
- < 0.2 (62%)

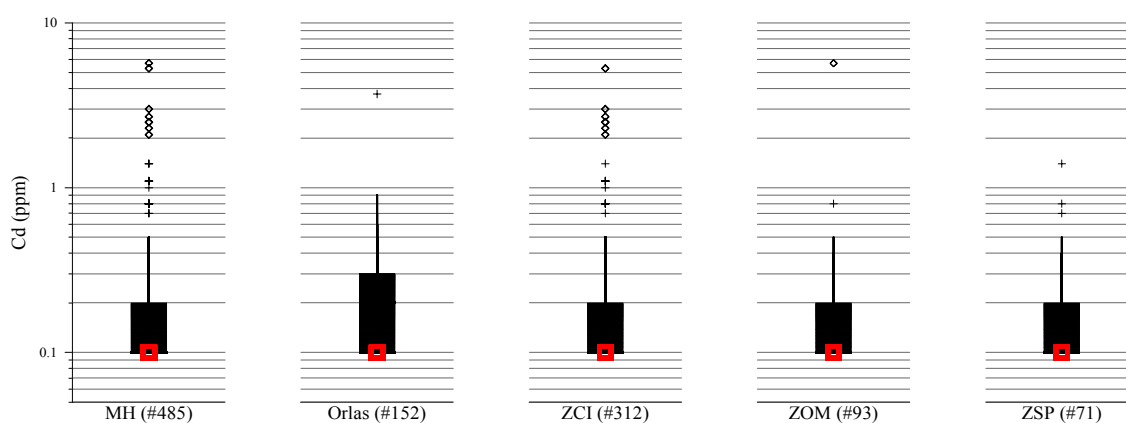


— Limites Geostruturais e Falhas
 100 km

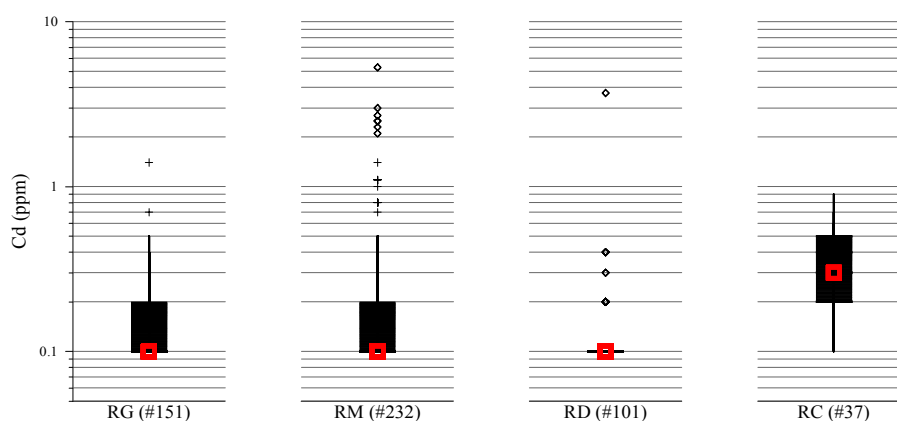
"Box-Plot" do Cádmio



"Box-Plot" dos dados de Cd, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Cd, classificados segundo a Litologia



MH=Maciço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detriticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.2	1.1	5.7	181.3

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.2	1.4	5.7	191.8
Orlas	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.3	0.7	3.7	141.4
ZCI	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.3	0.3	2.1	5.3	180.4
ZOM	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.2	0.8	5.7	276.7
ZSP	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.2	0.8	1.4	108.1

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.6	1.4	88.9
RM	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.3	0.2	2.5	5.3	184.8
RD	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.4	3.7	215.5
RC	<0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.5	0.7*	0.9	51.8

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	48
Massa Atômica	112.411
Densidade (g/cm ³)	8.65
Raio Atômico (Å)	1.49
Prop. do óxido	base
Grupo(s)	metal pesado
Afinidade	calcófilo

Minerais típicos do elemento

greenockite (CdS), octavite (CdCO₃), cadmoselite (CdSe), monteponite (contém até 5% de Cd)

Possíveis minerais hospedeiros

minérios de zinco, blenda (até 5%), smithsonite (até 5%), biotite, anfíbolos

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	0.1	Arenitos, Quartzitos	<0.04
Crusta continental superior	0.102	Grauvaques	-
Granitos, Granodioritos	0.1	Argilitos, Xistos	0.3
Gabros, Basaltos	0.2	Calcários	0.035
Rochas Ultramáficas	0.05	Solos	0.1-0.5

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Zn-Cd (em todo o tipo de ocorrências), Zn-Cd-Pg-Ba-F (depósitos do tipo “Mississippi Valley”). Pode substituir o Ca²⁺ e Mn²⁺.

MOBILIDADE AMBIENTAL Média sob condições de oxidação, de acidez e neutras a alcalinas; muito baixa em ambiente redutor. É muito solúvel a pH baixo.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Forma quelatos com os ácidos húmicos; é adsorvido pelas argilas.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Cromados e niquelados, baterias de Ni-Cd, colorantes, ligas, soldas, indústria do plástico, aparelhos de televisão.

O Cd é obtido essencialmente como sub-produto dos minérios de Zn-Cu-Pb. Combustão de carvão; escombros e fundição de Zn, Cu e Pb; moinhos de ferro e aço; cromados e niquelados; fertilizantes, pneus, lamas e águas de esgotos, incineração de resíduos.

IMPACTO BIOLÓGICO Parece ser essencial para alguns animais, mas com teores baixos. É tóxico. Parece ser carcinogénico. As plantas acumulam Cd via raízes; muitos legumes, tais como, aipo, cenouras, alface, espinafres, trigo concentram Cd.

PROSPECCÃO O Zn é melhor guia do que o Cd para minérios de Zn. Zn/Cd já foi usado para definição de uma província de Pb-Zn-Ag.

O Cobalto é um elemento traço da crosta terrestre. As rochas ultramáficas e máficas apresentam os níveis de teor mais elevados entre os diferentes tipos de rocha mais significativos da crosta, sendo ainda de destacar os níveis tipicamente baixos que o Co apresenta nos granitos, arenitos e calcários.

Os teores de Co nos sedimentos fluviais de Portugal continental têm um controlo eminentemente geogénico. As amostras colhidas sobre rochas metassedimentares, em particular as da Zona Sul Portuguesa (mdn = 19 ppm) e na área envolvente dos Maciços de Morais e Bragança (onde afloram rochas máficas e ultramáficas) apresentam teores elevados, ao contrário do que acontece nas Orlas e nas áreas dominadas por rochas graníticas. Na ZCI é particularmente nítida a separação entre as áreas dominadas por metassedimentos e as dominadas por granitos, verificando-se também uma boa relação com as principais fracturas que aqui se observam.

Voltando outra vez à Zona Sul Portuguesa, constata-se que aqui o “background” é mais elevado que no resto do país; repare-se que apenas uma amostra apresenta um teor inferior a 10 ppm. Parte dos elevados teores de Co podem justificar-se pela frequente associação deste elemento aos sulfuretos e aos óxidos de Fe-Mn, típicos da Faixa Piritosa, e também observados no Sector Sudoeste da ZSP.

A imagem obtida após extracção com Ac.NH_4 é substancialmente diferente, muito embora as características geogénicas permaneçam dominantes. Neste caso os teores mais elevados foram lidos nas amostras colhidas sobre as rochas carbonatadas. Comparando as medianas das duas extracções, verifica-se que o Ac.NH_4 extrai a mesma quantidade de Co, isto para os sedimentos colhidos sobre rochas carbonatadas; 20%, nos classificados como rochas detríticas e cerca de 10% no caso dos colhidos sobre rochas graníticas e metassedimentares.

Na ZCI o padrão geoquímico do Co mantém as mesmas características da extracção com água régia, embora naturalmente mais ténue. Na ZOM os teores mais elevados encontram-se espacialmente associados a algumas rochas carbonatadas e outras gabróicas.

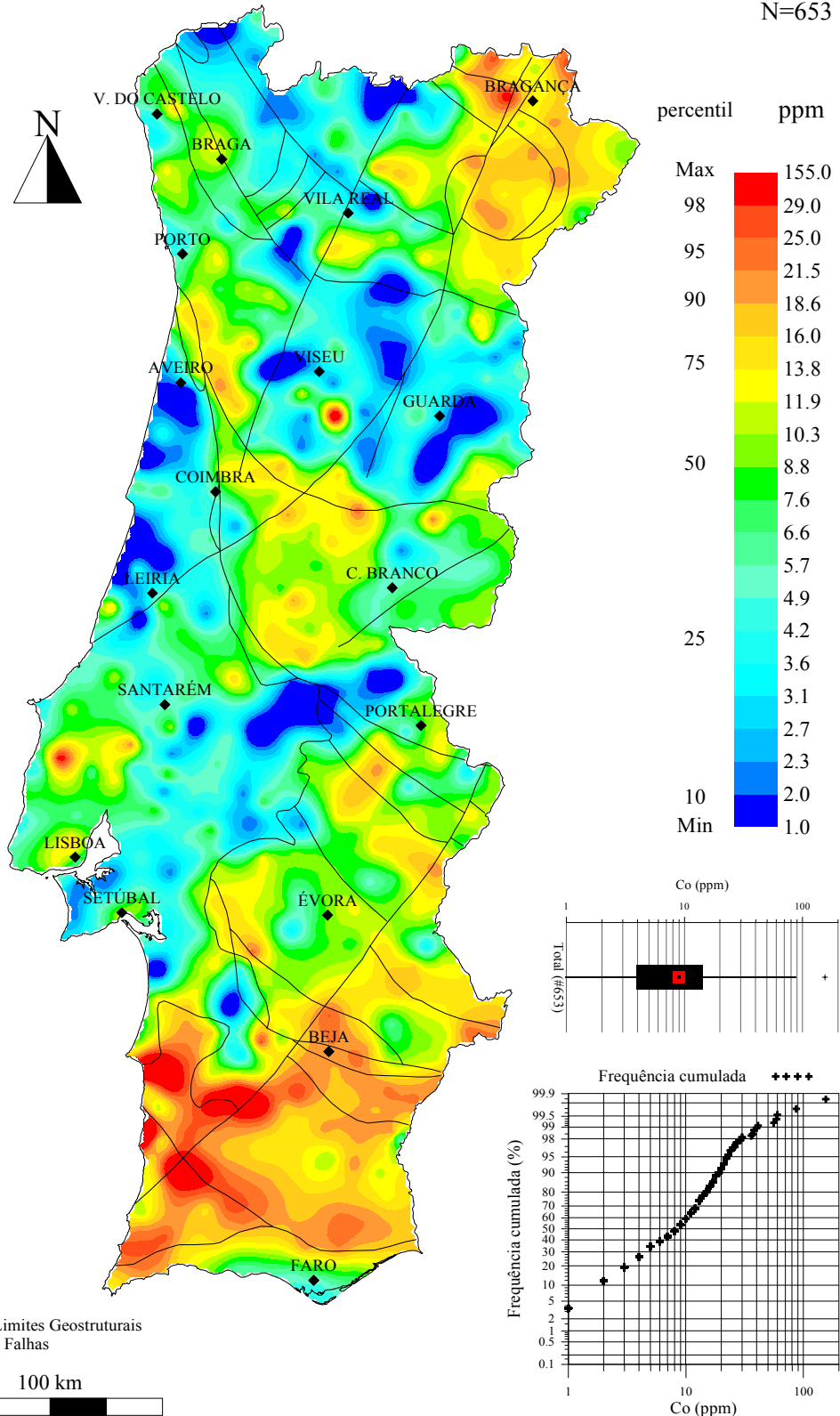
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

Co

Sedimentos
de Corrente

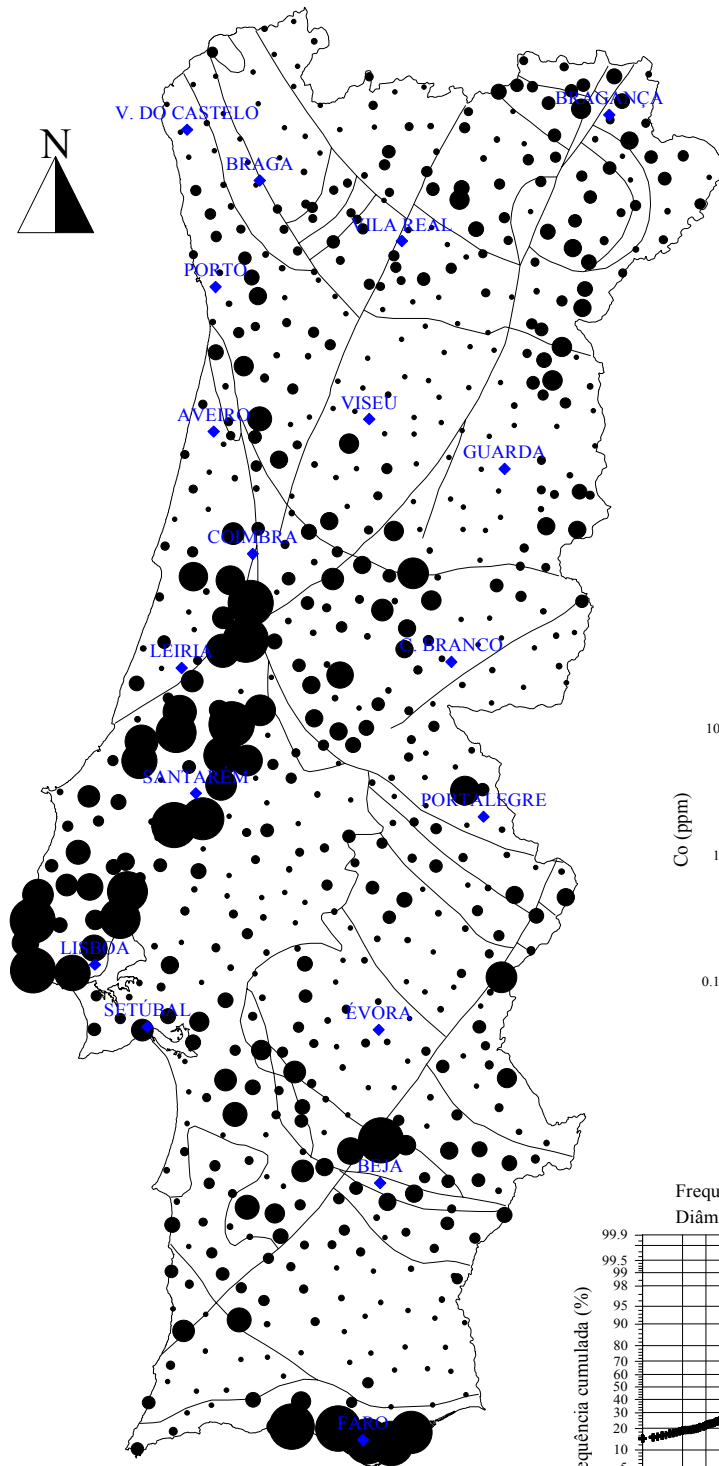
N=653



GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Acetato de Amónio, AAS)

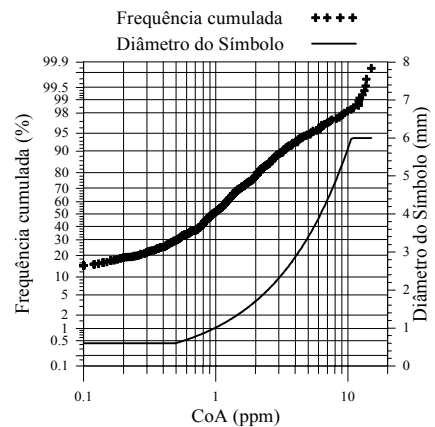
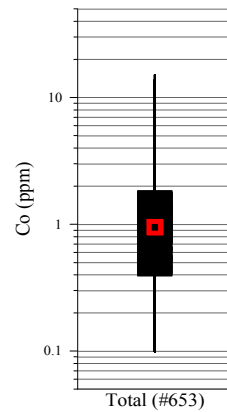
Co
Sedimentos de Corrente

N=653



ppm (percentil)

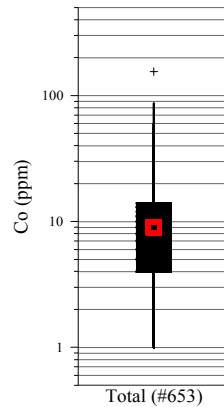
- ≥ 10.65
- 5.19 (95%)
- 3.23 (90%)
- 1.83 (75%)
- 0.95 (50%)
- < 0.50 (29%)



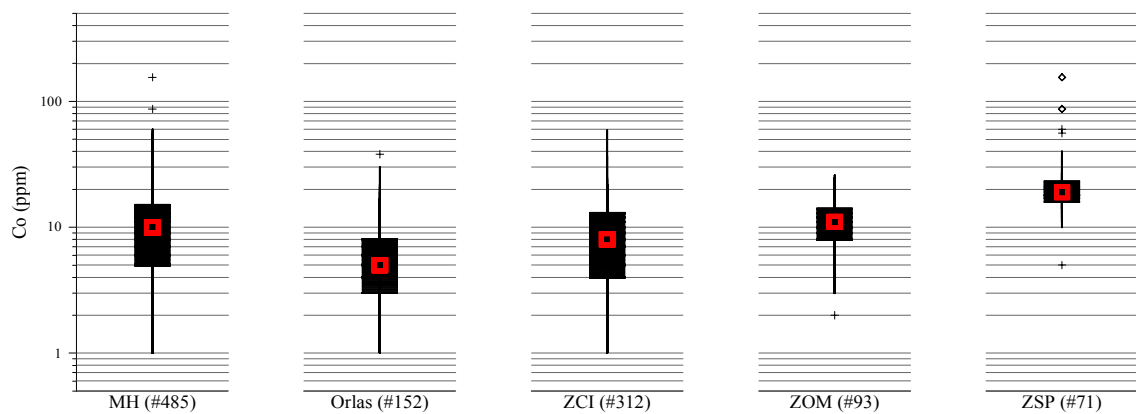
— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

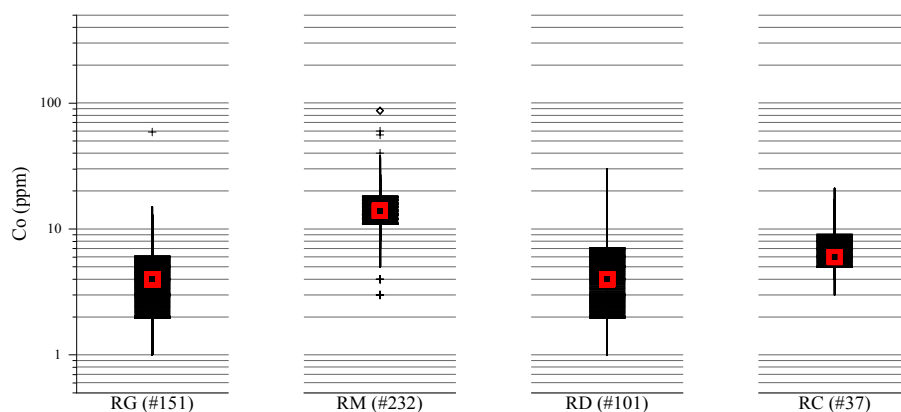
"Box-Plot" do Cobalto



"Box-Plot" dos dados de Co, classificados segundo a Zona Geostrutural

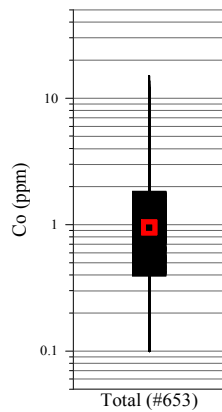


"Box-Plot" dos dados de Co, classificados segundo a Litologia

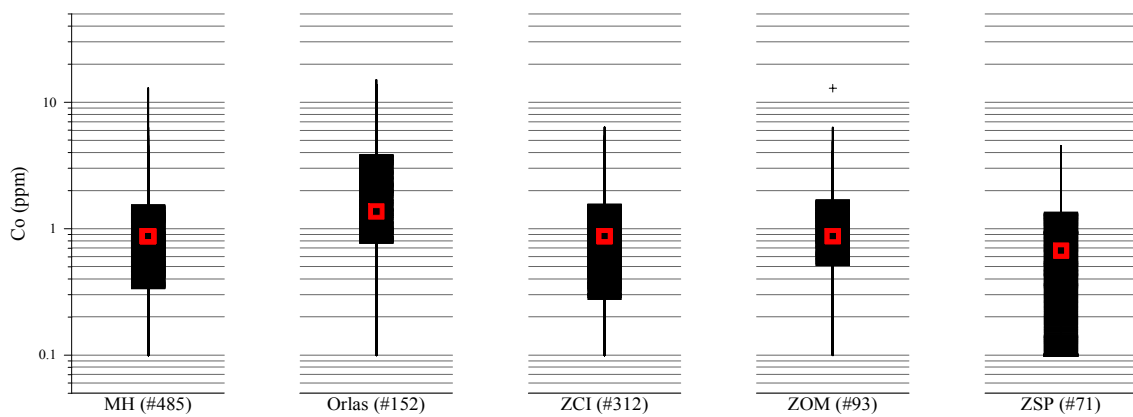


MH=Maciço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

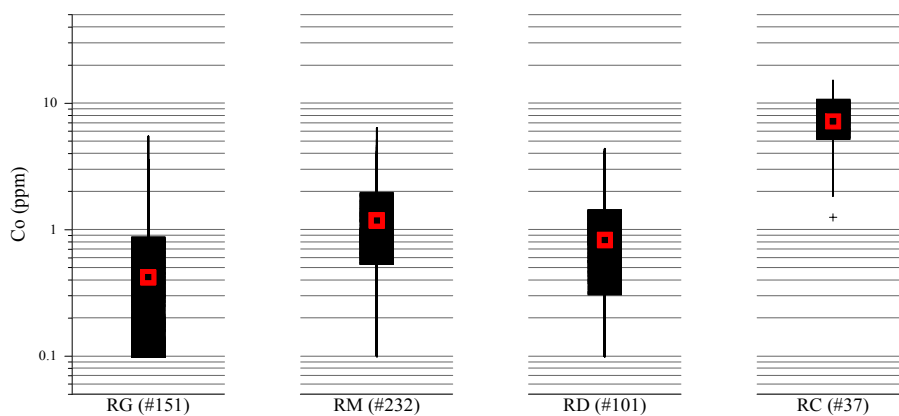
"Box-Plot" do Cobalto (Acetato de Amónio)



"Box-Plot" dos dados de Co (AA), classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Co (AA), classificados segundo a Litologia



MH=Maciço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
	1	4	8	9	10	14	29	155	95.7
Acetato de Amónio:									
	0.10	0.40	0.80	0.95	1.52	1.83	9.13	15.06	136.0

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	1	5	9	10	12	15	30	155	92.9
Orlas	1	3	5	5	6	8	21	38	82.9
ZCI	1	4	7	8	9	13	22	59	74.3
ZOM	2	8	10	11	11	14	25	26	43.8
ZSP	5	16	20	19	23	23	87	155	85.6
Acetato de Amónio:									
MH	0.10	0.34	0.67	0.87	1.13	1.52	4.16	12.88	101.7
Orlas	0.10	0.76	1.38	1.39	2.88	3.78	13.33	15.06	119.5
ZCI	0.10	0.28	0.66	0.87	1.10	1.54	3.58	6.35	92.1
ZOM	0.10	0.51	0.84	0.87	1.33	1.66	6.30	12.88	121.7
ZSP	0.10	0.10	0.49	0.67	0.89	1.34	4.16	4.51	100.7

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	1	2	4	4	5	6	13	59	111.8
RM	3	11	14	14	16	18	38	87	54.9
RD	1	2	4	4	5	7	17	30	83.9
RC	3	5	7	6	8	9	17*	21	52.4
Acetato de Amónio:									
RG	0.10	0.10	0.35	0.42	0.61	0.87	2.39	5.45	117.8
RM	0.10	0.54	0.91	1.18	1.36	1.94	4.21	6.35	77.6
RD	0.10	0.31	0.67	0.83	1.07	1.41	4.15	4.35	91.7
RC	1.25	5.20	6.77	7.18	7.74	10.58	13.80*	15.06	47.2

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	27
Massa Atômica	58.933
Densidade (g/cm ³)	8.90
Raio Atômico (Å)	1.25
Prop. do óxido	anfotérico
Grupo(s)	metal pesado
Afinidade	calcófilo, siderófilo

Minerais típicos do elemento

cobaltite (CoAsS), eritrite (Co₃(AsO₄)₂·8H₂O), glaucodot ((Co,Fe)AsS), linacite (Co₃S₄), smaltite (CoAs₃),

Possíveis minerais hospedeiros

olivina, piroxenas, anfíbulas, micas, granadas, pirite, blenda

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	24	Arenitos, Quartzitos	0.33
Crusta continental superior	11.6	Grauvaques	15
Granitos, Granodioritos	1	Argilitos, Xistos	19
Gabros, Basaltos	48	Calcários	0.1
Rochas Ultramáficas	110	Solos	10

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Ni-Co-Pt-Fe-Cu-Ag-Au-Se-Te-S (depósitos de sulfuretos massivos de Ni-Cu), Ni-Co-Ag-Fe-Cu-Pb-Zn-As-Sb-Bi-U (Minério de sulfuretos de Cu-Co), Co-Au-Ag (alguns minérios de Au e Ag), Ni-Co-Fe-Mn-Cr (laterites), Mn-Ni-Cu-Zn-Co (nódulos de Mn do fundo marinho), U-Co-V-As-Mo (alguns depósitos de U).

MOBILIDADE AMBIENTAL Média sob condições de oxidação, elevada em meio ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Presença de sulfuretos, adsorção, pH.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Ligas (magnetes), cerâmica, catalizadores, tintas, indústria aeroespacial, aço inoxidável, cromagem e niquelagem, indústria do plástico.

Exploração e tratamento de Ni, Ag, Pb, Cu e Fe; combustão de carvão; poeiras geogênicas, meteorização, fertilizantes.

IMPACTO BIOLÓGICO Elemento essencial. O Co é o átomo central da vitamina B12. É tóxico nos humanos em doses superiores a 25 mg/dia. Poeiras cobálticas são carcinogênicas. A carência em Co é mais frequente do que problemas de intoxicação. O problema do esgotamento de Co em solos agrícolas tem aumentado. Um solo é considerado carenciado se o teor em Co <5 ppm. Excesso de Co pode originar carência em Fe e Cu.

PROSPECCÃO Este elemento tem servido como elemento guia de depósitos de minério ricos em Co; no caso de o Cu acompanhar o Co no minério primário, aquele é um elemento mais eficaz do que este. Presume-se que algumas plantas podem ser bons indicadores de depósitos de Co.

O Crómio é um elemento traço da crosta terrestre. As rochas ultramáficas são, de longe, as que apresentam teores mais elevados, seguidas pelas máficas. A cromite, que é o mineral de Cr mais frequente nas rochas ultrabásicas não dissolve em água régia.

Alguns dos teores altos observados nas amostras de sedimentos fluviais de Portugal, após ataque com água régia, observam-se sobre os Maciços de Morais e Bragança, onde afloram rochas ultramáficas. Em termos das classes litológicas dominantes, verifica-se que os sedimentos fluviais originados a partir de rochas metassedimentares (mdn = 31 ppm) e de rochas carbonatadas (mdn = 22 ppm) são os que apresentam teores médios mais elevados. Em termos de zonas geotectónicas, verifica-se que na ZSP (mdn = 34 ppm; C%=30.8) e ZOM (mdn=32 ppm; C%=45.9) se registam teores monotonicamente elevados, indicando que são zonas, por um lado, enriquecidas e por outro, homogéneas quanto ao teor em Cr.

Os teores altos observados a Sul de Braga, junto ao Porto e a Sul deste, a Oeste de Leiria, a Norte de Santarém (Alcanena-Torres Novas), Lisboa-Setúbal, deverão ter uma explicação, pelo menos em parte, antropogénica, de origem industrial, embora possa, nalguns casos ter uma contribuição relacionada com antigas explorações mineiras; o caso de Rio de Frades (NW de Viseu) deverá relacionar-se em exclusivo com este último aspecto.

O ataque químico com AcNH_4 dissolve muito poucas fases de suporte onde se concentra o Cr. À parte as amostras originadas a partir de rochas carbonatadas, para as quais este ataque químico permite extrair cerca de 20% do obtido com água régia, para as restantes classes verifica-se que a percentagem de extracção em termos médios não ultrapassa 1%.

A imagem geoquímica obtida recorrendo ao ataque químico com AcNH_4 permite confirmar o que se referiu no parágrafo anterior. Permite ainda reafirmar a ideia da origem antropogénica para alguns dos teores elevados observados no caso do ataque com água régia.

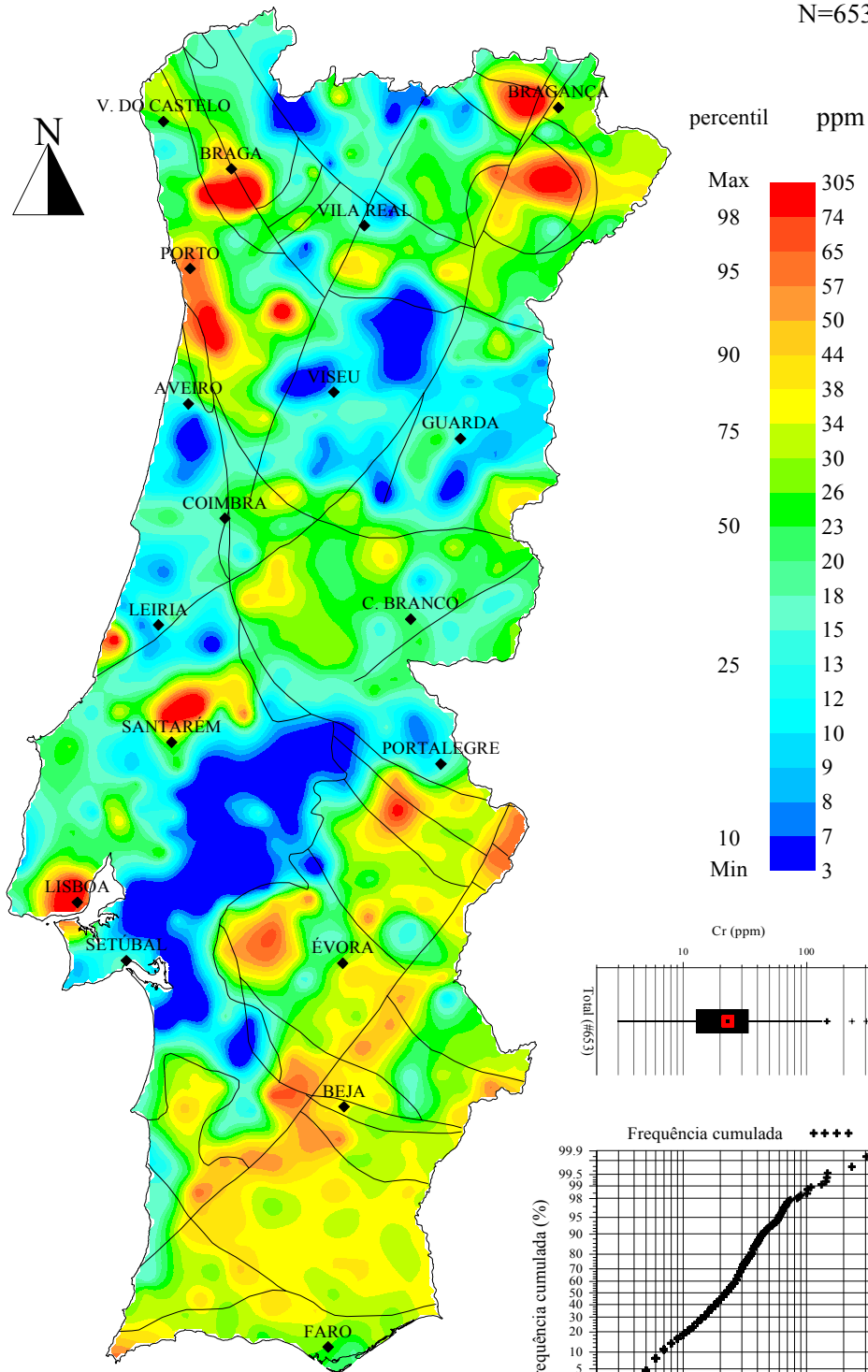
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

Cr

*Sedimentos
de Corrente*

N=653



— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

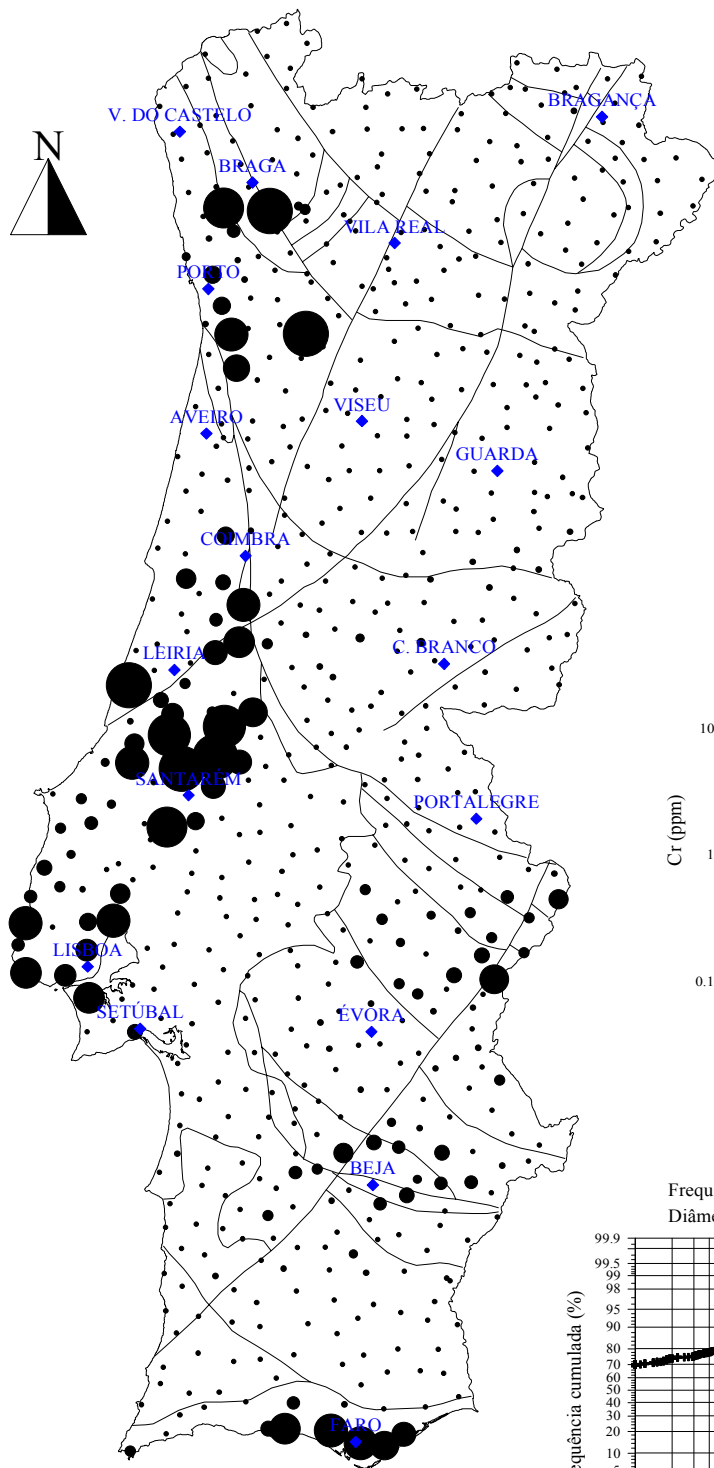
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000

(<80#, Acetato de Amónio, AAS)

Cr

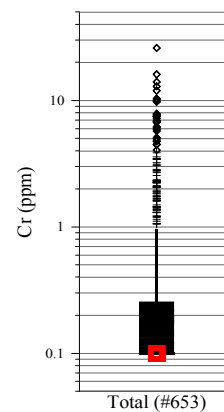
Sedimentos de Corrente

N=653

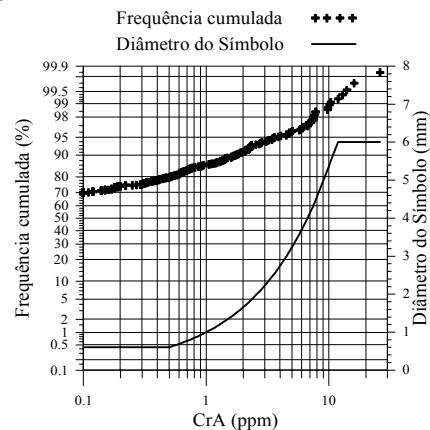


ppm (percentil)

- ≥ 11.50
- 7.51 (98%)
- 3.54 (95%)
- 1.72 (90%)
- < 0.50 (79%)



Total (#653)

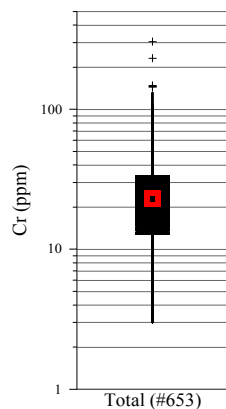


— Limites Geostruturais e Falhas

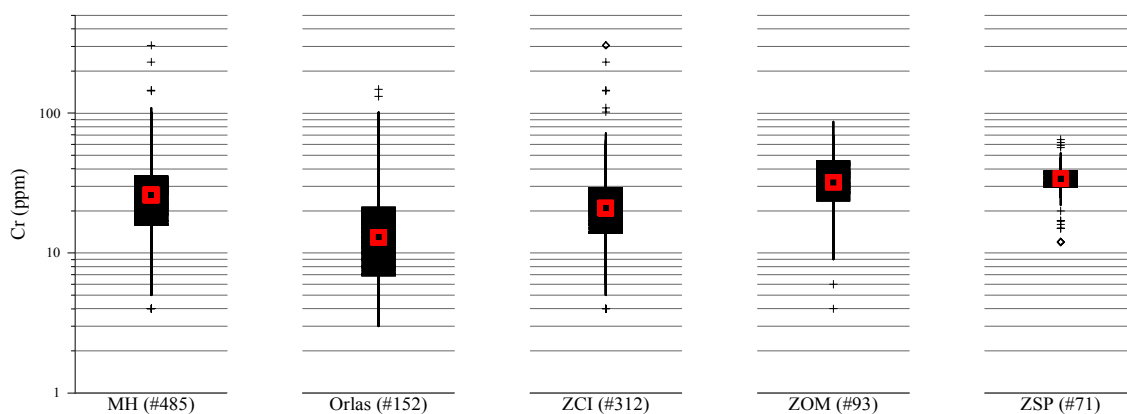
100 km



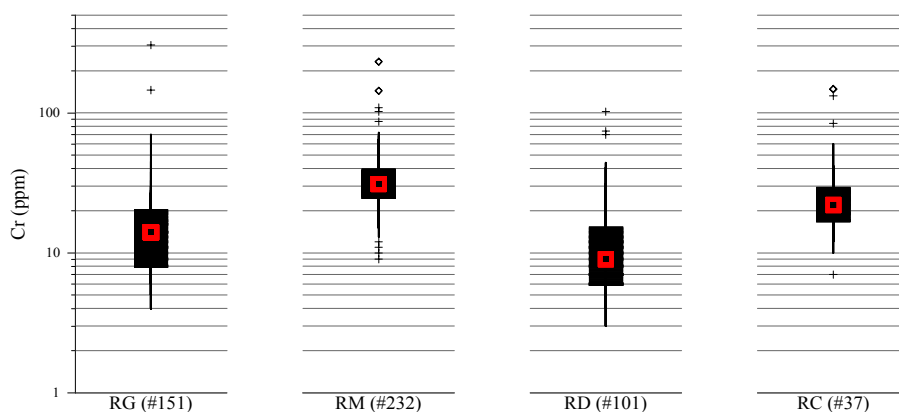
"Box-Plot" do Crómio



"Box-Plot" dos dados de Cr, classificados segundo a Zona Geostrutural

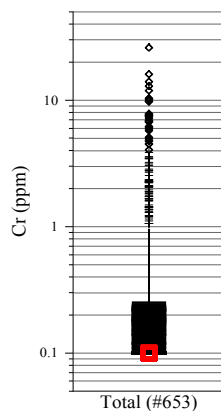


"Box-Plot" dos dados de Cr, classificados segundo a Litologia

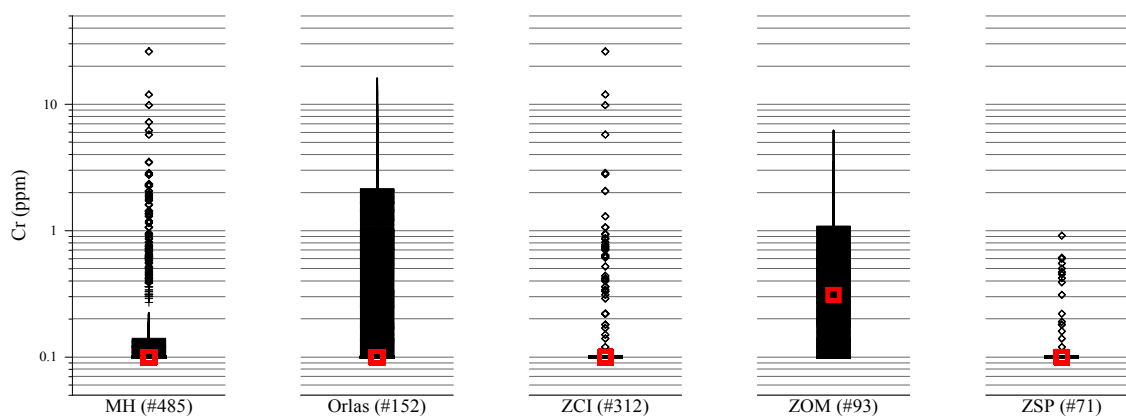


MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

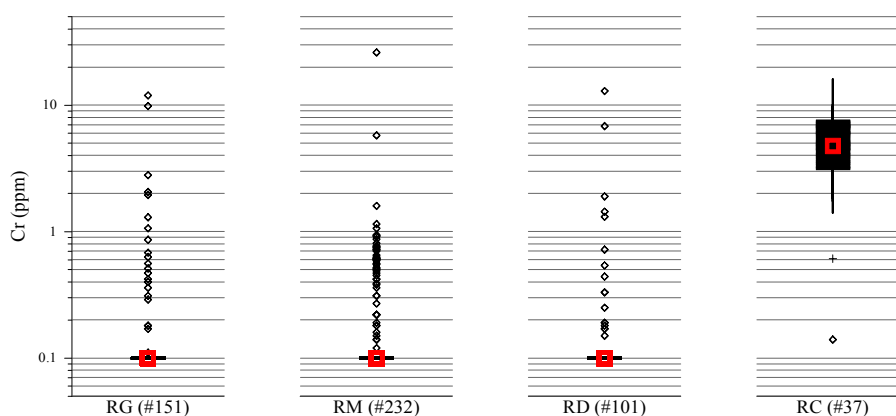
"Box-Plot" do Crómio (Acetato de Amónio)



"Box-Plot" dos dados de Cr (AA), classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Cr (AA), classificados segundo a Litologia



MH=Maciço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detriticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
	3	13	21	23	26	33	74	305	87.1
Acetato de Amónio:									
	0.10	0.10	0.20	0.10	0.66	0.25	7.51	26.13	309.1

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	4	16	24	26	29	35	70	305	80.5
Orlas	3	7	13	13	19	21	101	148	115.3
ZCI	4	14	20	21	25	29	72	305	103.7
ZOM	4	24	31	32	35	45	69	87	45.9
ZSP	12	30	33	34	34	38	62	65	30.8
Acetato de Amónio:									
MH	0.10	0.10	0.16	0.10	0.42	0.14	2.79	26.13	363.6
Orlas	0.10	0.10	0.38	0.10	1.74	2.11	10.39	16.09	173.6
ZCI	0.10	0.10	0.13	0.10	0.35	0.10	2.06	26.13	504.7
ZOM	0.10	0.10	0.34	0.31	0.73	1.06	3.50	6.22	134.8
ZSP	0.10	0.10	0.13	0.10	0.17	0.10	0.61	0.91	95.1

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	4	8	13	14	18	20	45	305	154.0
RM	9	25	32	31	35	39	87	232	58.4
RD	3	6	10	9	13	15	70	102	109.7
RC	7	17	24	22	31	29	132*	148	98.8
Acetato de Amónio:									
RG	0.10	0.10	0.13	0.10	0.33	0.10	2.06	11.92	386.6
RM	0.10	0.10	0.15	0.10	0.33	0.10	1.06	26.13	527.5
RD	0.10	0.10	0.13	0.10	0.36	0.10	1.90	12.92	401.6
RC	0.14	3.05	4.04	4.76	5.20	7.47	10.39*	16.09	62.2

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detriticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atómico	24
Massa Atómica	51.996
Densidade (g/cm ³)	7.19
Raio Atómico (Å)	1.25
Prop. do óxido	ácido forte
Grupo(s)	não-metal pesado
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

cromite (FeCr₂O₄), crocoite (PbCrO₄)

Possíveis minerais hospedeiros

piroxenas, anfíbolos, micas, granadas, espinelas

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	126	Arenitos, Quartzitos	35
Crusta continental superior	35	Grauvaques	88
Granitos, Granodioritos	4.1	Argilitos, Xistos	90
Gabros, Basaltos	170	Calcários	11
Rochas Ultramáficas	2980	Solos	43

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Cr-Cu-Ni-Co-PGE (Platinum Group Elements)

MOBILIDADE AMBIENTAL Muito baixa em todo o tipo de ambientes. A forma Cr⁶⁺ é mais móvel nos solos que a forma Cr³⁺, no entanto reduz-se rapidamente (algumas semanas) para esta última.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Mobilidade muito baixa.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Aço inoxidável, ligas, cromagem, corantes, cerâmica, catalizadores, tinturaria, curtumes, vernizes para madeira, tijolos refractários, fitas magnéticas.

Poeiras geogénicas, meteorização, indústria química, fundição de aço, electrometalurgia, fundição de Cu, combustão de gás natural, petróleo e carvão, lama de esgotos (sewage sludge?), incineração de resíduos, alguns fertilizantes de P.

IMPACTO BIOLÓGICO Essencial para alguns organismos. Sob a forma Cr³⁺ é considerado relativamente inofensivo mas sob a forma Cr⁶⁺ é altamente tóxico, conhecendo-se alguns compostos desta última cancerígenos. Algumas árvores, líquenes e musgos podem acumular Cr.

PROSPECCÃO Na maioria dos ambientes as anomalias associadas a depósitos de cromite são definidas por grãos residuais ou detriticos deste mineral, quer nos solos quer nos sedimentos.

O Cobre é um elemento traço da crosta terrestre. Teores elevados de origem natural são essencialmente dados por rochas máficas, argilitos e xistos e rochas ultramáficas.

Das quatro classes litológicas consideradas verifica-se que são as amostras colhidas sobre as rochas metassedimentares (mdn = 28 ppm) que apresentam teores médios mais elevados, seguidas pelas que foram colhidas sobre rochas carbonatadas (mdn = 22 ppm). A ZSP com o valor da mediana mais elevado (31 ppm) e o valor de dispersão mais baixo ($C\%=60.4$) é a zona geostrutural mais enriquecida e ao mesmo tempo mais homogénea. Os teores mais elevados que aqui se verificam são junto à antiga mina de S. Domingos (pirites, Cu) e junto ao sienito neflínico de Monchique. As quatro amostras com teores elevados que se encontram na ZOM são também elas explicadas pela proximidade de ocorrências minerais de Cu. Ocorrências minerais e/ou escombrelas de antigas explorações minerais de Cu, Pb, W-Sn, Sn-Ti deverão também ser a justificação dos teores observados na ZCI. A excepção deverá ser a região Braga-Porto-Oliveira de Azeméis onde se pode suspeitar também de contribuição antropogénica, essencialmente de origem industrial e urbana. Nas Orlas os teores elevados registados na região de Azambuja-Lisboa e Seixal-Montijo deverão também conter uma explicação antropogénica, motivada pela existência de diversos tipos de indústria; já os teores elevados da área de Torres Vedras-Lourinhã-Bombarral poderão, pelo menos em parte, ser explicados pela intensa actividade agrícola da região.

No caso do ataque químico com AcNH_4 , verifica-se que este permite extrair um valor médio de cerca de 5% do extraído pela água régia, com excepção das amostras classificadas como “carbonatadas” que é cerca de 4 vezes mais elevada (21%).

A imagem geoquímica do Cu obtida após ataque com AcNH_4 permite confirmar as ideias expostas para o outro ataque químico. Um dos dados significativos que acrescenta é a “visibilidade” da área mineira de Aljustrel, bem como o surgimento de um ligeiro contraste dos teores em Cu que separa o sector norte (teores mais elevados) do sector sul (teores mais baixos) da Faixa Piritosa.

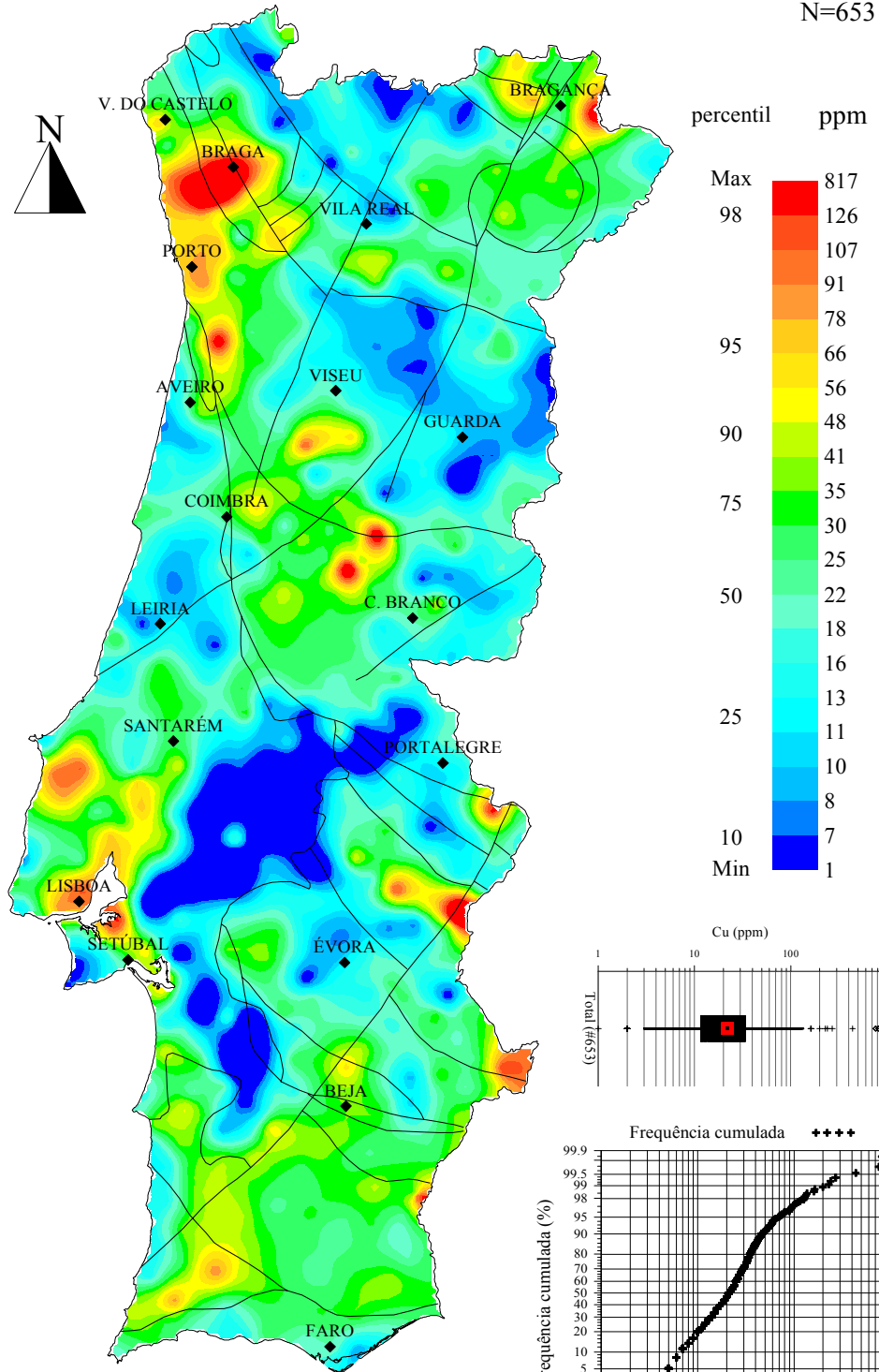
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

Cu

Sedimentos
de Corrente

N=653



Limites Geostruturais e Falhas

100 km



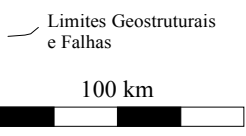
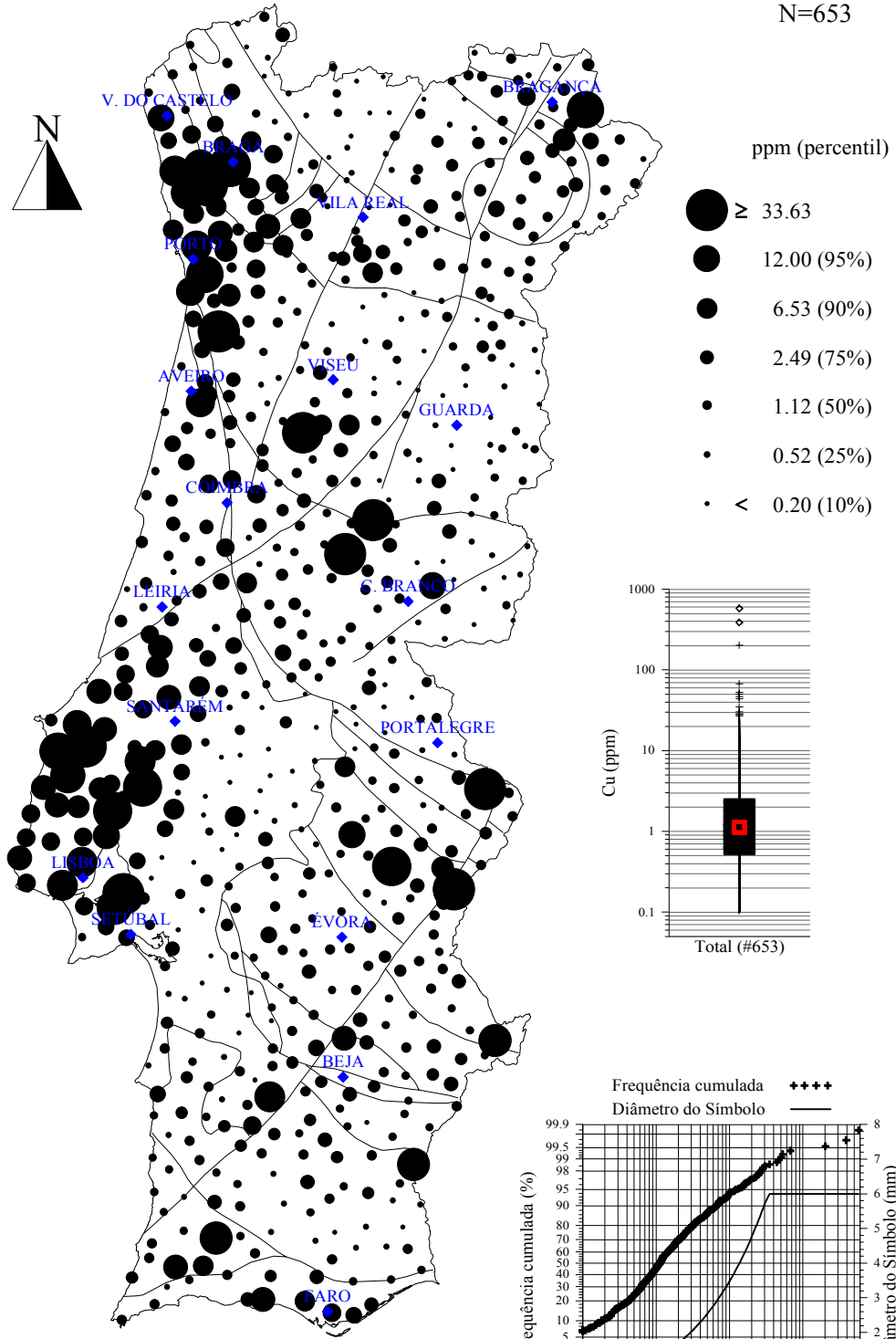
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000

(<80#, Acetato de Amónio, AAS)

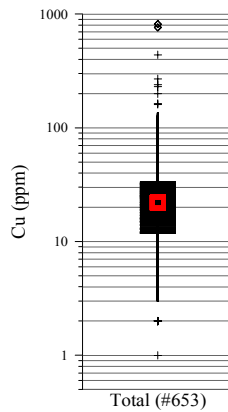
Cu

Sedimentos de Corrente

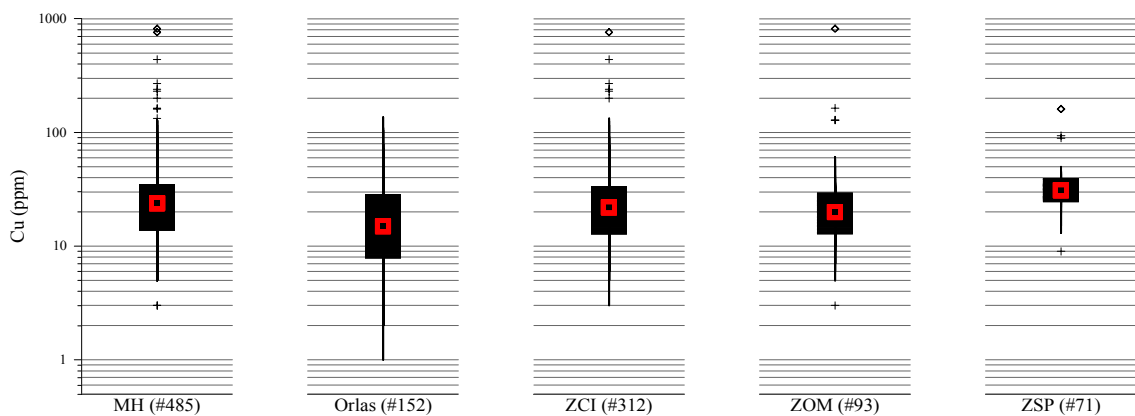
N=653



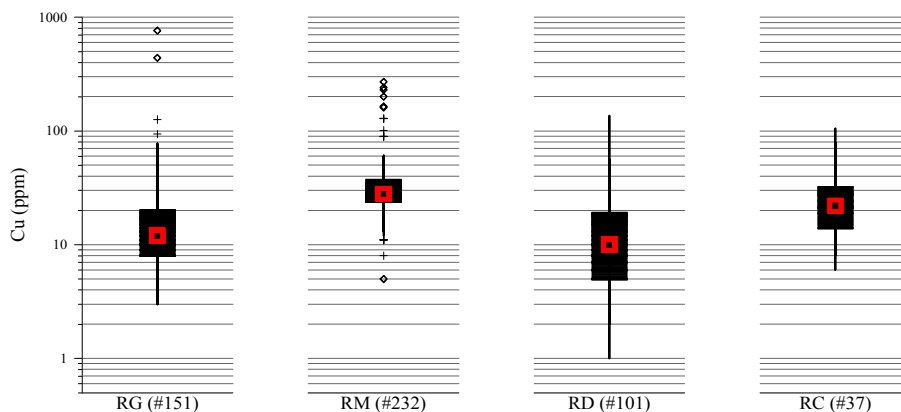
"Box-Plot" do Cobre



"Box-Plot" dos dados de Cu, classificados segundo a Zona Geostrutural

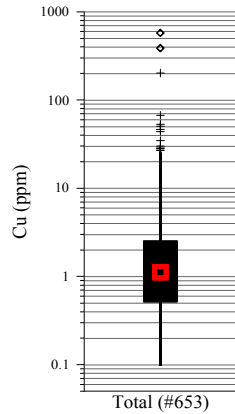


"Box-Plot" dos dados de Cu, classificados segundo a Litologia

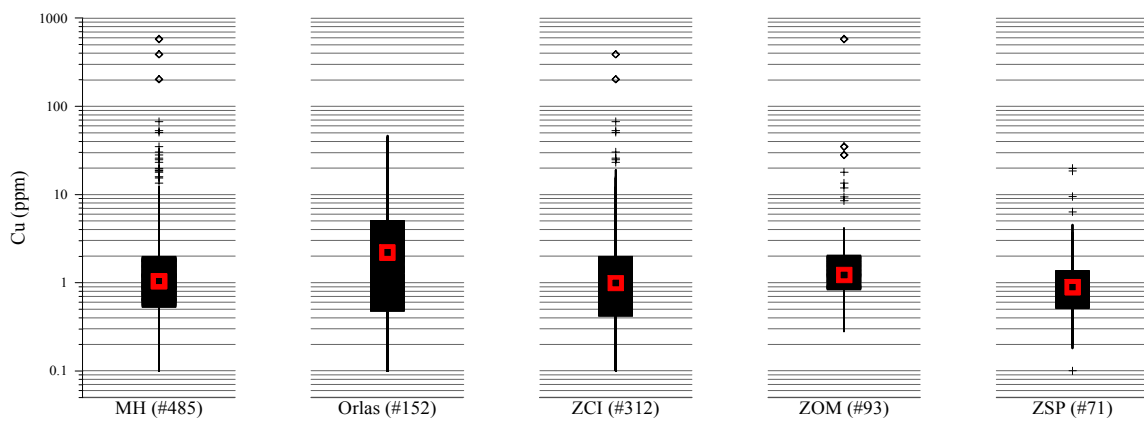


MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

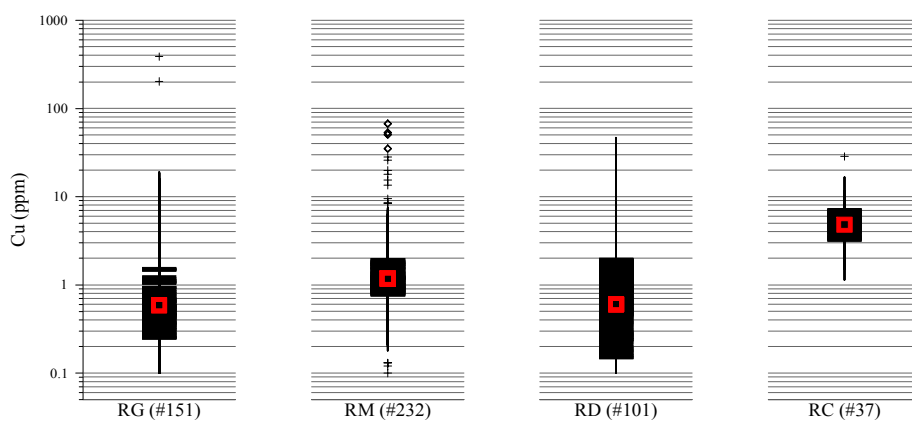
"Box-Plot" do Cobre (Acetato de Amónio)



"Box-Plot" dos dados de Cu (AA), classificados segundo a Zona Geoestrutural



"Box-Plot" dos dados de Cu (AA), classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
	1	12	20	22	30	33	126	817	175.0
Acetato de Amónio:									
	0.10	0.52	1.17	1.12	4.67	2.49	25.93	577.10	617.1

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	3	14	22	24	33	34	133	817	182.0
Orlas	1	8	14	15	22	28	99	136	104.5
ZCI	3	13	21	22	32	33	133	762	177.2
ZOM	3	13	20	20	34	29	164	817	253.2
ZSP	9	25	30	31	34	39	94	161	60.4
Acetato de Amónio:									
MH	0.10	0.54	1.08	1.04	4.84	1.94	25.93	577.10	685.6
Orlas	0.10	0.47	1.50	2.20	4.38	4.96	27.00	46.73	162.2
ZCI	0.10	0.43	0.99	0.98	4.44	1.96	25.93	388.50	573.1
ZOM	0.28	0.83	1.51	1.22	8.82	2.00	34.92	577.20	677.9
ZSP	0.10	0.51	0.95	0.89	1.75	1.35	18.45	19.80	188.2

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	3	8	14	12	27	20	94	762	271.1
RM	5	24	30	28	36	37	164	270	92.4
RD	1	5	10	10	16	19	56	136	117.7
RC	6	14	23	22	28	32	90*	105	80.4
Acetato de Amónio:									
RG	0.10	0.25	0.72	0.59	5.66	1.59	18.45	388.50	627.3
RM	0.10	0.76	1.28	1.18	2.86	1.95	28.06	67.35	260.1
RD	0.10	0.15	0.64	0.60	2.13	1.96	14.58	46.73	253.9
RC	1.14	3.21	4.79	4.82	6.15	7.18	16.66*	28.62	85.0

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	29
Massa Atômica	63.546
Densidade (g/cm ³)	8.96
Raio Atômico (Å)	1.28
Prop. do óxido	base
Grupo(s)	metal pesado
Afinidade	calcófilo

Minerais típicos do elemento

calcopirite (CuFeS₂), bornite (Cu₅FeS₄), calcosite (Cu₂S), malaquite (Cu₂CO₃(OH)₂), covelite (CuS), digenite (Cu₉S₅), tetraedrite (Cu₁₂Sb₄S₁₃), Cu nativo

Possíveis minerais hospedeiros

micas (biotite), piroxenas, anfíbolos, magnetite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	25	Arenitos, Quartzitos	10
Crusta continental superior	14.3	Grauvaques	24
Granitos, Granodioritos	12	Argilitos, Xistos	42
Gabros, Basaltos	72	Calcários	5
Rochas Ultramáficas	42	Solos	15

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Ni-Cu-Pt-Cr (depósitos ultrabásicos de Pt), Cu-Pb-Zn-Cd-Ag-Fe-As-Sb (sulfuretos maciços), Cu-Mo-Re-Fe (“porphyry copper”), Ag-Zn-Pb-Mo-Co (“shales” cupríferos).

MOBILIDADE AMBIENTAL Média sob condições de oxidação, elevada em meio ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor. A mobilidade do Cu é muito dependente do C orgânico, sendo particularmente estável para 5 < pH < 6.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Presença de sulfuretos; aumento do pH; adsorção.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Indústria elétrica (fios elétricos), canalizações, corantes, ligas, moedas, algicidas, bactericidas, moluscoicidas, fungicidas e inseticidas.

Exploração e fundição de Cu, fundição de outros elementos não-ferrosos, indústria do plástico, fundição de aço, agricultura, poeiras geogénicas, meteorização das rochas, tratamento de esgotos (suinicultura).

IMPACTO BIOLÓGICO Essencial para todos os organismos. É tóxico, quando em doses elevadas. Verifica-se carência de Cu nas plantas em solos com teores < 5 ppm. Excesso de Cu induz carência de Zn e vice-versa. CuSO₄ é frequentemente usado como suplemento nutricional na suinicultura.

PROSPECÇÃO A análise de Cu em solos e sedimentos é um dos métodos com maior sucesso na prospecção de depósitos de Cu. O teor na vegetação pode ser um razoável indicador de bedrock mineralizado. Para além do Cu, o Mo, K, Rb, Sr, Au e a razão Ba/Sr podem ser usados como elementos pista na prospecção de mineralizações do tipo “porphyry copper”.

O Ferro é um dos elementos maiores da crosta terrestre. As rochas ultrabásicas e as rochas máficas são as formações rochosas com níveis mais elevados de Fe da crosta, seguidos pelos Xistos. Pontualmente, as zonas envolventes das minas de Fe e/ou ricas em sulfuretos poderão apresentar teores elevados.

Existe uma clara separação geoquímica quanto ao teor deste elemento, entre o Maciço Hespérico (teores elevados) e as Orlas (teores baixos). Este padrão geoquímico é eminentemente geogénico, causado pelo domínio de formações sedimentares detríticas arenosas e carbonatadas nas Orlas, as quais tipicamente apresentam teores baixos de Fe.

Na ZCI existe uma clara relação, por um lado, entre os teores baixos e as área graníticas e por outro, entre os teores elevados e as área onde dominam as rochas metassedimentares. Na área mais NE de Portugal verificam-se os teores mais elevados da ZCI.

A ZSP é seguramente a zona geostrutural mais enriquecida (mdn = 43900 ppm) e mais homogénea (C% = 24.5) em termos de teores em Fe.

Os teores mais elevados de Fe nas Orlas situam-se junto ao troço inferior do Tejo. A deposição, na época das cheias, de sedimentos de fracção mais fina, com condições favoráveis à precipitação de óxidos e hidróxidos de Fe na grande planície de inundação do Baixo-Tejo, deverá explicar este padrão geoquímico. A existência de rochas basálticas junto a Lisboa poderão ajudar a justificar os teores elevados que aí se observam, ainda que possa haver também alguma contribuição antropogénica.

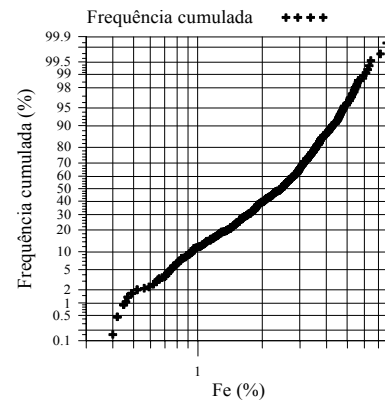
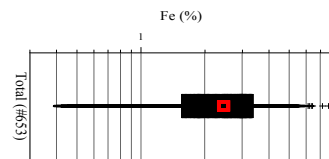
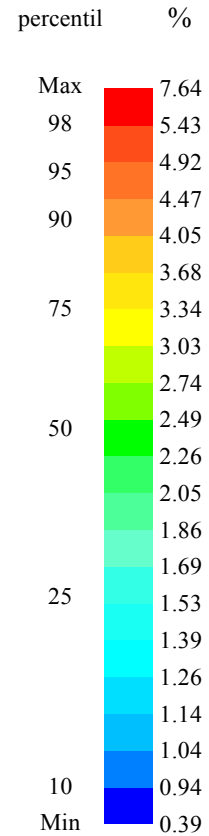
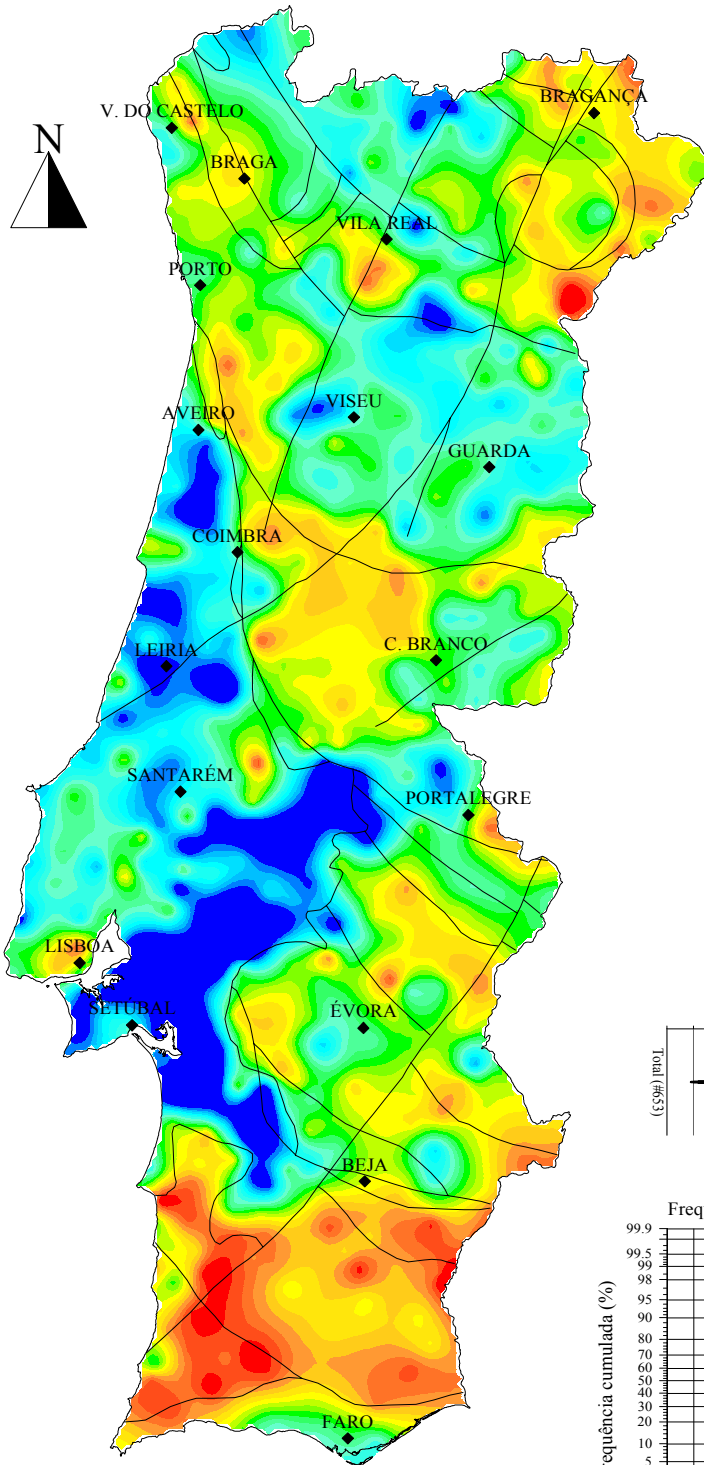
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-EOE; krigagem)

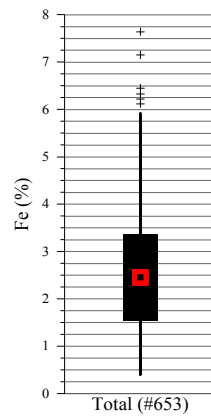
Fe

Sedimentos de Corrente

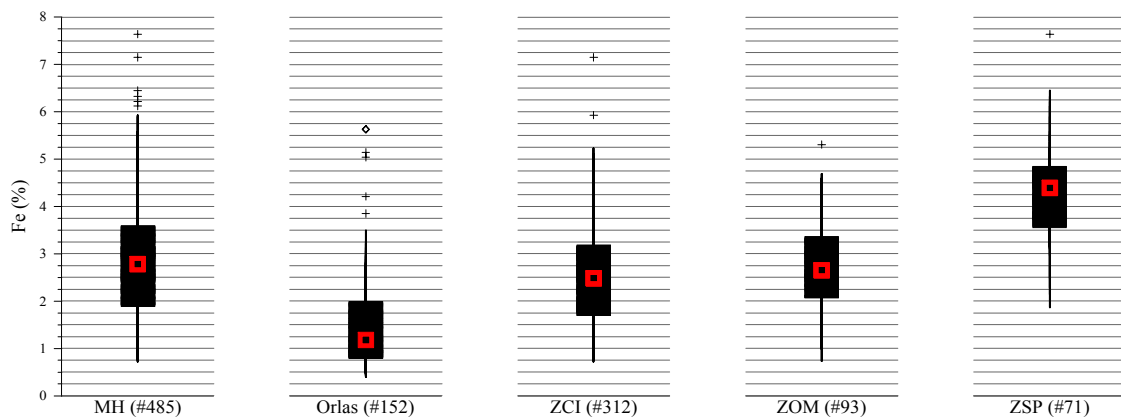
N=653



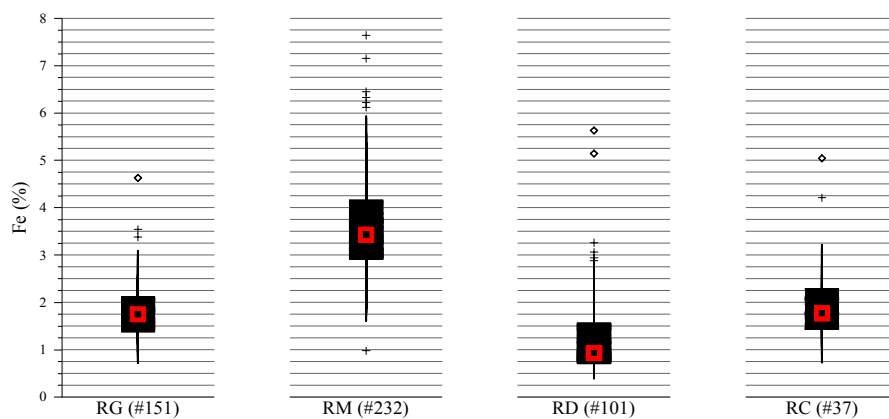
"Box-Plot" do Ferro



"Box-Plot" dos dados de Fe, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Fe, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
3900	15600	21900	24500	25300	33400	54300	76400	50.3

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	7200	19000	26000	27800	28500	35600	55500	76400	41.3
Orlas	3900	8100	12400	11800	14900	19800	42100	56300	64.7
ZCI	7200	17200	23300	24800	25300	31700	48000	71500	40.1
ZOM	7300	20700	25800	26500	27400	33400	46900	53100	32.8
ZSP	18700	35500	42000	43900	43300	48400	64500	76400	24.5

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	7200	13800	16900	17500	17900	21000	30900	46300	34.5
RM	9800	29300	34400	34200	35800	41300	62200	76400	28.6
RD	3900	7100	10600	9300	12800	15700	32600	56300	72.3
RC	7300	14300	18200	17700	20000	22700	42100*	50400	47.2

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

FERRO

Fe

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	26
Massa Atômica	55.845
Densidade (g/cm ³)	7.874
Raio Atômico (Å)	1.24
Prop. do óxido	anfotérico
Grupo(s)	metal pesado
Afinidade	calcófilo, siderófilo

Minerais típicos do elemento

magnetite (Fe₃O₄), hematite (Fe₂O₃), goetite/limonite (FeO(OH)), siderite (FeCO₃), pirite (FeS₂)

Possíveis minerais hospedeiros

olivinas, piroxenas, anfíbolos, micas, granadas

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	43200	Arenitos, Quartzitos	9800
Crusta continental superior	30890	Grauvaques	41265
Granitos, Granodioritos	14200	Argilitos, Xistos	47000
Gabros, Basaltos	86500	Calcários	3800
Rochas Ultramáficas	94300	Solos	21000

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Fe-Mg-Mn-V-Ti-Sc-S (em muitos silicatos e sulfuretos); Fe-Mn (nódulos polimetálicos do fundo marinho).

MOBILIDADE AMBIENTAL Muito baixa sob condições de oxidação e baixa em ambiente ácido, neutro a alcalino e redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Oxidação; aumento de pH; precipitação sob a forma de óxidos, hidróxidos ou oxo-hidróxidos de Fe, co-precipitando muitos outros metais.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Aço, construção civil, indústria dos transportes, corantes, tratamento de esgotos.

Meteorização das rochas, poeiras geogénicas, indústria do Fe e aço.

IMPACTO BIOLÓGICO É essencial para todos os organismos. É tóxico para os humanos para níveis de teor na água de consumo > 200 mg/l. O problema da carência de Fe está bastante generalizado, especialmente em áreas com solos ricos em Ca. O composto FeSO₄.7H₂O é usado como fertilizante herbicida. A disponibilidade do Fe nos solos depende do pH, teor em fosfatos e teor noutros metais.

PROSPECCÃO Alguns metais co-precipitam com os óxidos de Fe nos solos sobrepostos a mineralizações de sulfuretos e nos sedimentos de linhas de água que as drenam, constituindo aquele material limonítico um guia útil. O teor de Fe na matéria orgânica constituinte das turfeiras apresenta também algumas potencialidades na prospecção de sulfuretos não aflorantes.

O Potássio é um dos elementos maiores da crosta terrestre. Os granitos, em particular os alcalinos e os granodioritos, são o tipo de rochas com níveis mais elevados de K da crosta, seguidos pelos Argilitos e Xistos. Em geral as fontes geogénicas sobrepõem-se às antropogénicas.

Os teores mais elevados de K em sedimentos fluviais de Portugal continental relacionam-se com as rochas graníticas em geral. No entanto, a imagem geoquímica deste elemento é marcada pela existência de uma mancha de elevados teores na parte NW da ZCI onde dominam granitóides de características moderadamente a muito aluminosas e com $K_2O > Na_2O$ (BEA, 1987), apresentando ao mesmo tempo um grau de alteração elevado (PEREIRA, 1992).

Os teores mais altos observados na ZOM coincidem genericamente com a presença de granitóides. A ZSP apresenta teores monotonamente baixos, destacando-se, de forma tímida, o granitóide mais significativo que aflora nesta zona (sienito nefelínico de Monchique).

As amostras referentes às formações arenosas das Orlas são as que apresentam valores médios mais baixos (mdn = 700 ppm). As amostras de sedimentos carbonatados apresentam teores relativamente elevados, justificados pelo facto de a água régia destruir totalmente os carbonatos.

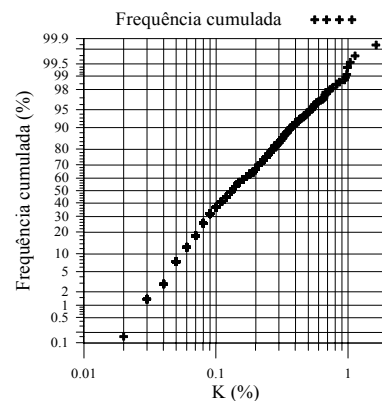
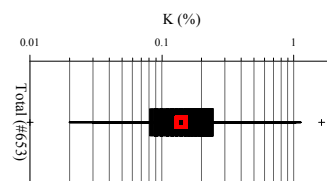
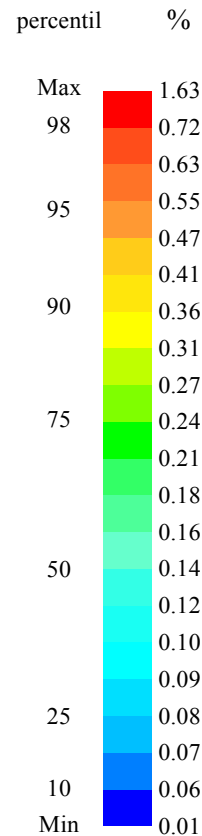
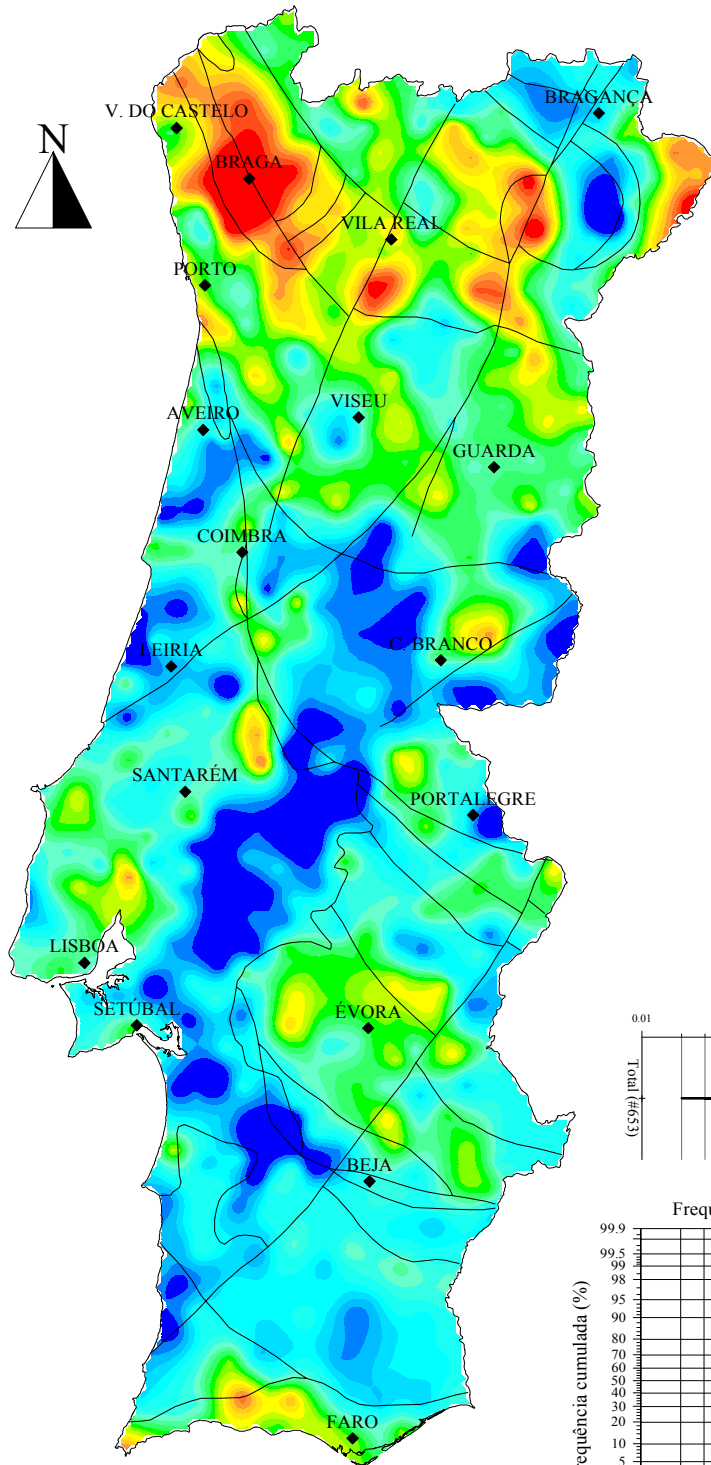
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

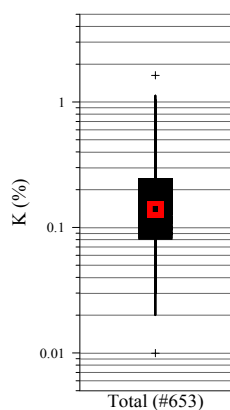
K

Sedimentos
de Corrente

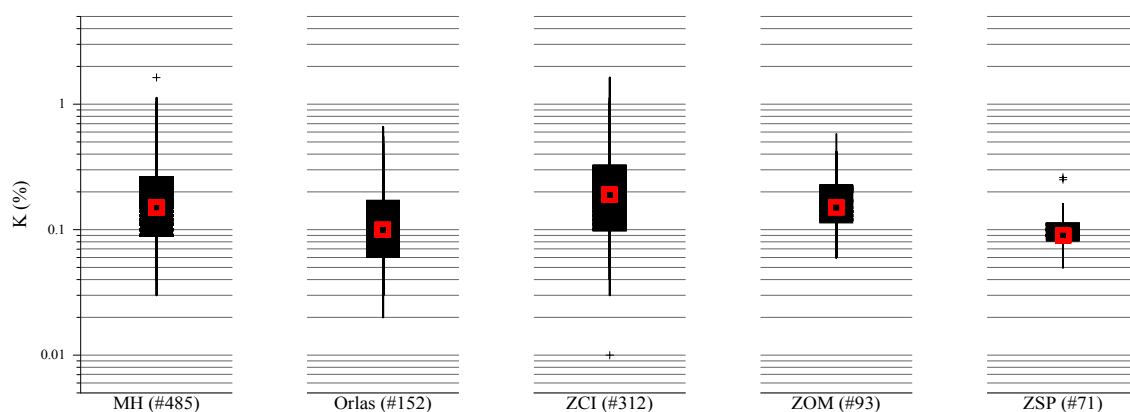
N=653



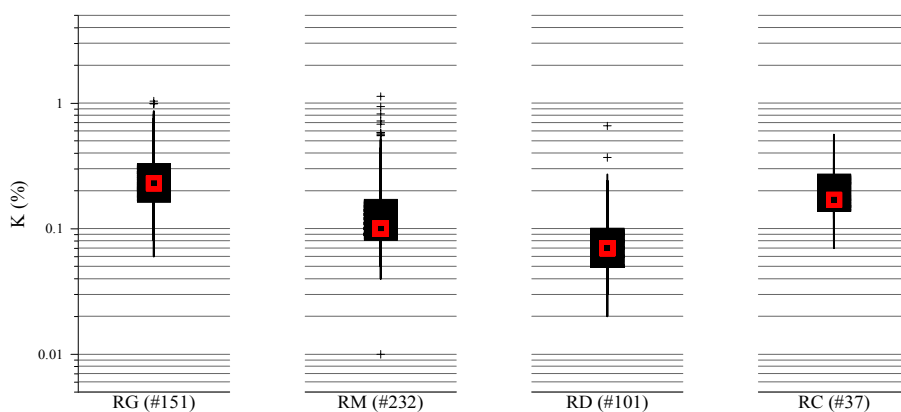
"Box-Plot" do Potássio



"Box-Plot" dos dados de K, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de K, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
100	800	1500	1400	1900	2400	7200	16300	89.5

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	100	900	1600	1500	2100	2600	8200	16300	87.3
Orlas	200	600	1000	1000	1400	1700	4900	6600	80.1
ZCI	100	1000	1800	1900	2500	3200	9600	16300	86.0
ZOM	600	1100	1600	1500	1800	2300	5100	5800	54.5
ZSP	500	800	1000	900	1000	1100	2500	2600	35.9

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	600	1600	2400	2300	2800	3300	9800	10400	66.3
RM	100	800	1200	1000	1600	1700	6800	11300	95.1
RD	200	500	800	700	900	1000	2800	6600	87.4
RC	700	1400	1900	1700	2100	2700	4900*	5600	51.8

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

POTÁSSIO

K

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	19
Massa Atômica	39.098
Densidade (g/cm ³)	0.862
Raio Atômico (Å)	2.27
Prop. do óxido	base forte
Grupo(s)	alcalino, metal leve
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

silvite (KCl), carnalite (KCl.MgCl₂.6H₂O), alunite (KAl₃(SO₄)₂(OH)₆), kainite (MgSO₄.KCl.3H₂O), ortoclase (KAlSi₃O₈), micas e outros minerais primários

Possíveis minerais hospedeiros

-

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	21400	Arenitos, Quartzitos	10700
Crusta continental superior	28650	Grauvaques	16604
Granitos, Granodioritos	42000	Argilitos, Xistos	26600
Gabros, Basaltos	8300	Calcários	2700
Rochas Ultramáficas	34	Solos	11000

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Ba-Rb-K (em muitos minerais).

MOBILIDADE AMBIENTAL Baixa em todo o tipo de condições.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS -

USOS / FONTES AMBIENTAIS Fertilizantes, ligas, indústria química, pólvora (nitrato de K), indústria vidreira.

Fertilizantes, poeiras geogénicas, "spray" marinho. Fontes naturais são geralmente mais importantes do que as antropogénicas.

IMPACTO BIOLÓGICO É essencial para todos os organismos. É considerado não tóxico; sais de K concentrados matam plantas. Apresenta enriquecimento nas plantas relativamente aos solos. Muitos compostos de K são usados como fertilizantes (ex.: KCl, K₂SO₄, K₂CO₃, KNO₃).

PROSPECCÃO A distribuição de minerais de K em zonas de alteração de depósitos do tipo "porphyry copper" é considerado um guia; levantamentos radiométricos podem ser eficazes devido às suas características radioactivas. Na ausência do estádio de "albitização" a razão K/Na pode ser útil na verificação da proximidade de mineralização para uma série de tipos de depósitos minerais.

O Lantânio é um elemento traço da crosta terrestre. Embora pertença ao grupo das Terras Raras, não é de facto um elemento muito raro. Entre as rochas mais comuns, os granitos e granodioritos são as que apresentam níveis de teor de La mais elevado, seguidos dos Argilitos e Xistos.

O La nos sedimentos de corrente de Portugal caracteriza-se por apresentar uma baixa variabilidade (C% = 49.6) geoquímica. Os teores mais elevados surgem em ligação com os granitóides (mdn = 31 ppm). O La, tal como acontece com outros elementos (Al, K, Th), surge particularmente enriquecido na área NW de Portugal, especialmente associado a Granitóides Sinorogénicos biotíticos Tardi a Pós F3, com características moderadamente a muito aluminosas e com grau de meteorização elevado.

Na ZOM a associação do La aos granitóides não é tão nítida.

Observa-se um conjunto de altos teores em amostras colhidas sobre formações sedimentares contíguas à ZOM de difícil explicação, embora não seja de admitir uma origem antropogénica. O mais provável é que, subjacentes às formações sedimentares, se encontrem a pouca profundidade rochas (graníticas ?) meteorizadas da ZOM e/ou solos residuais relativamente enriquecidas em minerais resistentes (p. ex.: Zircão).

Na ZSP observam-se teores elevados nos sedimentos colhidos sobre a formação do Pulo-do-Lobo e relacionados com o sienito nefelínico de Monchique.

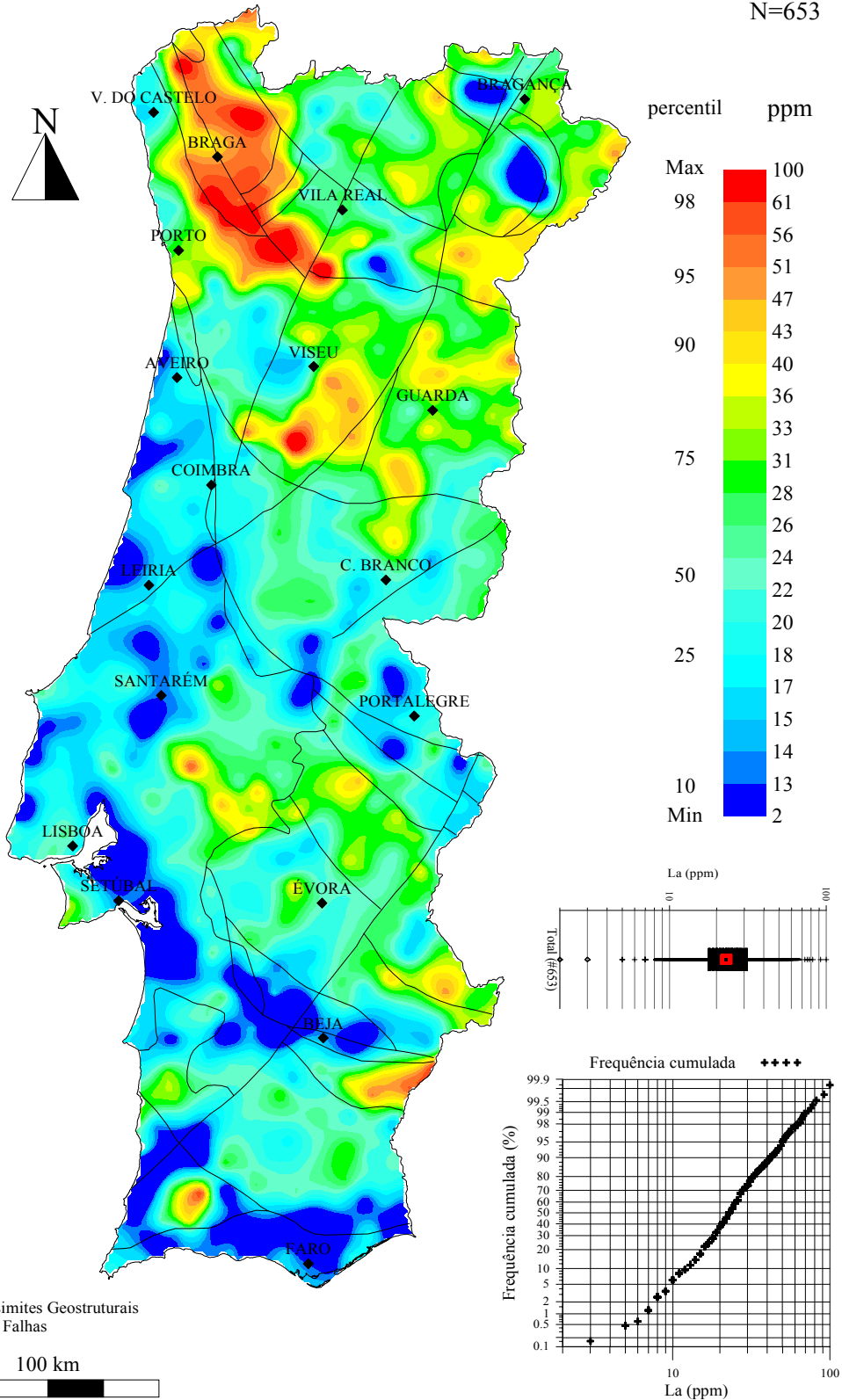
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

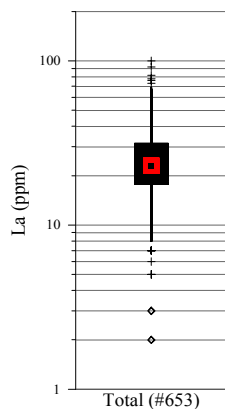
La

Sedimentos de Corrente

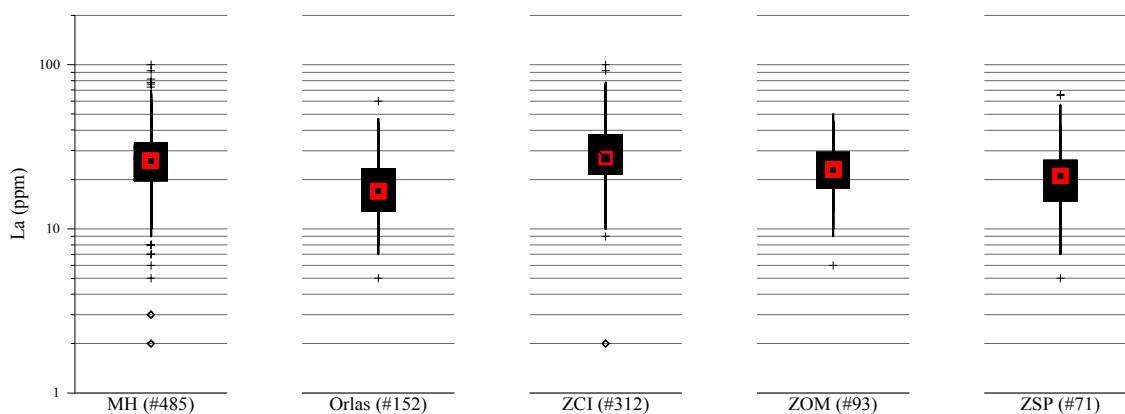
N=653



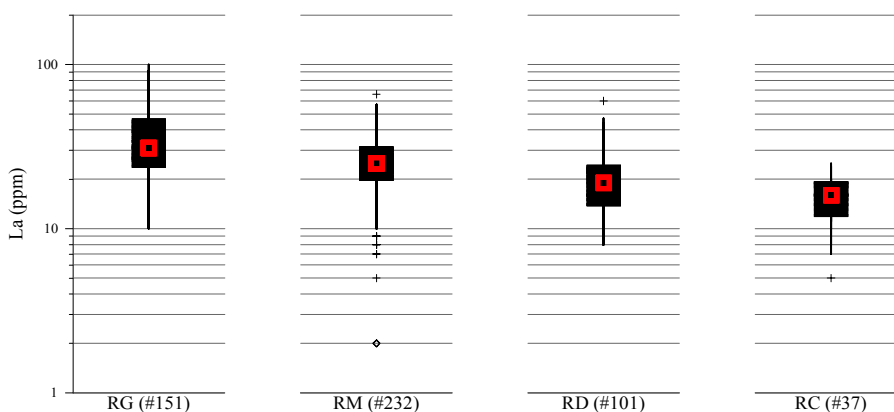
"Box-Plot" do Lantânio



"Box-Plot" dos dados de La, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de La, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detriticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
2	18	23	23	26	31	61	100	49.6

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	2	20	26	26	28	33	66	100	46.5
Orlas	5	13	17	17	18	23	34	66	42.0
ZCI	2	22	28	27	31	37	69	100	44.3
ZOM	6	18	23	23	24	29	46	50	36.2
ZSP	5	15	20	21	23	26	65	66	53.2

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	10	24	32	31	36	46	78	100	46.9
RM	2	20	23	25	26	31	50	66	39.2
RD	8	14	18	19	20	24	44	60	43.5
RC	5	12	15	16	16	19	25*	25	29.8

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	57
Massa Atômica	138.906
Densidade (g/cm ³)	6.145
Raio Atômico (Å)	1.88
Prop. do óxido	base
Grupo(s)	metal pesado, terras raras (TR)
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

monazite ((Ce,La,Nd,Th,etc.)PO₄), bastnasite ((Ce,La,etc.)CO₃(F,OH)), cerite ((Ce,La,Ca)₉(Mg,Fe)Si₇(O,OH,F)₂₈), alanite (Ca(Ce,La)(Al,Fe)₃(SiO₄)₃OH)

Possíveis minerais hospedeiros

biotite, apatite, piroxenas, feldspatos, zircão

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	30	Arenitos, Quartzitos	7
Crusta continental superior	32.3	Grauvaques	34
Granitos, Granodioritos	55	Argilitos, Xistos	39
Gabros, Basaltos	17	Calcários	4
Rochas Ultramáficas	4	Solos	33

ASSOCIAÇÕES NATURAIS TR-Li-Rb-Cs-Be-Nb-Ta-Zr-B-Th-U-F (pegmatitos), TR-Th-P-Zr-Fe-Cu (filões de monazite), TR-Th-Ba-Sr-P-F-N-C (carbonatitos), TR-U-P-F (fosforites), TR-Au-Ti-Sn-Sr-Th (“placers”)

MOBILIDADE AMBIENTAL Muito baixa em todo o tipo de condições.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Mecânica

USOS / FONTES AMBIENTAIS Supercondutores, isqueiros, catalizadores, indústria vidreira, fibras ópticas, cerâmica, baterias.

Poeiras geogénicas, exploração e tratamento de rochas alcalinas; indústrias de cerâmica e do vidro (óxido de La). Em geral, as fontes geogénicas são mais importantes do que as antropogénicas.

IMPACTO BIOLÓGICO É considerado não essencial. É considerado pouco tóxico; no entanto não existem muitos dados sobre a relevância dos elementos do grupo das terras raras (TR) para a saúde. A toxicidade das TR aumenta inversamente com o número atômico; se ingeridos por via oral acumulam-se nos ossos, dentes, pulmões, fígado e rins. Algumas árvores tendem a acumular La.

PROSPECCÃO O teor em TR nos solos já foi usado como guia de corpos carbonatíticos.

O Magnésio é um dos elementos maiores da crosta terrestre. As rochas ultramáficas apresentam teores bastante elevados; pelo contrário, os calcários (excepto os dolomíticos ou dolomias), os granitos e granodioritos e os arenitos e quartzitos apresentam teores baixos. Em geral as fontes geogénicas são mais importantes que as antropogénicas.

Existe uma boa separação geoquímica quanto ao teor em Mg, entre o Maciço Hespérico (mdn = 4500 ppm) e as Orlas (mdn = 1500 ppm). Este padrão geoquímico é eminentemente geogénico, causado pelo domínio de formações sedimentares detríticas arenosas e carbonatadas nas Orlas, as quais tipicamente apresentam teores baixos de Al.

Quanto às classes litológicas consideradas, as amostras colhidas sobre as rochas metassedimentares (mdn = 5500 ppm) apresentam os teores médios mais elevados.

O padrão de teores elevados que se verifica sobre os Maciços de Morais e Bragança e área envolvente, são explicados pela presença de rochas ultramáficas e máficas.

Os sedimentos fluviais das ZSP (mdn=5400 ppm; C% = 43.3) e ZOM (mdn = 4700 ppm; C% = 45.8) são ligeiramente enriquecidas em Mg, especialmente os da primeira; ao mesmo tempo são duas zonas geostruturais que, quanto a este elemento são homogéneas. Na parte litoral da ZSP podem observar-se alguns teores baixos, que são explicados pela presença de formações sedimentares recentes.

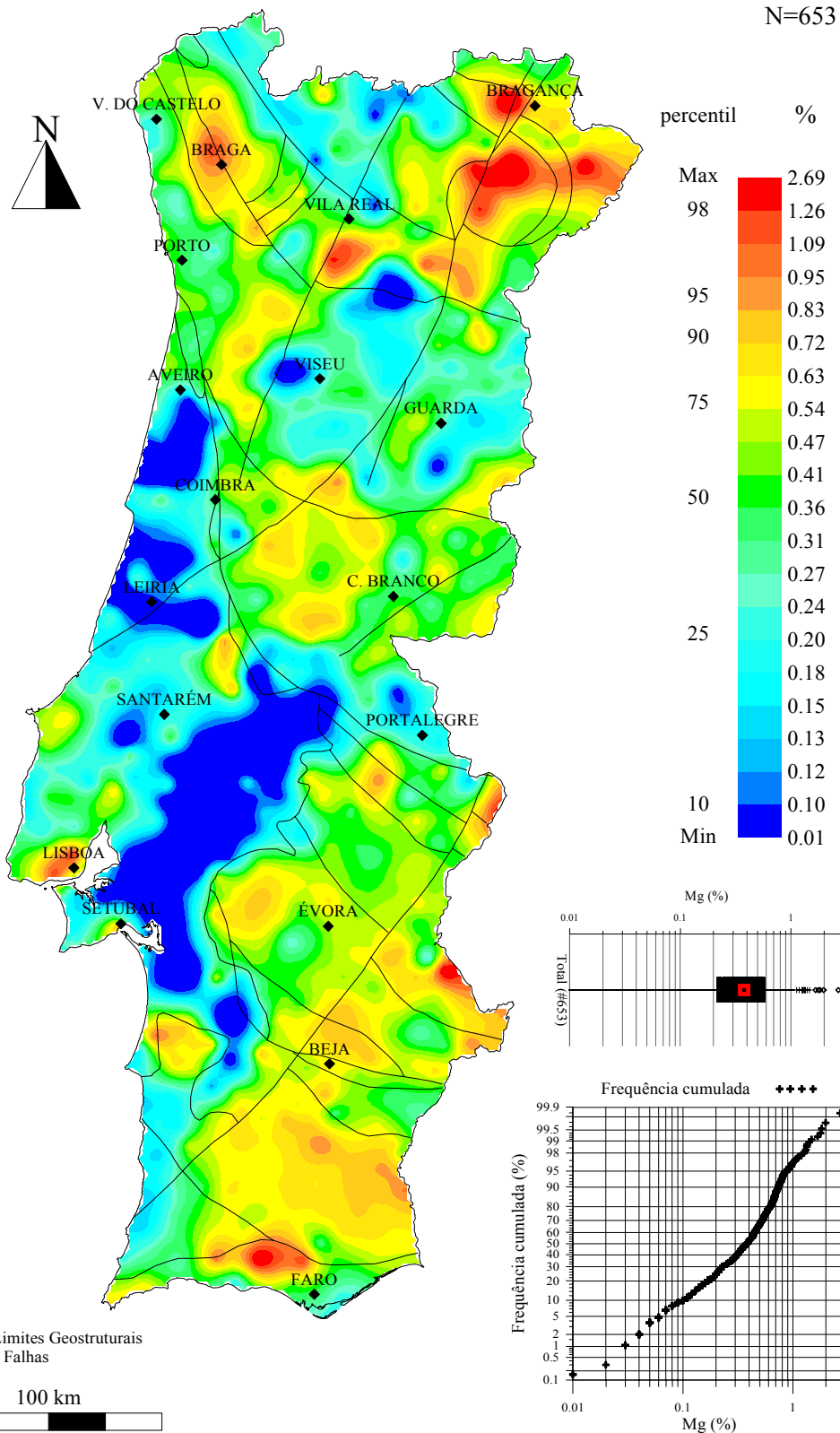
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

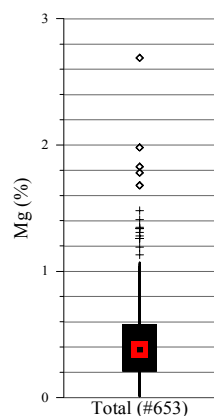
Mg

Sedimentos
de Corrente

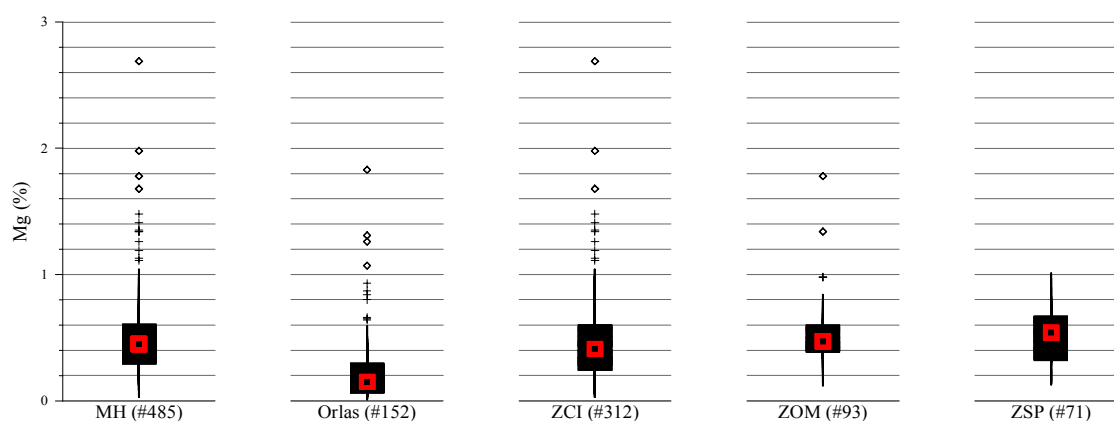
N=653



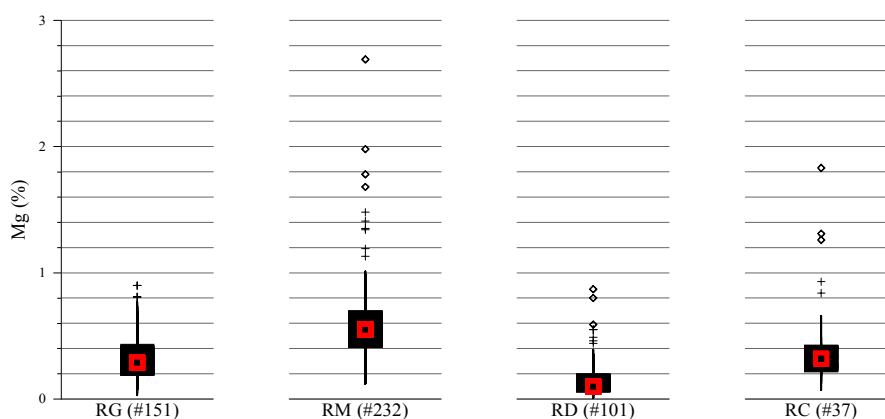
"Box-Plot" do Magnésio



"Box-Plot" dos dados de Mg, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Mg, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
100	2100	3200	3800	4200	5700	12600	26900	69.6

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	300	2900	4100	4500	4800	6100	12600	26900	58.0
Orlas	100	700	1500	1500	2400	2900	10700	18300	112.1
ZCI	300	2500	3800	4100	4600	5900	13400	26900	65.7
ZOM	1200	3800	4700	4700	5100	6000	13400	17800	45.8
ZSP	1300	3200	4500	5400	5100	6700	9700	10100	43.3

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	300	1900	2700	2900	3200	4300	8100	9000	58.3
RM	1200	4100	5100	5500	5800	6900	14800	26900	52.8
RD	100	600	1100	1000	1600	1900	5900	8700	100.6
RC	700	2200	3300	3200	4300	4200	13100*	18300	86.3

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

MAGNÉSIO

Mg

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	12
Massa Atômica	24.305
Densidade (g/cm ³)	1.738
Raio Atômico (Å)	1.60
Prop. do óxido	base
Grupo(s)	alcalino-terroso, metal leve
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

magnesite (MgCO₃), dolomite (CaMg(CO₃)₂), carnalite (KMgCl₃), kieserite (MgSO₄.H₂O), brucite (Mg(OH)₂), kainite (MgSO₄.KCl.3H₂O), cordierite (Mg₂Al₄Si₅O₁₈), diópsido (CaMgSi₂O₆), enstatite (Mg₂Si₂O₆) e outros minerais primários

Possíveis minerais hospedeiros

micas e outros filossilicatos magnesianos

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	22000	Arenitos, Quartzitos	7000
Crusta continental superior	13510	Grauvaques	13869
Granitos, Granodioritos	5000	Argilitos, Xistos	16000
Gabros, Basaltos	64000	Calcários	4000
Rochas Ultramáficas	208000	Solos	-

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Fe-Mg-Ca (substituição em muitos minerais).

MOBILIDADE AMBIENTAL Elevada em todo o tipo de condições.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS -

USOS / FONTES AMBIENTAIS Ligas leves (especialmente com Al), fertilizantes, materiais resistentes ao fogo, agente reductor, agente anti-corrosivo, cimentos especiais.

Meteorização das rochas, poeiras, spray marinho, fertilizantes (MgSO₄, MgCl₂), adubação com cal de dolomite. Em geral, as fontes naturais são mais importantes que as antropogénicas.

IMPACTO BIOLÓGICO É essencial para todos os organismos. Em circunstâncias normais é considerado não tóxico. Os problemas de carência são mais comuns que os de intoxicação. A carência de Mg (Mg disponível < 5% da capacidade de troca catiónica total) nos solos provoca a clorose nas plantas.

PROSPECÇÃO A maior parte do Mg é produzido a partir da extração da água do mar. Outras fontes minerais exploradas para obtenção de Mg são a dolomite, magnesite, carnalite, kieserite e brucite.

O Manganês é um dos elementos maiores menos abundantes da crosta terrestre. As rochas máficas são tipo de rocha com níveis mais elevados de Mn da crosta. No ambiente superficial tem tendência a precipitar com o Fe sob a forma de óxidos e hidróxidos.

Existe uma razoável separação geoquímica quanto ao teor em Mn, entre o Maciço Hespérico (mdn = 443 ppm) e as Orlas (mdn = 250 ppm). No entanto, nas Orlas verifica-se um padrão geoquímico heterogéneo, causado pelas diferenças de teor que se observa entre as amostras dos dois grandes grupos litológicos (mdn_{RD}=199 ppm e mdn_{RC}=380 ppm) que dominam nas Orlas. No MH pode dizer-se que há uma tendência geral para um aumento de teores no sentido Norte-Sul (ver teores médios das zonas ZCI, ZOM e ZSP). A maior excepção a esta tendência é a ocorrência, no Norte, de elevados teores junto aos Maciços de Morais-Bragança, justificados pela existência de rochas máficas e ultramáficas. A ZSP é seguramente a zona geostrutural mais enriquecida (mdn = 1260 ppm), enquanto que a ZOM, apesar da sua grande heterogeneidade litológica, é a mais homogénea (C% = 61.1) em termos de teores em Mn. Na ZSP observam-se dois alinhamentos paralelos a sub-paralelos de altos teores, de direcção aproximada NW-SE a WNW-ESE: 1) a norte, junto ao contacto com a “Formação do Pulo-do-Lobo”, mas já em terrenos pertencentes à “Formação de Mértola” (incluída na Faixa Piritosa), onde são conhecidas inúmeras ocorrências minerais de Mn, e algumas de pirites de Cu e Pb (ex.: minas de S. Domingos); 2) junto ao contacto da “Formação da Brejeira” (Sector Sudoeste) com a “Formação de Mira”, onde sobressai o complexo vulcano-silicioso do Cercal, no qual se conhecem bastantes ocorrências de Fe-Mn e algumas de Cu-Pb-Zn. É entre estes dois alinhamentos, sensivelmente junto ao contacto entre a “Formação de Mira” e a “Formação de Mértola”, onde se localizam as principais ocorrências minerais de pirites conhecidas em Portugal (Minas de Neves-Corvo e Aljustrel).

Observam-se outras amostras com teores elevados, algumas associadas a ocorrências minerais de Fe e/ou Fe-Mn (Ex.: Moncorvo), outras mais difíceis de explicar.

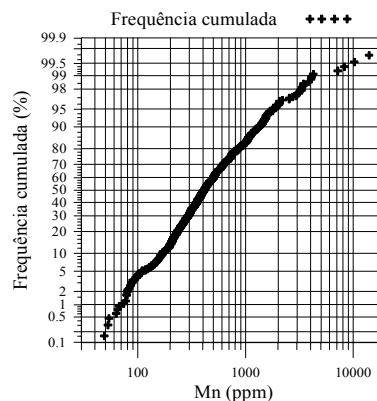
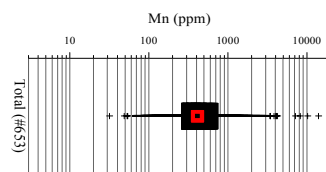
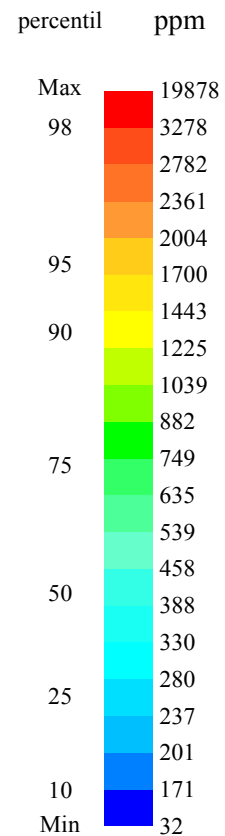
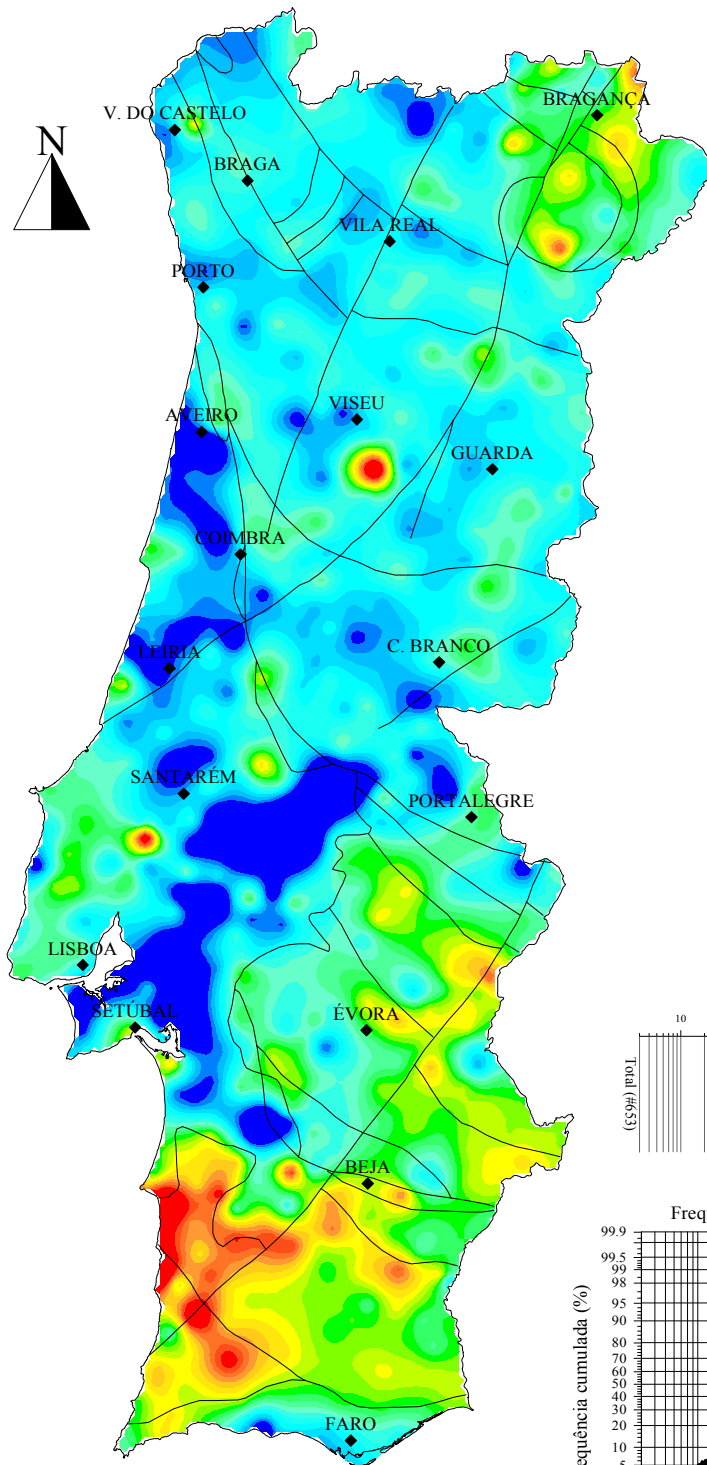
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

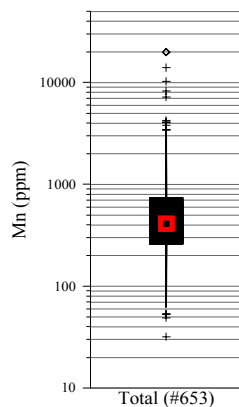
Mn

*Sedimentos
de Corrente*

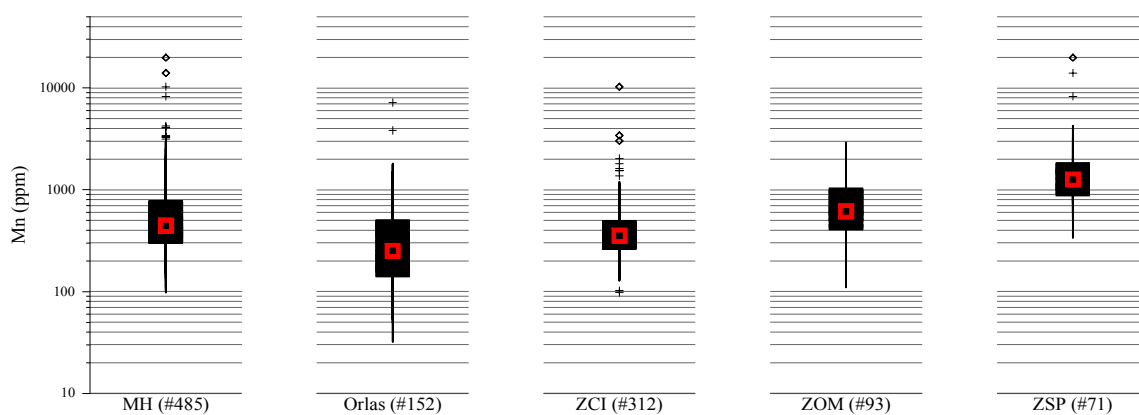
N=653



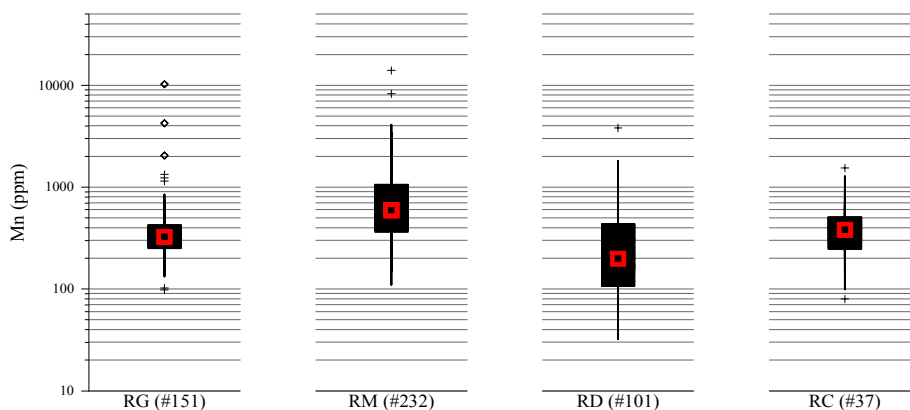
"Box-Plot" do Manganês



"Box-Plot" dos dados de Mn, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Mn, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
32	264	444	411	690	730	3283	19878	176.8

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	98	304	512	443	760	768	3292	19878	176.4
Orlas	32	143	268	250	437	496	1779	7185	161.7
ZCI	98	265	375	354	467	486	1546	10251	139.7
ZOM	110	413	641	615	754	1022	2044	2926	61.1
ZSP	339	896	1391	1260	1999	1798	14012	19878	143.6

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	98	253	342	324	462	420	1337	10251	193.0
RM	110	367	635	598	891	1046	3347	14012	133.8
RD	32	108	224	199	362	430	1779	3827	135.5
RC	80	251	360	380	435	499	1276*	1537	69.5

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

MANGANÊS

Mn

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	25
Massa Atômica	54.938
Densidade (g/cm ³)	7.44
Raio Atômico (Å)	1.24
Prop. do óxido	ácido forte
Grupo(s)	metal pesado
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

pirolusite (MnO₂), manganite (MnO(OH)), hausmanite (Mn₃O₄), rodocrosite (MnCO₃), psilomelano (BaMn₉O₁₆(OH)₄), criptomelano (KMn₈O₁₆), bixbite ((Mn,Fe)₂O₃), rodonite ((Mn,Fe,Mg)SiO₃)

Possíveis minerais hospedeiros

granadas, olivina, piroxenas, anfíbulas, micas, calcite, dolomite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	716	Arenitos, Quartzitos	100
Crusta continental superior	527	Grauvaques	775
Granitos, Granodioritos	390	Argilitos, Xistos	850
Gabros, Basaltos	1500	Calcários	1100
Rochas Ultramáficas	1040	Solos	320

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Fe-Mn (substituição em muitos minerais, nódulos polimetálicos do fundo marinho).

MOBILIDADE AMBIENTAL Muito baixa em ambiente de oxidação, baixa em ambiente ácido, neutro a alcalino e redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS pH, precipitação de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe-Mn.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Aço, ligas (especialmente com Al, Mg, Cu), cerâmica, baterias, catalizadores, fertilizantes, corantes, preservativos para madeira, fungicidas, agente antidetonante na gasolina (substituto do Pb).

Meteorização das rochas, poeiras, agricultura, tráfego, exploração mineira e fundição, produção de aço. Em geral, as fontes geogénicas são mais importantes que as antropogénicas.

IMPACTO BIOLÓGICO É essencial para todos os organismos. É não tóxico. Os problemas de carência de Mn são mais comuns que os de intoxicação.

PROSPECCÃO O Mn é muito importante na prospecção devido ao grande número de elementos que poderão co-precipitar com ou adsorvidos nos minerais de óxido de Mn. A extração selectiva e a determinação de teores em metais presentes nos óxidos de Mn de sedimentos de corrente é um método poderoso na prospecção geoquímica. Em condições favoráveis o teor de Mn nos solos e plantas poderá reflectir a presença de ocorrências de Mn sob a cobertura superficial.

O Molibdénio é um elemento traço menor da crosta terrestre. É raro na natureza, com um teor total nas rochas da crosta continental superior de cerca de 1.4 ppm. Os Argilitos e os Xistos são os tipos de rochas com teores mais altos.

Cerca de 72% das amostras apresentam um teor em Mo inferior ao limite de detecção (LD) e apenas 5% apresentam teor superior ao LD. Este aspecto impossibilita a caracterização, em termos de valores de fundo (“background”) de Mo, do território continental português. Ainda assim, as amostras da ZSP apresentam uma mediana igual ao limite de detecção (LD=1 ppm), ao contrário das outras zonas geotectónicas e classes litológicas (LD < 1 ppm).

As amostras da ZSP com teores superiores ao LD localizam-se grosseiramente entre Sines e S. Bartolomeu de Messines, estendendo-se daqui até ao litoral oeste (Sector Sudoeste da ZSP). O teor >LD junto a Sines poderá ser justificado pela existência nesta localidade de um complexo industrial (refinaria de petróleo). Já os outros teores deverão ter uma justificação geotectónica. Na parte Leste observam-se mais três amostras com teor >LD: uma delas junto às antigas minas de S. Domingos (ficando assim justificada) e as outras duas um pouco mais para norte até ao local chamado Pulo do Lobo, não sendo de prever uma justificação de índole antropogénica.

Uma pequena faixa de ocorrências minerais de Fe, As, Sb, Cu a sul de Montemor-o-Novo deverá ser motivo suficiente para justificar as duas amostras com teor >LD que aí se observam.

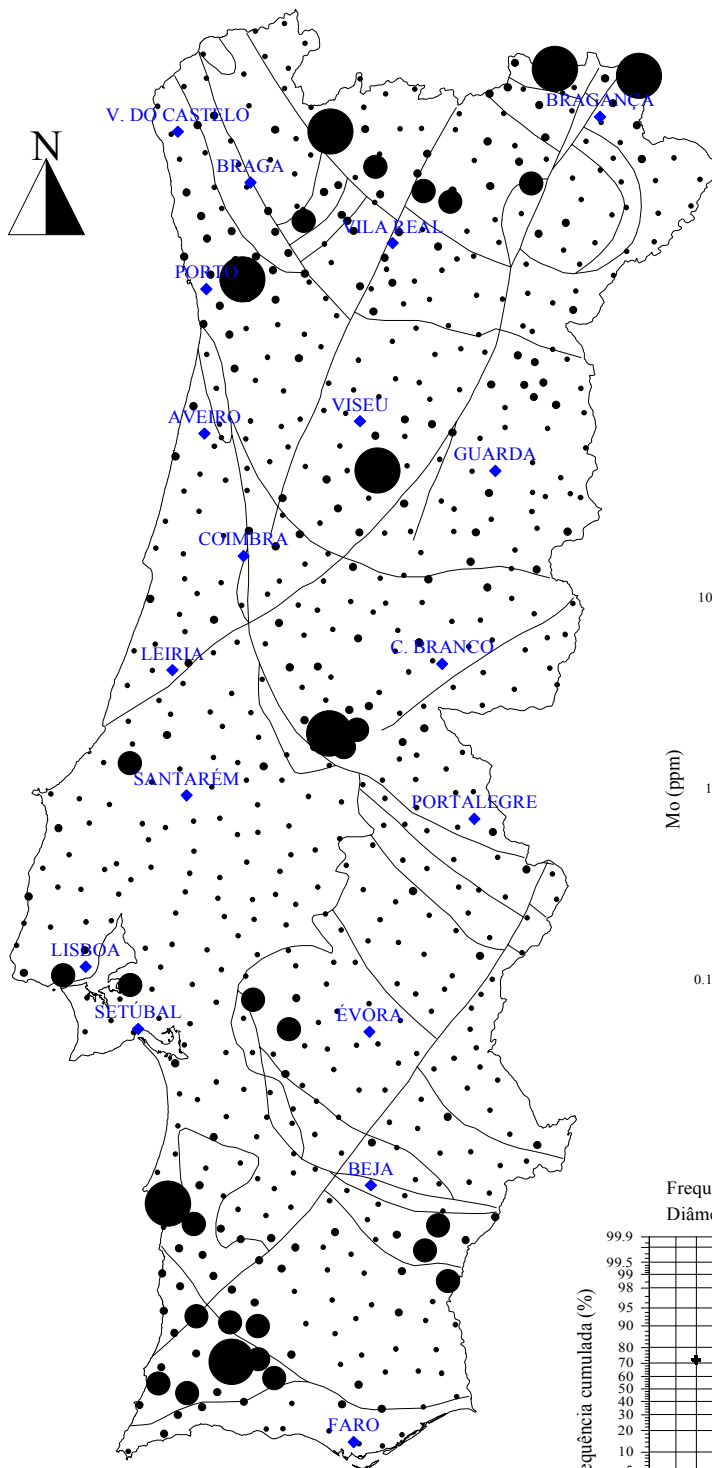
Na ZCI os teores >LD encontram-se aparentemente relacionados com ocorrências de pegmatitos e/ou ocorrências minerais a eles ligados (Sn, W, Be, Ta, Nb, Mo).

Os teores elevados de Mo junto a Mação (SW de Castelo Branco) são difíceis de explicar, verificando-se um padrão semelhante para outros elementos tais como Fe, Mn, Bi, Cd, Co, Ni, Sb, V.

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

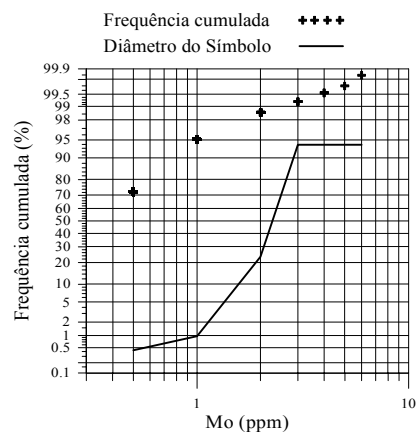
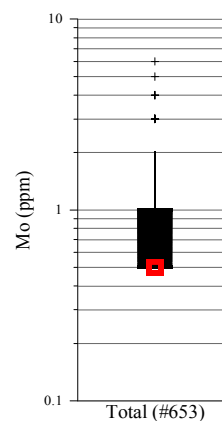
Mo
Sedimentos de Corrente

N=653



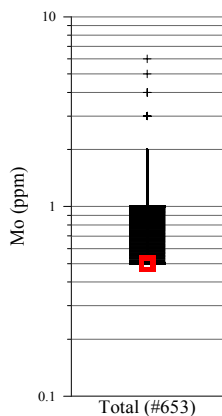
ppm (percentil)

- ≥ 3
- 2 (98%)
- 1 (95%)
- < 1 (72%)

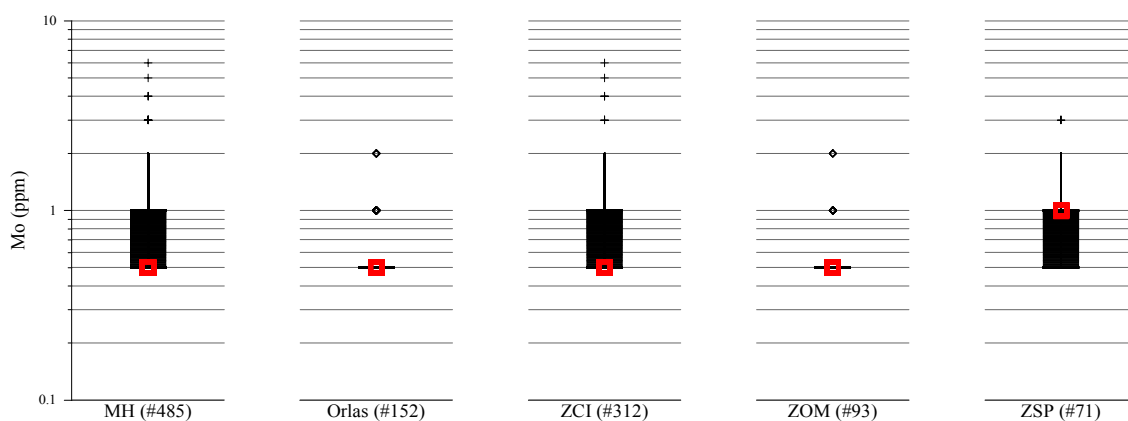


— Limites Geostruturais e Falhas
 100 km

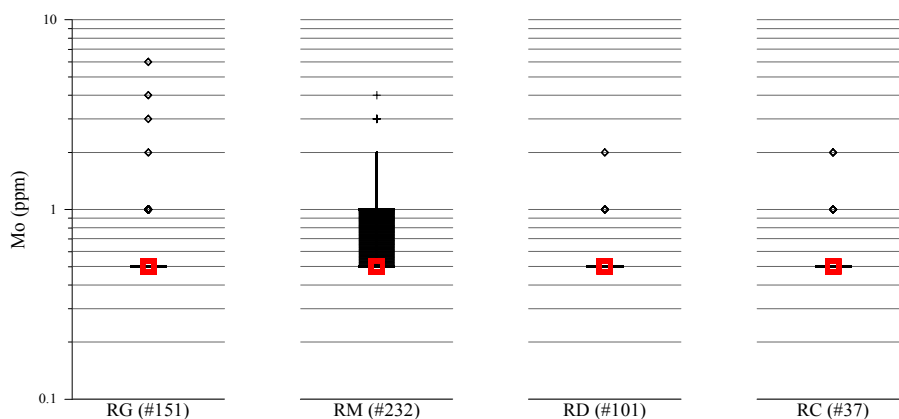
"Box-Plot" do Molibdénio



"Box-Plot" dos dados de Mo, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Mo, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
<1	<1	<1	<1	<1	1	2	6	70.1

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<1	<1	<1	<1	<1	1	2	6	73.4
Orlas	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	2	43.1
ZCI	<1	<1	<1	<1	<1	1	2	6	78.2
ZOM	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	2	44.5
ZSP	<1	<1	<1	1	1	1	3	3	60.8

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	6	85.9
RM	<1	<1	<1	<1	<1	1	2	4	63.6
RD	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	2	33.9
RC	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2*	2	57.1

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

MOLIBDÉNIO

Mo

Propriedades Físico-Químicas

Número Atómico	42
Massa Atómica	95.94
Densidade (g/cm ³)	10.22
Raio Atómico (Å)	1.36
Prop. do óxido	ácido forte
Grupo(s)	não-metal pesado
Afinidade	calcófilo, siderófilo

Minerais típicos do elemento

molibdenite (MoS₂), wulfenite (PbMoO₄), powelite (Ca(Mo,W)O₄)

Possíveis minerais hospedeiros

schelite, wolframite, não é um substituto nos silicatos

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	1.1	Arenitos, Quartzitos	0.2
Crusta continental superior	1.4	Grauvaques	-
Granitos, Granodioritos	1.3	Argilitos, Xistos	2.6
Gabros, Basaltos	1.5	Calcários	0.4
Rochas Ultramáficas	0.3	Solos	2.5

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Mo - W - Re - Cu - Sn - Be - B - F - P - Zn - Bi - Fe (pegmatitos), Mo - Bi - W - F - Be (“greisens”), Mo - Cu - Re - Ag - Au - Zn (“porphyry copper”), Mo - U - Se - V - Cu (depósitos de U do tipo “sandstone”).

MOBILIDADE AMBIENTAL Elevada em ambiente de oxidação e ácido, muito elevada em ambiente neutro a alcalino e muito baixa sob condições de redução.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Sulfuretos, ambiente redutor, adsorção, presença de Pb, Fe e iões de carbonatos.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Ligas, catalizadores, eléctrodos, agentes anti-corrosivos, retardadores de fogo, lubrificantes, colorantes, fertilizantes.

Exploração mineira de U e Mo, fundição de Mo, refinarias de petróleo, combustão de petróleo e carvão, fertilizantes fosfatados, lamas de esgotos (sewage sludge), detergentes fosfatados, poeiras geogénicas, meteorização.

IMPACTO BIOLÓGICO É essencial para todos os organismos excepto algumas bactérias. É considerado tóxico. Provavelmente é não carcinogénico. É mais tóxico para bovídeos e ovídeos do que para os humanos.

PROSPECCÃO O teor de Mo nos solos, águas (especialmente as subterrâneas), sedimentos de corrente e talvez nas raízes das plantas é um guia útil na prospecção de depósitos do tipo “porphyry copper”.

O Sódio é um elemento maior da crosta terrestre. Os granitos e granodioritos, os grauvaques, os gabros e os basaltos são as rochas com teores médios mais elevados, ao contrário do que acontece com as rochas ultramáficas e os calcários.

A interpretação do padrão geoquímico do Na em sedimentos fluviais de Portugal continental está limitada pelo número elevado de amostras (62%) com teor que não ultrapassam o elevado LD (100 ppm).

Os teores >LD observam-se preferencialmente nas zonas geoestruturais ZSP (mdn = 300 ppm) e ZOM (mdn = 200 ppm) e nas amostras colhidas nas Orlas em terrenos dominados pelos calcários (mdn=200 ppm).

Os teores relativamente elevados observados sobre as rochas carbonatadas justificam-se pelo facto de a água régia destruir totalmente os carbonatos. Ocorrências de sal-gema, poderão também justificar um ou outro teor mais elevado de Na nas Orlas.

Já no Maciço Hespérico, as diferenças entre o Norte (teores mais baixos) e o Sul (teores mais altos) poderão estar ligadas a factores de origem climática e à própria constituição dos solos. Sendo o Na um elemento muito móvel, é provável que um clima com menor precipitação e mais insolação, associado a um relevo muito pouco acidentado e a solos de constituição mais argilosa, tal como se verifica no Sul, iniba um pouco essa mobilidade.

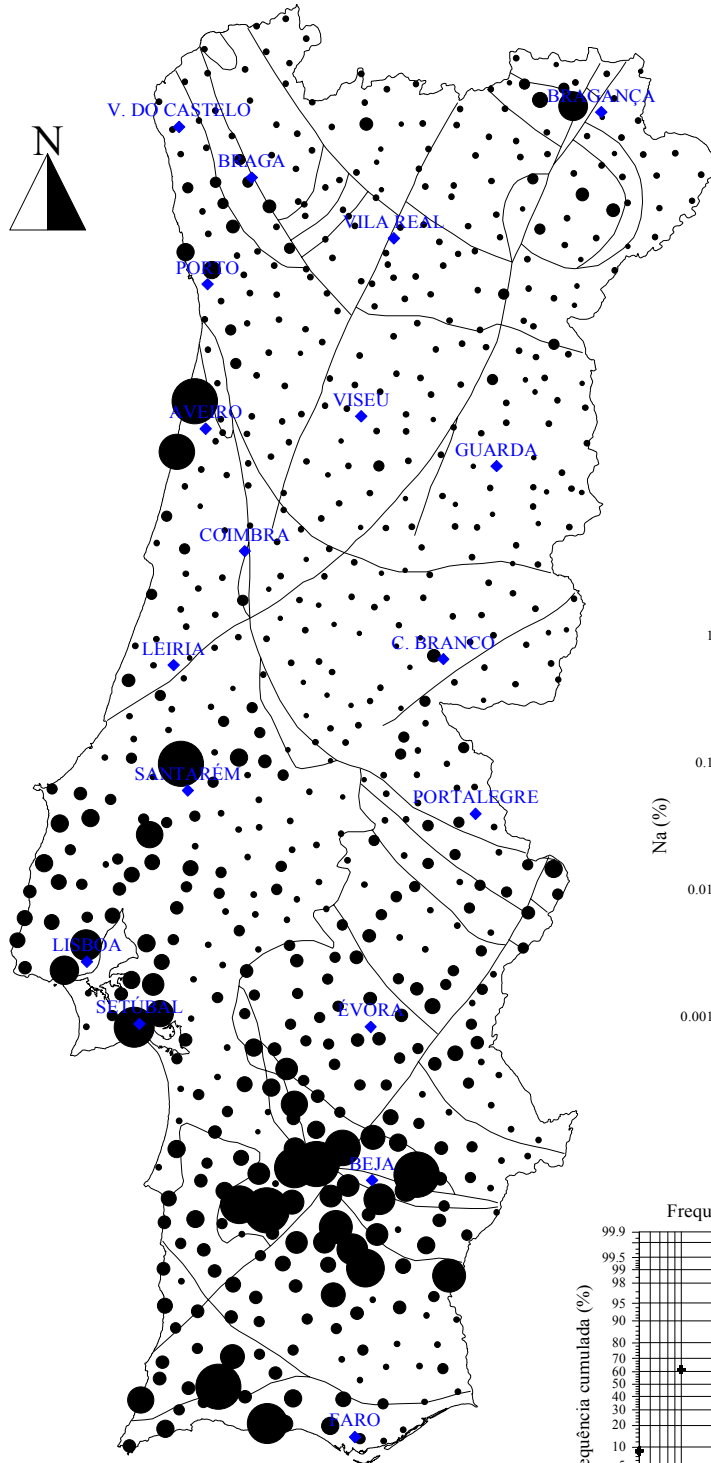
Os teores mais elevados observam-se sobre terrenos da ZOM onde dominam rochas gabróicas e basálticas, e a sul destes afloramentos, já na ZSP em plena Faixa Piritosa. Mais a sul junto a Monchique observa-se outro teor elevado, justificado pelo sienito nefelínico aí aflorante.

Junto a Aveiro observam-se duas amostras com teores elevados, justificados pela salinidade da “Ria de Aveiro”.

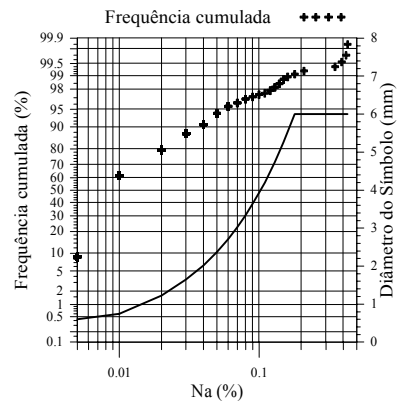
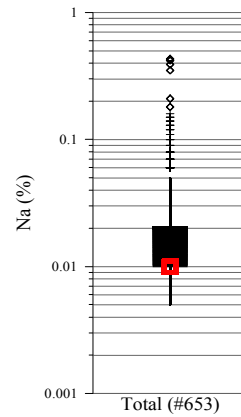
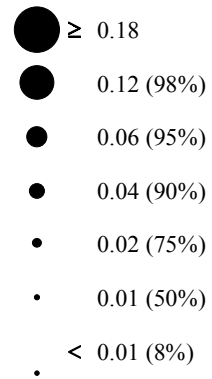
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

Na
Sedimentos de Corrente

N=653



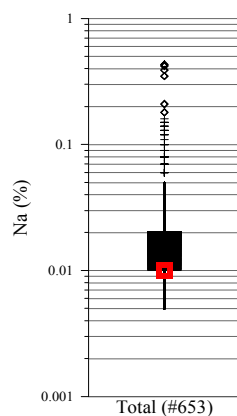
% (percentil)



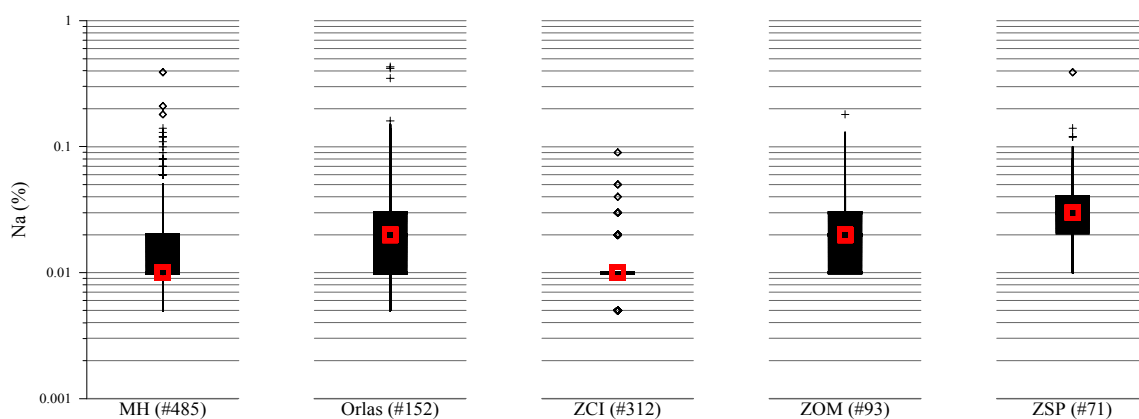
— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

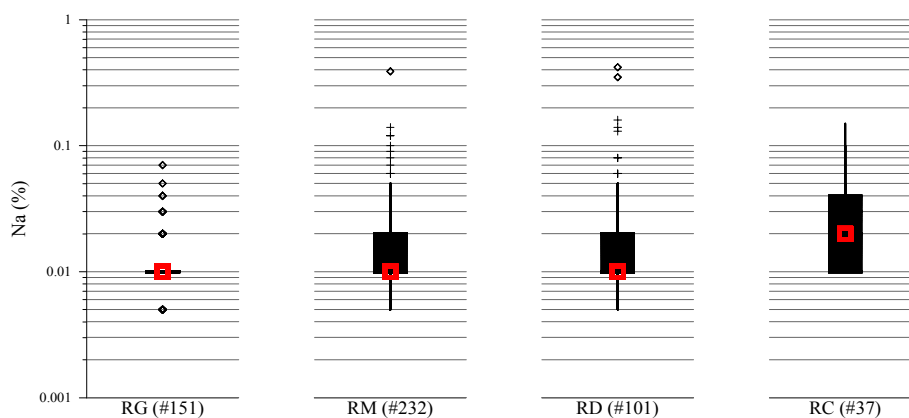
"Box-Plot" do Sódio



"Box-Plot" dos dados de Na, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Na, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
	<100	100	150	100	220	200	1200	4300	168.4

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<100	100	130	100	190	200	900	3900	143.3
Orlas	<100	100	190	200	330	300	1600	4300	180.1
ZCI	<100	100	100	100	110	100	300	900	65.9
ZOM	100	100	200	200	240	300	1300	1800	94.1
ZSP	100	200	280	300	400	400	1400	3900	126.8

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	<100	100	110	100	130	100	400	700	66.2
RM	<100	100	140	100	200	200	1000	3900	155.0
RD	<100	100	160	100	280	200	1600	4200	202.6
RC	100	100	220	200	310	400	1000*	1500	96.7

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	11
Massa Atômica	22.990
Densidade (g/cm ³)	0.971
Raio Atômico (Å)	1.54
Prop. do óxido	base forte
Grupo(s)	alcalino, não-metal leve
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

albite (NaAlSi₃O₈), halite (NaCl), criolite (Na₃AlF₆), soda (Na₂CO₃), trona (Na₃(CO₃)(HCO₃).2H₂O) e muitos minerais primários (plagioclase, micas, anfíbolos, piroxenas, etc.)

Possíveis minerais hospedeiros

-

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	23600	Arenitos, Quartzitos	17000
Crusta continental superior	25670	Grauvaques	22257
Granitos, Granodioritos	25000	Argilitos, Xistos	13000
Gabros, Basaltos	20000	Calcários	6000
Rochas Ultramáficas	6000	Solos	-

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Cl-Na-Mg-Br-S (spray marinho e água salgada).

MOBILIDADE AMBIENTAL Elevada em todo o tipo de condições.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS -

USOS / FONTES AMBIENTAIS Detergentes (C₁₈H₂₉NaO₃S), fertilizantes (NaNO₃, Na₂MoO₄), agente antidetonante na gasolina (substituto do Pb), agente de refrigeração em reatores nucleares, indústria química.

Spray marinho, fertilizantes, águas residuais, fontes geogénicas (meteorização mineral, poeiras).

IMPACTO BIOLÓGICO É essencial para muitos organismos. É tóxico para as plantas e animais, se em níveis elevados. NaClO₃ é usado como herbicida.

PROSPECCÃO A halite e a trona (?) são os minérios principais de Na.

O Níquel é um elemento traço da crosta terrestre. As rochas ultramáficas e máficas apresentam os níveis de teor mais elevados entre os diferentes tipos de rocha mais significativos da crosta, sendo ainda de destacar os níveis tipicamente baixos que o Ni apresenta nos granitos e arenitos.

Os teores de Ni nos sedimentos fluviais de Portugal continental têm um controlo eminentemente geogénico e apresentam uma imagem idêntica à do Co. As amostras colhidas sobre RM, em particular sobre a ZSP (mdn = 44 ppm) e na área envolvente dos Maciços de Morais e Bragança (onde afloram rochas máficas e ultramáficas) apresentam teores elevados, ao contrário do que acontece nas Orlas e nas áreas dominadas por RG. Na ZCI é particularmente nítida a separação entre as áreas dominadas por RM e as dominadas por RG, verificando-se também uma boa relação com as principais fracturas que aqui se observam.

O “background” da ZSP é mais elevado que no resto do país; repare-se que todas as amostras apresentam teores acima de 10 ppm. Parte dos elevados teores de Ni podem justificar-se pela frequente associação deste elemento aos sulfuretos e aos óxidos de Fe-Mn, típicos da Faixa Piritosa, e também observados no Sector Sudoeste da ZSP.

A imagem obtida após extracção com AcNH_4 é substancialmente diferente. Os teores mais elevados foram lidos nas amostras colhidas sobre as rochas carbonatadas. Comparando as medianas do Ni para as duas extracções verifica-se que o AcNH_4 extrai cerca de 40% do extraído com água régia, isto para os sedimentos colhidos sobre RC; para as restantes classes litológicas a percentagem não ultrapassa os 5%.

Na ZCI o padrão geoquímico do Ni caracteriza-se por um alinhamento de teores relativamente altos que se inicia a Norte do Porto e se prolonga para sul e depois para sudoeste, acompanhando o limite entre o sector Douro-Beiras e o Bordo Sudoeste da ZCI. Na ZOM os teores mais elevados encontram-se espacialmente associados a algumas rochas carbonatadas e outras gabróicas. Na ZSP observam-se teores elevados junto a Sines (refinaria de petróleo) e no Sector Sudoeste, estes mais difíceis de explicar.

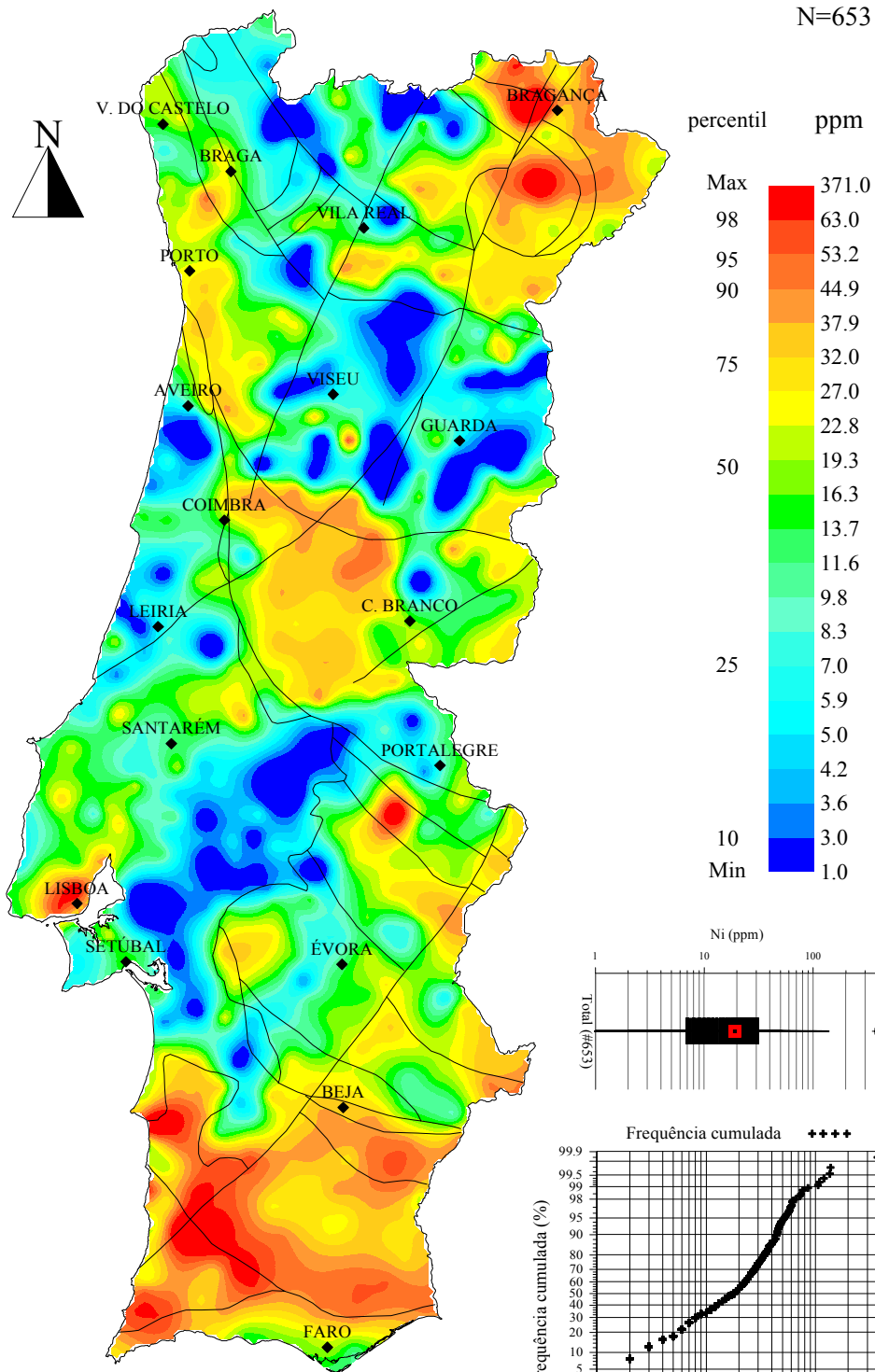
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

Ni

Sedimentos
de Corrente

N=653



Limites Geostruturais e Falhas

100 km

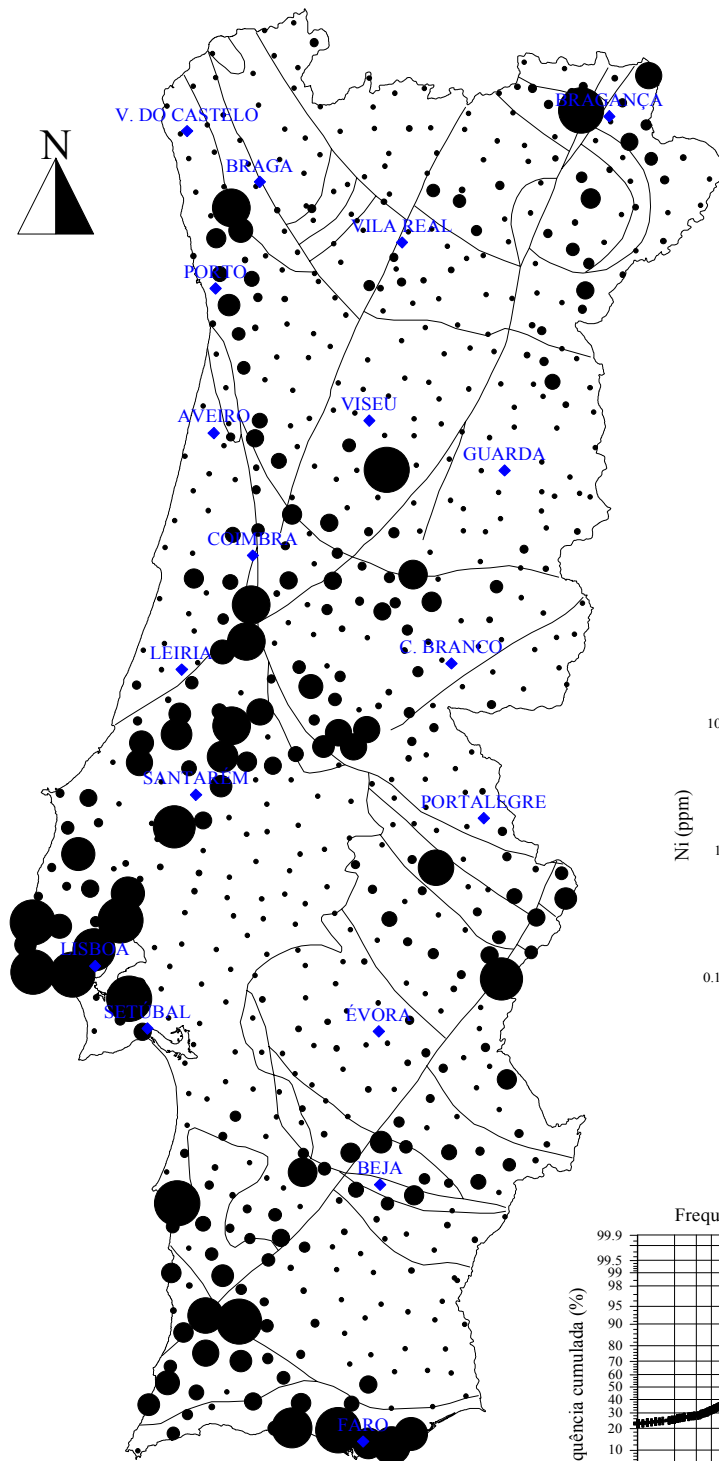


GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Acetato de Amónio, AAS)

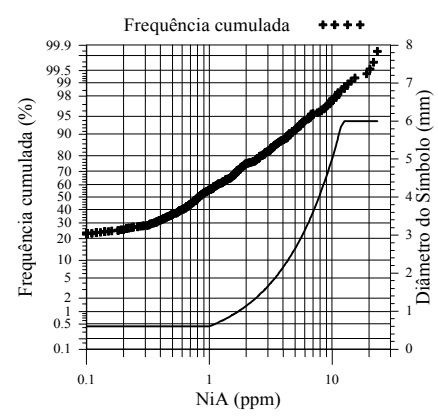
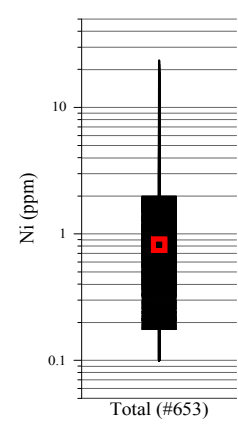
Ni
*Sedimentos
de Corrente*

N=653



ppm (percentil)

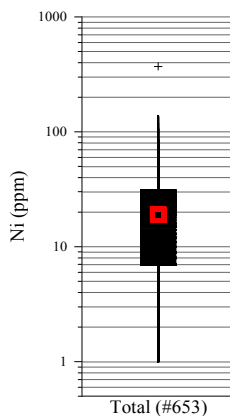
- ≥ 12.19
- 10.74 (98%)
- 6.67 (95%)
- 4.46 (90%)
- 1.97 (75%)
- < 1.00 (56%)



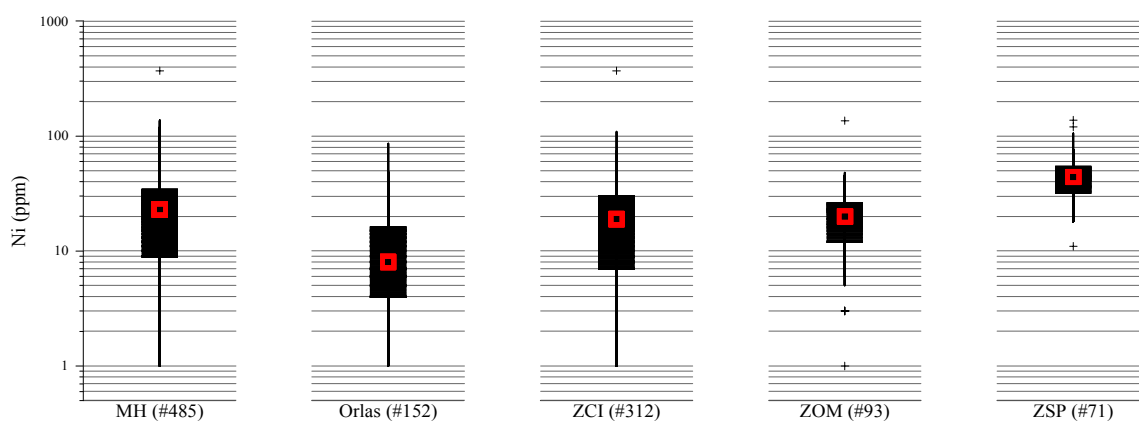
— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

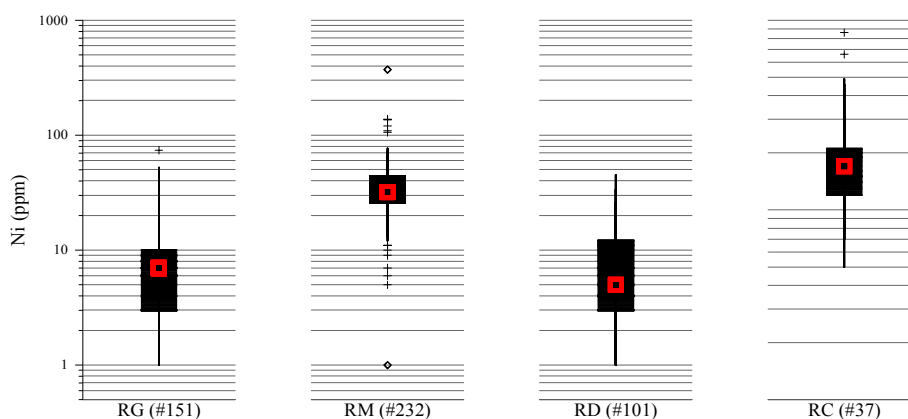
"Box-Plot" do Níquel



"Box-Plot" dos dados de Ni, classificados segundo a Zona Geostrutural

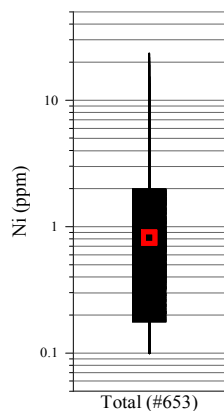


"Box-Plot" dos dados de Ni, classificados segundo a Litologia

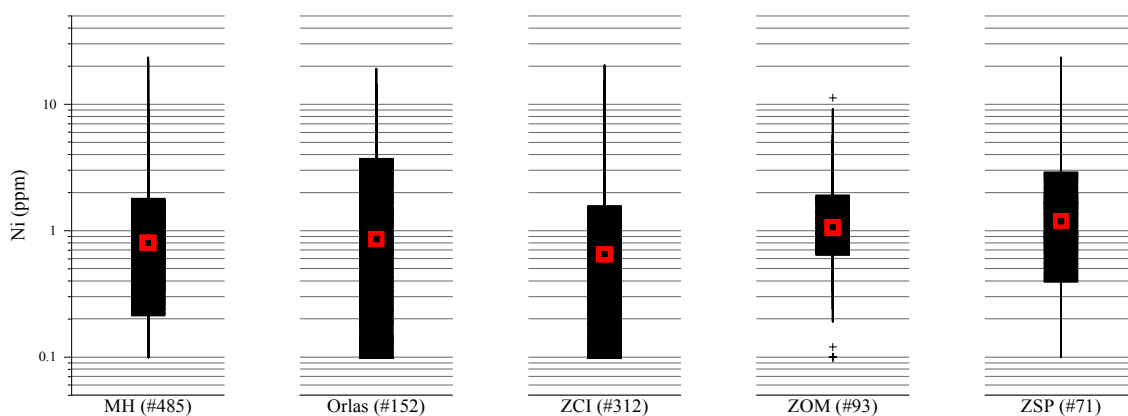


MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

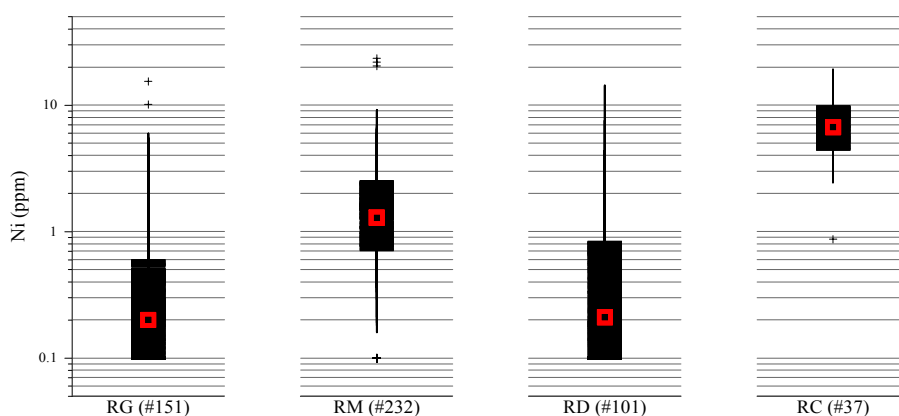
"Box-Plot" do Níquel (Acetato de Amónio)



"Box-Plot" dos dados de Ni (AA), classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Ni (AA), classificados segundo a Litologia



MH=Maciço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
	1	7	14	19	22	31	63	371	103.2
Acetato de Amónio:									
	0.10	0.18	0.73	0.82	1.77	1.97	10.77	23.41	155.9

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	1	9	17	23	25	34	72	371	97.9
Orlas	1	4	8	8	12	16	46	86	100.3
ZCI	1	7	13	19	21	30	56	371	118.1
ZOM	1	12	17	20	21	26	48	136	76.1
ZSP	11	32	42	44	46	54	120	138	46.8
Acetato de Amónio:									
MH	0.10	0.21	0.69	0.80	1.52	1.77	6.79	23.41	156.4
Orlas	0.10	0.10	0.83	0.86	2.64	3.69	12.66	19.11	139.1
ZCI	0.10	0.10	0.56	0.65	1.26	1.54	6.58	20.41	158.6
ZOM	0.10	0.65	1.05	1.06	1.67	1.88	9.16	11.24	107.3
ZSP	0.10	0.40	0.94	1.19	2.38	2.85	21.86	23.41	166.6

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	1	3	6	7	8	10	35	74	109.1
RM	1	26	32	32	37	44	109	371	76.6
RD	1	3	6	5	8	12	26	45	94.7
RC	5	12	17	17	21	21	66*	86	77.3
Acetato de Amónio:									
RG	0.10	0.10	0.27	0.20	0.65	0.60	5.49	15.42	251.7
RM	0.10	0.72	1.15	1.29	2.04	2.50	8.98	23.41	138.4
RD	0.10	0.10	0.31	0.21	0.80	0.82	4.38	14.31	214.9
RC	0.87	4.48	6.36	6.68	7.38	9.76	13.49*	19.11	51.8

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	28
Massa Atômica	58.693
Densidade (g/cm ³)	8.902
Raio Atômico (Å)	1.25
Prop. do óxido	base
Grupo(s)	metal pesado
Afinidade	calcófilo, siderófilo

Minerais típicos do elemento

nikelite (NiAs), garnierite ((Ni,Mg)₆Si₄O₁₀(OH)₈), pentlandite ((Fe,Ni)₉S₈), gersdorffite (NiAsS), pirrotite de Ni (Fe_{1-x}S, <5%Ni), kulerudite (NiSe₂), ulmanite (NiSbS), polidimite (Ni₃S₄), milerite (NiS)

Possíveis minerais hospedeiros

olivina, piroxenas, anfíbolos, micas, granadas, pirite, calcopirite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	56	Arenitos, Quartzitos	2
Crusta continental superior	18.6	Grauvaques	24
Granitos, Granodioritos	4.5	Argilitos, Xistos	68
Gabros, Basaltos	130	Calcários	20
Rochas Ultramáficas	2000	Solos	17

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Ni-Co-Fe-Cu-Au-Ag-PGE-Se-Te-As-S (depósitos de sulfuretos maciços), Ni-Co-Fe-Cu-S (filões lenticulares de sulfuretos), U-Cu-Ag-Co-Ni-As-V-Se-Au-Mo (depósitos discordantes de U), Ni-Co-Fe-Mn-Cr (depósitos lateríticos residuais), Mn-Ni-Cu-Co (nódulos de Mn do fundo marinho).

MOBILIDADE AMBIENTAL Média sob condições de oxidação, elevada em meio ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Sulfuretos; adsorção; pH. Fertilizantes fosfatados aumentam a disponibilidade do Ni; fertilizantes com K ou correção dos solos com cal provoca a diminuição da disponibilidade do Ni. A maioria dos compostos de Ni são relativamente solúveis a pH<6.5 mas insolúveis a pH>6.7.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Ligas metálicas (com Fe, Zn, Mn, Co, Ti, Mo, etc.) especialmente aço inoxidável e moedas, niquelagem, baterias, coloração, catalizadores, fitas magnéticas.

Fundições de Cu-Ni e aço, indústria química, refinarias de petróleo, aterros e incineradoras de resíduos, lamas de esgotos (sewage sludge), fertilizantes, tráfego, combustão de hidrocarbonetos, meteorização, poeiras geogénicas, vulcões.

IMPACTO BIOLÓGICO Essencial para todos os organismos. Os compostos de Ni²⁺ são relativamente não tóxicos. Outros compostos são extremamente tóxicos e/ou carcinogénicos. Pode causar alergias. Carência de Ni em animais provoca retardamento no crescimento; níveis de teor elevados nos solos pode provocar clorose e/ou morte das plantas.

PROSPECCÃO O teor de Ni nos solos residuais é um bom guia de sulfuretos de Ni enterrados; o teor em sedimentos de corrente pode ser um guia útil no reconhecimento geoquímico de sulfuretos.

O Fósforo é um dos elementos maiores da crosta terrestre. As rochas máficas apresentam os níveis de teor mais elevados; pelo contrário, os arenitos e as rochas ultramáficas são rochas tipicamente pobres em P. Este elemento é um nutriente muito importante das plantas, sendo bastante provável que a biosfera exerça um forte contributo na distribuição regional deste elemento.

Os sedimentos fluviais de Portugal que apresentam teores mais elevados encontram-se predominantemente na ZCI, associados a rochas graníticas (mdn = 770 ppm) enquanto que os valores mais baixos estão preferencialmente associados às formações sedimentares detríticas (mdn = 240 ppm).

Os pegmatitos, geralmente ricos em fosfatos de manganês, e as ocorrências minerais de U (onde os fosfatos são dos minerais secundários mais importantes), associadas aos granitos calco-alcalinos da ZCI, especialmente no sector Douro-Beiras, poderão justificar os teores elevados que aqui se observam.

Devido à grande concentração de P na biosfera e à acumulação nos esgotos de origem orgânica, bem como à sua forte utilização na agricultura, é provável que uma boa parte dos teores elevados que se observam um pouco por todo o país tenham uma justificação antropogénica. Por exemplo, junto ao troço E do rio Douro português (ocupação das encostas do Douro com vinhas) bem como na zona agrícola do Oeste (Norte de Lisboa); em áreas de grande densidade populacional, como Sintra-Lisboa-Montijo ou Braga-Porto-Albergaria a Velha.

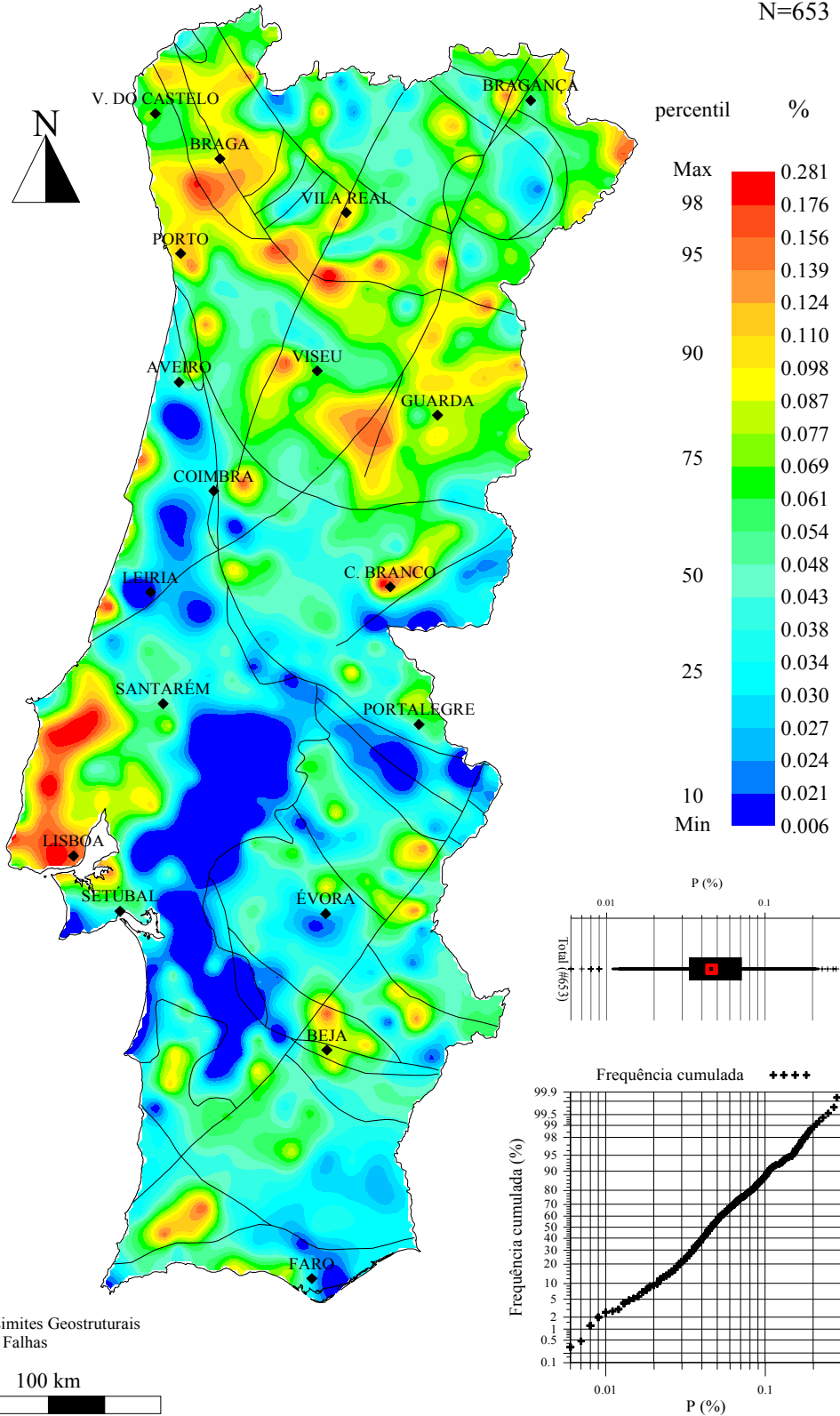
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

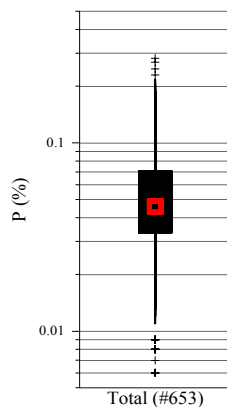
P

*Sedimentos
de Corrente*

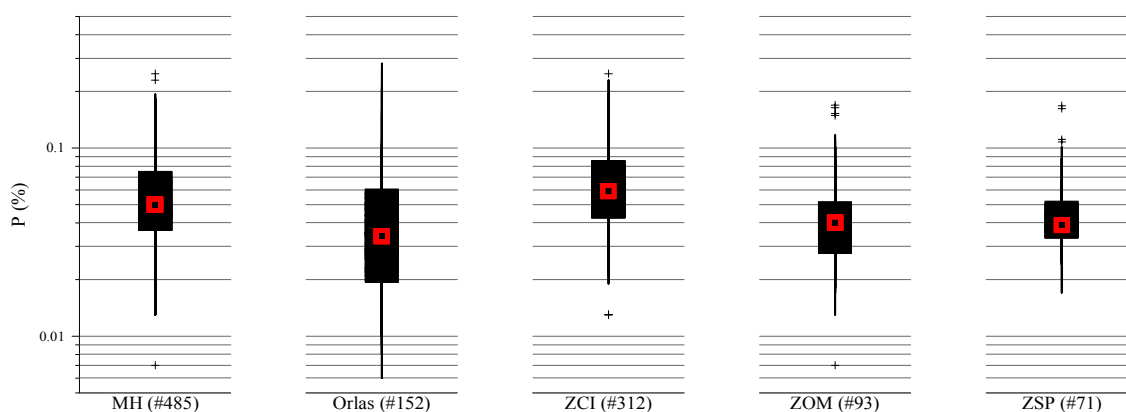
N=653



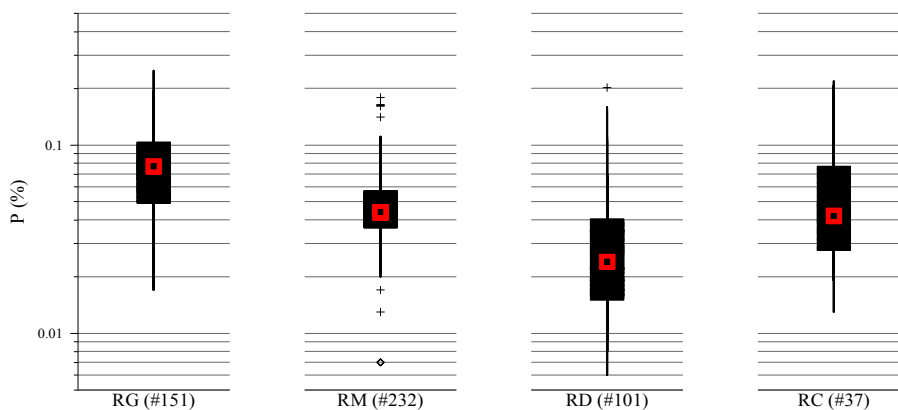
"Box-Plot" do Fósforo



"Box-Plot" dos dados de P, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de P, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detriticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
60	330	470	460	580	710	1760	2810	69.3

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	70	370	530	500	610	750	1680	2480	59.3
Orlas	60	180	340	340	500	600	2080	2810	101.3
ZCI	130	430	610	580	690	860	1760	2480	53.9
ZOM	70	280	400	400	470	510	1640	1690	68.0
ZSP	170	330	420	390	470	520	1620	1680	57.6

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	170	490	700	770	800	1020	1780	2480	50.6
RM	70	360	450	430	500	570	1410	1790	50.4
RD	60	150	250	240	350	410	1520	2020	95.3
RC	130	280	460	420	580	760	2080*	2180	81.2

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	15
Massa Atômica	30.974
Densidade (g/cm ³)	1.82
Raio Atômico (Å)	1.15
Prop. do óxido	ácido fraco
Grupo(s)	não-metal leve
Afinidade	biófilo, litófilo, siderófilo

Minerais típicos do elemento

apatite (Ca₅(PO₄)₃(F,OH)), xenotimo (YPO₄), fosfofilita (Zn₂(Fe,Mn)(PO₄)₂·4H₂O), turquesa (CuAl₆(PO₄)₄(OH)₈·5H₂O), vivianite (Fe₃(PO₄)₂·8H₂O), monazite ((Ce,La,Nd,Th,etc.)PO₄), outros fosfatos

Possíveis minerais hospedeiros

olivina, granadas, piroxenas, anfíbulas, micas, feldspatos

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	757	Arenitos, Quartzitos	170
Crusta continental superior	665	Grauvaques	567
Granitos, Granodioritos	600	Argilitos, Xistos	700
Gabros, Basaltos	1100	Calcários	400
Rochas Ultramáficas	220	Solos	300

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Fosfatos de muitos elementos que ocorrem na natureza. Apatite associada a terras raras e Nb (algumas rochas ígneas alcalinas); as fosforites sedimentares são frequentemente enriquecidas em U.

MOBILIDADE AMBIENTAL baixa em todo o tipo de condições. No entanto o íon fosfato é móvel.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS -

USOS / FONTES AMBIENTAIS Detergentes, fertilizantes, indústria química e militar, semi-condutores, pirotecnia, inseticidas, herbicidas, fungicidas, fósforos.
Agricultura, águas residuais, poeiras geogénicas.

IMPACTO BIOLÓGICO É essencial para todos os organismos. Tóxico em doses elevadas (>100 mg de P é letal para os humanos). PO₄ é um importante fertilizante. Excesso de P na água provoca a eutrofização. PH₃ e P₄ é muito tóxico para os peixes.

PROSPECCÃO É possível recorrer à técnica aereo-radiométrica na prospecção de fosforites devido à associação de U com o fosfato de Ca.

O Chumbo é um elemento traço na crosta terrestre. Os argilitos e xistos e os granitos e granodioritos são as rochas da crosta que apresentam os teores naturais mais elevados de Pb. Uma das maiores fontes antropogénicas de Pb foi a emissão deste elemento devido à combustão da gasolina com chumbo.

Os sedimentos fluviais da ZSP (mdn=26 ppm) apresenta os teores médios mais elevados e os da ZOM (mdn=13 ppm) apresentam os mais baixos. Em termos de classes litológicas, verifica-se que os teores médios das amostras referentes às RM e às RC são semelhantes e ligeiramente mais elevados que as dos RG, enquanto que as amostras originadas a partir de RD apresentam os teores médios mais baixos.

Os aspectos mais significativos da imagem do Pb relacionam-se com dois alinhamentos: 1) Braga-Porto-Albergaria a Velha com prolongamento para SE derivando depois para E ao longo do contacto entre o sector Dúrico-Beirão e o Bordo Sudoeste e 2) Lisboa-Setúbal-Grândola-S. Domingos. Estes dois alinhamentos deverão ser resultado da sobreposição de dois factores. Por um lado, factores geogénicos, que se prendem com a existência de ocorrências minerais e/ou escombrelas de explorações mineiras (Filão Metalífero das Beiras e Faixa Piritosa, respectivamente nos alinhamentos 1) e 2)), factores esses dominantes na parte mais meridional desses alinhamentos; por outro, aspectos mais antropogénicos, dominantes nas zonas densamente povoadas e industrializadas, com grande tráfego automóvel, como são o caso da Grande Lisboa e o Grande Porto.

O AcNH_4 extrai cerca de 85% do extraído com água régia, para os sedimentos colhidos sobre RC; para as restantes classes litológicas a percentagem de extracção varia em média de 7% (RM) a 15% (RD). É de destacar ainda que, no caso das amostras da ZSP, o AcNH_4 só extrai cerca de 3% do extraído pela água régia.

A imagem geoquímica do Pb (AcNH_4) reforça a ideia da predominância dos aspectos antropogénicos sobre os geogénicos nas duas grandes áreas urbanas. Os outros teores elevados que se observam no Maciço Hespérico deverão estar maioritariamente associados a escombrelas de antigas explorações mineiras, nomeadamente de Pb-(Zn), Au-Ag, Sn-W. Destaque-se, no entanto, os teores elevados que se observam na Faixa Piritosa.

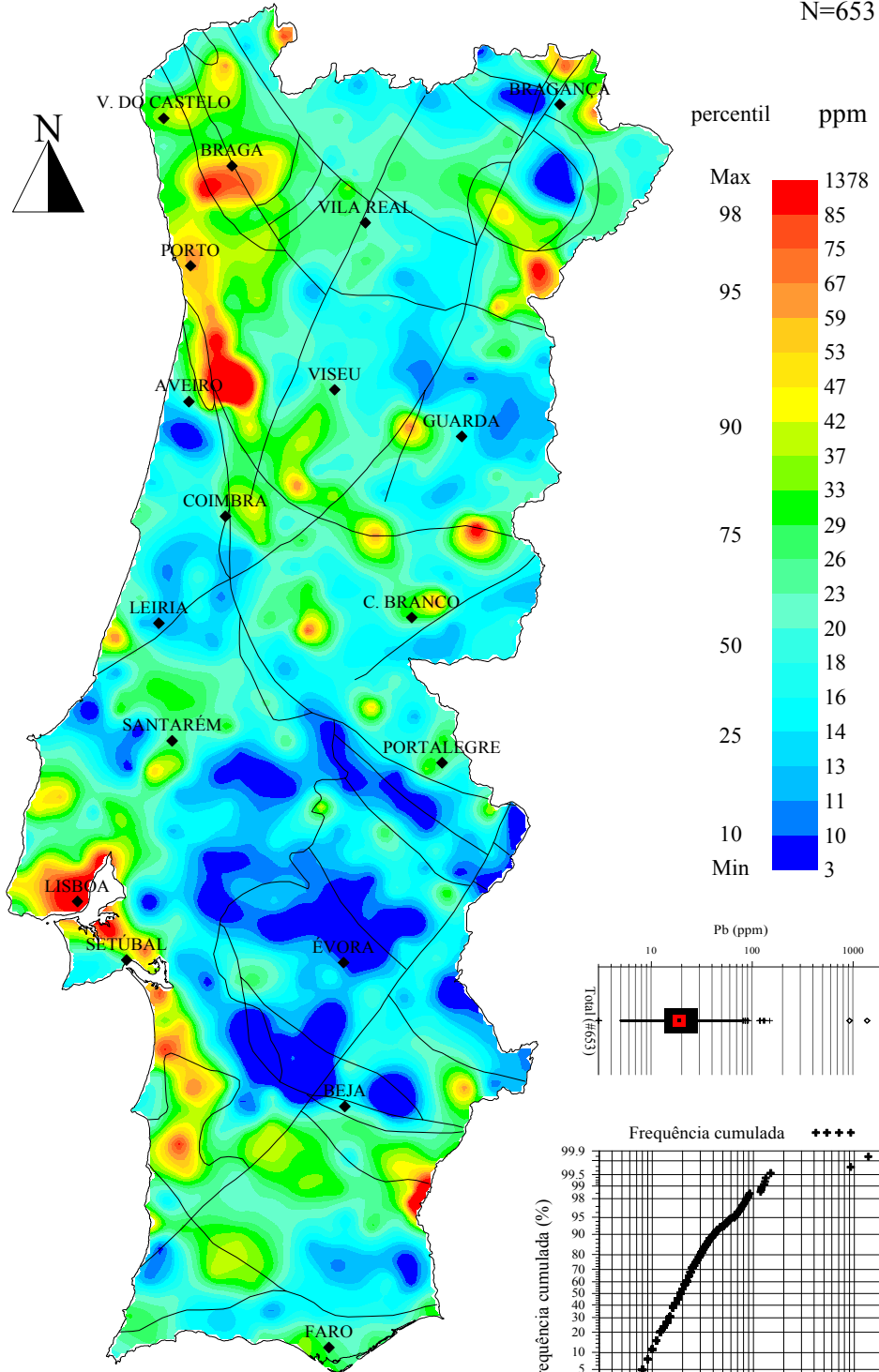
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

Pb

Sedimentos
de Corrente

N=653



Limites Geostruturais e Falhas

100 km

GEOQUÍMICA de PORTUGAL

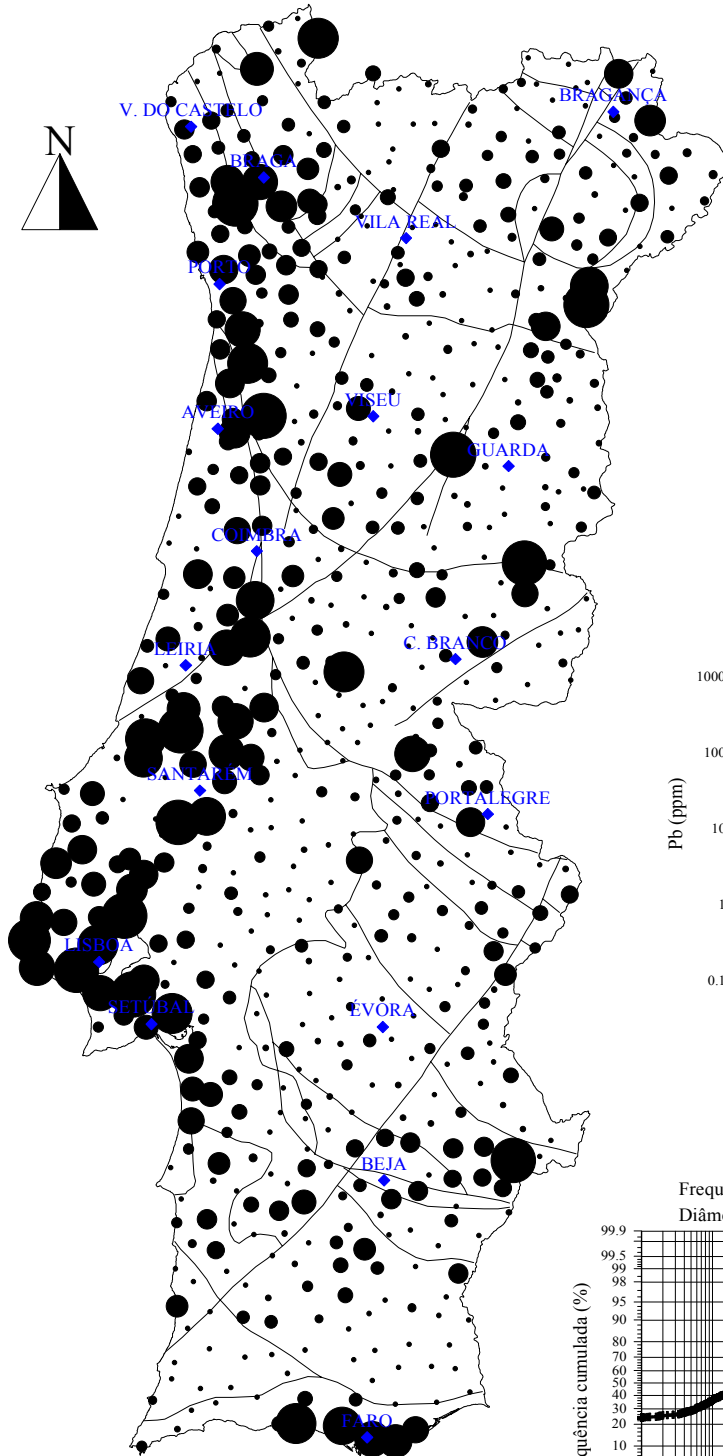
cartografia regional 2000

(<80#, Acetato de Amónio, AAS)

Pb

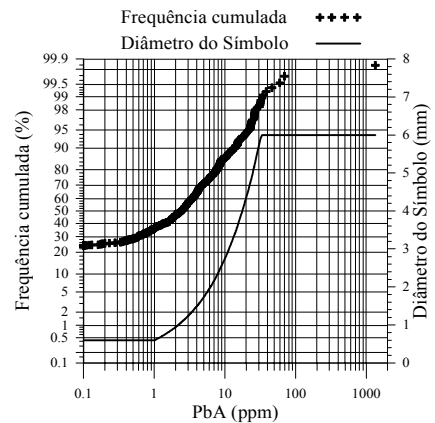
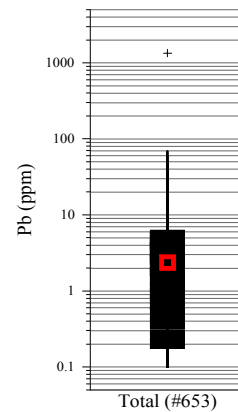
Sedimentos de Corrente

N=653



ppm (percentil)

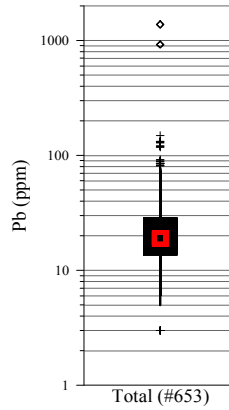
- ≥ 32.62
- 21.33 (95%)
- 13.56 (90%)
- 6.10 (75%)
- 2.37 (50%)
- < 1.00 (36%)



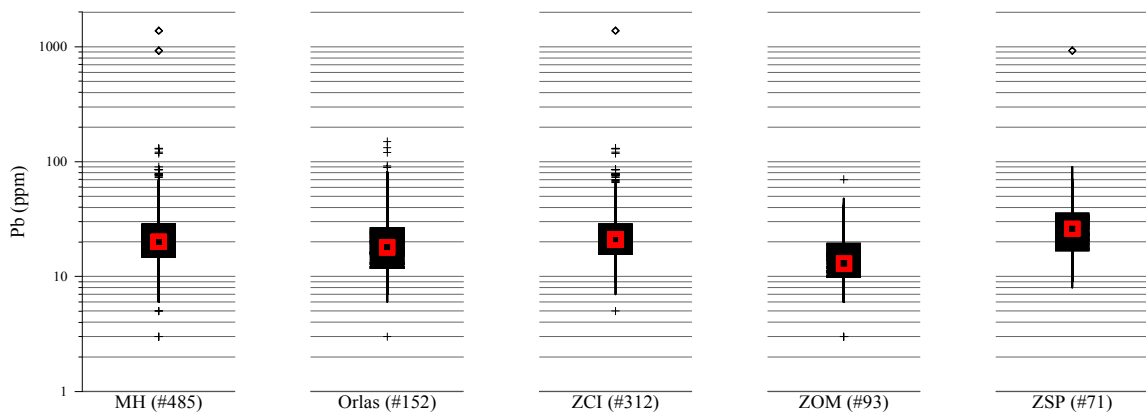
— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

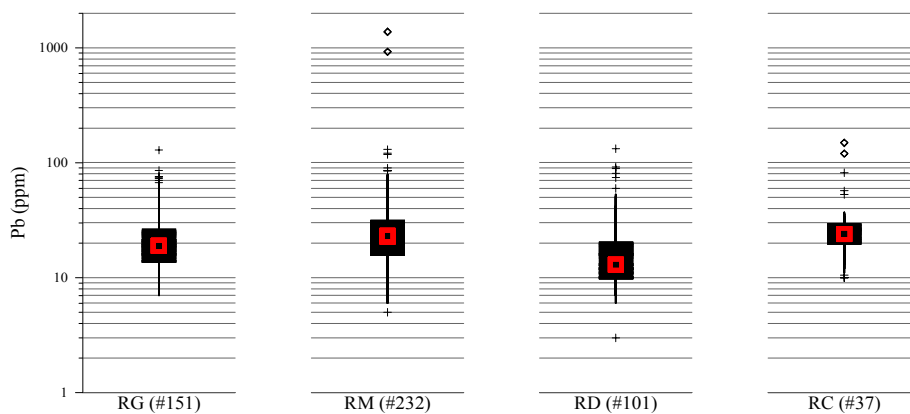
"Box-Plot" do Chumbo



"Box-Plot" dos dados de Pb, classificados segundo a Zona Geostrutural

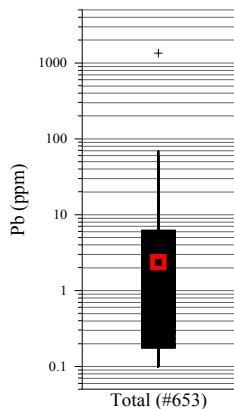


"Box-Plot" dos dados de Pb, classificados segundo a Litologia

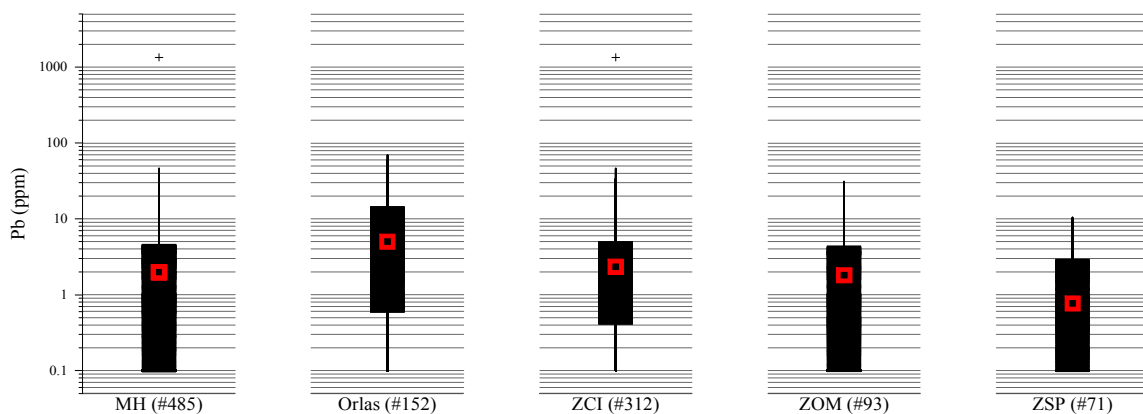


MH=Maciço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

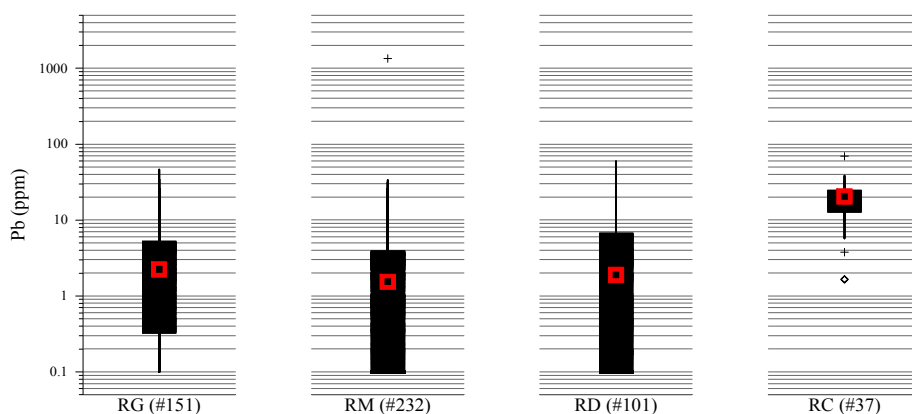
"Box-Plot" do Chumbo (Acetato de Amónio)



"Box-Plot" dos dados de Pb (AA), classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Pb (AA), classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
	3	14	20	19	28	28	85	1378	239.8
Acetato de Amónio:									
	0.10	0.18	1.48	2.37	6.91	6.10	26.48	1344.20	766.2

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	3	15	21	20	29	28	85	1378	261.8
Orlas	3	12	19	18	24	26	92	149	92.5
ZCI	5	16	23	21	30	28	85	1378	259.9
ZOM	3	10	13	13	16	19	48	70	66.2
ZSP	8	17	26	26	40	35	90	924	265.6
Acetato de Amónio:									
MH	0.10	0.10	1.25	1.98	6.43	4.46	24.37	1344.20	950.1
Orlas	0.10	0.60	2.80	5.07	8.95	14.13	32.00	69.26	121.3
ZCI	0.10	0.41	1.47	2.35	8.40	4.86	25.91	1344.20	906.5
ZOM	0.10	0.10	1.15	1.81	3.26	4.26	15.46	30.91	136.9
ZSP	0.10	0.10	0.61	0.77	1.98	2.88	10.10	10.38	136.8

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	7	14	20	19	24	26	75	129	72.6
RM	5	16	23	23	36	31	118	1378	300.9
RD	3	10	16	13	20	20	89	133	98.9
RC	10	20	26	24	32	29	120*	149	88.9
Acetato de Amónio:									
RG	0.10	0.33	1.50	2.24	4.48	5.12	23.10	46.31	148.7
RM	0.10	0.10	1.04	1.59	8.83	3.83	25.75	1344.20	999.0
RD	0.10	0.10	1.13	1.89	4.50	6.52	21.17	59.77	170.5
RC	1.65	13.01	17.30	20.41	20.46	24.03	38.49*	69.26	56.6

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	82
Massa Atômica	207.2
Densidade (g/cm ³)	11.35
Raio Atômico (Å)	1.75
Prop. do óxido	anfotérico
Grupo(s)	metal pesado
Afinidade	calcófilo

Minerais típicos do elemento

galena (PbS), anglesite (PbSO₄), cerussite (PbCO₃), minium (Pb₃O₄), piromorfite (Pb₅(PO₄)₃Cl), boulangerite (Pb₅Sb₄S₁₁), bournonite (PbCuSbS₃)

Possíveis minerais hospedeiros

feldspato-K, plagioclase, micas, zircão, magnetite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	14.8	Arenitos, Quartzitos	10
Crusta continental superior	17	Grauvaques	14.2
Granitos, Granodioritos	18	Argilitos, Xistos	25
Gabros, Basaltos	4	Calcários	5
Rochas Ultramáficas	1	Solos	17

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Ag-Zn-Cd-Cu-Pb (depósitos de chumbo), Ag-Zn-Cd-Cu-Ba-Sr-V-Cr-Mn-Fe-Ga-In-Ta-Ge-Sn-As-Sb-Bi-Se-Hg-Te-Pb (depósitos de sulfuretos), Zn-Pb-Cd (depósitos do tipo “Mississippi Valley”); com o F nos minerais primários de silicatos; com Ag em ocorrências de metais preciosos.

MOBILIDADE AMBIENTAL Baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino, muito baixo em ambiente redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Sulfatos, sulfuretos, carbonatos, adsorção por parte dos óxidos de Fe-Mn e matéria orgânica insolúvel, pH. O Pb é fortemente imobilizado na fracção húmica do solo, dando origem a um forte enriquecimento na parte mais superficial do solo.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Baterias; agente anti-detonante (gasolina com Pb); colorantes (PbCrO₄); indústria do plástico; indústria do vidro; munições; ligas especiais; revestimento de cabos; chapas, tubos e soldas; Pb₃(AsO₄) é usado na agricultura.

Tráfego (PbBr₂ e PbCl₂ são emitidos pelos automóveis que usam combustível com Pb, sendo esta a maior fonte antropogénica de Pb para o ambiente nas zonas do mundo onde este combustível ainda não foi proibido); escombrelas e fundição de Cu, Pb e Zn, fundição de aço, fábricas de baterias, lamas de esgotos (sewage sludge), combustão de carvão, incineração de resíduos, poeiras geogénicas.

IMPACTO BIOLÓGICO Considerado não essencial. É tóxico. As plantas podem tolerar níveis relativamente elevados de Pb; a tomada do Pb dos solos por parte das plantas aumenta a pH<5.

PROSPECCÃO O teor de Pb nos solos residuais e sedimentos de corrente é um bom guia de ocorrências ricas em Pb; é particularmente útil na prospecção de ocorrências com galena argentífera.

O Antimónio é um elemento traço menor da crosta terrestre. É raro na natureza, com um teor total nas rochas de cerca de 0.3 ppm, havendo pouca variação entre os teores nos diferentes tipos litológicos. Ainda assim os argilitos e os xistos são as rochas com níveis de teor mais elevados.

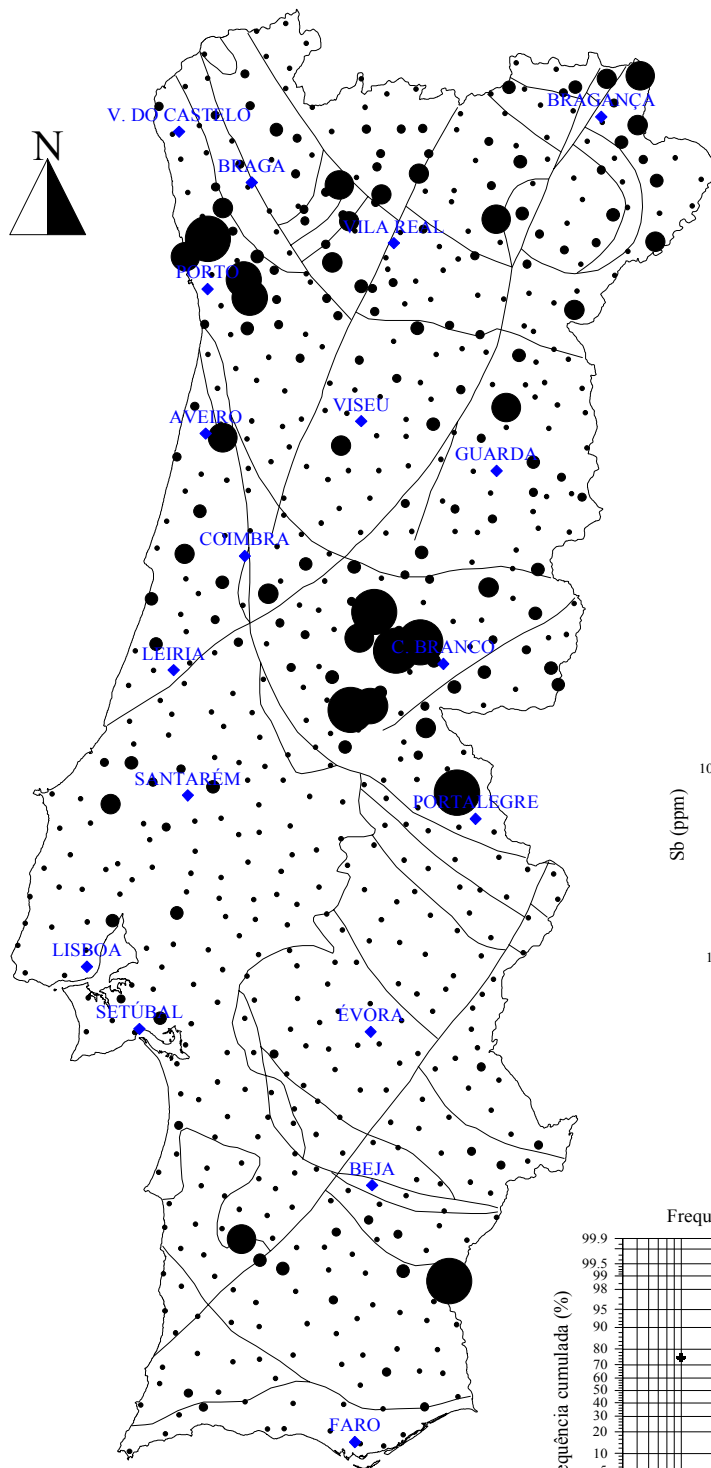
O limite de detecção é uma ordem de grandeza superior aos teores médios característicos das rochas da crosta. Não é pois de estranhar que 75% das amostras apresentem teor <LD (2 ppm). Este aspecto impossibilita a caracterização, em termos de valores de fundo (“background”), do território continental português. Ainda assim, pode observar-se, quer pelo mapa do Antimónio quer pelos respectivos gráficos de dispersão (“box-plots”), que é na parte norte de Portugal, mais concretamente na ZCI, que existe um maior número de amostras com teores acima do limite de detecção.

Alguns dos teores >LD poderão não ter outra explicação que não seja a existência de erros analíticos. Outros há no entanto, que deverão ter uma origem natural, traduzindo um enriquecimento local ligado eventualmente a ocorrências minerais. Por exemplo, os teores elevados que se verificam nas cercanias do Porto, são justificados pela existência de ocorrências minerais conhecidas de Pb-Au-Sb-Ag, ligadas ao sulco carbonífero Dúrico-Beirão; outro conjunto de valores elevados de Sb observa-se no sector Sudoeste da ZCI, onde se conhecem pequenas ocorrências minerais de Au, Sb, W, Pb-Zn, Cu, Ti. Na ZSP também se observam teores >LD espacialmente associados à Faixa Piritosa, destacando-se o teor observado junto a S. Domingos. Nas Orlas, alguns teores pouco >LD estão grosso modo espacialmente associados a ocorrências de carvão e/ou unidades industriais onde se processa a sua combustão.

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

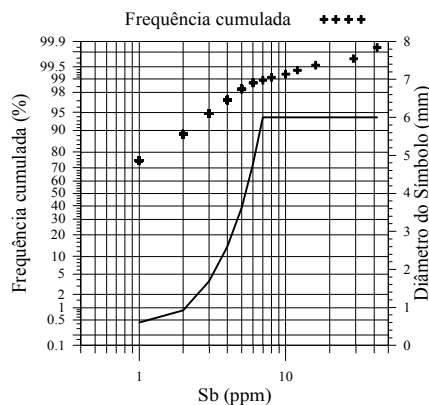
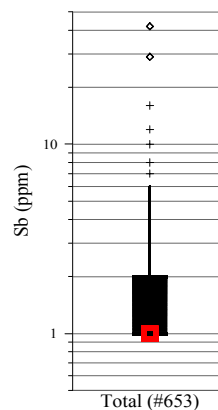
Sb
Sedimentos de Corrente

N=653



ppm (percentil)

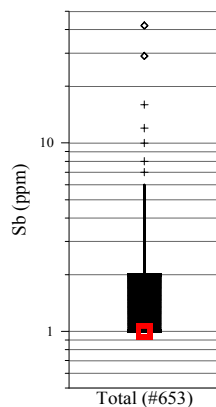
- ≥ 7
- 5 (98%)
- 4 (95%)
- 3 (90%)
- 2 (75%)
- < 2 (74%)



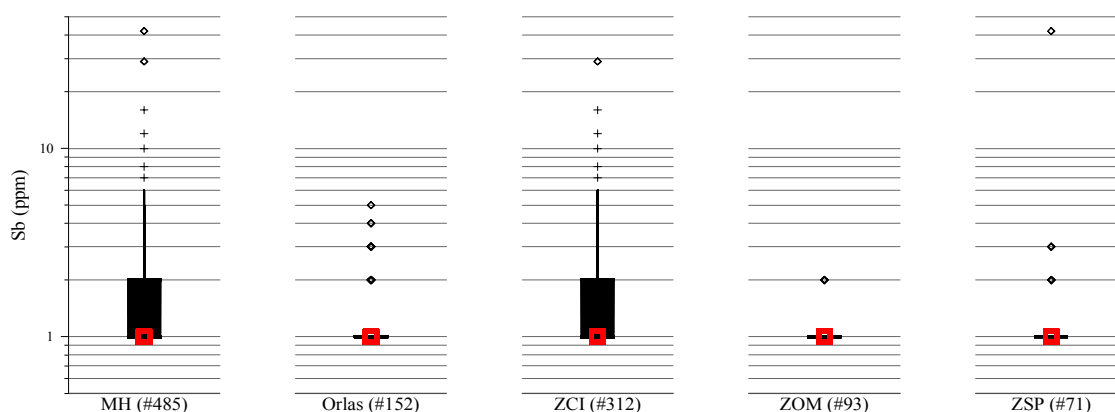
— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

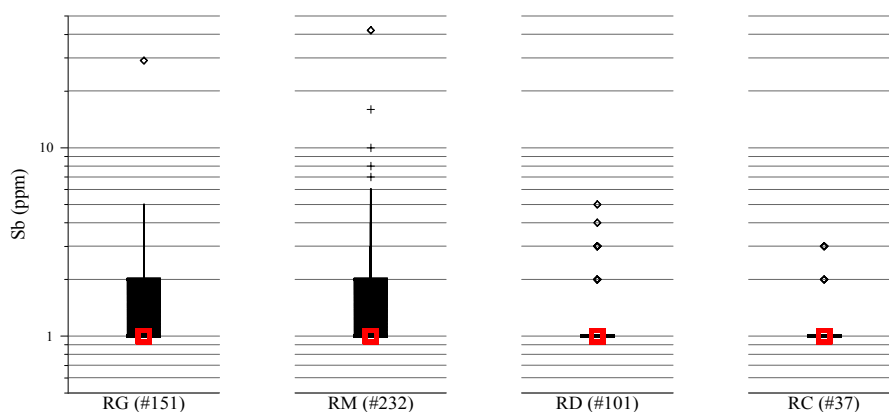
"Box-Plot" do Antimónio



"Box-Plot" dos dados de Sb, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Sb, classificados segundo a Litologia



MH=Maciço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
<2	<2	<2	<2	2	2	5	42	143.1

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<2	<2	<2	<2	2	2	6	42	152.8
Orlas	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3	5	54.7
ZCI	<2	<2	<2	<2	2	2	6	29	117.3
ZOM	<2	<2	<2	<2	<2	<2	2	2	23.2
ZSP	<2	<2	<2	<2	2	<2	3	42	276.5

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	<2	<2	<2	<2	2	2	4	29	146.3
RM	<2	<2	<2	<2	2	2	7	42	167.7
RD	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3	5	56.8
RC	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3*	3	51.0

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atómico	51
Massa Atómica	121.76
Densidade (g/cm ³)	6.691
Raio Atómico (Å)	1.82
Prop. do óxido	ácido fraco
Grupo(s)	não-metal pesado
Afinidade	calcófilo

Minerais típicos do elemento

stibina (Sb₂S₃), tetraedrite ((Cu,Fe)₁₂Sb₄S₁₃), kermesite (2Sb₂S₃·Sb₂O₃), valentinite (Sb₂O₃), cervantite (Sb₂O₄), sibiconite (Sb₃O₆(OH)), ulmanite (NiSbS)

Possíveis minerais hospedeiros

ilmenite, olivina de Mg, galena, blenda, pirite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	0.3	Arenitos, Quartzitos	1.0
Crusta continental superior	0.31	Grauvaques	-
Granitos, Granodioritos	0.2	Argilitos, Xistos	1-2
Gabros, Basaltos	0.1	Calcários	0.3
Rochas Ultramáficas	0.1	Solos	2

ASSOCIAÇÕES NATURAIS As-Bi-Pb-Ag-Cu-Sb, particularmente enriquecido nalgumas ocorrências de Pb-Zn-Ag; Au-Ag-Hg-As-Sb (ocorrências complexas de metais preciosos).

MOBILIDADE AMBIENTAL Baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino e muito baixa em ambiente redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Sulfuretos, adsorção (óxidos de Fe-Mn).

USOS / FONTES AMBIENTAIS Ligas, baterias, tintas, cerâmica, semi-condutores, munições, retardadores de fogo, fabrico de borracha, indústria farmacêutica, bactericidas.

Escombrelras e fundição de Cu-Pb, combustão de carvão, gás de escape automóvel, lamas de esgotos (sewage sludge).

IMPACTO BIOLÓGICO É considerado não-essencial. É tóxico. Em teores elevados Sb é mais tóxico que o As ou o Pb. Alguns compostos são carcinogénicos.

PROSPECCÃO O teor de Sb nos materiais superficiais é usado como elemento guia na prospecção de ocorrências com Sb, ocorrências de Au, de Ag e de polimetálicos.

O Estrôncio é um elemento traço da crosta terrestre. As rochas carbonatadas e os gabros e basaltos são os tipos de rocha com teores mais elevados de Sr. As emissões antropogénicas industriais de Sr são habitualmente pouco significativas, excepto no caso da indústria nuclear.

A imagem geoquímica do Sr nos sedimentos fluviais de Portugal é eminentemente geogénica e aproximada da imagem do Ca, o que não é de estranhar uma vez que o Sr é substituto do Ca. Os teores elevados verificam-se sobre as Rochas Carbonatadas (mdn = 64 ppm) das Orlas (em menor escala na ZOM), sobre algumas rochas básicas existentes em Portugal, nomeadamente na ZOM e junto ao sienito nefelínico de Monchique (ZSP); sobre a Faixa Piritosa (ZSP) também se observam teores relativamente elevados.

Em termos de teores médios, e no que se refere a zonas geostruturais, os sedimentos fluviais da ZCI (mdn = 12 ppm) são os mais pobres; já quanto às litologias, é sobre as Formações Sedimentares Detriticas que se verificam os teores mais baixos (mdn = 10 ppm) e sobre as RM (mdn = 15 ppm) que se observam os teores mais elevados (Rochas Carbonatadas à parte).

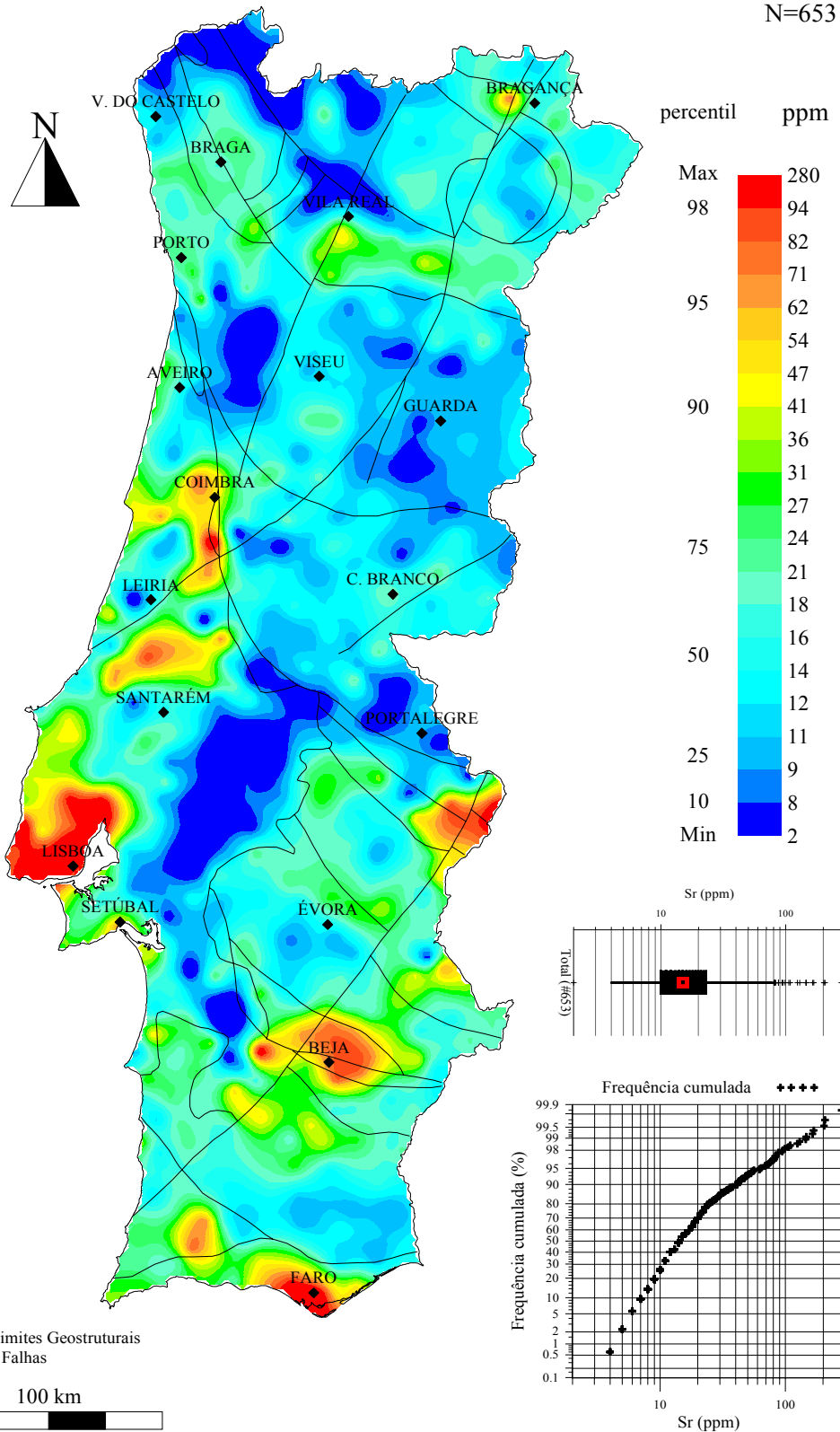
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

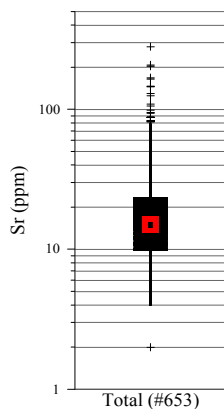
Sr

*Sedimentos
de Corrente*

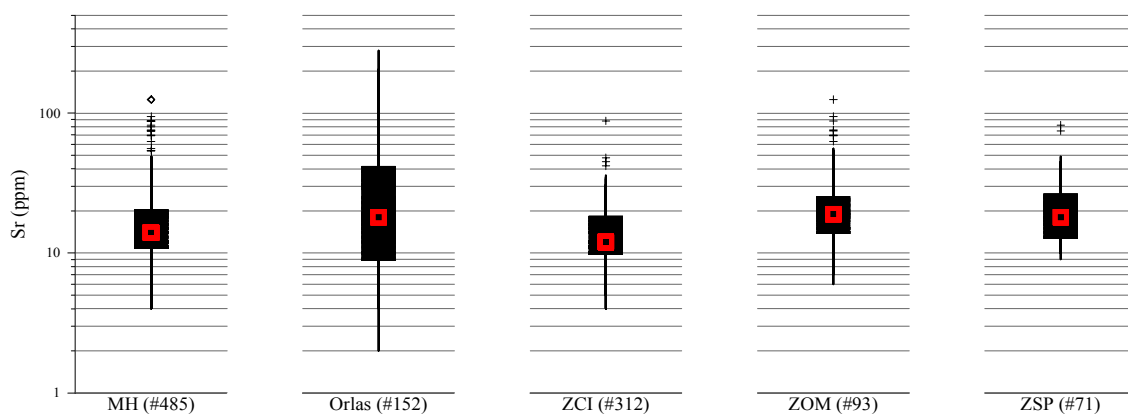
N=653



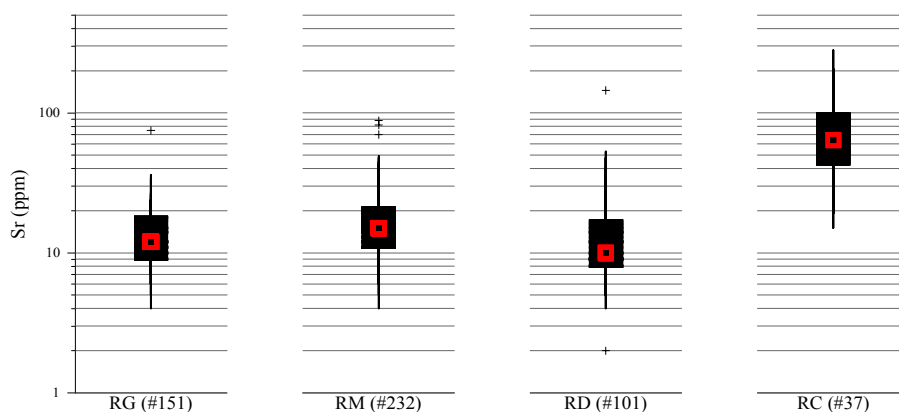
"Box-Plot" do Estrôncio



"Box-Plot" dos dados de Sr, classificados segundo a Zona Geoestrutural



"Box-Plot" dos dados de Sr, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
2	10	16	15	22	23	94	280	113.8

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	4	11	15	14	18	20	75	125	77.3
Orlas	2	9	20	18	33	41	168	280	127.6
ZCI	4	10	13	12	14	18	34	88	55.4
ZOM	6	14	20	19	26	25	95	125	82.7
ZSP	9	13	19	18	22	26	75	82	60.9

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	4	9	12	12	14	18	34	75	58.7
RM	4	11	16	15	18	21	48	88	61.3
RD	2	8	12	10	15	17	48	145	107.0
RC	15	43	65	64	82	99	207*	280	72.4

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

ESTRÔNCIO

Sr

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	38
Massa Atômica	87.62
Densidade (g/cm ³)	2.54
Raio Atômico (Å)	2.15
Prop. do óxido	base forte
Grupo(s)	alcalino-terroso, metal leve
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

estroncianite (SrCO₃), celestite (SrSO₄)

Possíveis minerais hospedeiros

feldspatos, micas, gesso, calcite, dolomite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	333	Arenitos, Quartzitos	20
Crusta continental superior	316	Grauvaques	201
Granitos, Granodioritos	100	Argilitos, Xistos	300
Gabros, Basaltos	465	Calcários	610
Rochas Ultramáficas	5.8	Solos	67

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Sr-Ca-Ba (substituição em minerais de Ca, enriquecido em carbonatitos).

MOBILIDADE AMBIENTAL Elevada em todo o tipo de ambientes.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS -

USOS / FONTES AMBIENTAIS Ligas, aparelhos de televisão, materiais pirotécnicos, ímãs de ferrite, refinarias de zinco.

Meteorização, poeiras geogénicas, "spray" marinho. Sr radiogénico resultante de testes e acidentes nucleares.

IMPACTO BIOLÓGICO É considerado não essencial para a maioria dos organismos. ⁹⁰Sr é altamente radiotóxico.

PROSPECCÃO O teor de Sr em solos e sedimentos de corrente é um guia promissor na prospecção de carbonatitos. Nas aureolas de alteração dos "porphyry copper", o Sr é habitualmente lixiviado onde o Rb é enriquecido, tornando a razão Rb/Sr um guia útil na prospecção deste tipo de ocorrências e de alguns depósitos de metais base.

O Tório é um elemento traço da crosta terrestre. Entre as rochas mais comuns, os granitos e granodioritos são as que apresentam níveis de teor de Th mais elevado, seguidos dos Argilitos e Xistos.

A imagem geoquímica do Th é muito semelhante à do La. Os teores mais elevados de Th surgem sobre os granitóides (mdn = 10 ppm). Sobre as restantes classes litológicas os teores médios de Th em sedimentos fluviais são semelhantes. O Th tal como acontece com outros elementos (Al, K, La), surge particularmente enriquecido na área NW de Portugal; para além desta, observa-se outra região, ainda na ZCI, com teores elevados em Th, região essa também rica em U, La e P, denunciando a “subprovíncia uranífera”.

Na ZOM a associação do Th aos granitóides mantém-se. Este padrão geoquímico prolonga-se para terrenos das Orlas, tal como acontece com o La. O mais provável é que, subjacentes às formações sedimentares se encontrem, a pouca profundidade, rochas com o mesmo tipo de características das que se encontram contiguamente na ZOM e/ou solos residuais relativamente enriquecidas em zircão ou outros minerais hospedeiros de Th e La.

Na ZSP observam-se teores elevados em Th sobre a formação do Pulo-do-Lobo, separando-a em termos geoquímicos das restantes formações da ZSP.

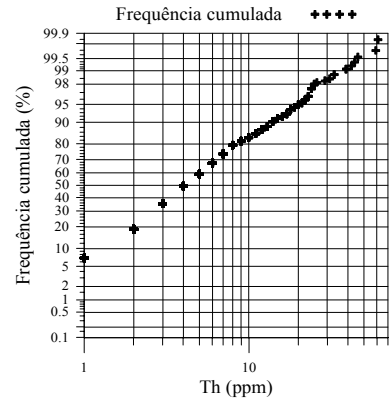
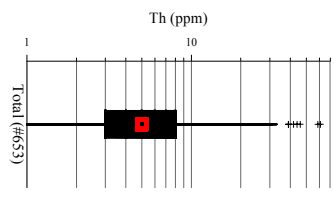
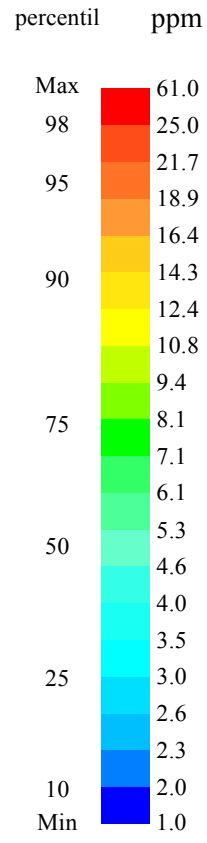
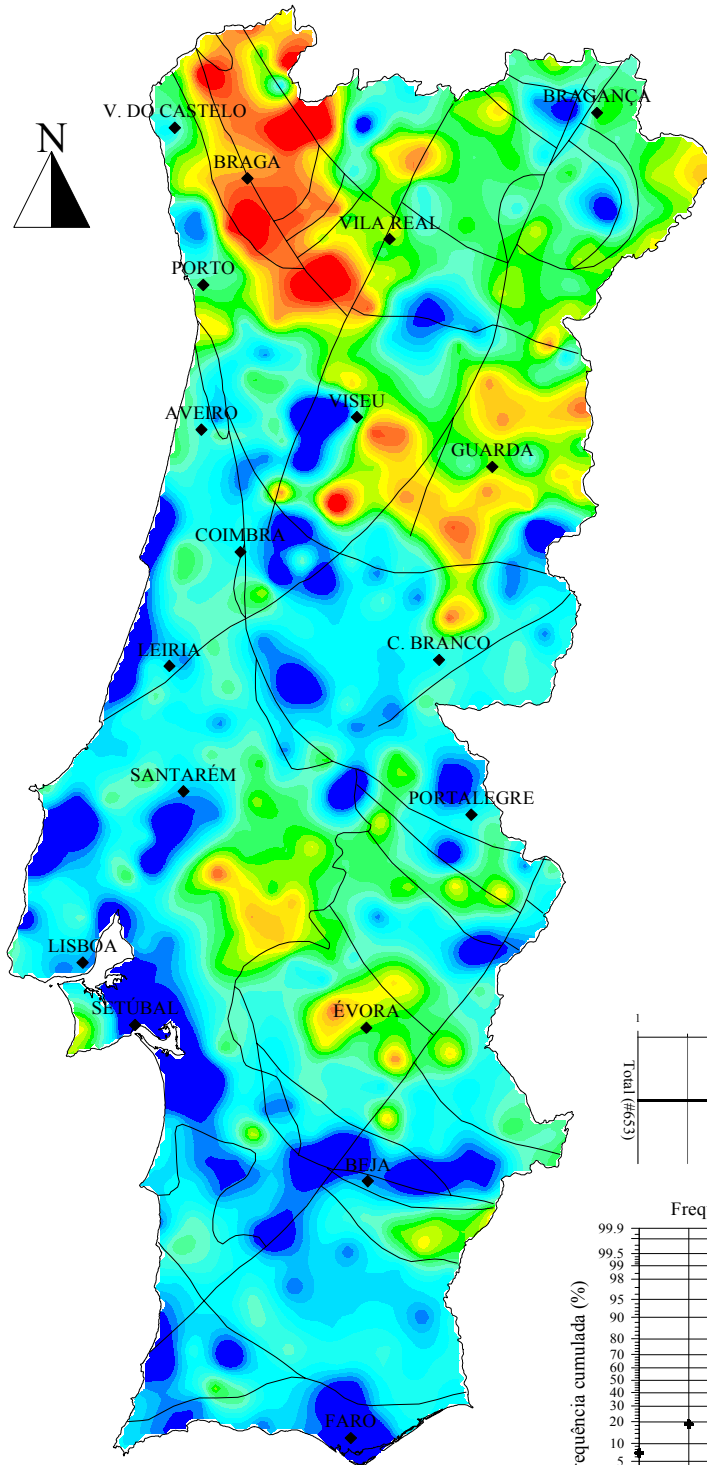
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

Th

Sedimentos de Corrente

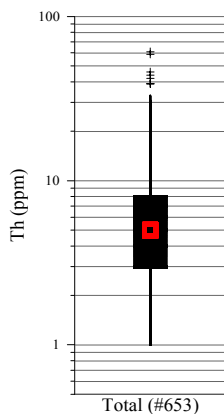
N=653



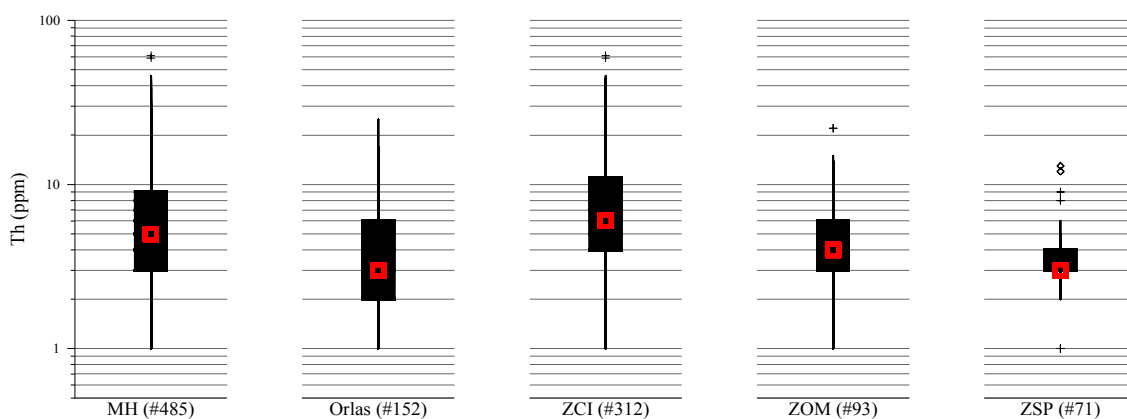
— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

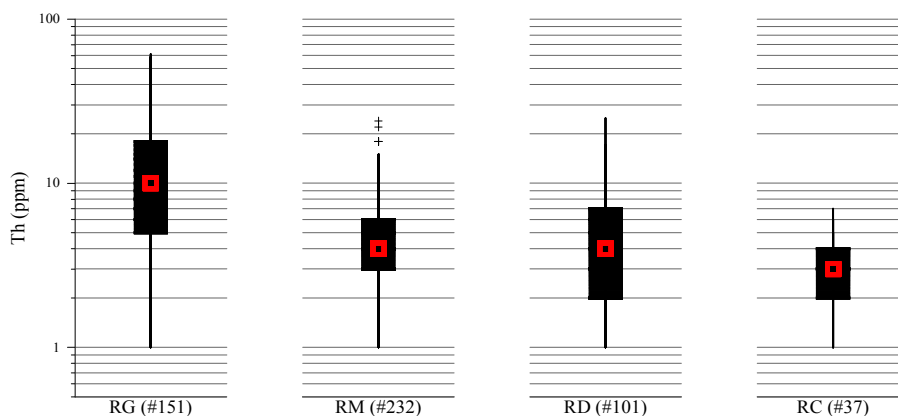
"Box-Plot" do Tório



"Box-Plot" dos dados de Th, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Th, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detriticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
<2	3	5	5	7	8	25	61	102.6

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<2	3	5	5	8	9	31	61	100.6
Orlas	<2	2	3	3	4	6	14	25	79.4
ZCI	<2	4	6	6	9	11	39	61	96.0
ZOM	<2	3	5	4	6	6	22	22	72.3
ZSP	<2	3	3	3	4	4	12	13	59.8

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	<2	5	9	10	13	18	44	61	83.2
RM	<2	3	4	4	5	6	15	24	66.8
RD	<2	2	4	4	5	7	16	25	79.4
RC	<2	2	3	3	3	4	6*	7	49.5

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	90
Massa Atômica	232.038
Densidade (g/cm ³)	11.72
Raio Atômico (Å)	1.80
Prop. do óxido	base fraca
Grupo(s)	actinídeo, metal pesado
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

torite (ThSiO₄), monazite ((Ce,La,Nd,Th,etc.)PO₄), torianite (ThO₂)

Possíveis minerais hospedeiros

zircão, esfena, epidoto, alanita, xenotino, uraninite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	8.5	Arenitos, Quartzitos	5.5
Crusta continental superior	10.3	Grauvaques	9
Granitos, Granodioritos	20	Argilitos, Xistos	12
Gabros, Basaltos	2.7	Calcários	1.7
Rochas Ultramáficas	0.004	Solos	13

ASSOCIAÇÕES NATURAIS K - Th - U (associação geral), REE (Rare Earth Elements) - Li - Rb - Cs - Be - Nb - Ta - Zr - B - Th - U - F (pegmatitos), REE - Th - P - Zr - Fe - Cu (filões de monazite), REE - Th - Ba - Sr - P - F - N - C (carbonatitos), REE - U - Th - P - F (fosforites), REE - Au - Ti - Sn - Sr - Th ("placers").

MOBILIDADE AMBIENTAL Muito baixa em todo o tipo de ambientes.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Mecânica, adsorção menor (argilas e hidróxidos de Al).

USOS / FONTES AMBIENTAIS Indústria nuclear, materiais refractários, juntas de ignição de lâmpadas com gás, envólucro de fios de W, cobertura de lentes ópticas, ligas de Mg-Ni. Fertilizantes de P, exploração e tratamento de U, combustão de carvão, poeiras geogénicas.

IMPACTO BIOLÓGICO É considerado não essencial. Quimitóxico e radiotóxico. Carcinogénico.

PROSPECCÃO Um valor baixo para a razão Th/U nos kimberlitos foi indicada como favorável para a ocorrência de diamantes. He foi sugerido como guia para a prospecção de depósitos de Th.

O Titânio é um elemento maior da crosta terrestre. É considerado dos elementos com carácter geogénico mais marcado. Entre as rochas mais comuns, os gabros e os basaltos são as que apresentam níveis de teor em Ti mais elevado, seguidos dos Argilitos e Xistos.

A imagem geoquímica do Ti é marcada pela clareza com que separa os Sectores de Trás-os-Montes (ZCI), Douro-Beiras (ZCI) e ZOM (todas com teores elevados), do restante país; repare-se que é naquelas áreas que se concentra a quase totalidade das rochas graníticas existentes em Portugal, as quais apresentam teores elevados (mdn = 700 ppm). Os teores médios verificados sobre os outros tipos de litologias são muito mais baixos (as medianas não ultrapassam 200 ppm).

O Ti tal como acontece com outros elementos (Al, K, La, Th), surge particularmente enriquecido na área NW de Portugal.

O Ti, tal como o Al, substitui o Silício nos tetraedros de SiO_4 , logo, tende a haver algum acompanhamento do Al pelo Ti, por exemplo, no desenvolvimento dos perfis de alteração, nos paleossolos, etc.

Na ZOM a associação do Ti aos granitóides mantém-se, observando-se teores mais baixos sobre as rochas metamórficas que se encontram numa faixa que vai desde Barrancos até perto de Alter do Chão.

Os teores elevados de Ti que se observam junto a Lisboa deverão ser o reflexo dos terrenos basálticos subjacentes.

Na ZSP observam-se teores relativamente elevados em Ti junto ao sienito nefelínico de Monchique; outros que se observam devem ser resultado de associação do Ti ao Fe, Mn, possível por exemplo nos sulfuretos.

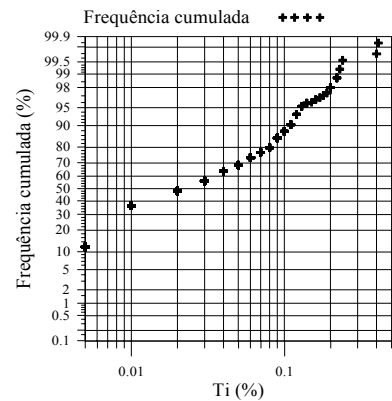
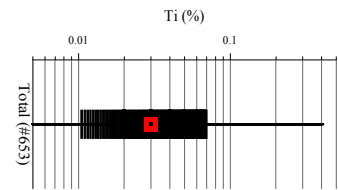
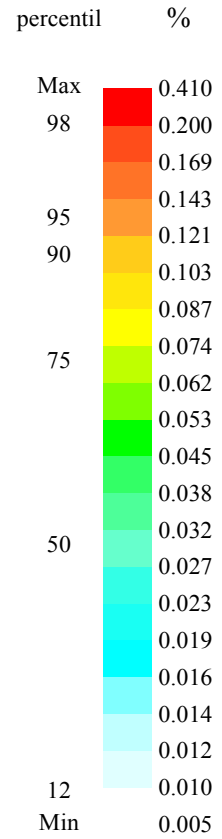
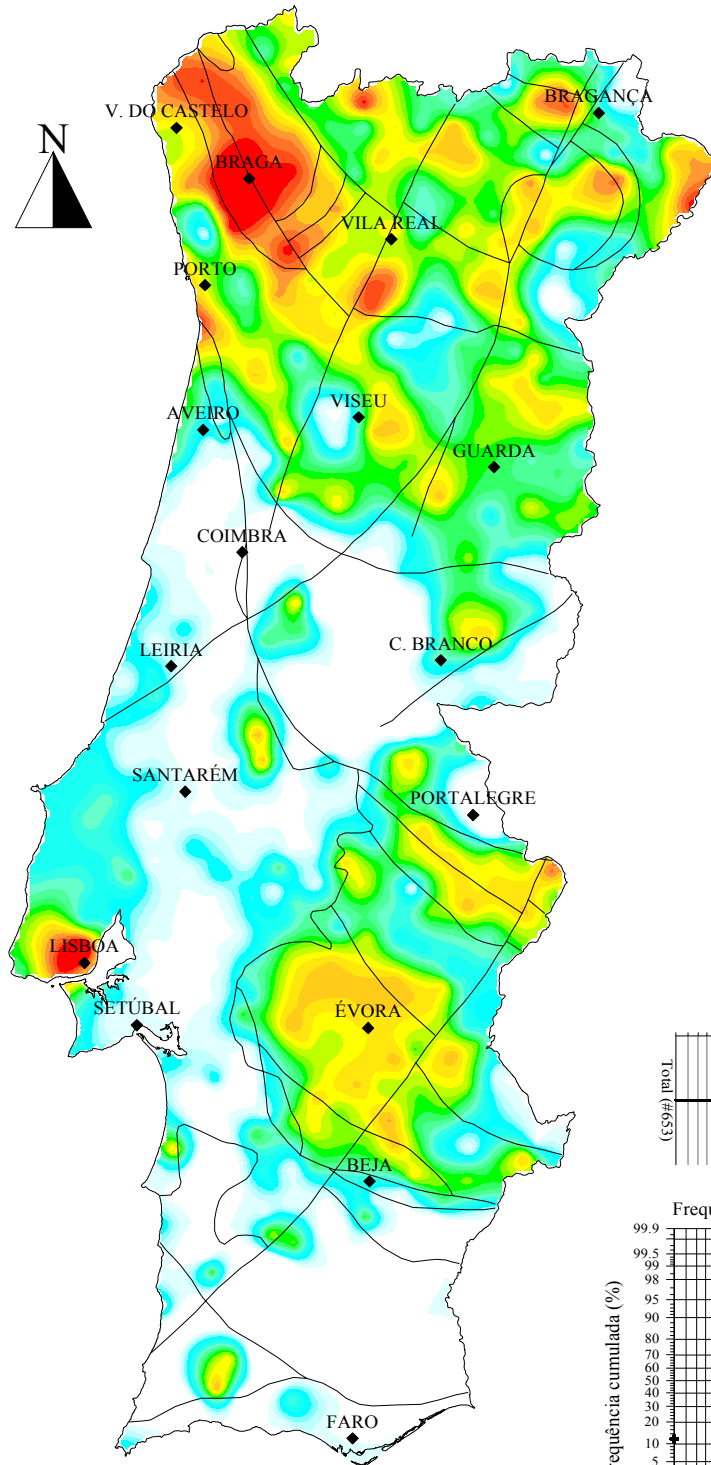
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

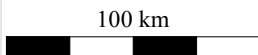
Ti

*Sedimentos
de Corrente*

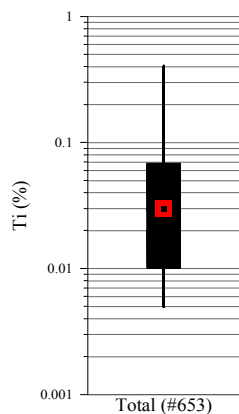
N=653



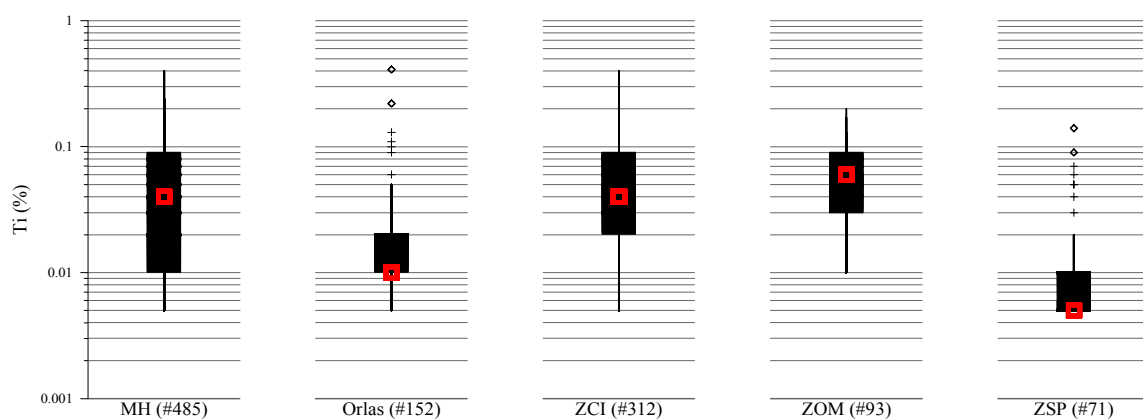
— Limites Geostruturais e Falhas



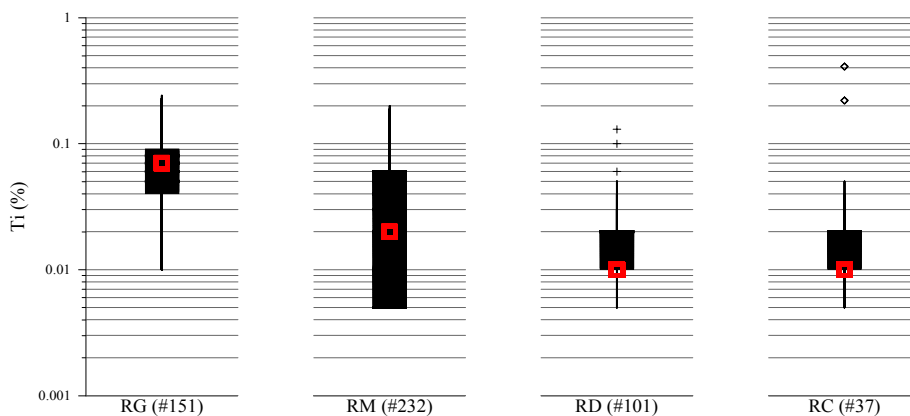
"Box-Plot" do Titânio



"Box-Plot" dos dados de Ti, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Ti, classificados segundo a Litologia



MH=Maciço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
<100	100	270	300	470	700	2000	4100	109.3

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<100	100	330	400	550	900	2200	4000	94.3
Orlas	<100	100	160	100	230	200	1100	4100	174.2
ZCI	<100	200	390	400	620	900	2200	4000	90.7
ZOM	100	300	540	600	670	900	1700	2000	58.6
ZSP	<100	<100	< 100	< 100	140	100	900	1400	161.8

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	100	400	600	700	760	900	2300	2400	68.2
RM	<100	<100	200	200	390	600	1700	2000	113.3
RD	<100	100	140	100	180	200	600	1300	97.0
RC	<100	100	160	100	320	200	2200*	4100	227.2

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	22
Massa Atômica	47.867
Densidade (g/cm ³)	4.54
Raio Atômico (Å)	1.45
Prop. do óxido	anfotérico
Grupo(s)	metal pesado
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

ilmenite (FeTiO₃), rútilo/anatase/brookite (TiO₂), titanite (CaTiSiO₅), perovskite (CaTiO₂)

Possíveis minerais hospedeiros

piroxenas, anfíbulas, micas, granadas, filossilicatos do grupo dos minerais argilosos

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	4010	Arenitos, Quartzitos	1500
Crusta continental superior	3117	Grauvaques	4316
Granitos, Granodioritos	3000	Argilitos, Xistos	6000
Gabros, Basaltos	10000	Calcários	400
Rochas Ultramáficas	3000	Solos	-

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Fe-Mg-Mn-V-Ti-Sc-S (muitos silicatos, sulfuretos), REE-Au-Ti-Sn-Sr-Th (“placers”), Nb-Ta-Sn-W-Li-Be-Ti-Rb-Cs-U-Th-B-Zr-Hf-P-F-REE (granitos e pegmatitos sieníticos), Nb-Ta-Na-K-Ba-Sr-Ti-Zr-U-Th-Cu-Zn-P-S-F-REE (carbonatitos), Nb-Ta-Ti-Ga-Be-Al (bauxite desenvolvida a partir de rochas alcalinas).

MOBILIDADE AMBIENTAL Muito baixa em todo o tipo de ambientes.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Mecânica.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Colorantes, ligas, indústria aeronáutica, tubagens, catalizadores na produção de polietilenos, pasta de dentes, aditivos nutricionais.

As poeiras geogénicas são a maior fonte de Ti no ambiente.

IMPACTO BIOLÓGICO É considerado não essencial. É não-tóxico.

PROSPECÇÃO o principal minério de Ti é a ilmenite.

O Tálío é um elemento traço da crosta terrestre, com teores médios que não ultrapassam 0.75 ppm. Entre as rochas mais comuns, os granitos e grandioritos, argilitos e xistos apresentam os teores mais elevados.

O limite de detecção (5 ppm) usado na análise do Tálío é excessivamente elevado; a avaliar pelos teores médios nas rochas mais comuns, bem como o tipo de elementos aos quais o Tl habitualmente se associa, um LD cerca de 50 vezes mais baixo, talvez já permitisse a obtenção de uma imagem geoquímica aceitável de Portugal.

Das 653 amostras analisadas, 645 apresentam teores inferiores ao limite de detecção. Os teores das restantes oito amostras variam entre 5 e 10 ppm. O seu significado analítico é discutível. Ainda assim, a amostra que apresenta o teor mais elevado encontra-se localizada junto a Sines, onde existe uma refinaria de petróleo, que poderá justificar o teor; a antiga mina de S. Domingos também pode justificar o teor >LD que aí se observa. Já os restantes teores de Tl >LD que se observam são mais difíceis de explicar.

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

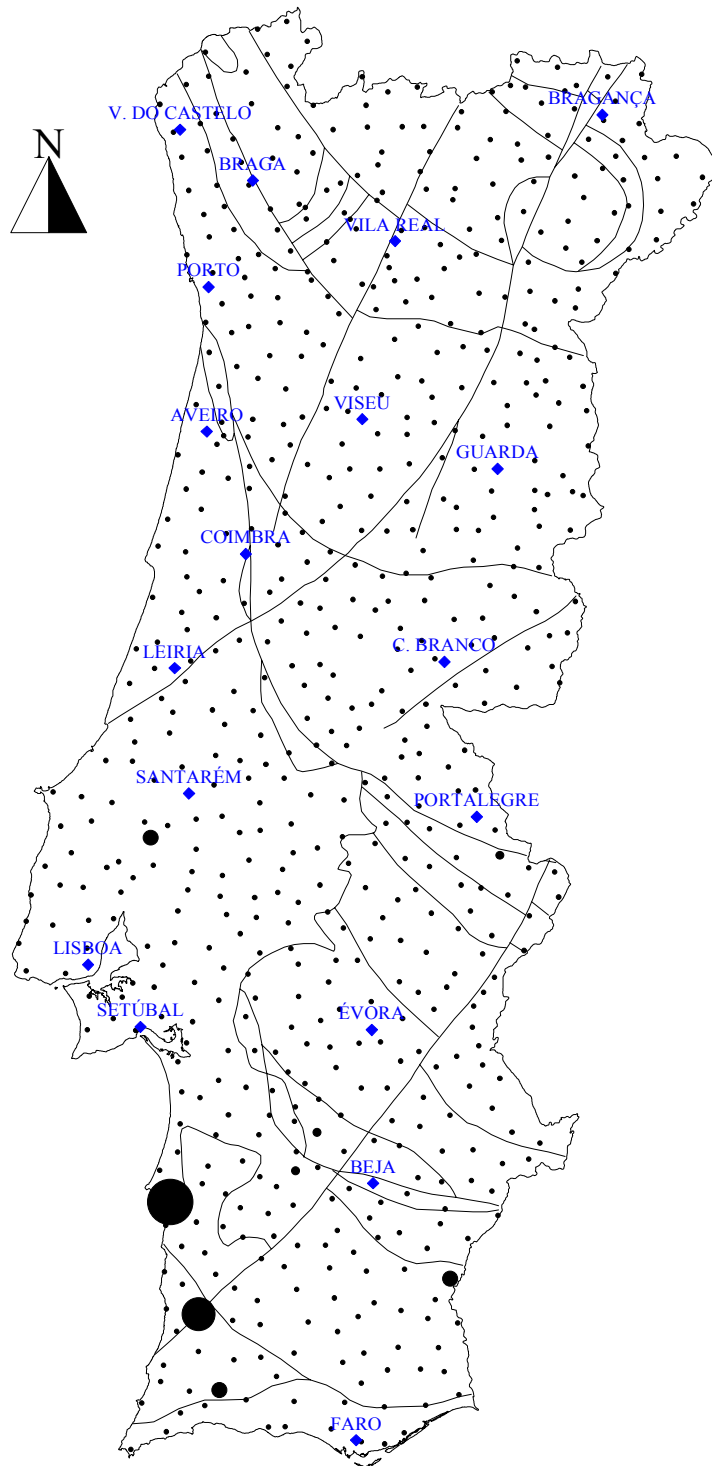
Tl
Sedimentos de Corrente

N=653

ppm (percentil)

- ≥ 9
- 5 (99%)
- < 5 (98%)

TÁLIO em SEDIMENTOS de CORRENTE



— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	81
Massa Atômica	204.383
Densidade (g/cm ³)	11.85
Raio Atômico (Å)	1.70
Prop. do óxido	base
Grupo(s)	metal pesado
Afinidade	calcófilo

Minerais típicos do elemento

crokesite (Cu₇TlSe₄), lorandite (TlAsS₂), hutchinsonite ((Tl,Pb)₂As₅S₉), Talcusite (Cu₃FeTl₂S₄)

Possíveis minerais hospedeiros

minerais de K (micas, feldspatos, etc.), muitos sulfuretos

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	0.52	Arenitos, Quartzitos	0.4
Crusta continental superior	0.75	Grauvaques	-
Granitos, Granodioritos	1.1	Argilitos, Xistos	1
Gabros, Basaltos	0.18	Calcários	0.05
Rochas Ultramáficas	0.05	Solos	-

ASSOCIAÇÕES NATURAIS K-Rb-Tl (filossilicatos), Tl-Fe-Zn-Cu-Pb-Ag-As-Se (depósitos de sulfuretos).

MOBILIDADE AMBIENTAL Baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino e muito baixa em ambiente redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS -

USOS / FONTES AMBIENTAIS ligas (Pb, Sb, Sn), termômetros de baixa temperatura, eletrônica, vidro especiais (com As e Se), raticida.

Refinarias de petróleo, fundições de sulfuretos de Pb, Zn e Cu, incineração de resíduos, combustão de carvão, cimenteiras (proveniência de FeS₂ e/ou minerais de argila).

IMPACTO BIOLÓGICO É considerado não essencial. É altamente tóxico. Tl₂SO₄ é usado como veneno para ratos, sendo também letal para os humanos (> 1 g). Tl tem tendência para se acumular na vida aquática.

PROSPECCÃO É geralmente obtido como sub-produto da fundição de zinco e chumbo.

O Urânio é um elemento traço menor da crosta terrestre. Apresenta um teor total nas rochas de cerca de 2.5 ppm, sendo de entre as rochas mais comuns os granitos e granodioritos e os argilitos e xistos os que apresentam os níveis de teor mais elevados.

Cerca de 92% das amostras apresentam teores de U abaixo do LD. Este valor elevado do limite de detecção (LD = 5 ppm) impossibilita a caracterização, em termos de valores de fundo (“background”), do território continental português.

Ainda assim, pode observar-se no mapa do U que é na Zona Centro Ibérica onde se observam todas as amostras com teores acima do limite de detecção; pelos diagramas “box-plots” pode ainda verificar-se que é claramente sobre as rochas graníticas que esses teores se observam.

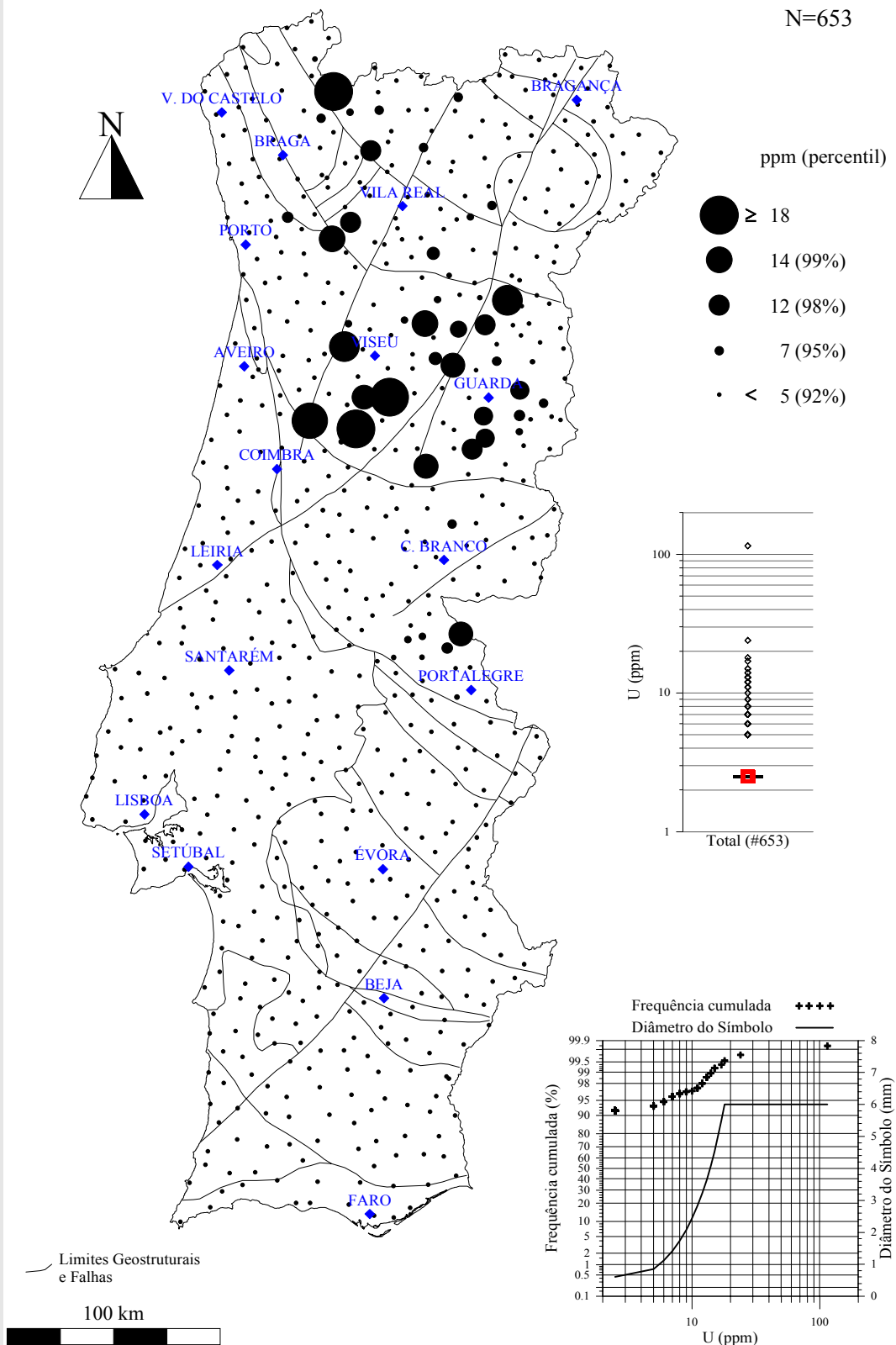
Na ZCI existem ocorrências minerais de urânio geneticamente associadas aos granitos calco-alcalinos pós-tectónicos, encontrando-se no interior ou na auréola termometamórfica daqueles granitóides, formando uma grande “subprovíncia uranífera”, onde se destacam as ocorrências minerais da Urgeiriça e de Nisa. A ‘mancha’ formada pelas amostras com teor >LD coincide, grosso modo, com essa subprovíncia, mas estendendo-a mais para norte, até ao Gerês.

GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

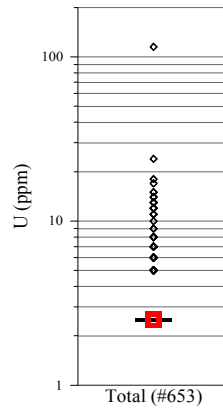
(<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

U
*Sedimentos
de Corrente*

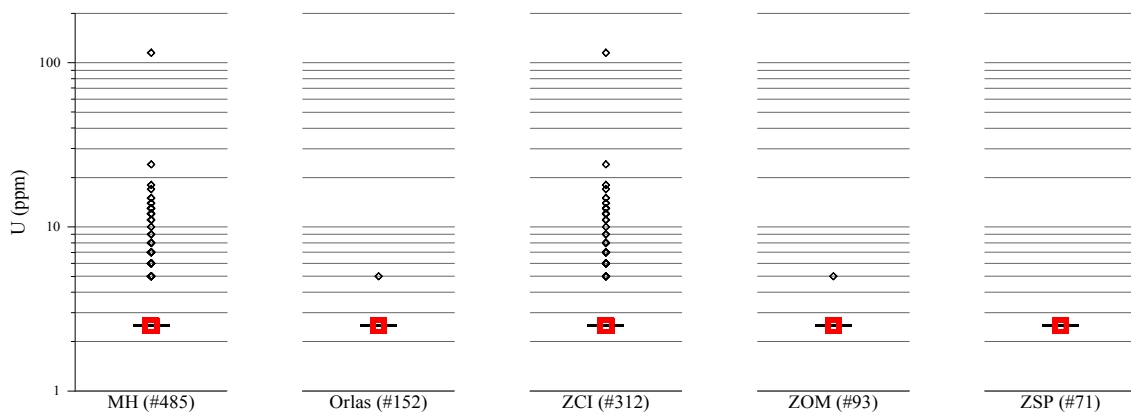
N=653



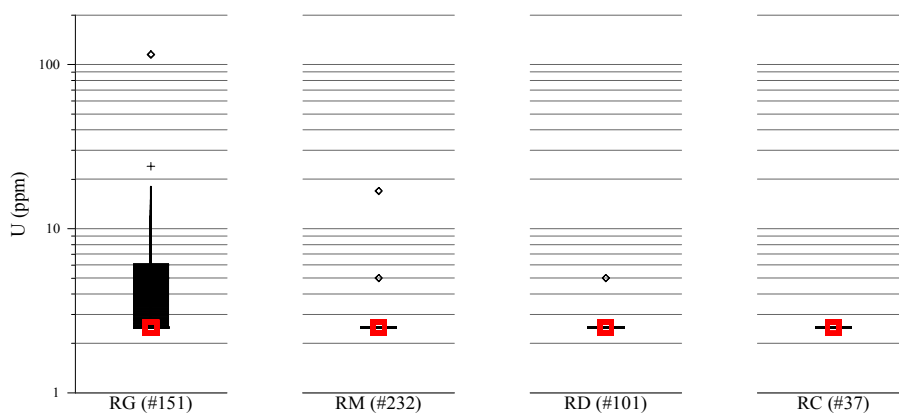
"Box-Plot" do Urânio



"Box-Plot" dos dados de U, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de U, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
<5	<5	<5	<5	<5	<5	12	115	152.7

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<5	<5	<5	<5	<5	<5	13	115	164.5
Orlas	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	5	8.1
ZCI	<5	<5	<5	<5	<5	<5	14	115	177.6
ZOM	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	5	10.3
ZSP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	<5	<5	<5	<5	5	6	15	115	185.7
RM	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	17	37.5
RD	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	5	9.9
RC	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5*	<5	-

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	92
Massa Atômica	238.029
Densidade (g/cm ³)	18.95
Raio Atômico (Å)	1.54
Prop. do óxido	anfotérico
Grupo(s)	actínídeo, metal pesado
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

uraninite (UO₂), autunite (Ca(UO₂)₂(PO₄)₂.10H₂O), carnotite (K₂(UO₂)₂(VO₄)₂.3H₂O), samarskite ((Y,Ce,U,Fe)₃(Nb,Ta,Ti)₅O₁₆), torbernite (Cu(UO₂)₂(PO₄)₂.8-12H₂O), betafite ((Ca,U)₂(Ti,Nb,Ta)₂O₆(OH)), branerite ((U,Ca,Ce)(Ti,Fe)₂O₆),

Possíveis minerais hospedeiros

zircão, apatite, alanite, monazite, minerais de Nb-Ta

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	1.7	Arenitos, Quartzitos	1.7
Crusta continental superior	2.5	Grauvaques	2
Granitos, Granodioritos	3.9	Argilitos, Xistos	3.7
Gabros, Basaltos	0.53	Calcários	2.2
Rochas Ultramáficas	0.03	Solos	1

ASSOCIAÇÕES NATURAIS U-Mo-Se-V-Cu-C (depósitos de U do tipo “sandstone” ou “roll-front”), U-Cu-Ag-Co-V-Ni-As-Au-Mo-Se-Bi (depósitos de U do tipo filão), U-Cu-Ag-Co-Ni-As-V-Se-Mo-Au (depósitos de U do tipo filão discordante), U-Th-Ti-Au-Zr-REE (depósitos de U tipo “placers”).

MOBILIDADE AMBIENTAL Elevada sob condições de oxidação e em meio ácido, muito elevada em ambiente neutro a alcalino e muito baixa em ambiente redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Redução, adsorção, precipitados de alguns iões (ex.: vanadatos).

USOS / FONTES AMBIENTAIS Indústria nuclear, armas nucleares, vidros, balastro de navios, contrapeso de aeroplanos.

Exploração e trituração de U, fertilizantes fosfatados, combustão de carvão.

IMPACTO BIOLÓGICO É considerado não-essencial. É quimicotóxico e radiotóxico. Carcinogénico.

PROSPECCÃO O U em sedimentos de corrente é um poderoso guia de mineralizações, especialmente aqueles sedimentos que contêm alguma matéria orgânica. O teor de U em solos e em plantas já foi usado com sucesso como guia. Na prospecção de fosforites com U pode ser usado este elemento.

O Vanádio é um elemento traço da crosta terrestre. As rochas ígneas máficas são as que apresentam teores mais elevados, seguidas pelos argilitos e xistos; já os arenitos e calcários geralmente apresentam baixos teores.

O V nos sedimentos de corrente de Portugal caracteriza-se por apresentar uma variabilidade (C% = 68.4) geoquímica relativamente baixa. Os teores sobre a ZOM (mdn = 49 ppm) sobressaem por serem elevados, observando-se aqui um ligeiro aumento geral de norte para sul, explicado pelo aumento no mesmo sentido do carácter básico das rochas ígneas.

Outros teores elevados espacialmente associados a rochas básicas encontram-se no NE transmontano, junto ao sienito nefelínico de Monchique e em Lisboa (basaltos). Neste último caso não é de excluir a possibilidade de haver também alguma contribuição antropogénica.

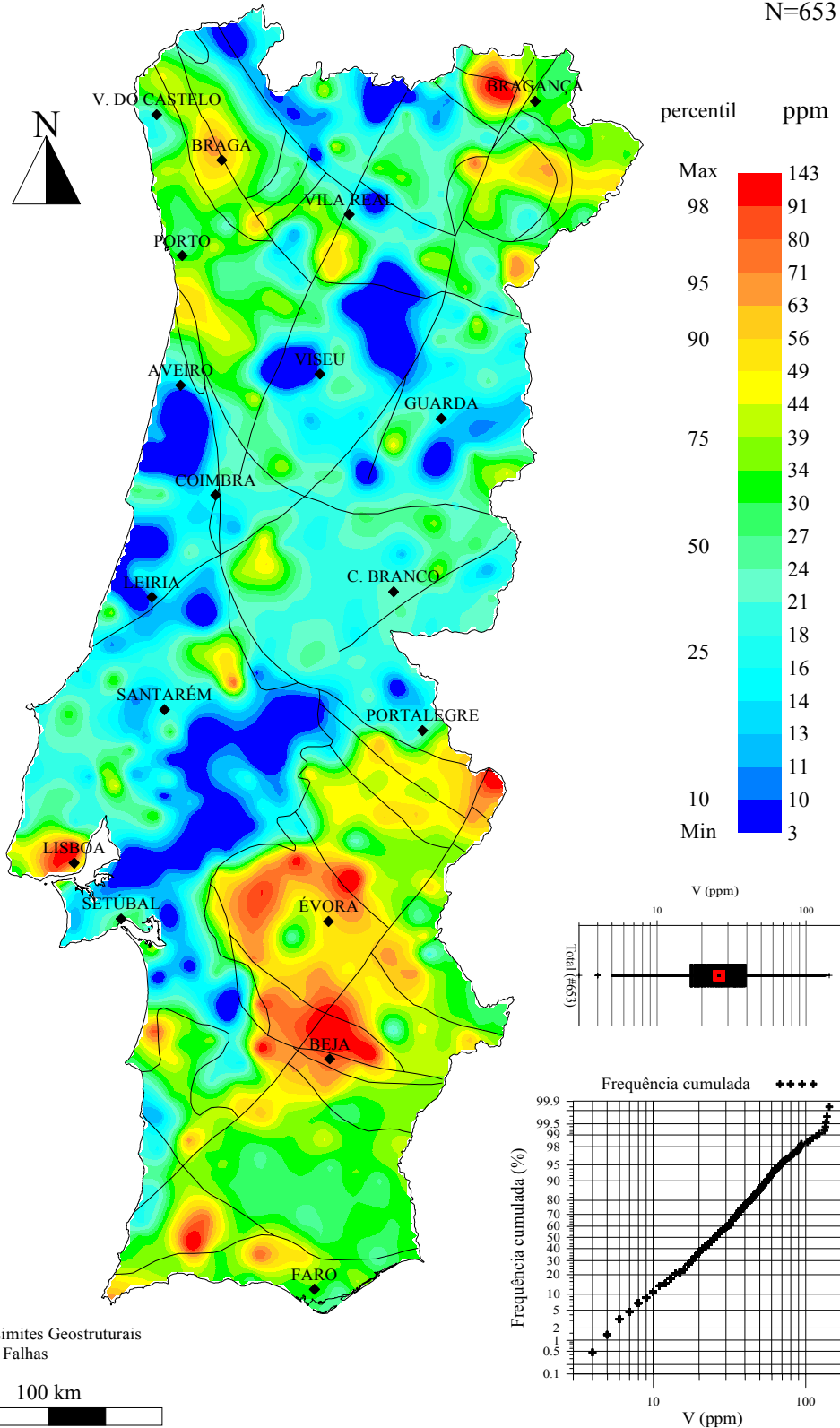
Em termos de litologias, é sobre as Rochas metassedimentares (mdn = 33 ppm) que se verificam os teores mais elevados; o oposto acontece sobre as RD (mdn = 13 ppm).

GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

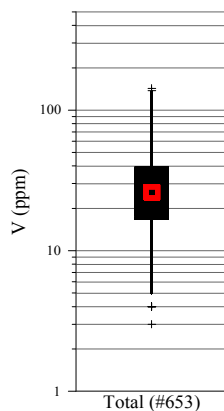
(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

V
Sedimentos
de Corrente

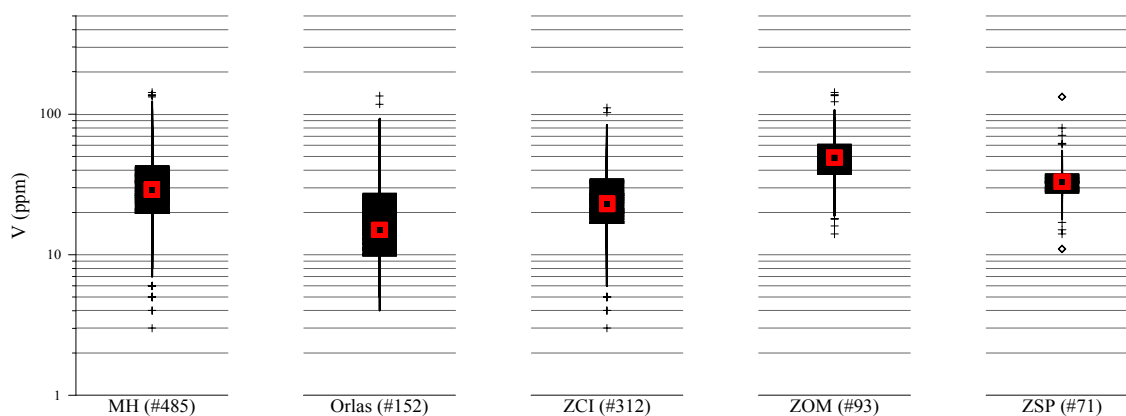
N=653



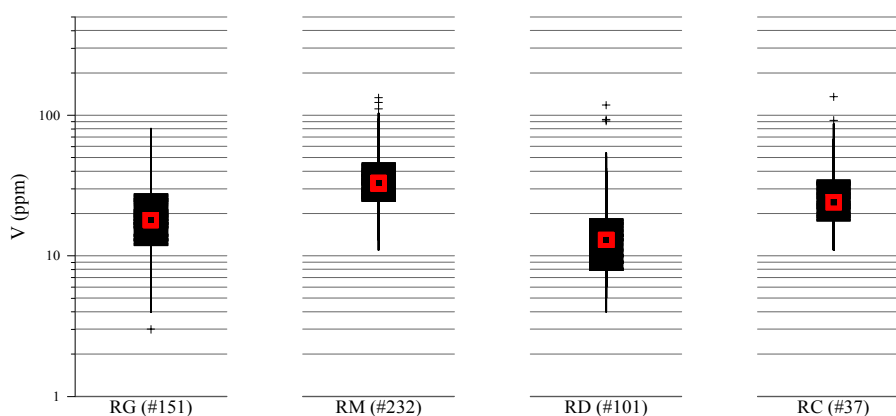
"Box-Plot" do Vanádio



"Box-Plot" dos dados de V, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de V, classificados segundo a Litologia



MH=Maciço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detriticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
3	17	25	26	31	39	91	143	68.4

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	3	20	28	29	33	42	89	143	61.5
Orlas	4	10	17	15	22	27	92	135	95.1
ZCI	3	17	23	23	27	34	69	111	58.2
ZOM	14	38	47	49	53	60	138	143	47.4
ZSP	11	28	33	33	35	37	80	133	47.0

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	3	12	18	18	22	27	61	80	65.8
RM	11	25	33	33	37	45	94	133	49.3
RD	4	8	14	13	18	18	91	118	100.5
RC	11	18	26	24	32	34	92*	135	79.5

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	23
Massa Atômica	50.942
Densidade (g/cm ³)	6.11
Raio Atômico (Å)	1.32
Prop. do óxido	anfotérico
Grupo(s)	não-metal pesado
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

carnotite ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$), vanadinite ($Pb_5(VO_4)_3Cl$), patronite (VS_4), descloizite ($Pb(Zn,Cu)(VO_4)(OH)$), roscoelite ($K(V,Al,Mg)_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$), magnetite de V ($(Fe,V)_3O_4$),

Possíveis minerais hospedeiros

piroxenas, anfíbulas, micas, apatite, magnetite, esfena, rútilo

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	98	Arenitos, Quartzitos	20
Crusta continental superior	53	Grauvaques	98
Granitos, Granodioritos	44	Argilitos, Xistos	130
Gabros, Basaltos	250	Calcários	20
Rochas Ultramáficas	40	Solos	57

ASSOCIAÇÕES NATURAIS V-Ti-Fe-P (magnetite vanadífera), V-Cu-Pb-Zn-Mo-Ag-Au-As (depósitos de sulfuretos polimetálicos), U-V-Se-Mo-Cu-K-Ca-C (depósitos de U do tipo “sandstone”), P-V-U-F-Se-As-etc. (fosforites e “black shales”), V-Fe-Mn-P (algumas mineralizações sedimentares de Fe), V-S-C-Ni-Fe-Ca (depósitos de alcatrão natural e “heavy oil”).

MOBILIDADE AMBIENTAL Elevada sob condições de oxidação e em meio ácido, muito elevada em ambiente neutro a alcalino e muito baixa em ambiente redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS Redução e precipitação.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Produção de aço, ligas de Ti, catalizadores (p.ex.: na produção de ácido sulfúrico), catalizadores de polimerização para propileno e etileno.

Combustão de petróleo e carvão, produção de aço, tráfego, poeiras geogénicas, meteorização.

IMPACTO BIOLÓGICO É essencial para alguns organismos. É tóxico (a toxicidade depende da especiação e estado de oxidação).

PROSPECCÃO Os principais minérios de V são a descloizite, patronite, vanadinite, carnotite.

O Tungsténio é um elemento traço da crosta terrestre. Apresenta pouca variação quanto ao teor nos diferentes tipos litológicos, mas ainda assim é nas rochas ultramáficas e nos calcários que apresenta níveis de teor mais baixos.

Em cerca de 69% das amostras, o teor em W é inferior ao limite de detecção (LD), das quais apenas cerca de metade apresentam teor >LD. Este aspecto impossibilita a caracterização, em termos de valores de fundo (“background”) em W, do território continental português. Ainda assim, pode observar-se, quer pelo mapa do tungsténio quer pelos respectivos gráficos de dispersão (“box-plots”), que é na parte norte de Portugal, mais concretamente nos sectores de Trás-os-Montes e Douro-Beiras (ZCI), que existe um maior número de amostras com teores acima do limite de detecção. Aliás, na zona geostrutural ZCI verifica-se que mais de 50% das amostras têm teor igual ou superior ao LD.

Quanto a litologias, observa-se que é sobre os granitos que se concentra a maioria das amostras com teores acima do limite de detecção, embora também se verifiquem alguns casos sobre outras litologias, nomeadamente sobre xistos.

Os teores >LD encontram-se essencialmente sobre os granitos ou, com menor expressão, sobre os xistos, uma vez que a génese das ocorrências minerais com W, espalhadas um pouco por todo o norte de Portugal, está basicamente ligada a estes tipos de rochas. Aos granitos associam-se mineralizações do tipo ‘filão de quartzo com Sn-W’ e alguns pegmatitos; já os ‘skarns’ com scheelite-wolframite, correspondem a transformações metassomáticas de níveis do CXG ou de formações do Silúrico, provocadas por contacto com intrusões.

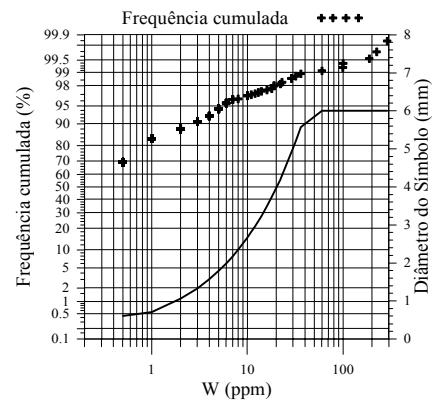
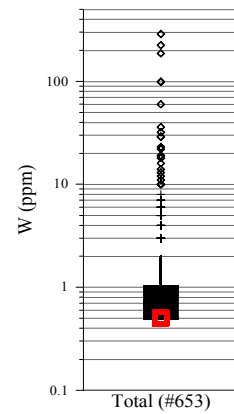
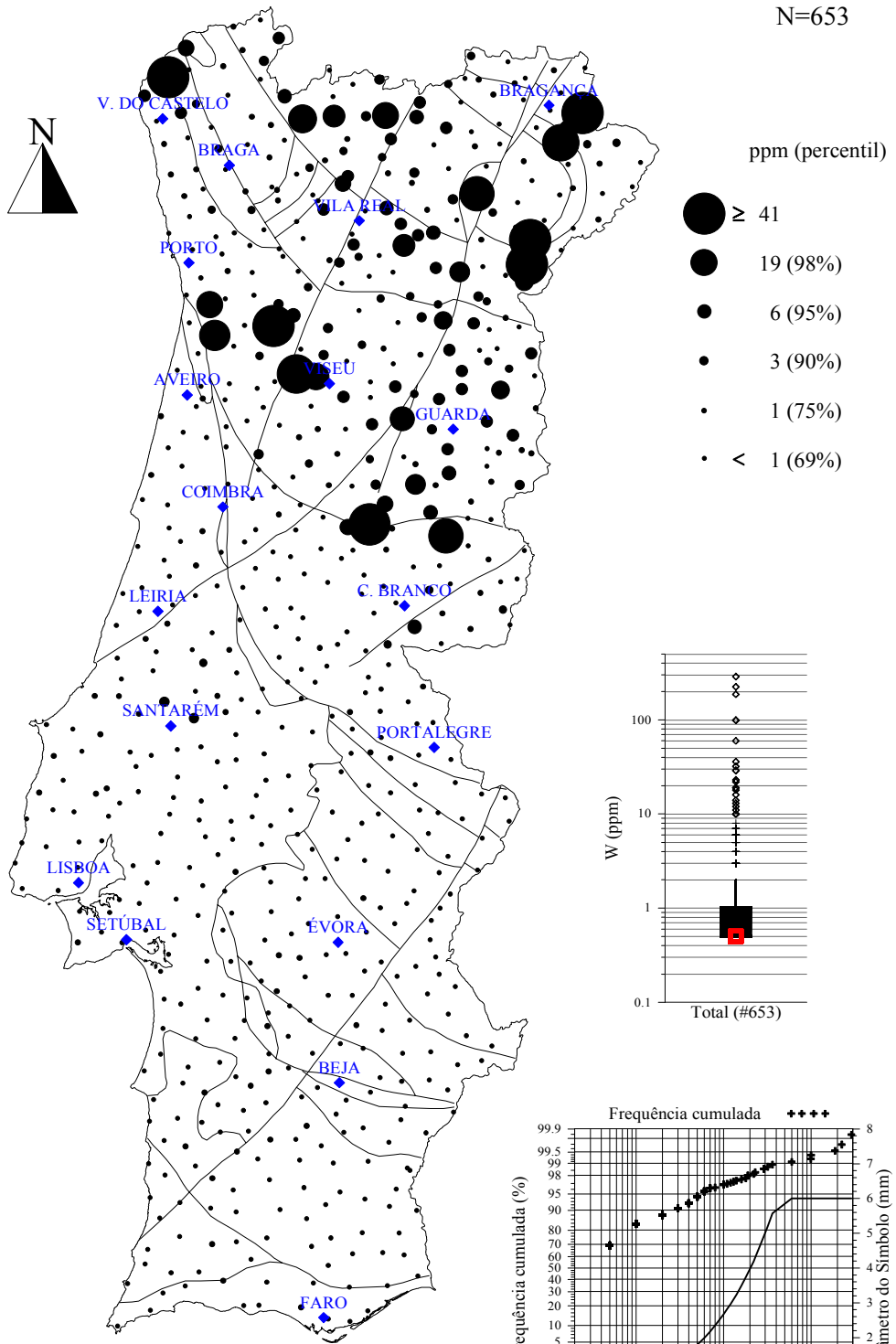
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

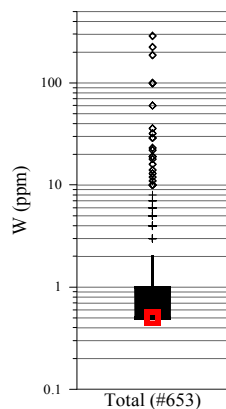
W

*Sedimentos
de Corrente*

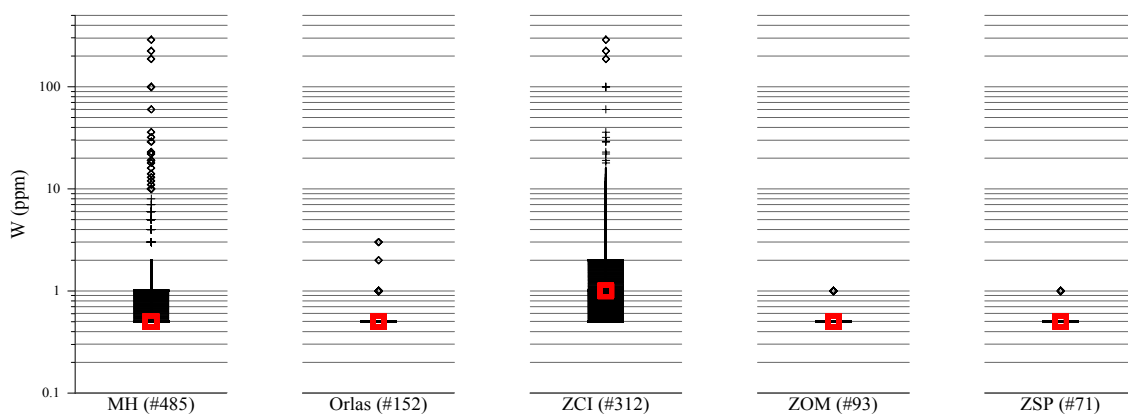
N=653



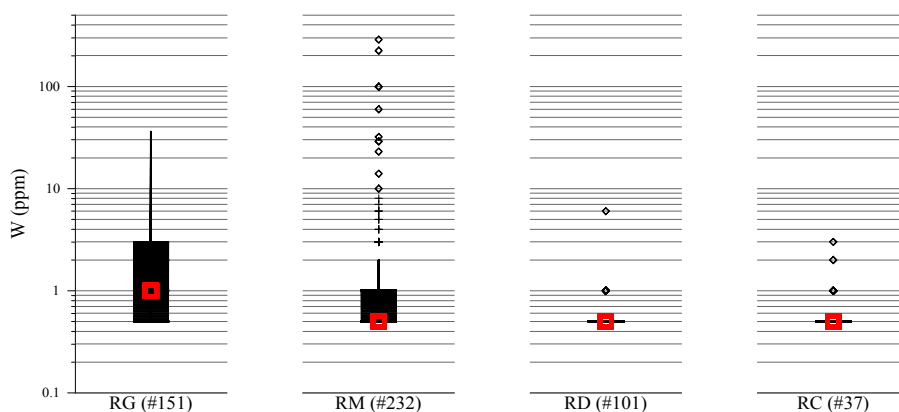
"Box-Plot" do Tungsténio



"Box-Plot" dos dados de W, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de W, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
<1	<1	<1	<1	3	1	19	288	592.7

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	<1	<1	<1	<1	4	1	29	288	538.9
Orlas	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	3	56.3
ZCI	<1	<1	1	1	5	2	36	288	457.7
ZOM	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	24.7
ZSP	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	27.3

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	<1	<1	1	1	3	3	18	36	176.7
RM	<1	<1	<1	<1	5	1	60	288	542.3
RD	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	6	92.1
RC	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2*	3	71.2

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detríticas; RC = Rochas carbonatadas.

TUNGSTÊNIO

W

Propriedades Físico-Químicas

Número Atómico	74
Massa Atómica	183.84
Densidade (g/cm ³)	19.30
Raio Atómico (Å)	1.37
Prop. do óxido	ácido
Grupo(s)	não-metal pesado
Afinidade	litófilo

Minerais típicos do elemento

wolframite ((Fe,Mn)WO₄), schelite (CaWO₄), ferberite (FeWO₄), hubnerite (MnWO₄)

Possíveis minerais hospedeiros

-

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	1	Arenitos, Quartzitos	1.6
Crusta continental superior	1?	Grauvaques	-
Granitos, Granodioritos	1.5	Argilitos, Xistos	1.8
Gabros, Basaltos	1.0	Calcários	0.5
Rochas Ultramáficas	0.1	Solos	1

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Mo-S-W-Sn-F-Cu (“porphyry molybdenum”), W-Mo-Sn-F-S-Cu-Be-Bi (“skarns” de W-Mo-Sn), Sn-W-Cu-Mo-Bi-Li-Rb-Si-Cs-Re-F-B (“greisens” de Sn-W), W-Sn-Mo-Nb (diferenciados ígneos).

MOBILIDADE AMBIENTAL Intermédia a baixa.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS -

USOS / FONTES AMBIENTAIS Ligas, filamentos de lâmpadas eléctricas, ferramentas de corte, armamento.

Explorações e escombrelras de W e Sn-W.

IMPACTO BIOLÓGICO É não-essencial. É moderadamente tóxico. Poeiras de W são irritantes para a pele e para os olhos.

PROSPECCÃO O teor de W em solos residuais, sedimentos de corrente e vegetação pode servir de elemento-guia na prospecção de depósitos com W. As anomalias podem ser realçadas pela determinação de W em concentrados pesados, onde podem ocorrer minerais residuais de W.

O Zinco é um elemento traço na crosta terrestre. Os argilitos e xistos e as rochas máficas são as rochas da crosta que apresentam os teores naturais mais elevados de Zn.

Os sedimentos fluviais de Portugal apresentam níveis de teor em Zn elevados na ZCI (mdn = 86 ppm) e na ZSP (mdn = 81 ppm) e baixos nas Orlas (mdn = 40 ppm) e na ZOM (mdn = 44 ppm). Em termos de classes litológicas, os níveis de teor mais elevados observam-se sobre as RM (mdn = 84 ppm) e os mais baixos sobre as RD (mdn = 23 ppm).

Na ZCI observa-se um alinhamento de elevados teores em Zn que a norte se inicia em Braga-Porto e se prolonga para sul ao longo do contacto com a ZOM e/ou Orlas até Albergaria a Velha, onde o padrão se dispersa, mas mantendo-se preferencialmente ao longo do contacto entre o sector Dúrico-Beirão e o Bordo Sudoeste. Este padrão deverá ser resultado da sobreposição de dois factores; por um lado, factores geogénicos, dominantes na área mais sudeste do alinhamento, que se prendem com a existência de ocorrências minerais e/ou escombrelas de antigas explorações mineiras; por outro, aspectos antropogénicos, dominantes nas zonas densamente povoadas e industrializadas, com grande tráfego automóvel (Grande Porto). Na ZOM, o teor mais elevado observa-se junto à antiga mina da Preguiça (Zn, Fe). Na ZSP sobressaiem as amostras junto à mina de Aljustrel (pirites, Cu, Pb, Zn) e junto a Sines (Complexo Petroquímico). Em Lisboa-Barreiro, os teores elevados poderão justificar-se pelos basaltos (Lisboa), mas razões antropogénicas semelhantes às apontadas para o Grande Porto são mais plausíveis, com a agravante da indústria química pesada do Barreiro e a cimenteira de Alhandra.

O AcNH_4 extrai cerca de 20% do extraído com água régia, para as amostras sobre RC e 17% para RD; para as restantes, a percentagem média de extracção é cerca de 5%.

A imagem geoquímica do Pb (AcNH_4) reafirma a ideia da predominância dos aspectos antropogénicos sobre os geogénicos nas duas grandes áreas urbanas. Os outros teores que agora se destacam no Maciço Hespérico deverão estar maioritariamente associados a escombrelas de antigas explorações mineiras, nomeadamente de Zn e/ou Pb, Au-Ag, Sn-W.

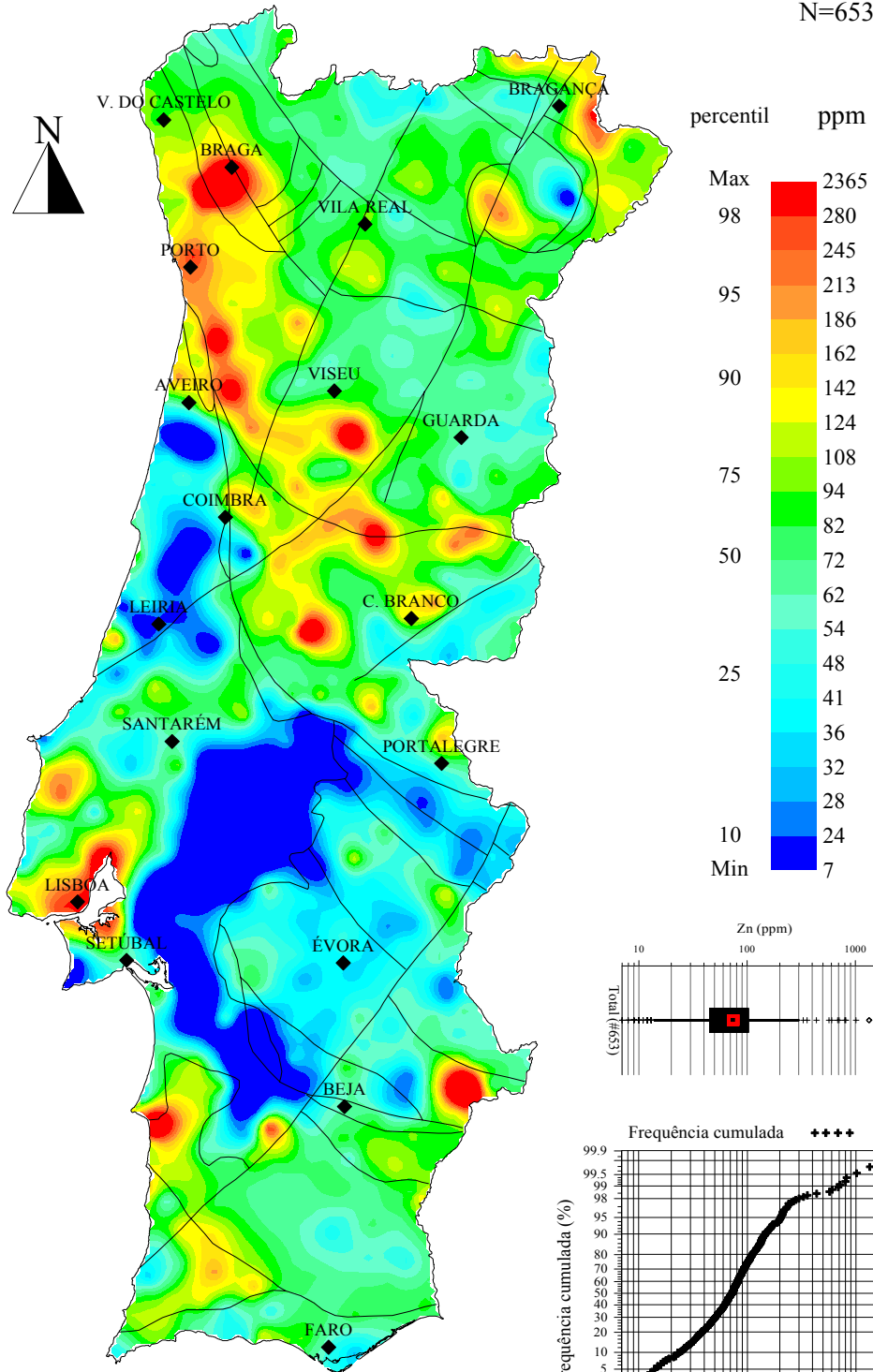
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

Zn

Sedimentos de Corrente

N=653



— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

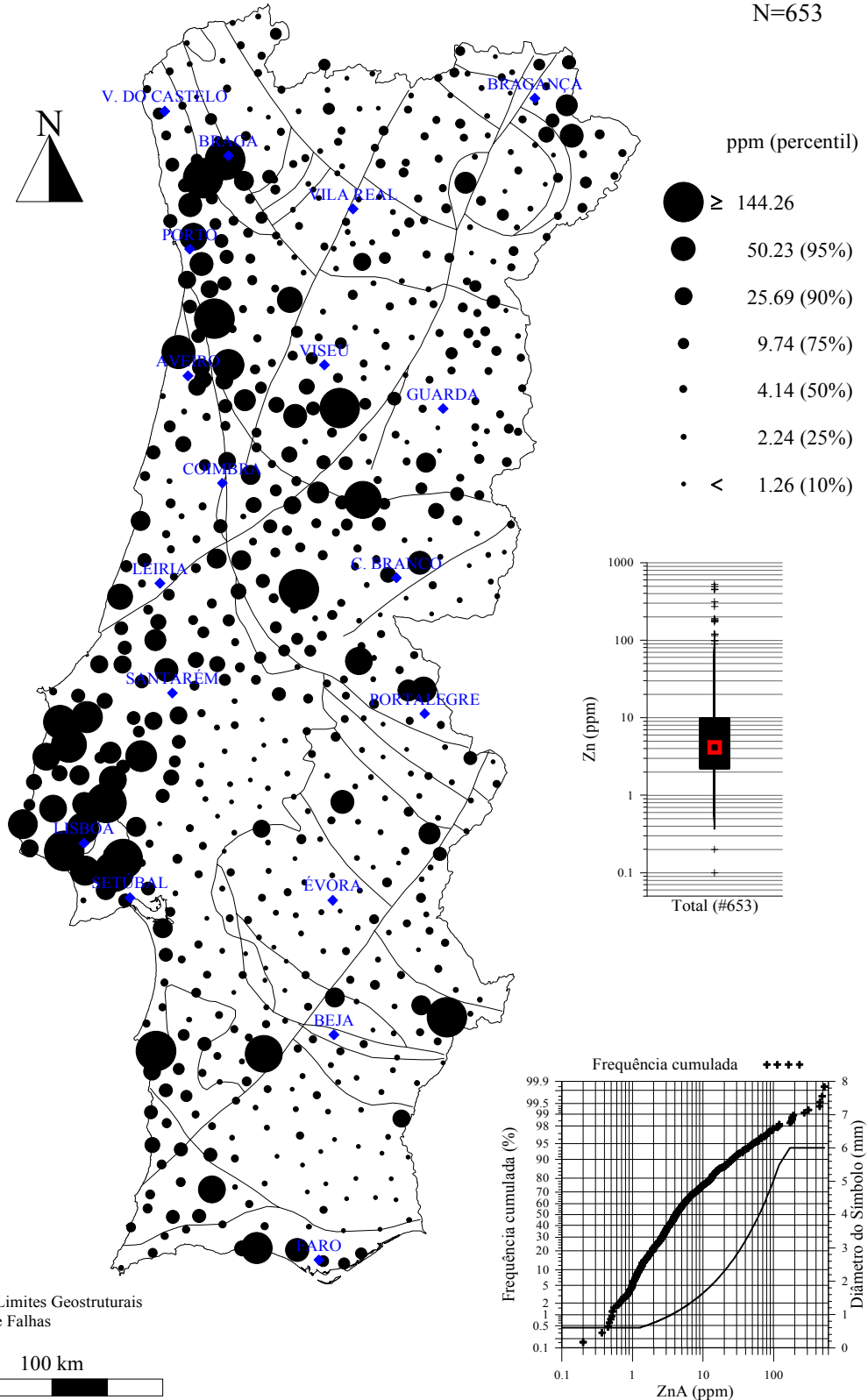
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Acetato de Amónio, AAS)

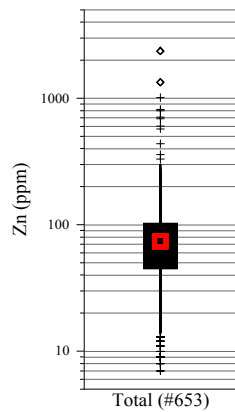
Zn

*Sedimentos
de Corrente*

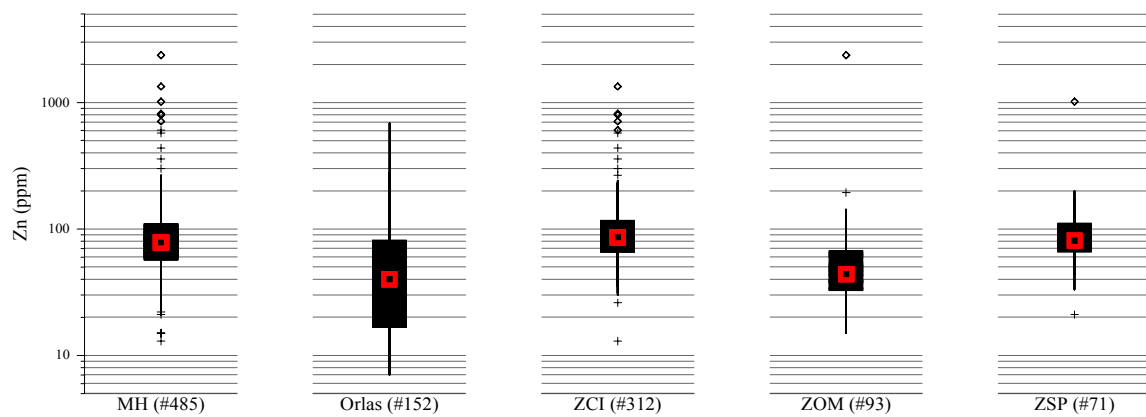
N=653



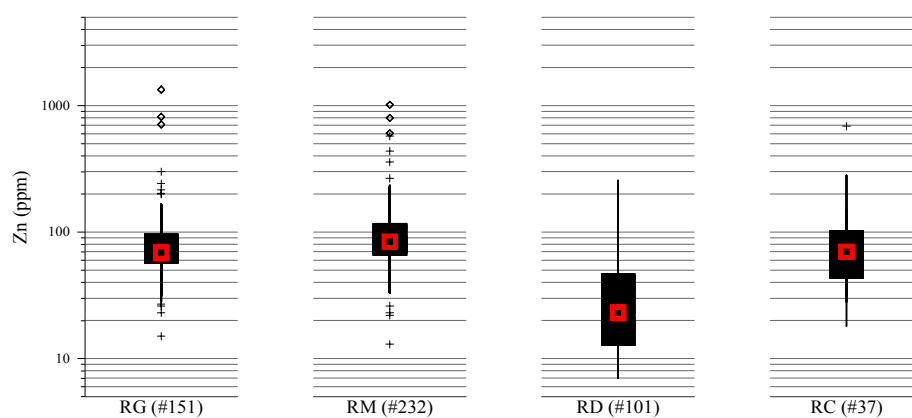
"Box-Plot" do Zinco



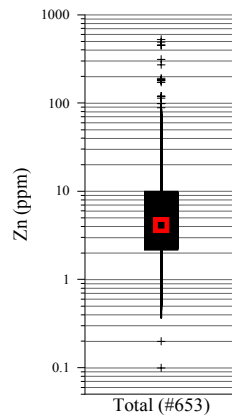
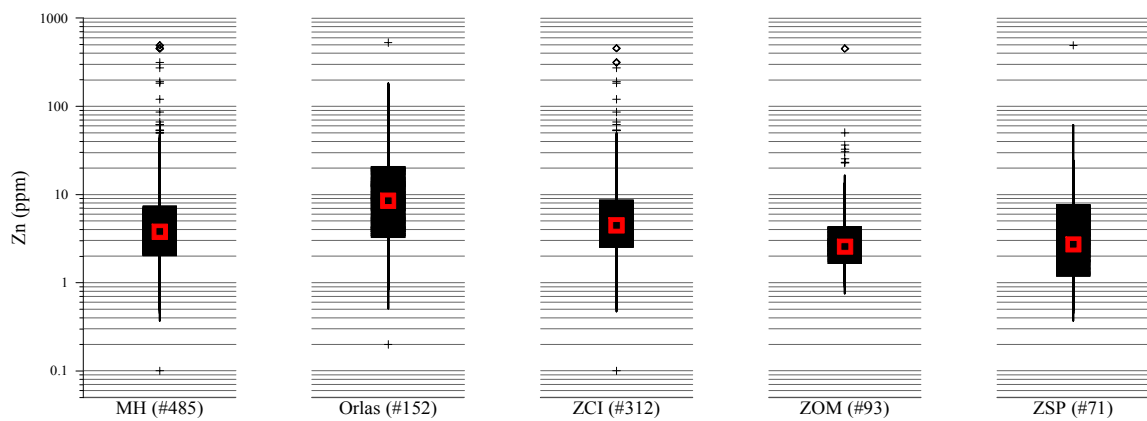
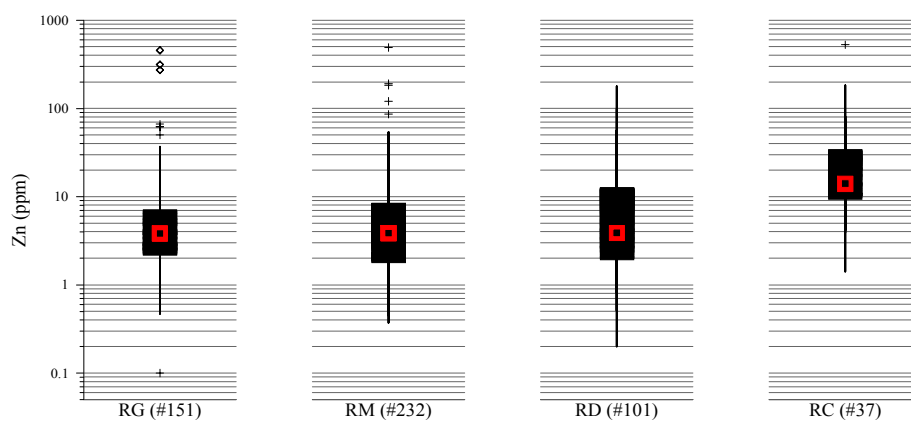
"Box-Plot" dos dados de Zn, classificados segundo a Zona Geostrutural



"Box-Plot" dos dados de Zn, classificados segundo a Litologia



MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

"Box-Plot" do Zinco (Acetato de Amónio)"Box-Plot" dos dados de Zn (AA), classificados segundo a Zona Geostrutural"Box-Plot" dos dados de Zn (AA), classificados segundo a Litologia

MH=Maiço Hespérico; Orlas=Orla Ocidental+Orla Algarvia;
 ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa;
 RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares;
 RD=Rochas Sedimentares Detríticas; RC=Rochas Carbonatadas
 (# número de amostras)

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
	7	46	66	74	92	101	281	2365	145.1
Acetato de Amónio:									
	0.10	2.24	5.02	4.14	14.64	9.74	114.43	527.50	310.5

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Zona Geoestrutural (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
MH	13	58	80	78	103	108	358	2365	143.4
Orlas	7	17	38	40	60	80	242	688	124.9
ZCI	13	67	91	86	111	116	437	1339	103.9
ZOM	15	33	49	44	78	66	194	2365	309.9
ZSP	21	67	86	81	102	109	200	1014	112.4
Acetato de Amónio:									
MH	0.10	2.05	4.27	3.79	12.08	7.25	66.38	490.40	359.4
Orlas	0.20	3.32	8.58	8.57	23.10	20.59	171.60	527.50	225.1
ZCI	0.10	2.57	5.00	4.47	12.73	8.48	86.10	455.40	306.0
ZOM	0.75	1.68	3.23	2.56	10.19	4.23	50.19	451.10	461.1
ZSP	0.37	1.18	3.09	2.72	12.54	7.54	61.82	490.40	464.1

Teores em Sedimentos de Corrente de Portugal classificados segundo a Litologia (ppm)

	Min	p25	GM	Mdn	Média	p75	p98	Max	C%
RG	15	58	75	69	98	95	300	1339	138.3
RM	13	67	89	84	107	116	437	1014	95.1
RD	7	13	26	23	40	46	211	256	117.5
RC	18	44	70	70	96	101	281*	688	119.1
Acetato de Amónio:									
RG	0.10	2.24	4.42	3.82	13.60	7.07	66.38	455.40	368.0
RM	0.37	1.79	4.21	3.86	11.23	8.16	86.10	490.40	336.7
RD	0.20	1.93	4.80	3.89	12.37	12.30	99.38	178.70	221.6
RC	1.41	9.11	17.30	14.03	41.27	33.07	183.50*	527.50	215.7

* percentil 95

Min = Mínimo; p25 = percentil 25; GM = média geométrica; Mdn = Mediana; Média = média aritmética; p75 = percentil 75; p98 = percentil 98; Max = Máximo; C% = 100*(desvio padrão/Média); MH = Maciço Hespérico; Orlas = Orla Ocidental + Orla Algarvia; ZCI = Zona Centro Ibérica; ZOM = Zona de Ossa Morena; ZSP = Zona Sul Portuguesa; RG = Rochas graníticas; RM = Rochas metassedimentares; RD = Rochas sedimentares detriticas; RC = Rochas carbonatadas.

Propriedades Físico-Químicas

Número Atômico	30
Massa Atômica	65.39
Densidade (g/cm ³)	7.133
Raio Atômico (Å)	1.33
Prop. do óxido	anfotérico
Grupo(s)	metal pesado
Afinidade	calcófilo

Minerais típicos do elemento

blenda/wurtzite (ZnS), smithsonite (ZnCO₃), hemimorfite (Zn₄Si₂O₇(OH)₂.H₂O), hidrozincite (Zn(CO₃)₂(OH)₆), smithonite (ZnSO₄), wilemite (Zn₂SiO₄), zincite (ZnO)

Possíveis minerais hospedeiros

piroxenas, anfíbolos, micas, granadas, magnetite

Teores em vários Tipos de Rochas e em Solos (ppm)

Crusta continental	65	Arenitos, Quartzitos	40
Crusta continental superior	52	Grauvaques	76
Granitos, Granodioritos	51	Argilitos, Xistos	100
Gabros, Basaltos	94	Calcários	21
Rochas Ultramáficas	58	Solos	36

ASSOCIAÇÕES NATURAIS Cu-Pb-Zn-Ag-Au-Sb-As-Se (ocorrências de metais base e metais preciosos), Zn-Mg (alguns silicatos); Zn-Cd (essencialmente ubíquo), Zn-Cd-Pb-Ba-F (ocorrências do tipo “Mississippi Valley”), Zn-Pb-Mn-Ba-Fe (ocorrências vulcanogênicas estratiformes), Zn-Pb-Fe-Cu-Ag-Ba-Te-etc. (ocorrências de sulfuretos maciços ou em filões), Zn-Pb-Cu-Ag-B-Mo-W-Be (“skarns”), Mn-Ni-Cu-Co-Zn (nódulos do fundo marinho), Cu-Mo-Re-Fe-Au-Ag-Zn (algumas ocorrências do tipo “porphyry copper”), Cu-Pb-Zn (“shales” ricos em Cu); Zn, Cd, Se, Mn, Ag, Cu, Ga, Hg, In, Co, Ge, Sn, Ni, As, Tl, Sb, Bi (Blenda).

MOBILIDADE AMBIENTAL Elevada sob condições de oxidação e em meio ácido e muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor.

BARREIRAS GEOQUÍMICAS pH, adsorção (argilas, óxidos de Fe-Mn, matéria orgânica), co-precipitação com Fe, Mn.

USOS / FONTES AMBIENTAIS Galvanização, ligas, indústria da borracha, colorantes, química, tintas, vidro, plástico, lubrificantes, baterias, pesticidas, indústria farmacêutica, fungicidas, fertilizantes (ZnO₄.7H₂O, ZnO, Zn-EDTA), construção civil. Escombrelras e fundição de Zn, combustão, tráfego, águas residuais, lamas de esgotos (sewage sludge), poeiras geogênicas.

IMPACTO BIOLÓGICO Essencial para todos os organismos. Baixa toxicidade; a carência de Zn é mais importante. Provavelmente não é carcinogênico. Compostos de Zn são usados como aditivos nutricionais na suinicultura e avicultura. Problemas no crescimento das plantas em solos com Zn > 300 ppm.

PROSPECCÃO A prospecção geoquímica com base na análise de solos residuais tem tido grande sucesso. O Zn apresenta um padrão de dispersão muito útil nas águas subterrâneas, águas superficiais, sedimentos de corrente e sedimentos de lago.

ANEXO II:

Cartografia dos Dados Mineralógicos resultantes da análise por Difraccção de Raios X de 140 amostras de sedimentos de corrente (fracção granulométrica <80 mesh) de Portugal Continental.

APRESENTAÇÃO DOS DADOS MINERALÓGICOS

Foi considerado conveniente efectuar-se uma caracterização mineralógica das amostras de sedimentos de corrente colhidas em todo o país. Para cumprir este objectivo, analisou-se por difracção de raios X (DRX) a fracção granulométrica <80# de 140 (cerca de 20%) do total de 653 amostras. As amostras a analisar foram escolhidas aleatoriamente, mas de forma a que ficassem proporcionalmente representadas as unidades geoestruturais e os principais tipos de rocha existentes em Portugal.

Neste Anexo é apresentada a cartografia dos dados mineralógicos referentes às referidas 140 amostras de sedimentos de corrente. Aqui se apresentam os 18 minerais ou grupos de minerais identificados nas amostras (Micas, Caulinite, Clorite, Quartzo, Feldspatos-K, Plagioclases, Opala C/CT, Zeólitos, Calcite, Dolomite, Siderite, Magnesite, Pirite, Hematite, Anfíobolas, Talco, Vermiculite, Esmectite), o Índice de Esquevin (I(002)/I(001) das micas), os *Minerais Detríticos Grosseiros - DG* (Quartzo + Feldspato K + Plagioclase), os *Minerais Detríticos Finos - DF* (Micas + Caulinite + Clorite) e a relação entre estes dois últimos grupos de minerais (DF/DG).

Os mapas são apresentados por ordem alfabética do mineral, seguidos de DG, DF, DF/DG, Índice de Esquevin.

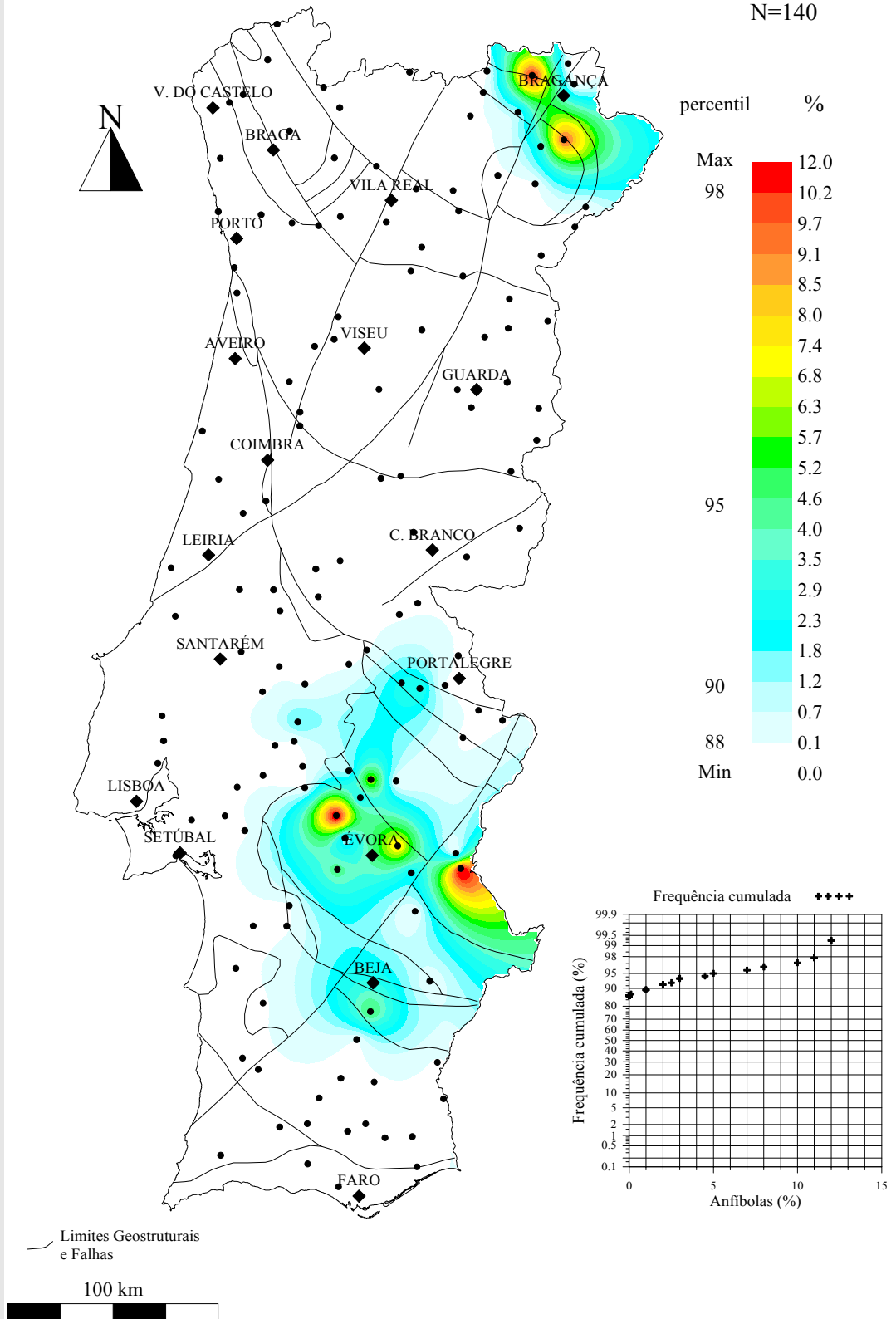
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Difraccção de Raios X; krigagem)

Anfíbolas

Sedimentos
de Corrente

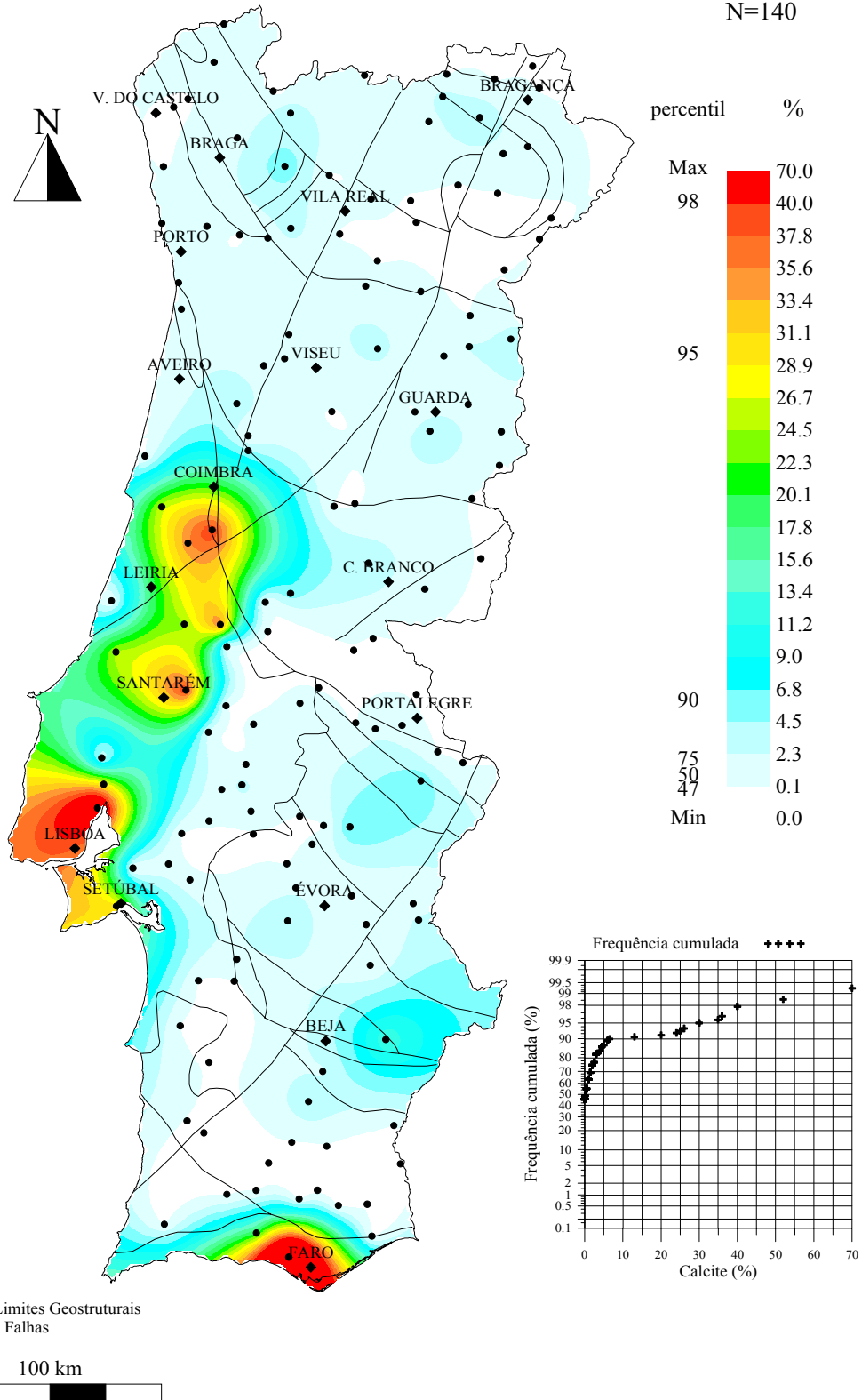
N=140



GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difracção de Raios X; krigagem)

Calcite
Sedimentos de Corrente

N=140

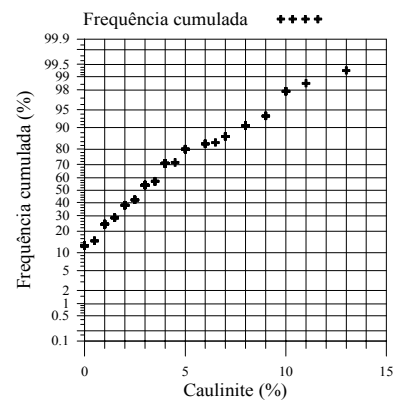
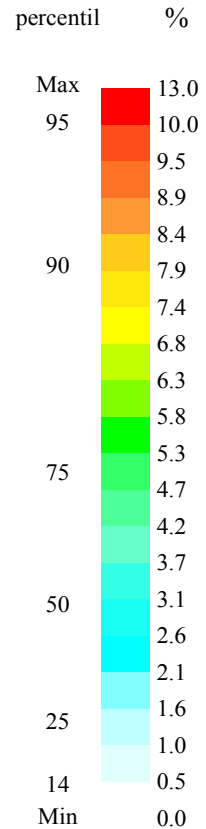
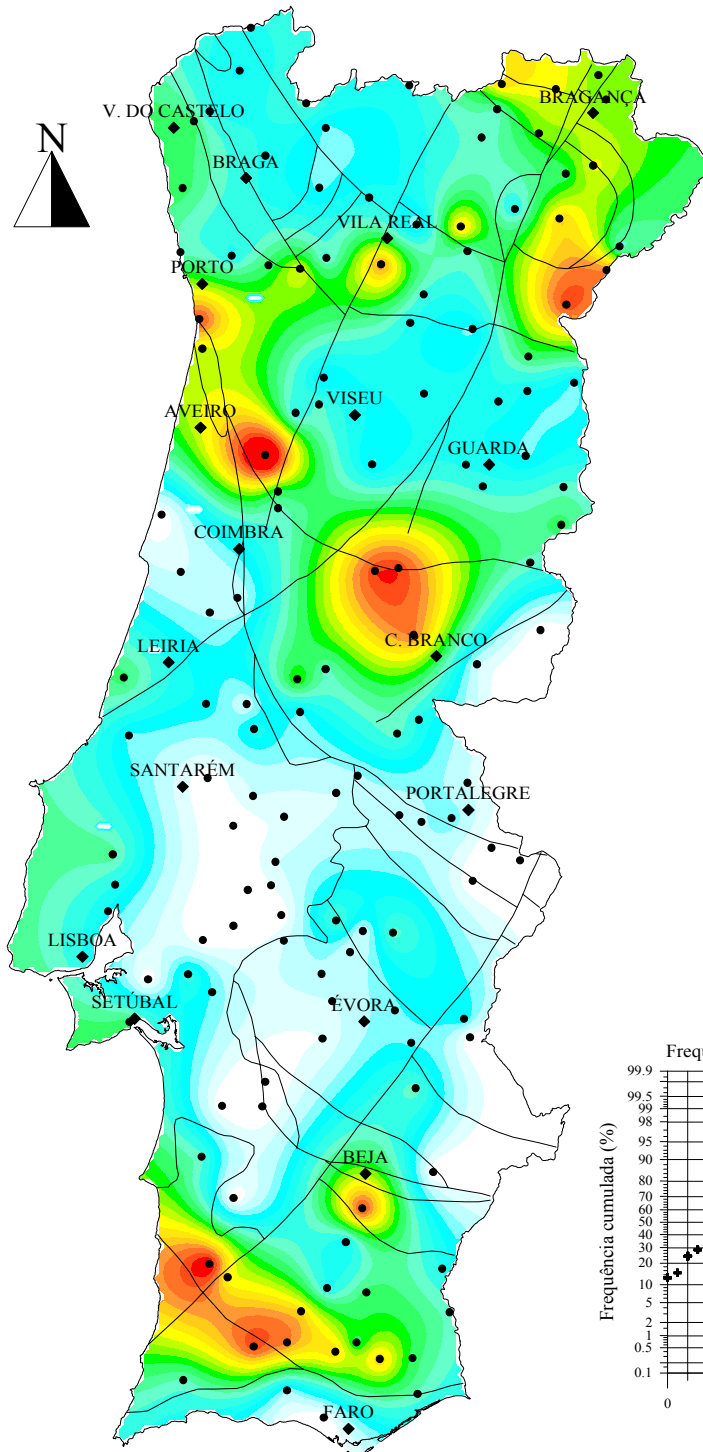


GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000

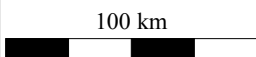
(<80#, Difraccção de Raios X; krigagem)

Caulinite
Sedimentos de Corrente

N=140



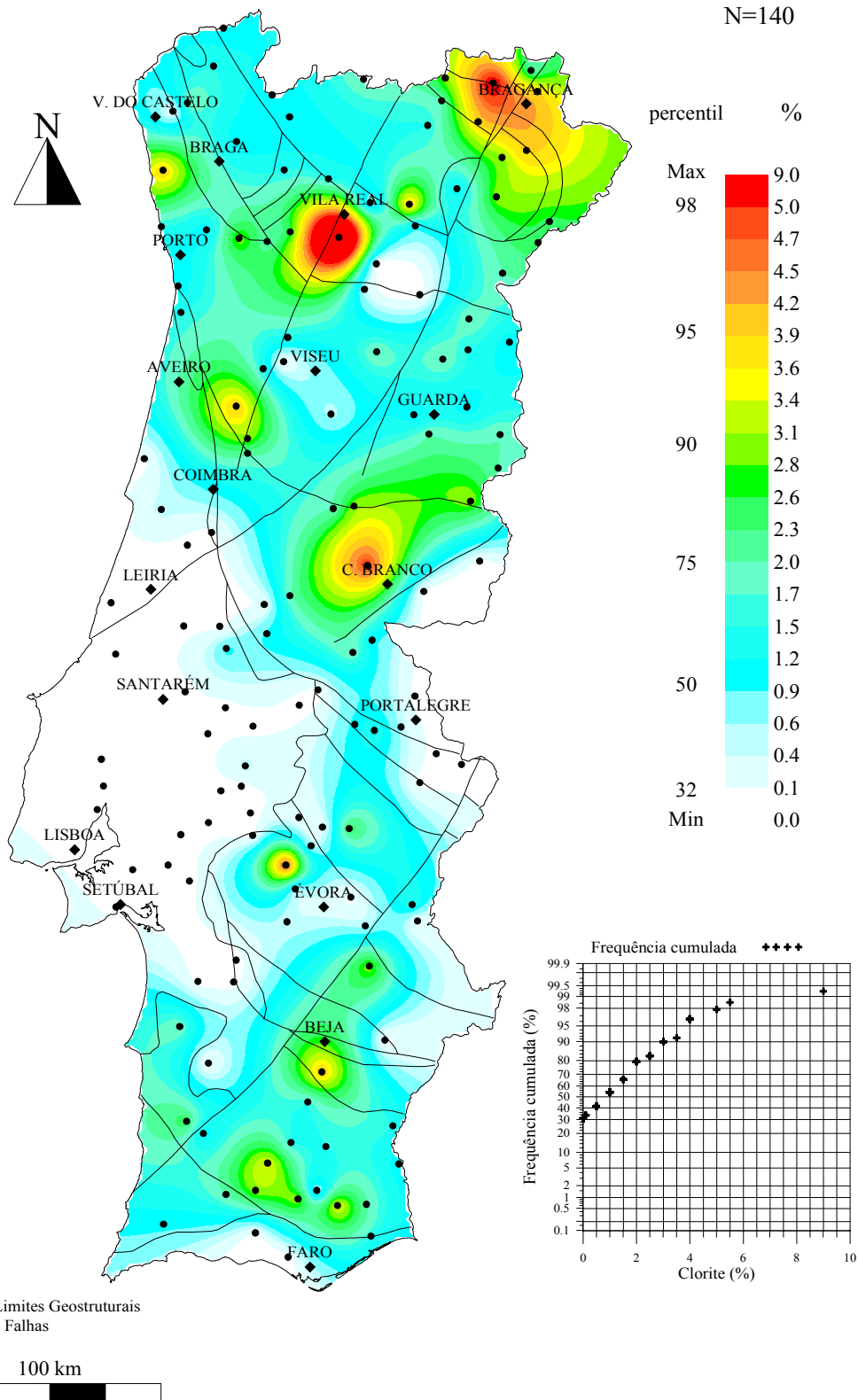
— Limites Geostruturais e Falhas



GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difracção de Raios X; krigagem)

Clorite
Sedimentos de Corrente

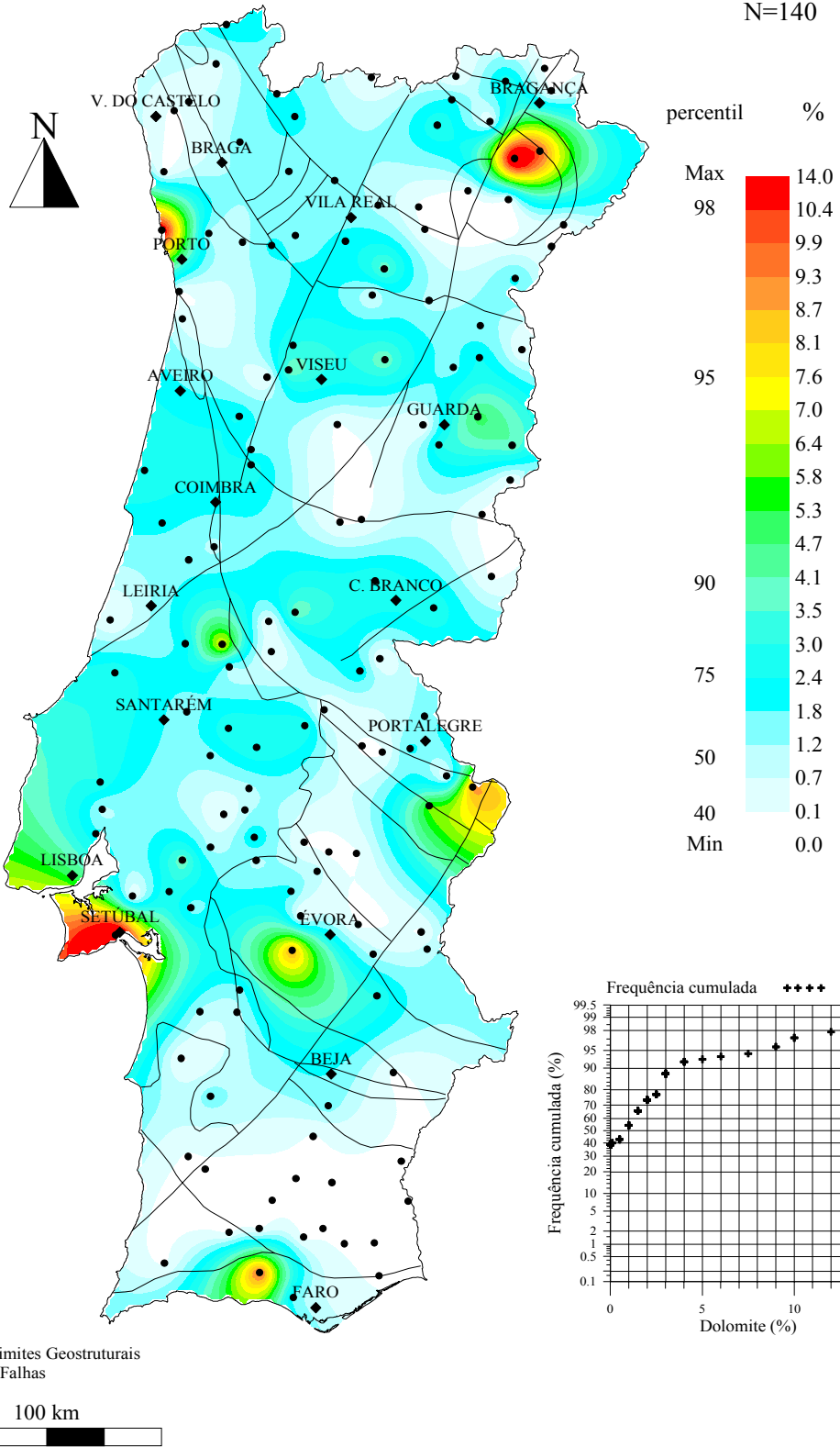
N=140



GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difracção de Raios X; krigagem)

Dolomite
Sedimentos de Corrente

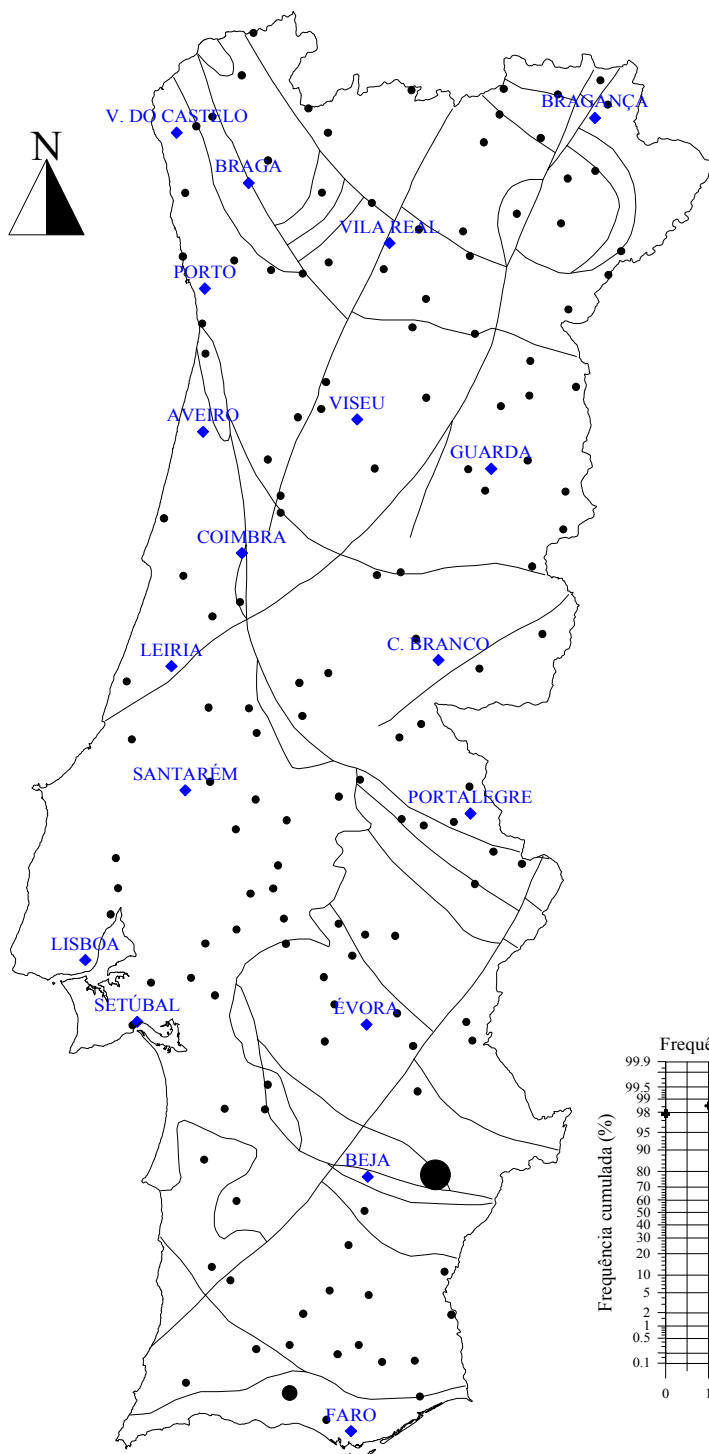
N=140



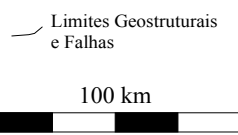
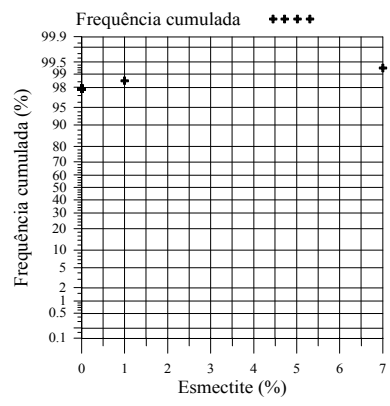
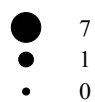
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difraccção de Raios X)

Esmectite
Sedimentos de Corrente

N=140



percentil %



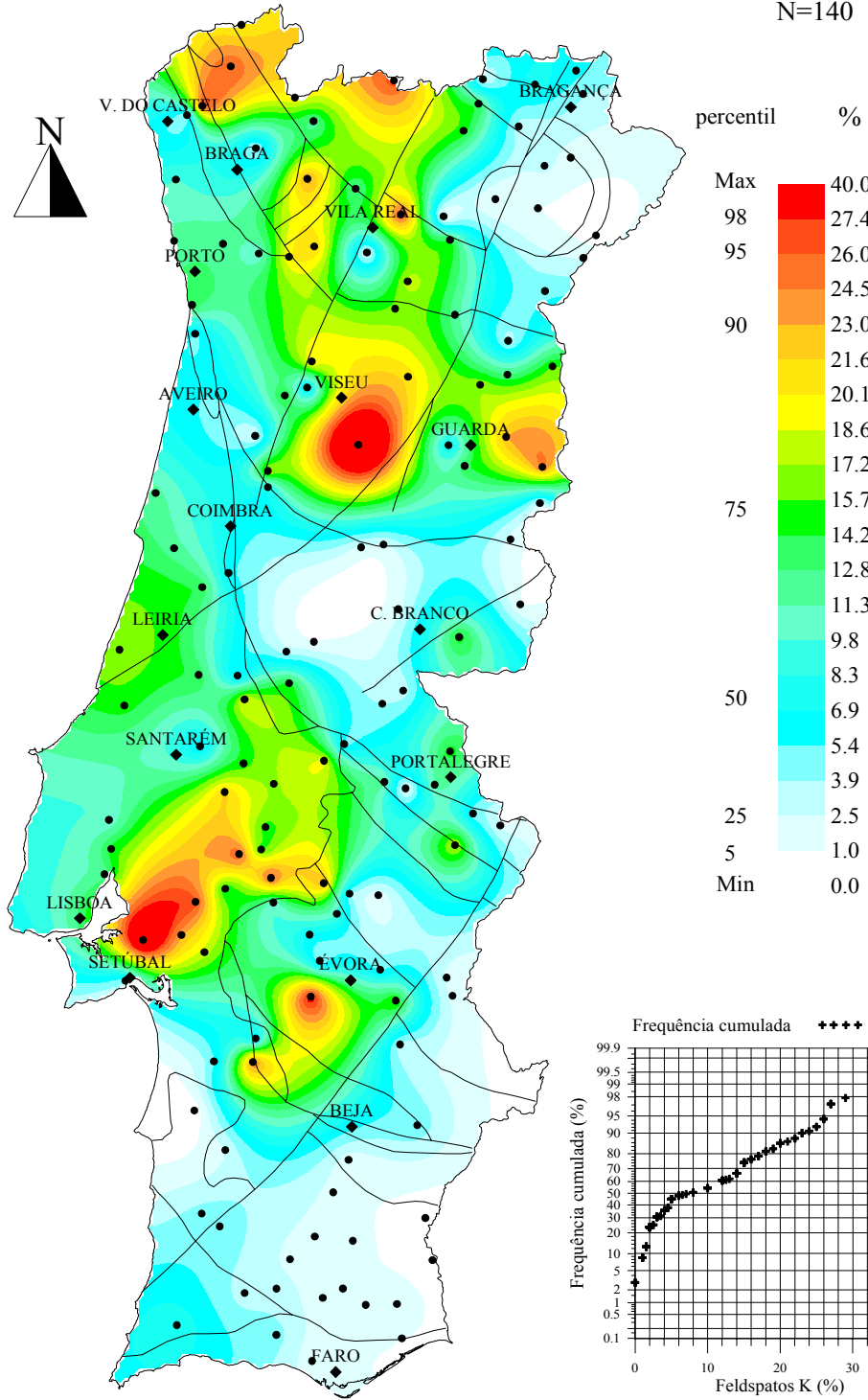
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000

(<80#, Difraccção de Raios X; krigagem)

Feldspatos K

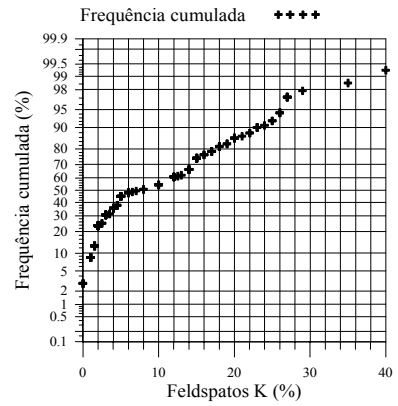
Sedimentos de Corrente

N=140



— Limites Geostruturais e Falhas

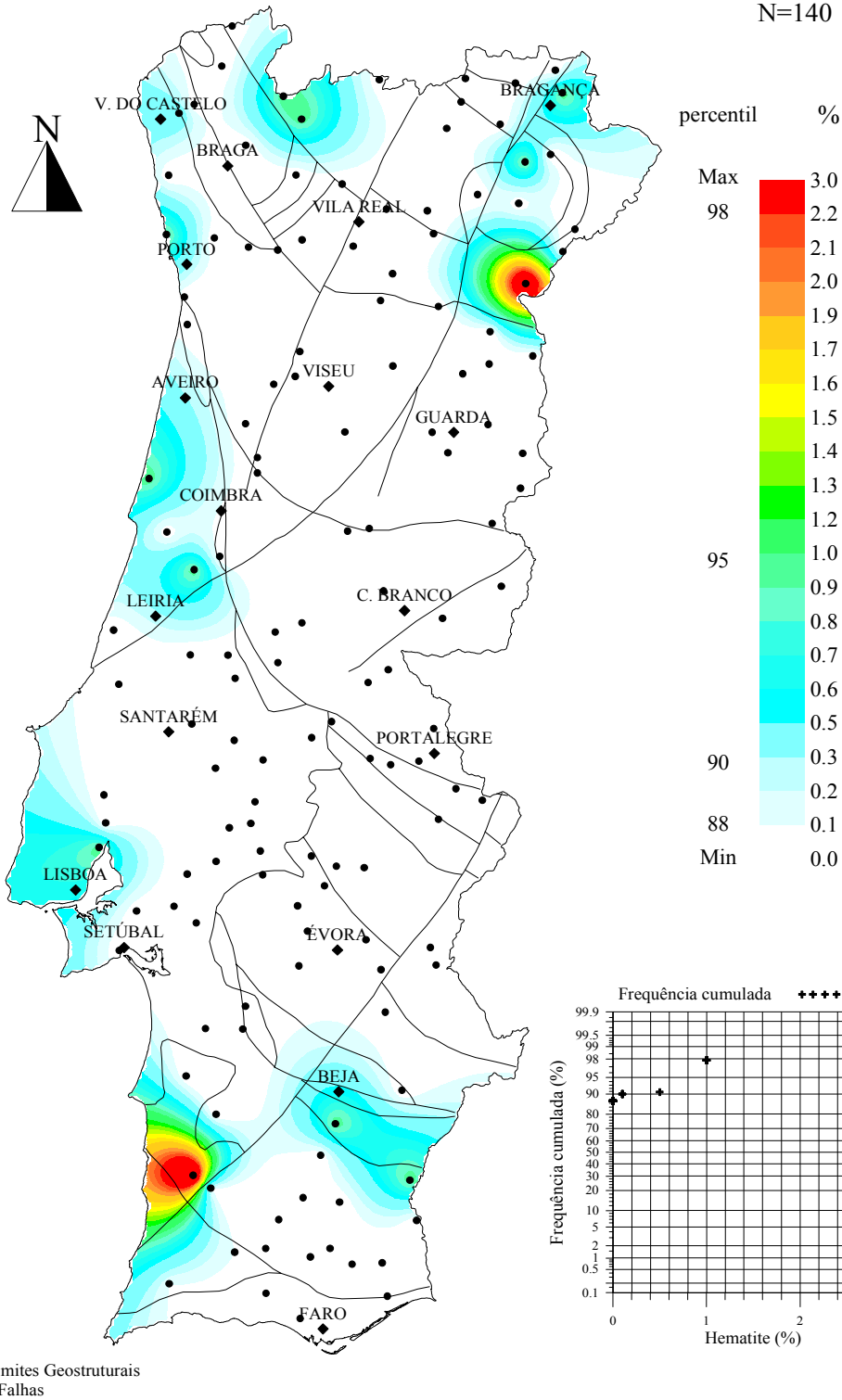
100 km



GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difracção de Raios X; krigagem)

Hematite
Sedimentos de Corrente

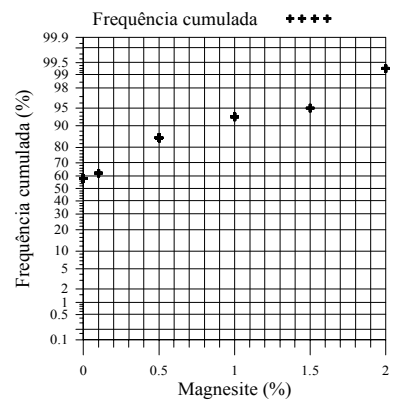
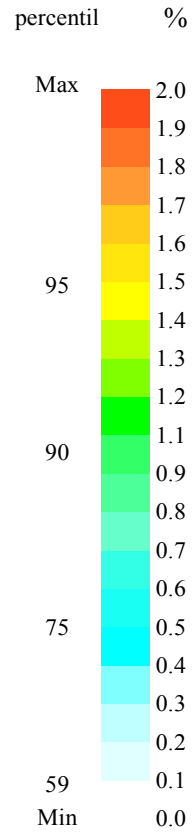
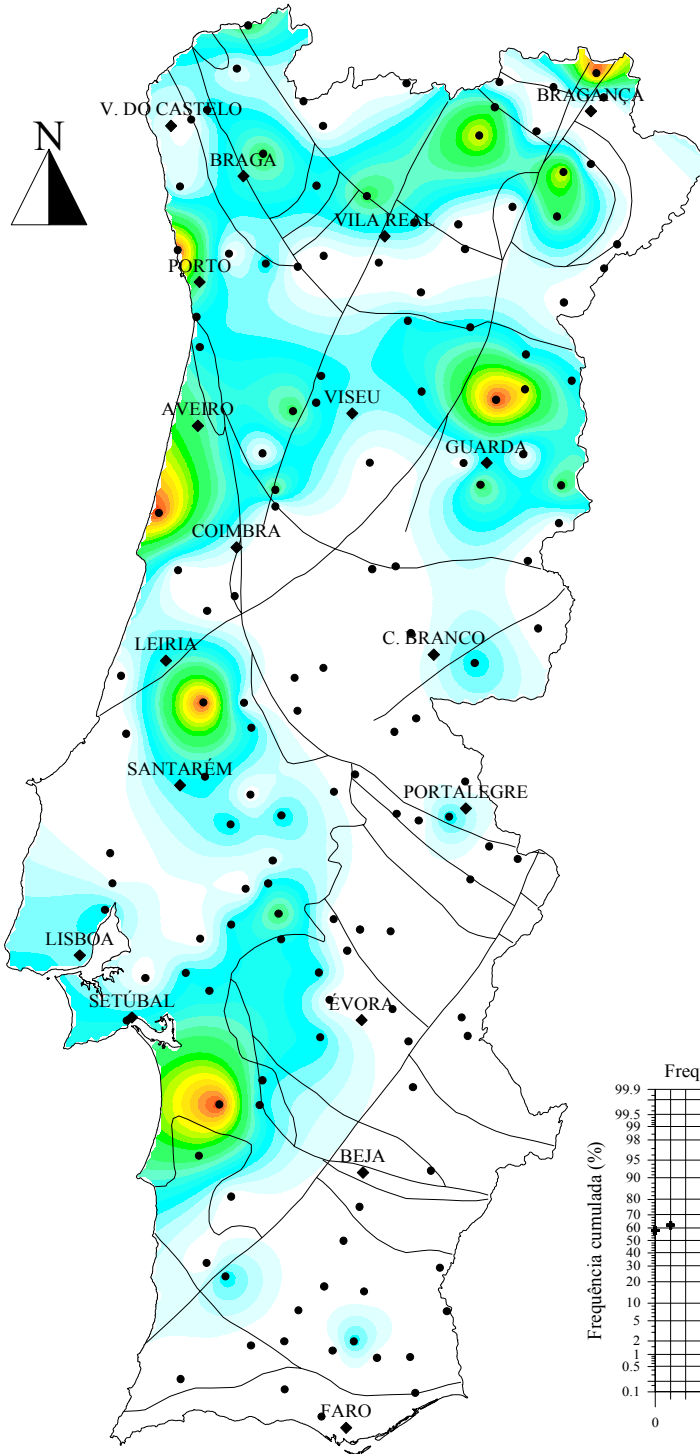
N=140



GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difracção de Raios X; krigagem)

Magnesite
Sedimentos de Corrente

N=140



— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

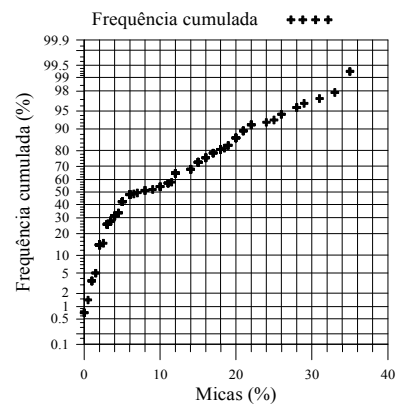
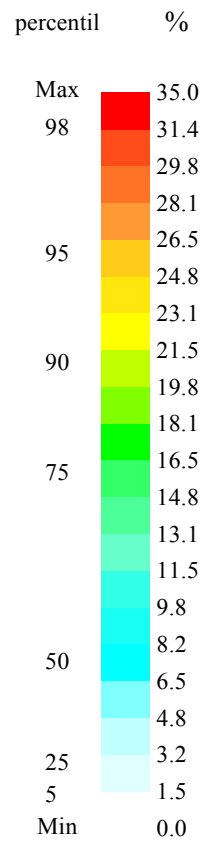
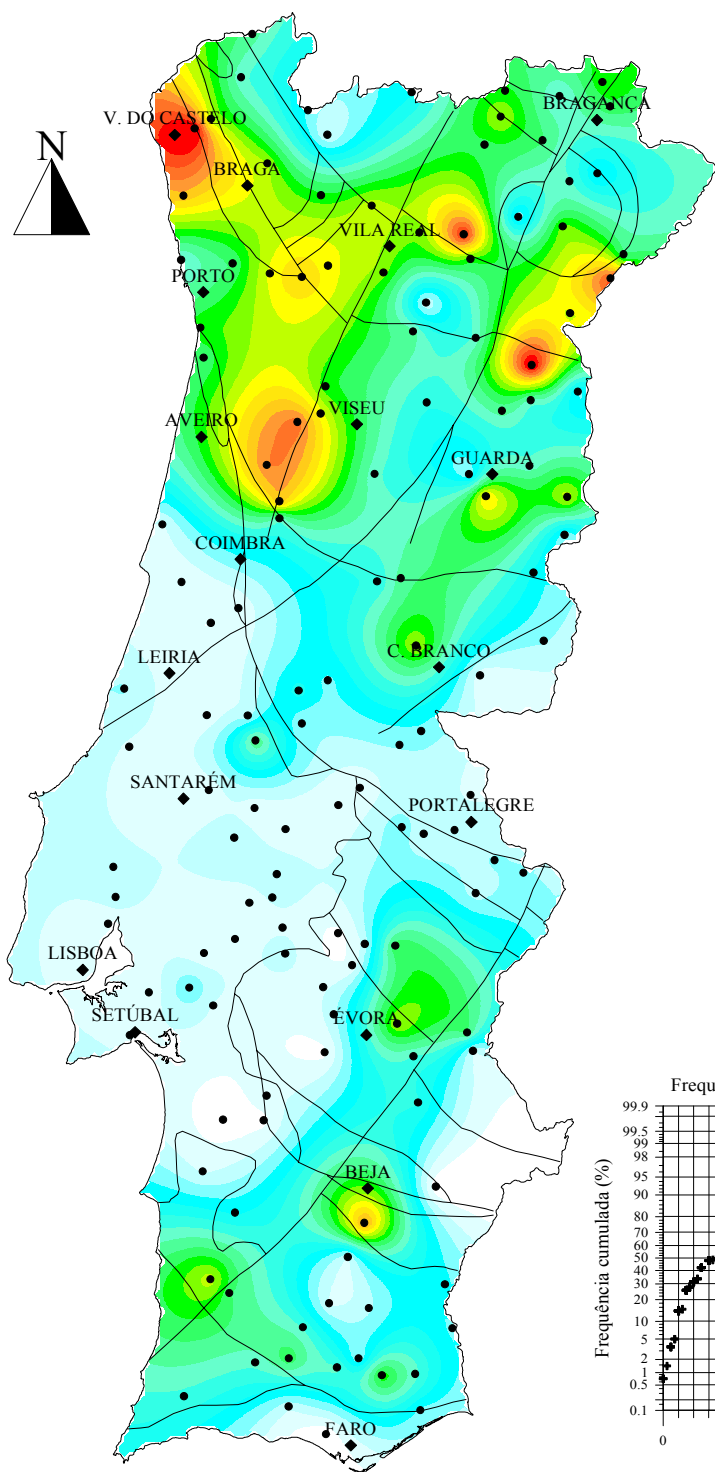


GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Difraccção de Raios X; krigagem)

Micas Sedimentos de Corrente

N=140



— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

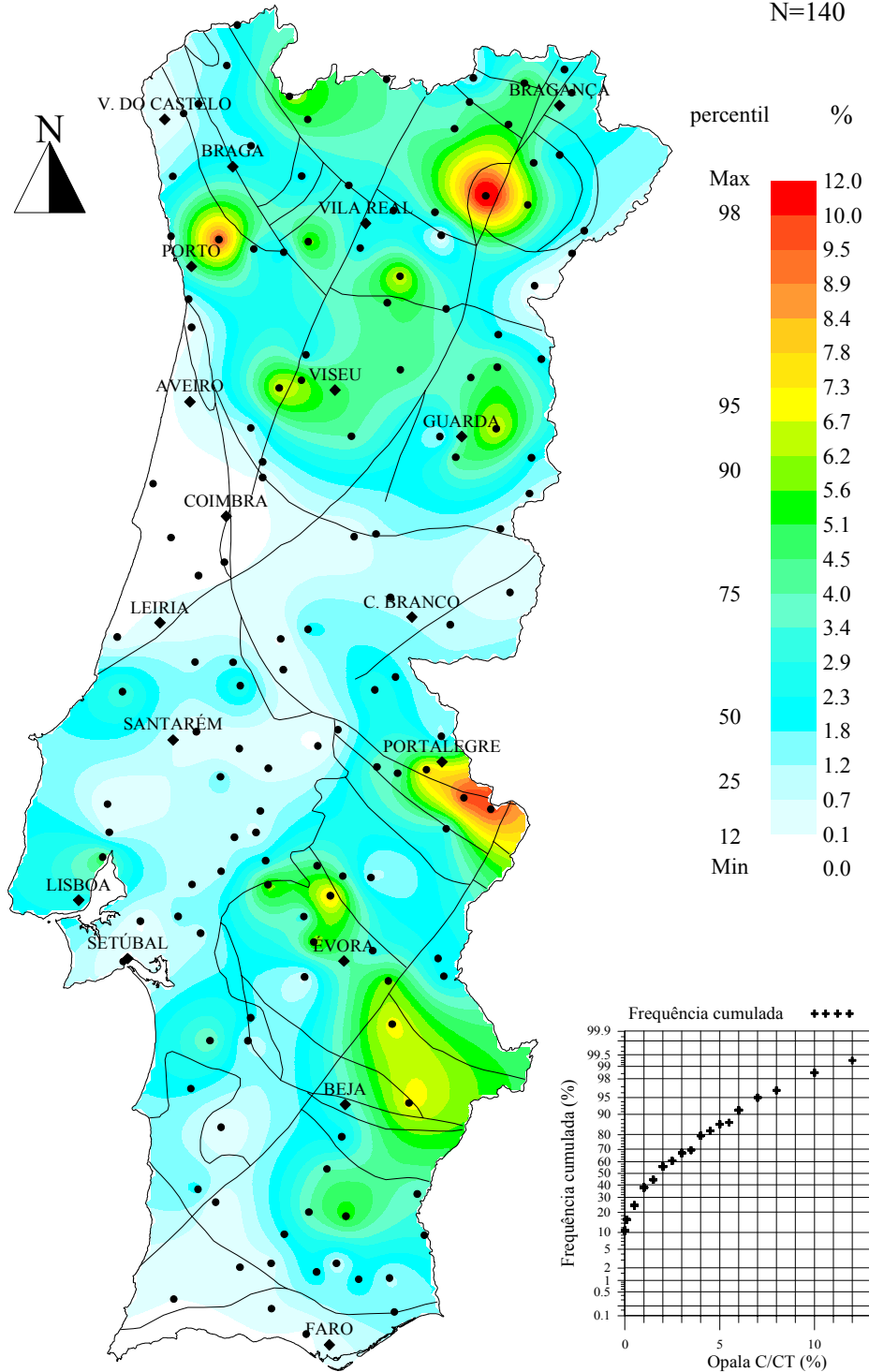
**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

(<80#, Difraccção de Raios X; krigagem)

Opala C/CT

*Sedimentos
de Corrente*

N=140



— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

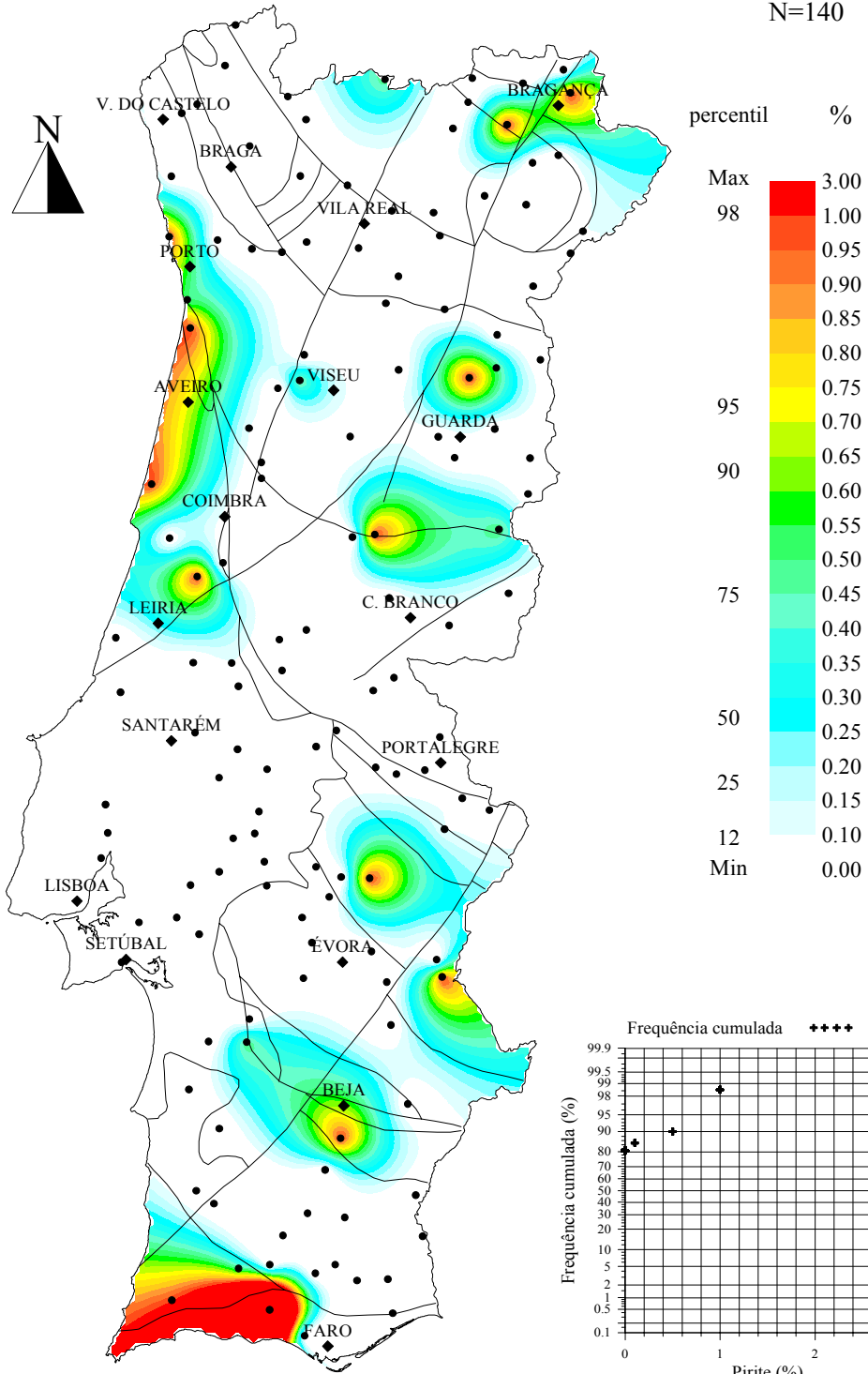


GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Difraccção de Raios X; krigagem)

Pirite *Sedimentos de Corrente*

N=140



— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

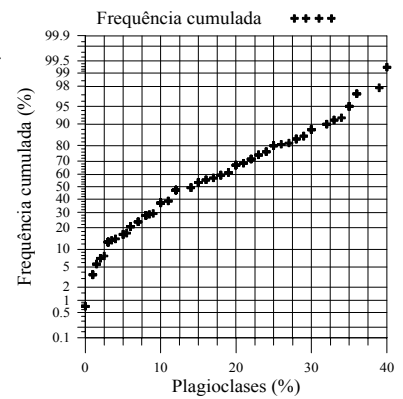
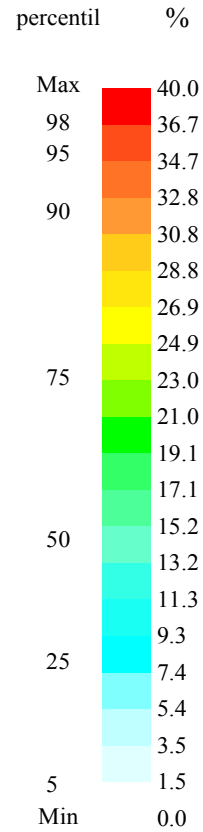
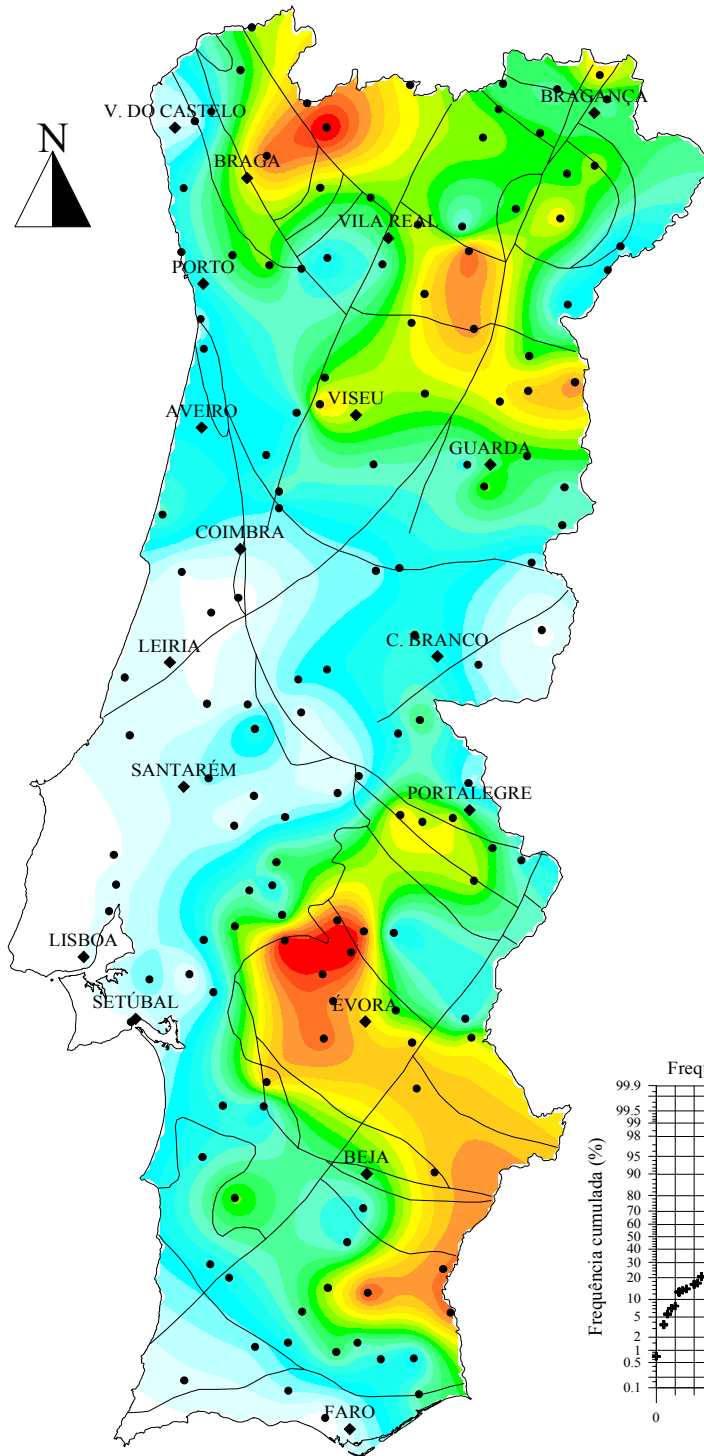
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000

(<80#, Difracção de Raios X; krigagem)

Plagioclases

Sedimentos de Corrente

N=140



— Limites Geostruturais e Falhas

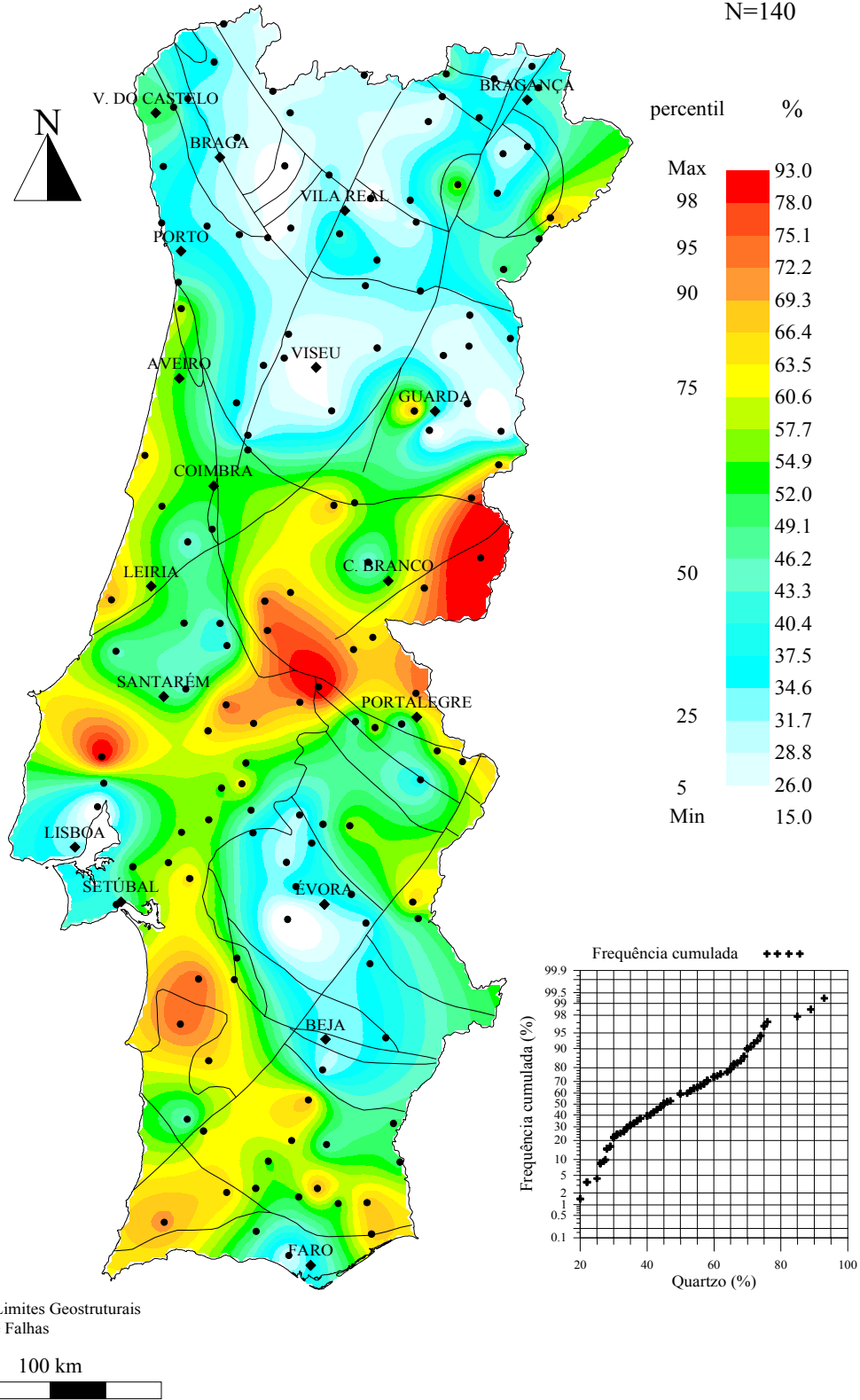
100 km



GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difracção de Raios X; krigagem)

Quartzo
Sedimentos de Corrente

N=140

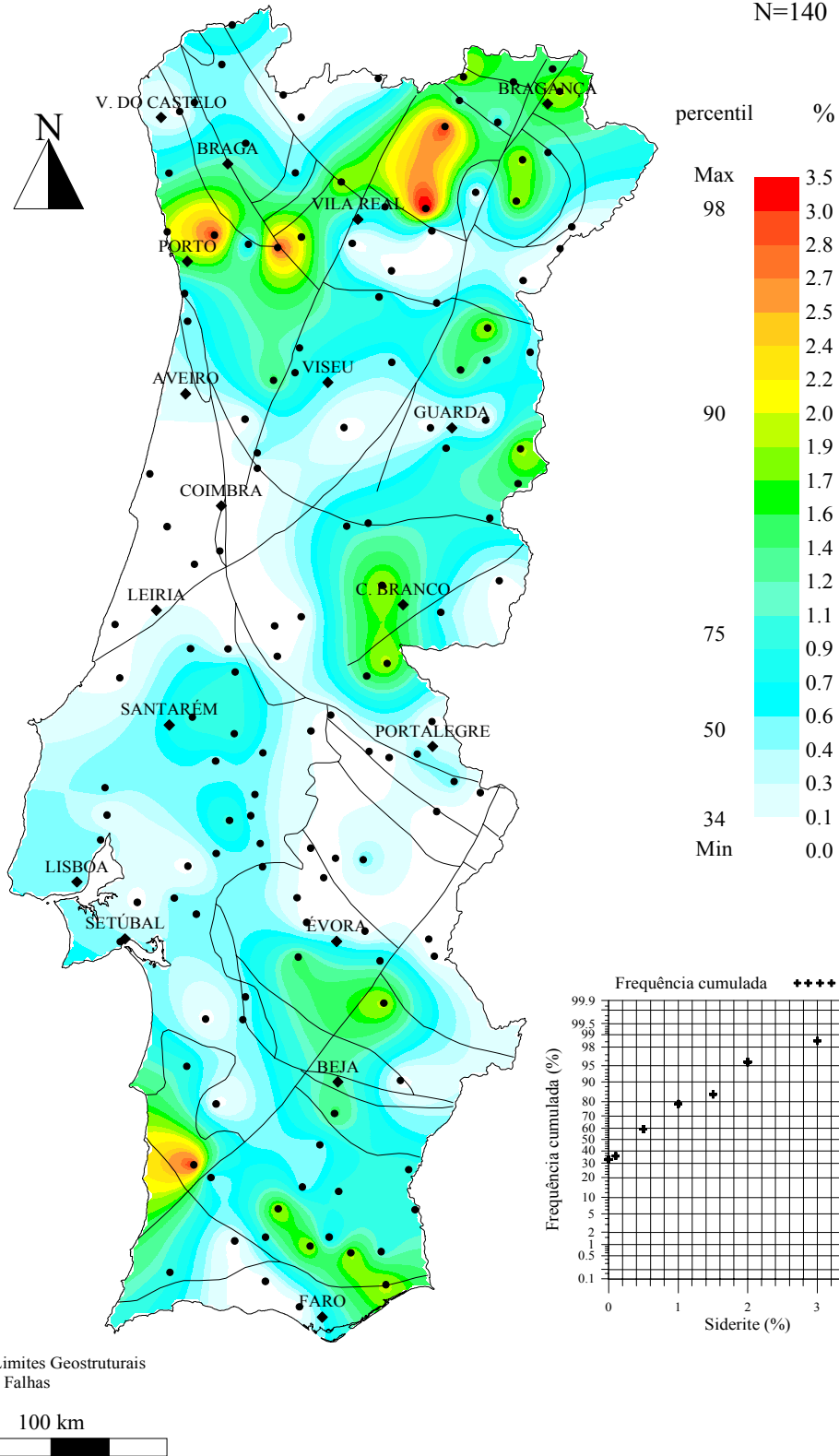


GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Difracção de Raios X; krigagem)

Siderite *Sedimentos de Corrente*

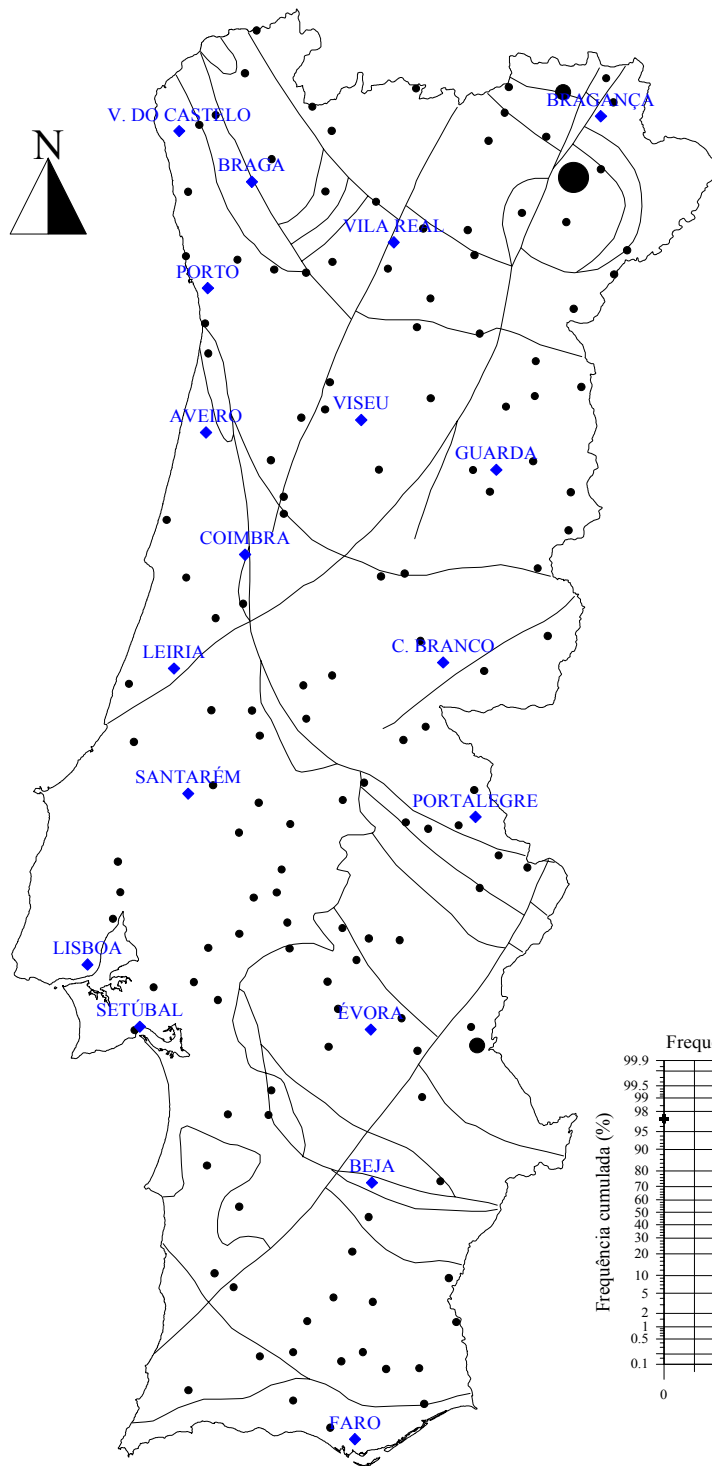
N=140



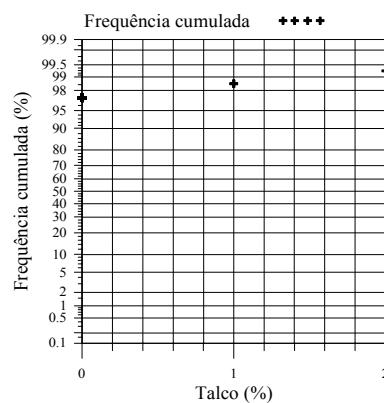
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difrração de Raios X)

Talco
Sedimentos de Corrente

N=140



%



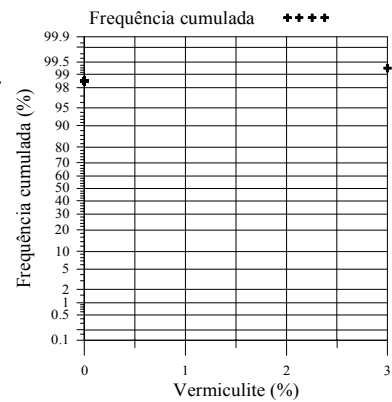
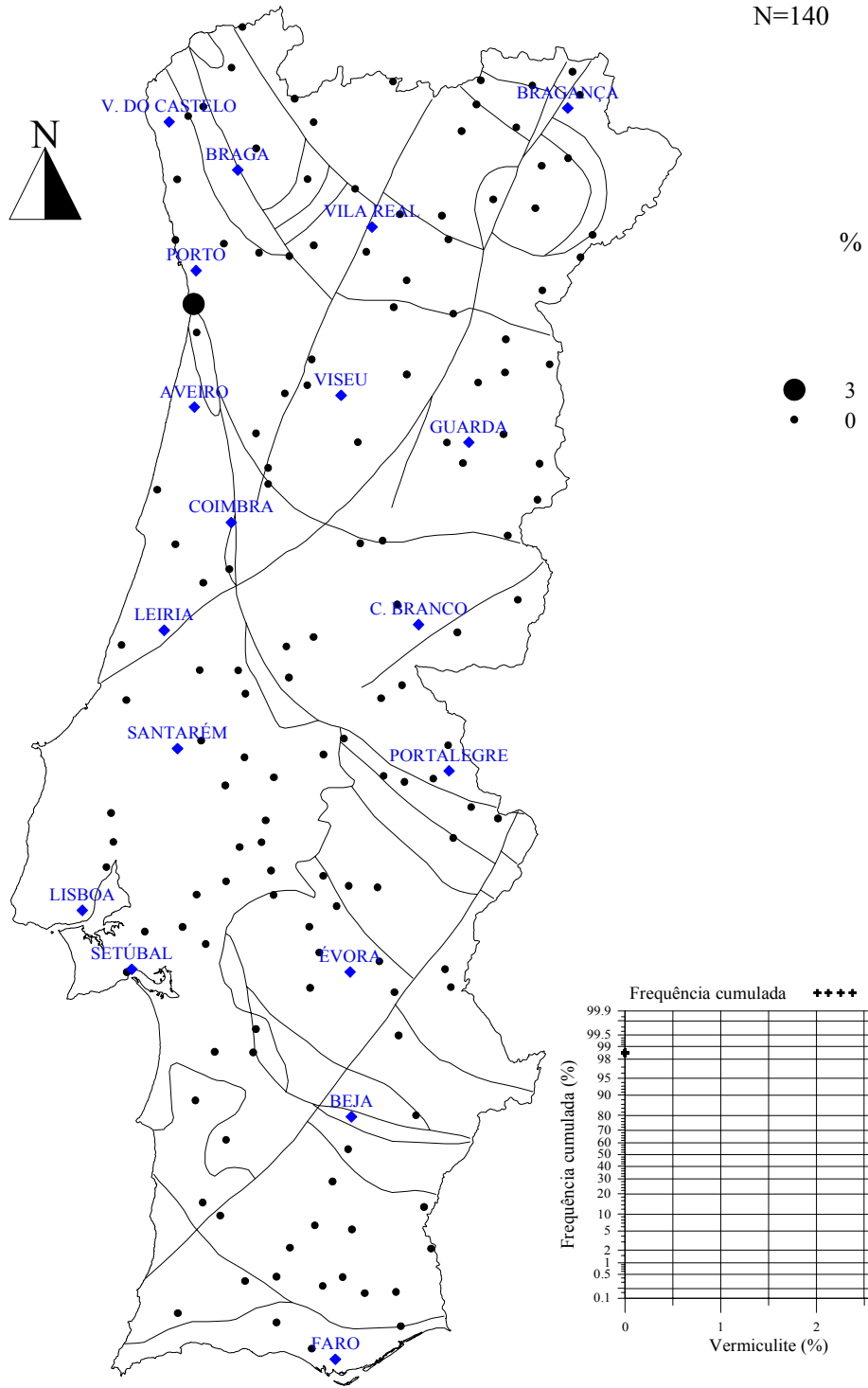
— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difrração de Raios X)

Vermiculite
Sedimentos de Corrente

N=140



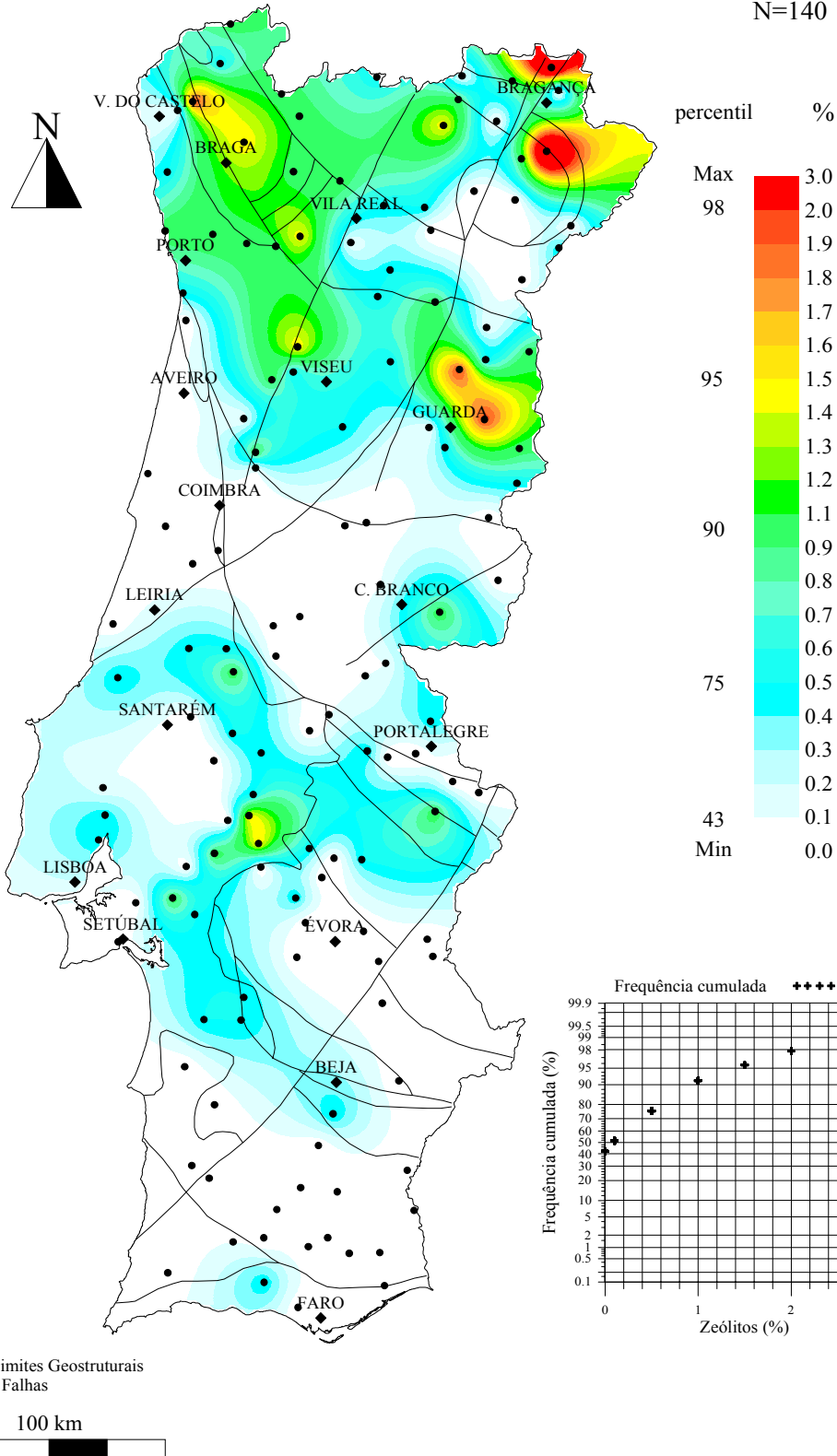
— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difraccção de Raios X; krigagem)

Zeólitos
Sedimentos de Corrente

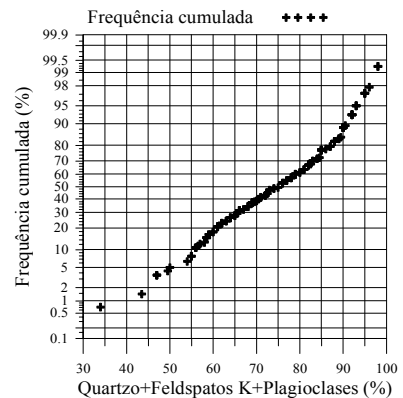
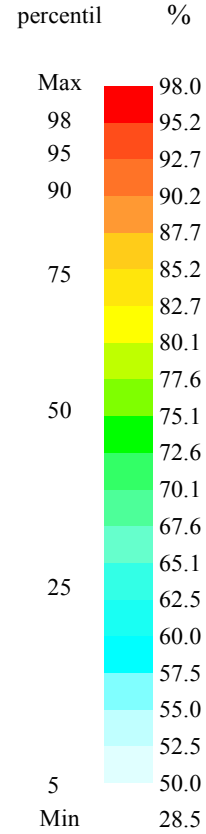
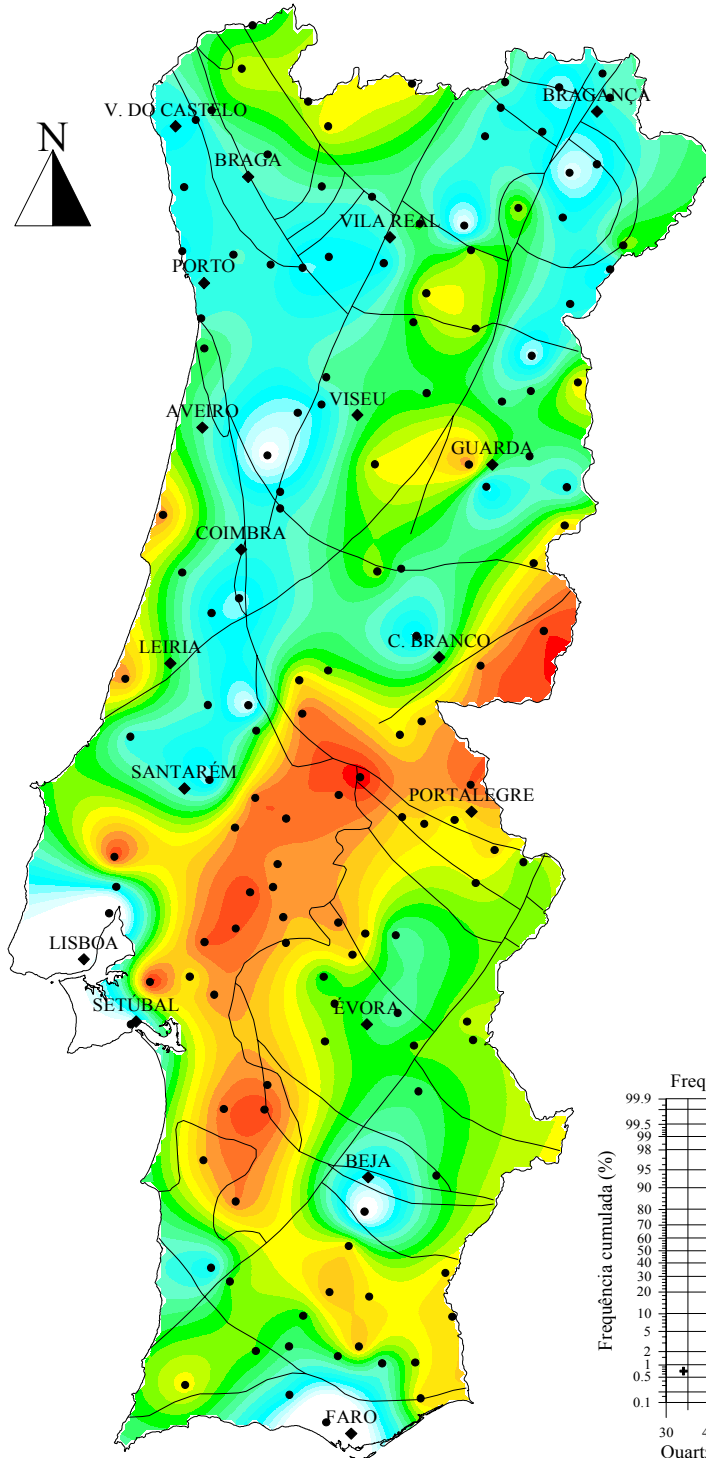
N=140



GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difracção de Raios X; krigagem)

*Quartzo+Feldspatos K
 +Plagioclases
 Sedimentos
 de Corrente*

N=140



— Limites Geostruturais e Falhas

100 km



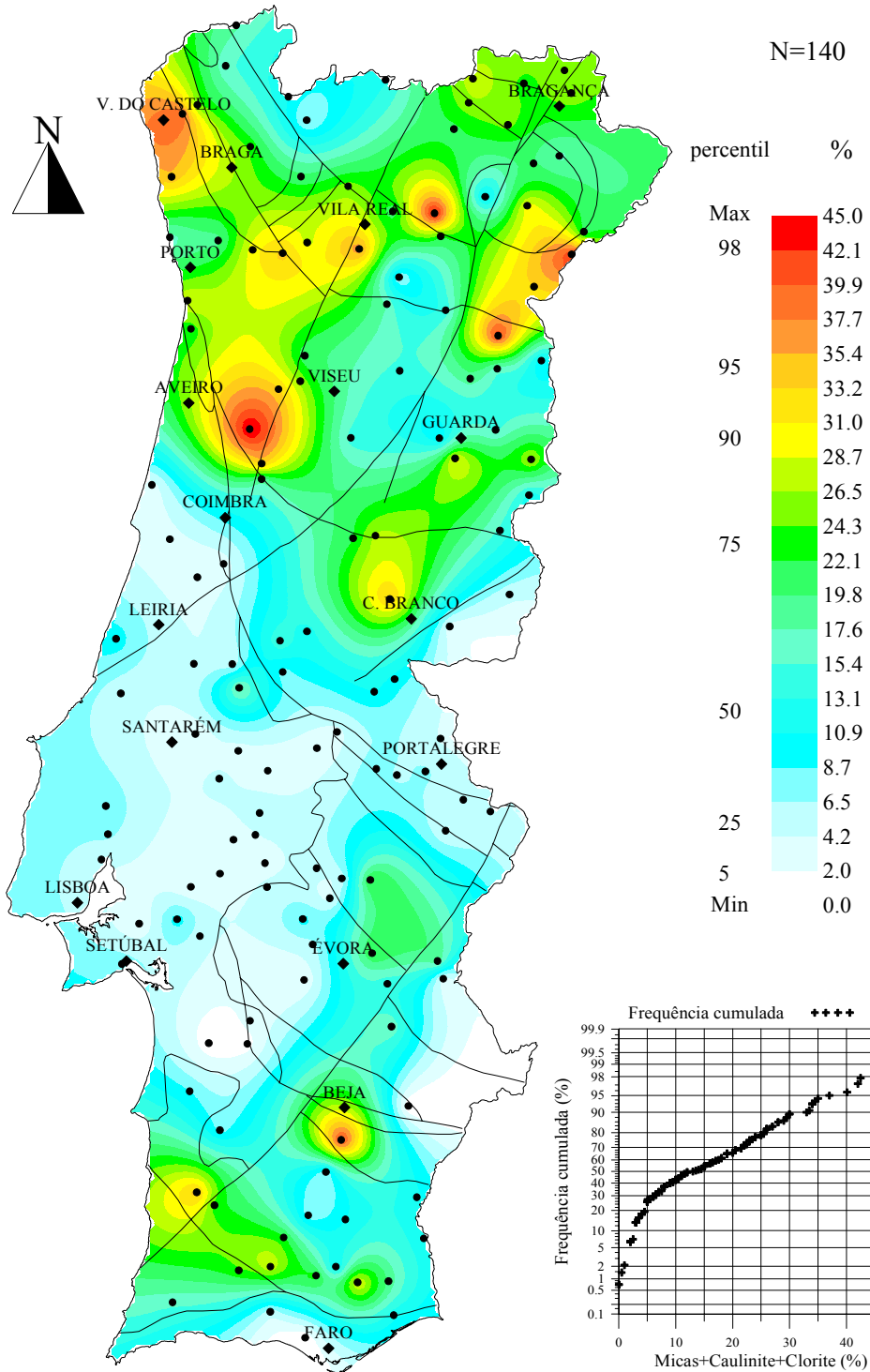
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000

(<80#, Difraccção de Raios X; krigagem)

Micas+Clorite
+Caulinite

Sedimentos de Corrente

N=140



— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

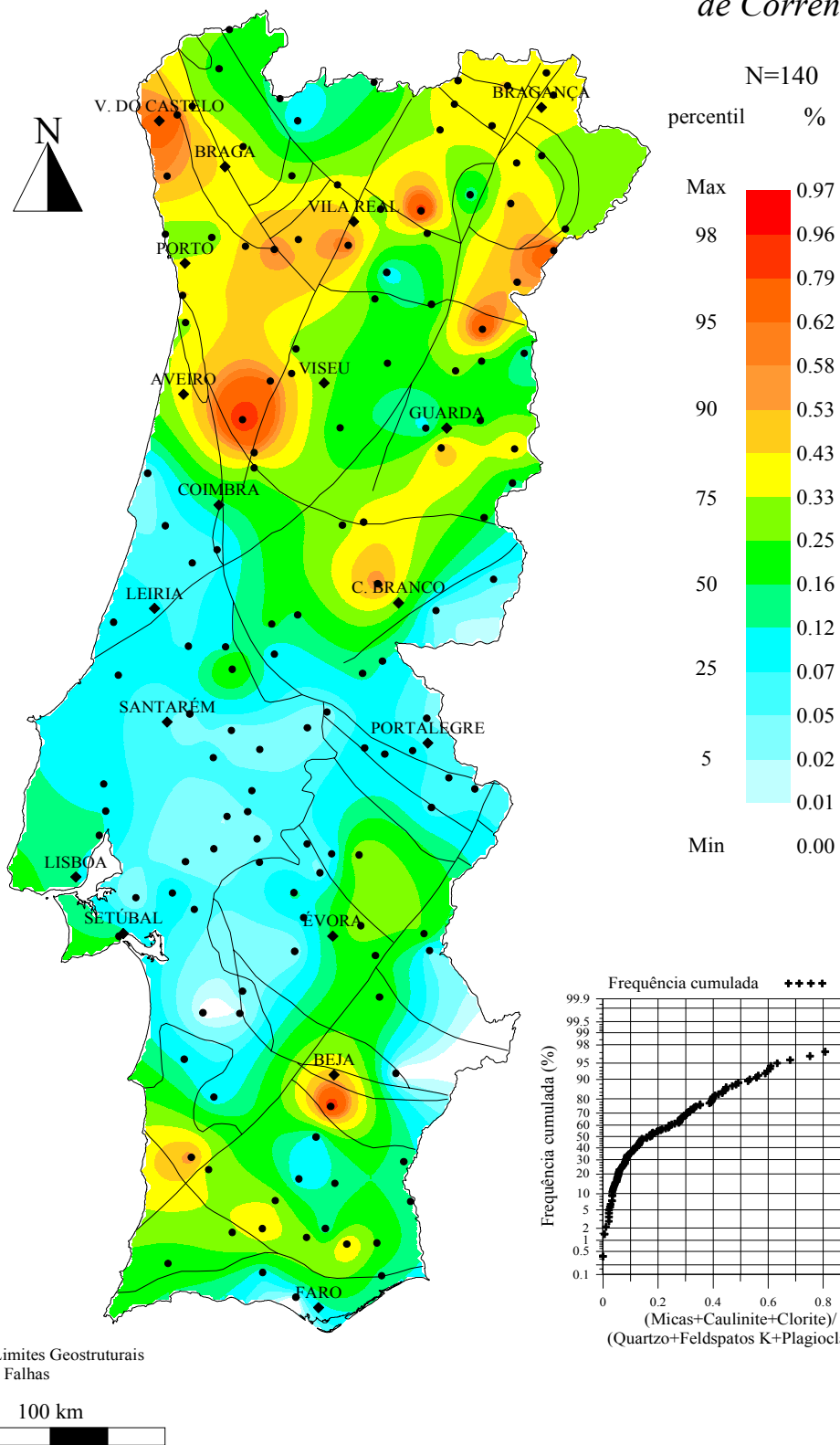
$DF/DG = (Micas + Clorite + Caulinite) / (Quartzo + Feldspatos K + Plagioclases)$ em SEDIMENTOS de CORRENTE

GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Difracção de Raios X; krigagem)

DF/DG

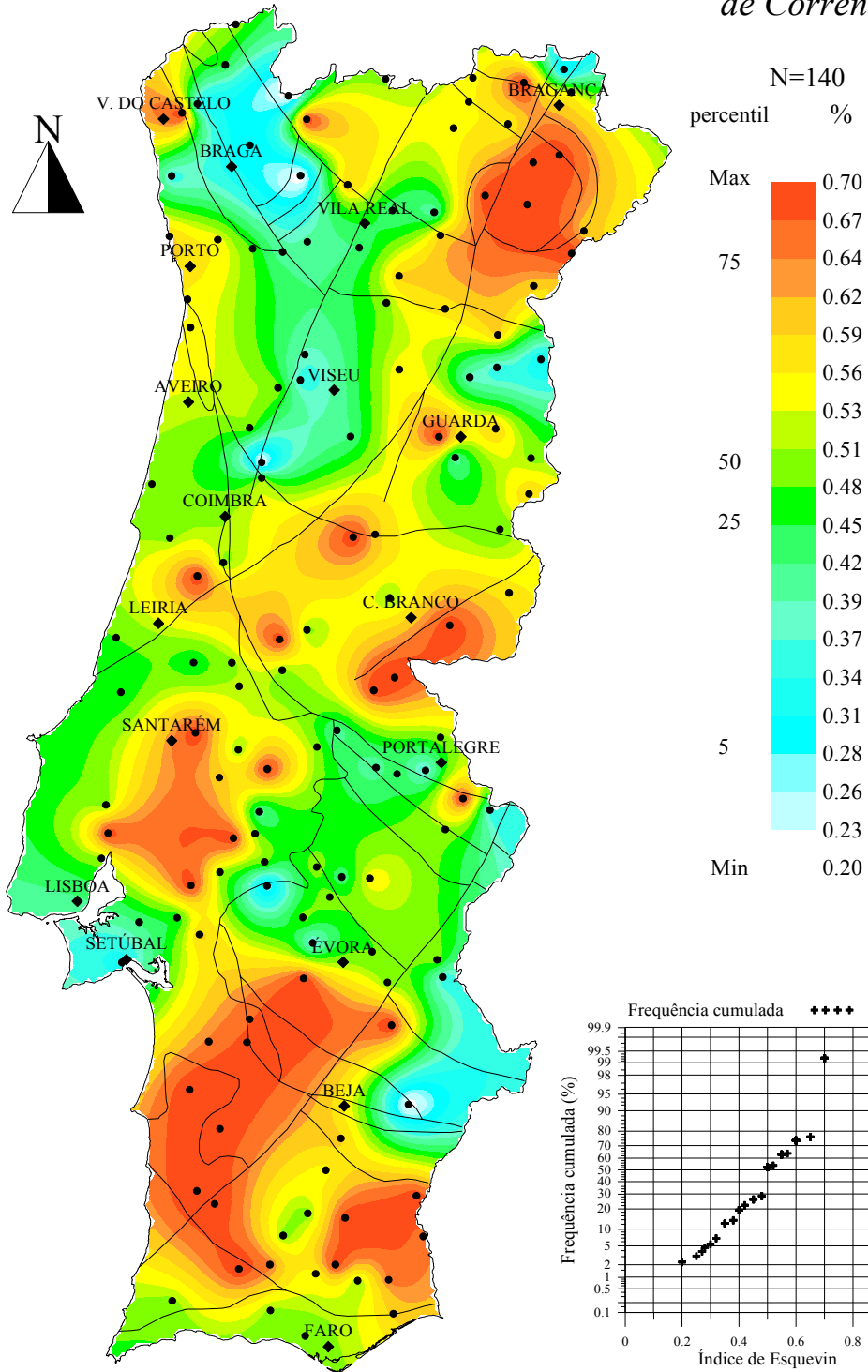
Sedimentos de Corrente



GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Difracção de Raios X; krigagem)

Índice de Esquevin

Sedimentos de Corrente



— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

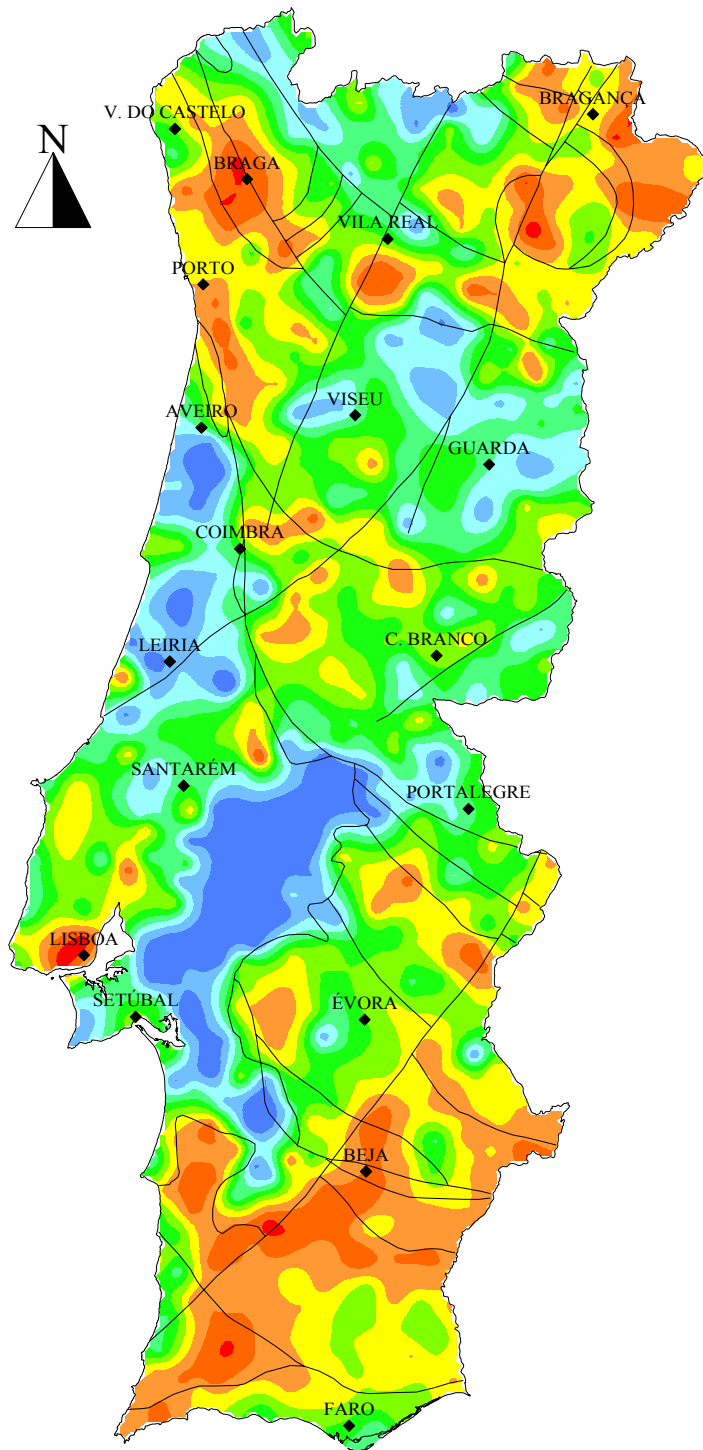
ANEXO III:

Cartografia dos “factor scores” dos oito primeiros Factores resultantes da Análise de Componentes Principais (página 124 e seguintes do Volume I), realizada com o “rank” dos resultados analíticos (ICP-AES) de 653 amostras de sedimentos de corrente (fracção granulométrica <80 mesh) de Portugal Continental.

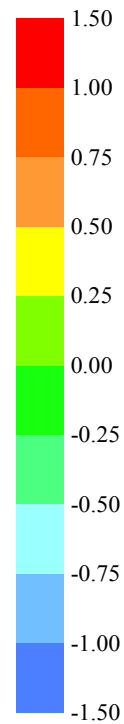
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

CPI
Sedimentos de Corrente

N=653



"factor scores"



"Factor Loadings"

Fe	0,86
Cr	0,85
Ni	0,82
Mg	0,82
V	0,82
Co	0,80
Cu	0,77
Al	0,69
Mn	0,67
Zn	0,65
Ba	0,65
Sr	0,55
Pb	0,51
P	0,38
K	0,37
As	0,36
Ca	0,28
Ti	0,19
La	0,17
Th	-0,05

Valor Próprio = 7,61
 Variância Explicada = 38,05%

100 km

— Limites Geostruturais e Falhas

GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

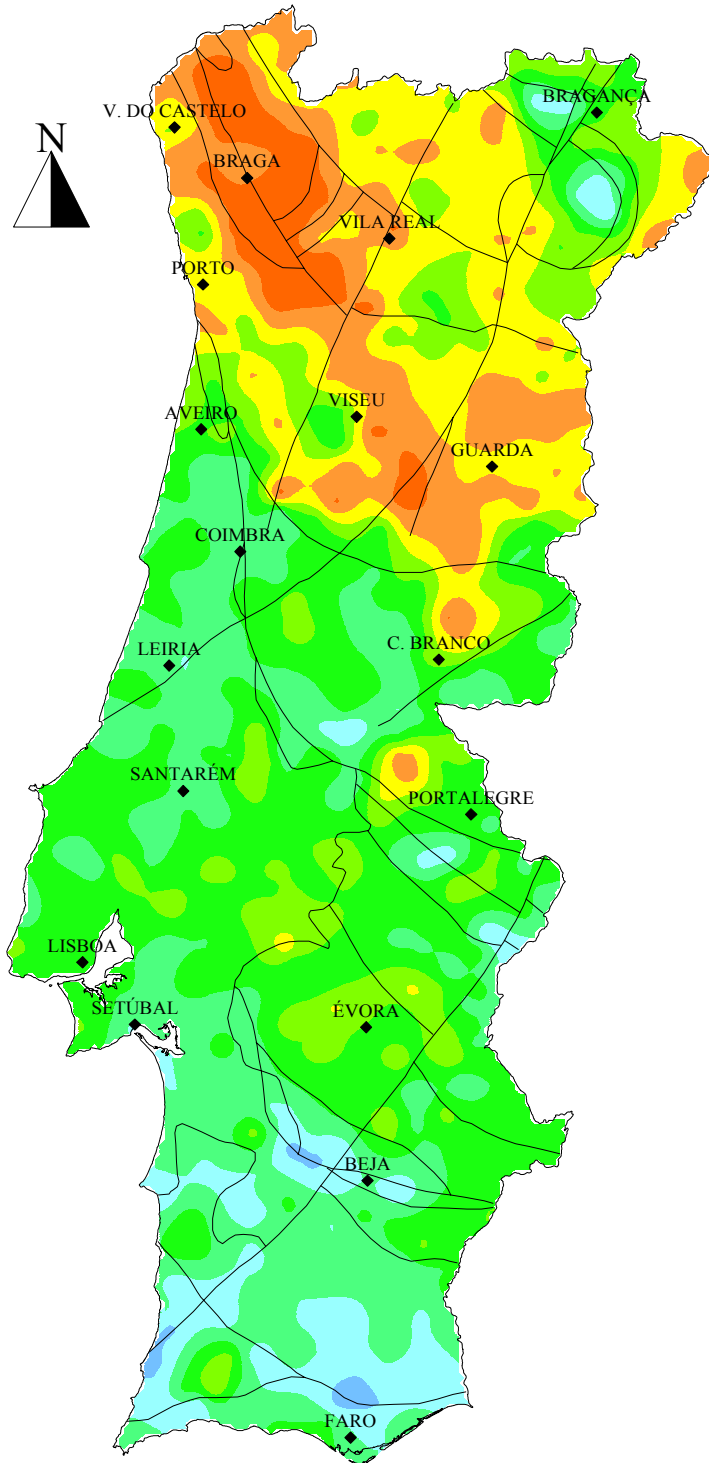
CP2

*Sedimentos
de Corrente*

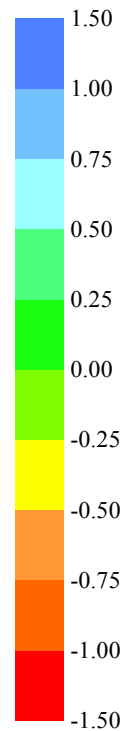
N=653

ACP: CP2 em SEDIMENTOS de CORRENTE

Valor Próprio = 3,45
Variância Explicada = 17,24%

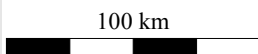


"factor scores"



"factor loadings"

Co	0,42
Ni	0,36
Mn	0,29
Ca	0,25
Sr	0,23
Cr	0,20
Fe	0,16
Cu	0,09
V	0,08
Ba	0,03
Mg	-0,03
Pb	-0,22
Zn	-0,33
As	-0,40
Al	-0,49
P	-0,49
Ti	-0,68
K	-0,70
La	-0,73
Th	-0,77



Limites Geostruturais
e Falhas

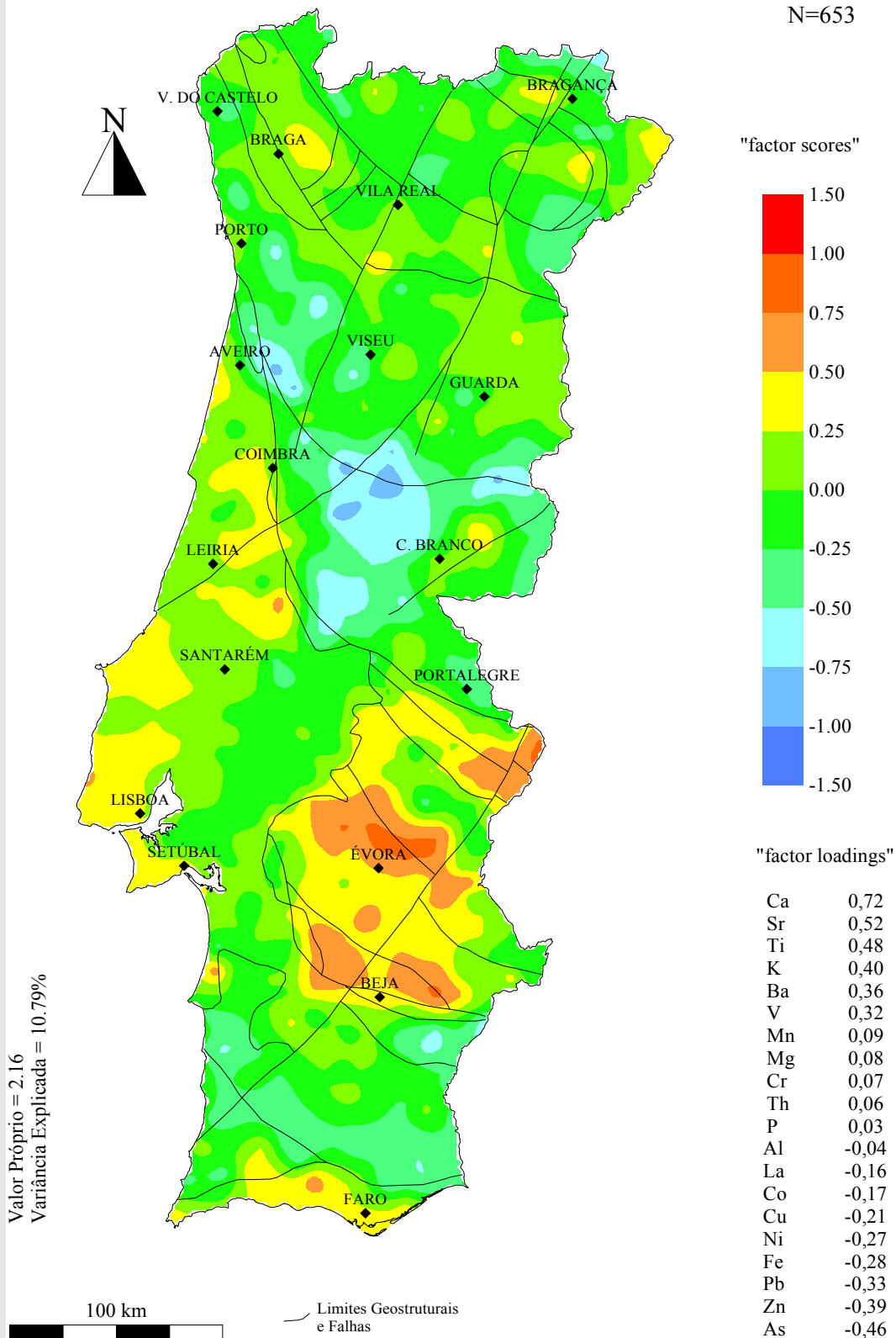
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

CP3

Sedimentos de Corrente

N=653



GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

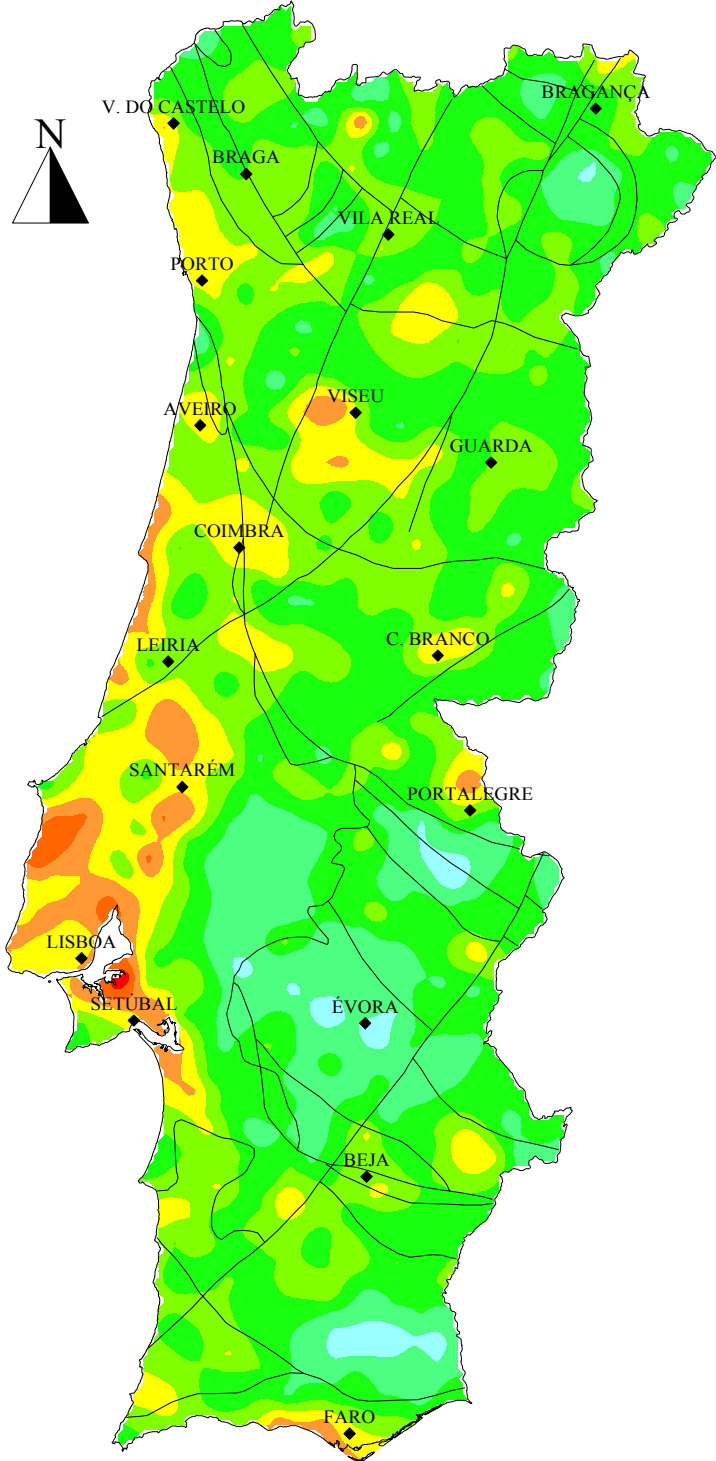
CP4

Sedimentos de Corrente

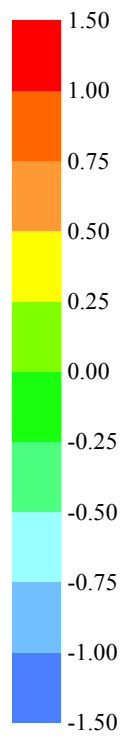
N=653

ACP: CP4 em SEDIMENTOS de CORRENTE

Valor Próprio = 1,78
Variância Explicada = 8,92%



"factor scores"



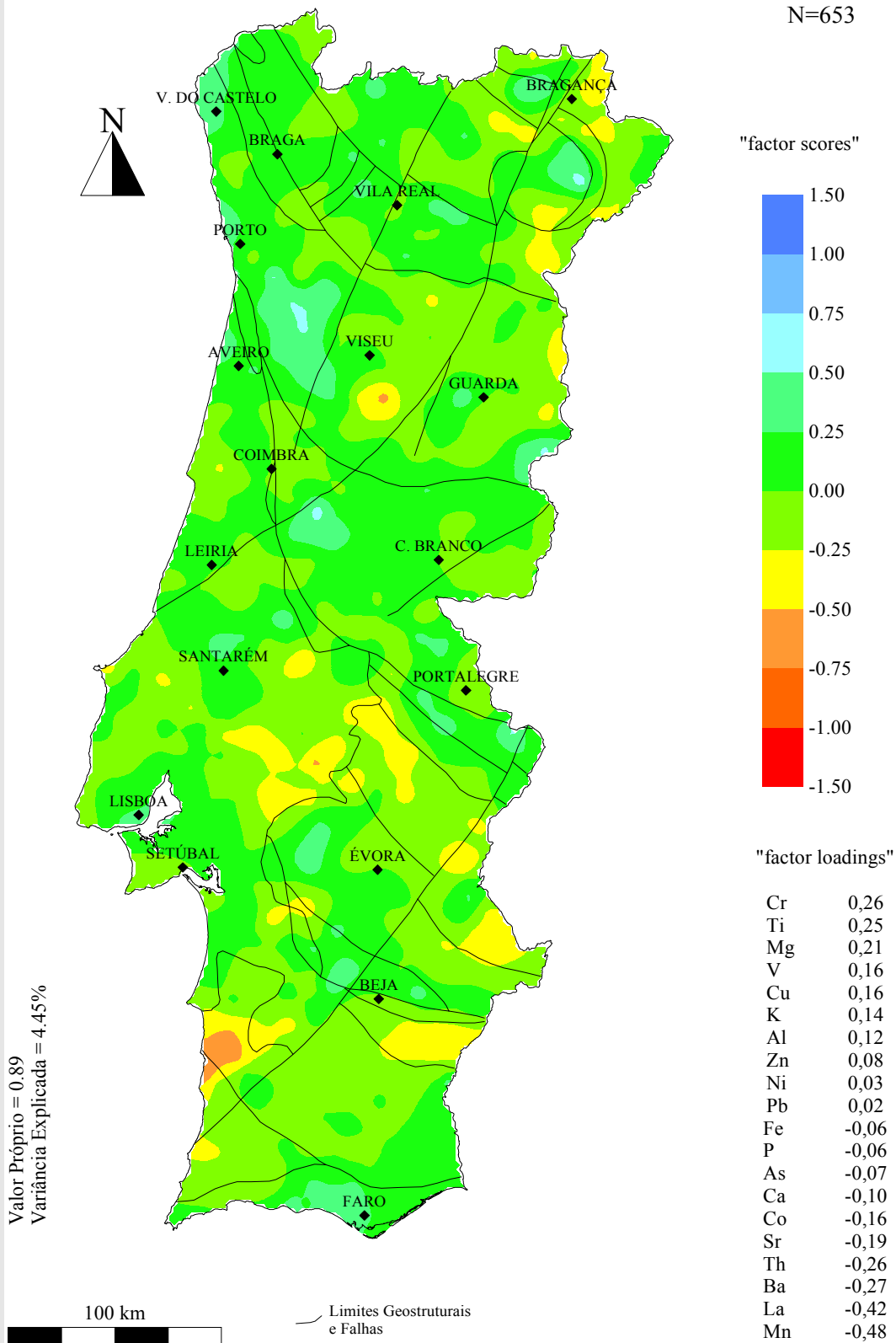
"factor loadings"

P	0,54
Pb	0,52
Ca	0,40
Zn	0,40
Sr	0,38
Cu	0,28
As	0,19
Ba	0,08
K	0,07
Mn	-0,13
Al	-0,14
Ni	-0,14
Ti	-0,20
Fe	-0,21
Co	-0,22
Cr	-0,24
La	-0,27
V	-0,29
Mg	-0,29
Th	-0,38

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

CP5
Sedimentos de Corrente

N=653



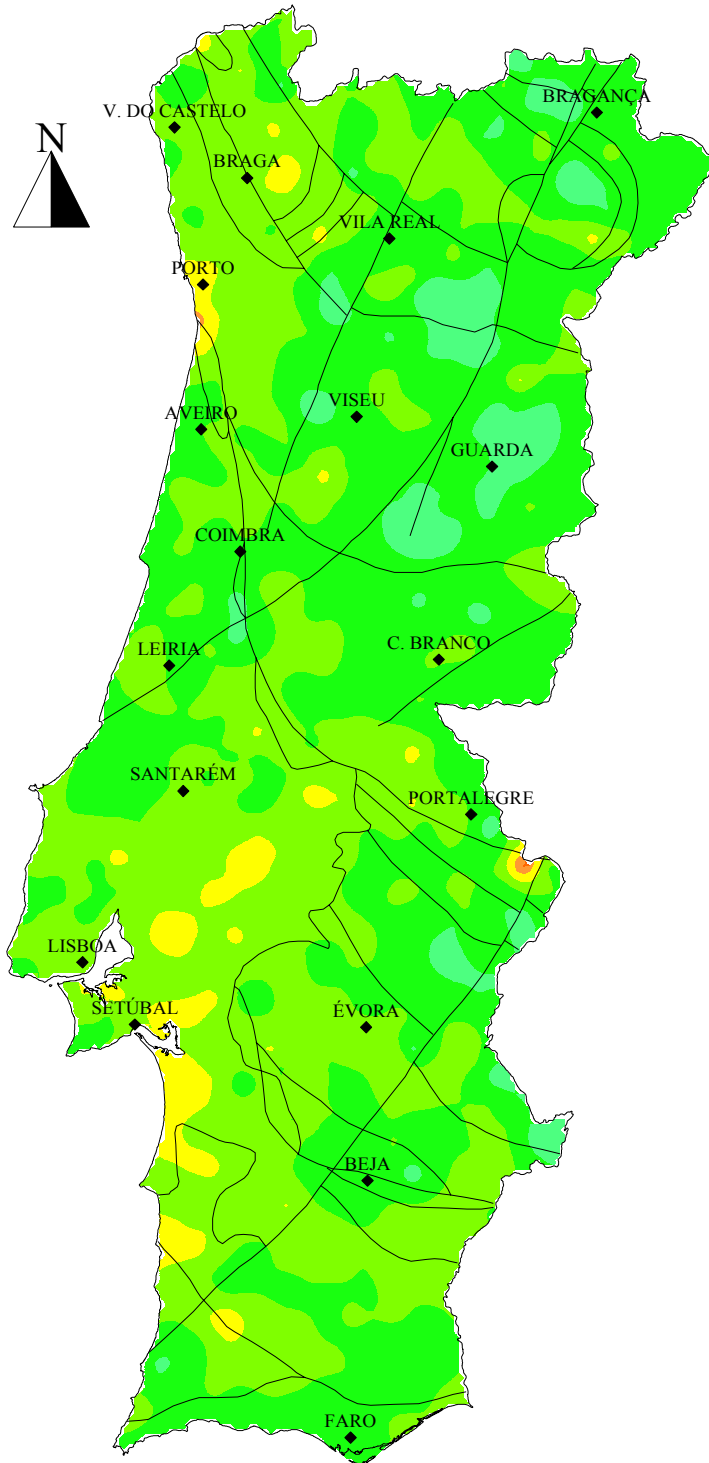
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

CP6

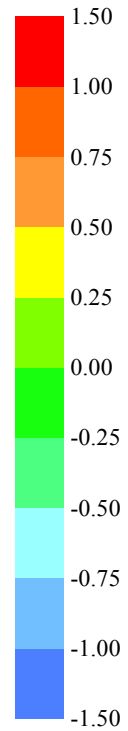
Sedimentos
de Corrente

N=653



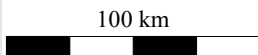
Valor Próprio = 0.65
Variância Explicada = 3.27%

"factor scores"



"factor loadings"

Ba	0,42
Pb	0,40
Cu	0,09
Zn	0,07
V	0,06
K	0,04
Ti	0,03
Th	0,02
La	0,00
Al	-0,01
Cr	-0,02
Co	-0,03
Mn	-0,04
Sr	-0,07
Ni	-0,08
Fe	-0,08
Mg	-0,14
Ca	-0,22
P	-0,31
As	-0,33

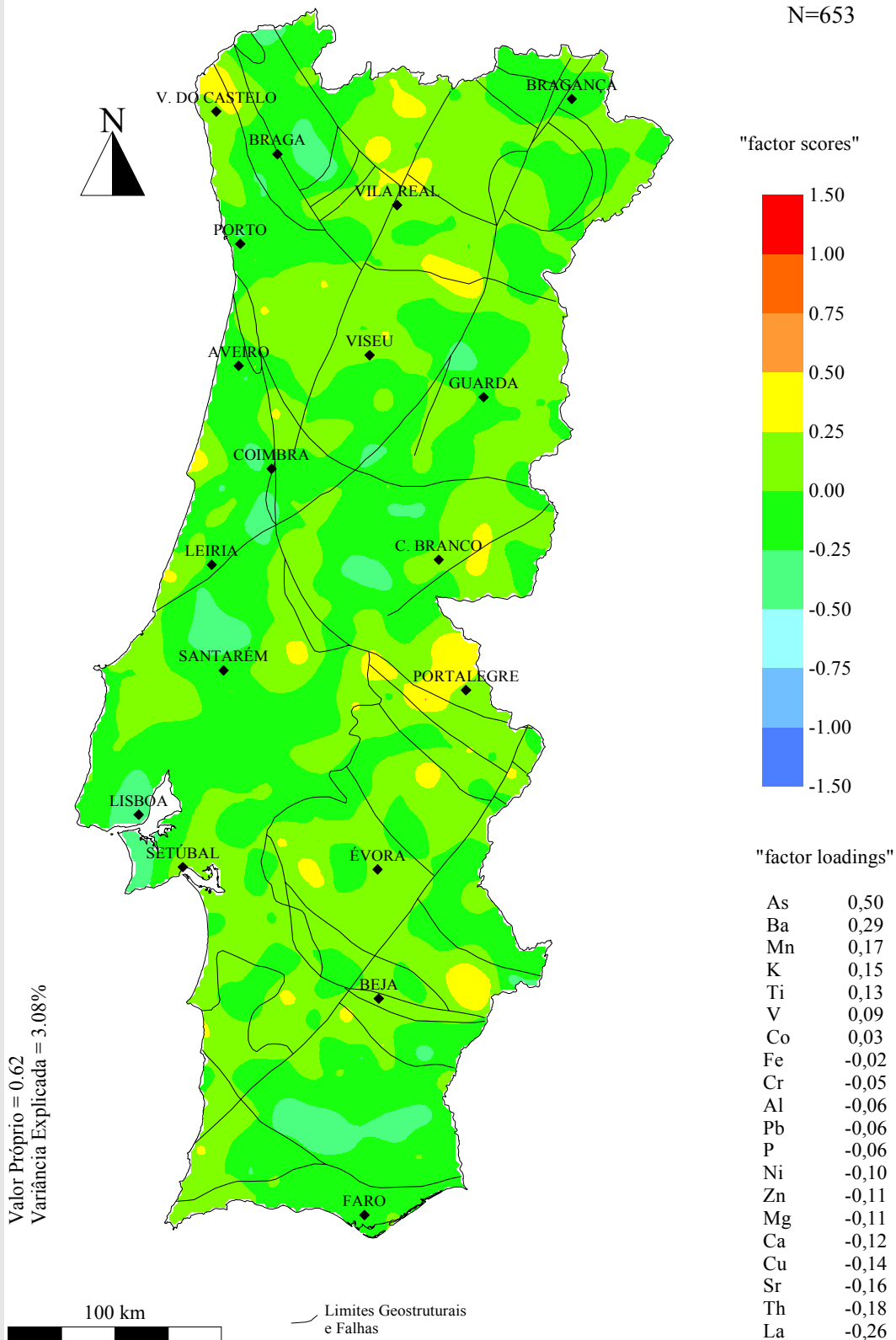


Limites Geostruturais
e Falhas

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

CP7
Sedimentos de Corrente

N=653



GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

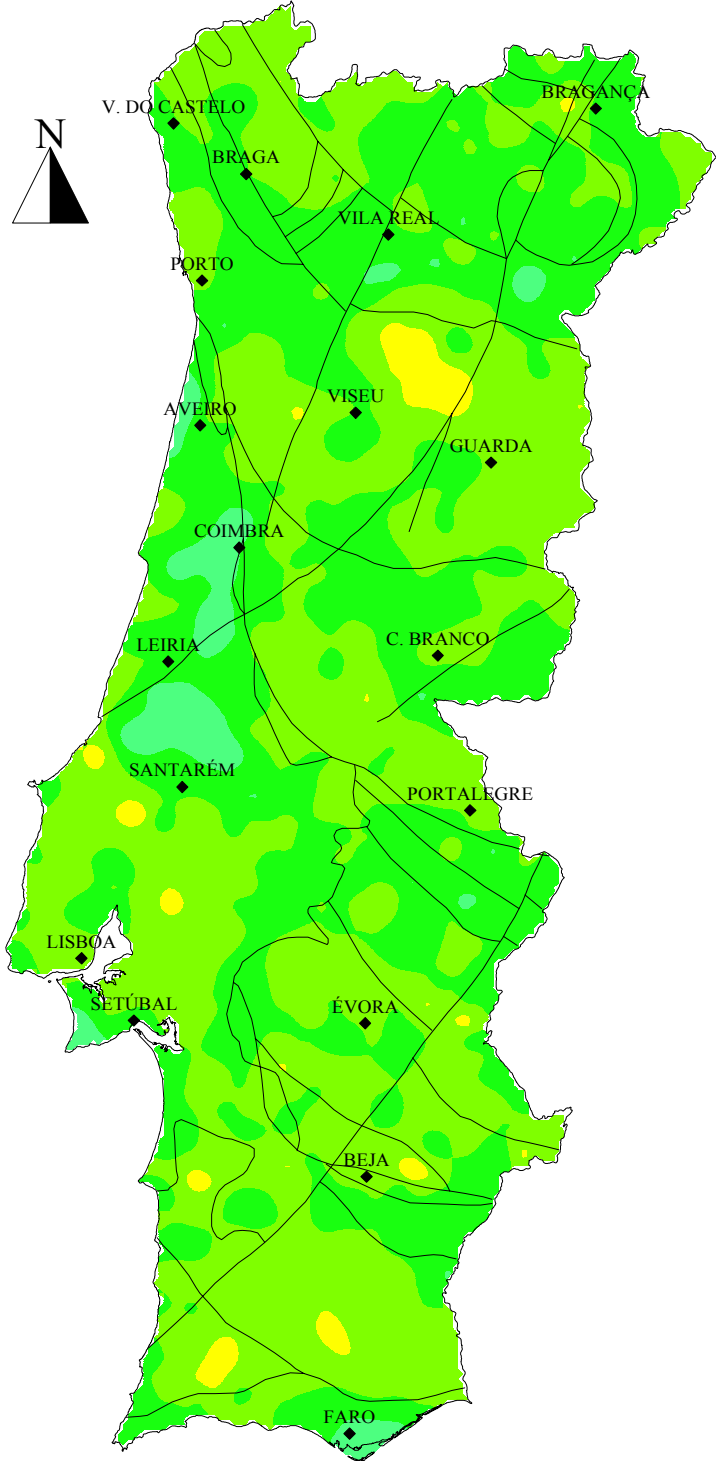
CP8

Sedimentos
de Corrente

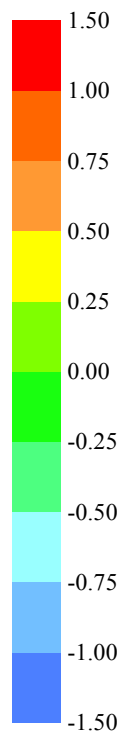
N=653

ACP: CP8 em SEDIMENTOS de CORRENTE

Valor Próprio = 0.47
Variância Explicada = 2.35%



"factor scores"



"factor loadings"

P	0,39
Al	0,21
Mn	0,15
Ba	0,12
Co	0,03
Fe	0,02
Ti	0,01
Cu	0,00
Zn	0,00
V	-0,01
La	-0,03
K	-0,04
Cr	-0,04
Mg	-0,05
Ni	-0,07
Ca	-0,16
Pb	-0,17
Th	-0,21
Sr	-0,21
As	-0,28

ACP: Soma dos Quadrados (CP1 a CP4) em SEDIMENTOS de CORRENTE

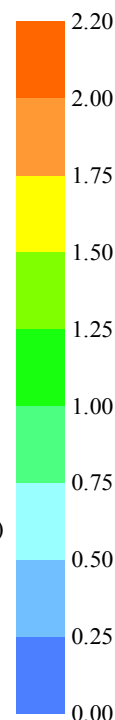
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

$CP1^2 + \dots + CP4^2$

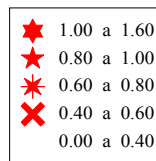
Sedimentos de Corrente

N=653

Soma dos quadrados dos "factor scores" (factores CP1 a CP4)



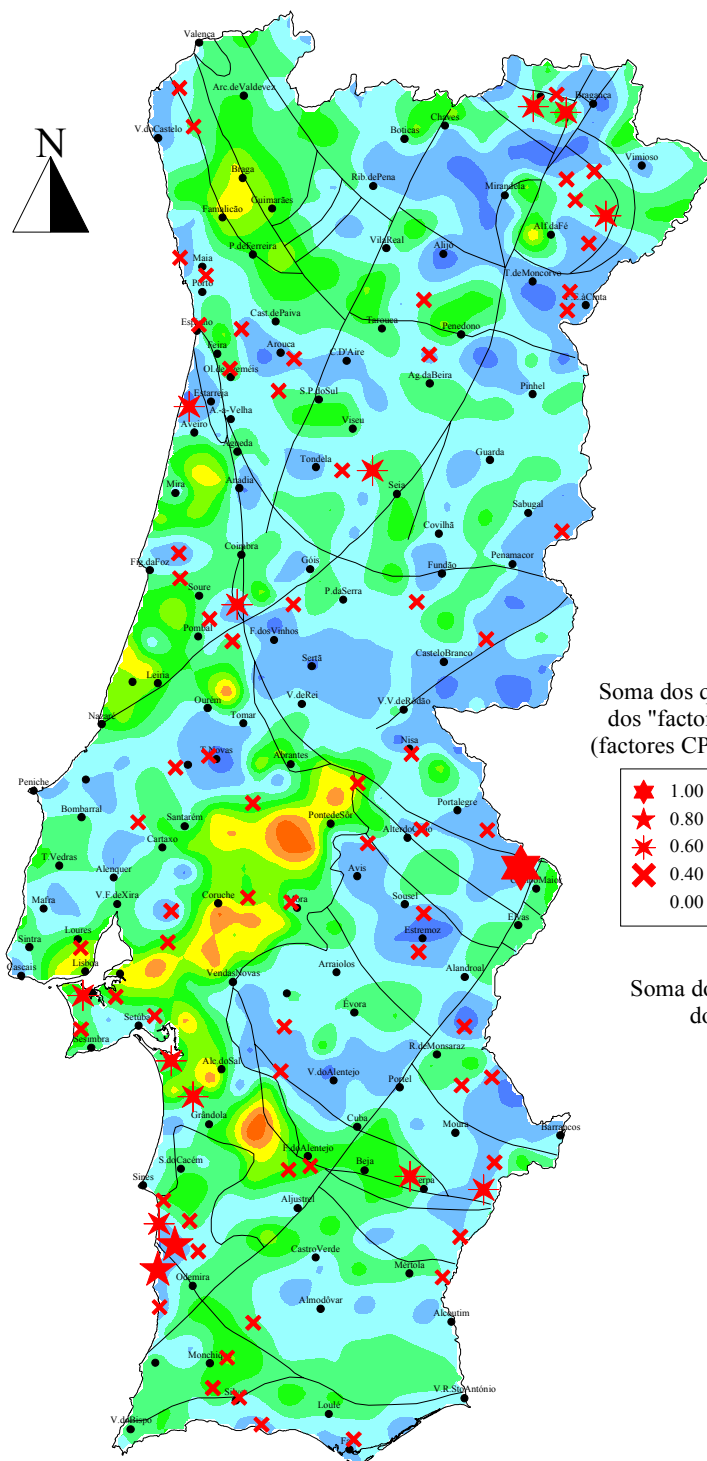
Soma dos quadrados dos "factor scores" (factores CP5 a CP20)



Soma dos quadrados dos "loadings" dos factores CP1 a CP4

Ni	0,90
Fe	0,89
Co	0,89
V	0,85
Zn	0,84
Cr	0,83
Ca	0,82
K	0,79
Sr	0,77
Ti	0,76
Mg	0,76
Th	0,74
Al	0,74
Cu	0,73
Pb	0,69
P	0,68
La	0,66
Mn	0,56
Ba	0,55
As	0,54

soma dos Valores Próprios dos factores CP1 até CP4 = 15.00
 Variância Explicada (soma dos factores CP1 a CP4) = 75.000%



— Limites Geostruturais e Falhas

ANEXO IVb:

Cartografia dos teores esperados e teores residuais positivos para elementos em traço, resultantes da análise por regressão (“stepwise regression”) em função das Litologias, Zonas Geostruturais e Al, Fe, Mn (e Ca, no caso do Sr), sobre resultados obtidos após ataque com Água Régia e análise por ICP-AES em 653 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental (página 134 e seguintes do Volume I).

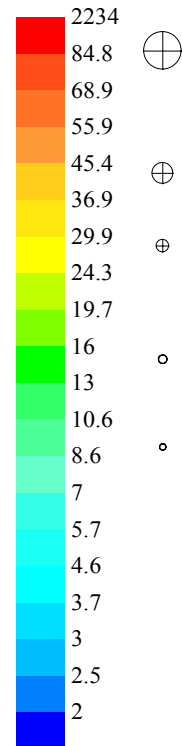
As* = ARSÊNIO f(RG, RM, RD, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn) em SEDIMENTOS de CORRENTE

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

As
Sedimentos de Corrente

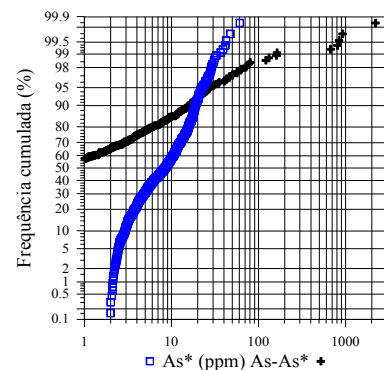
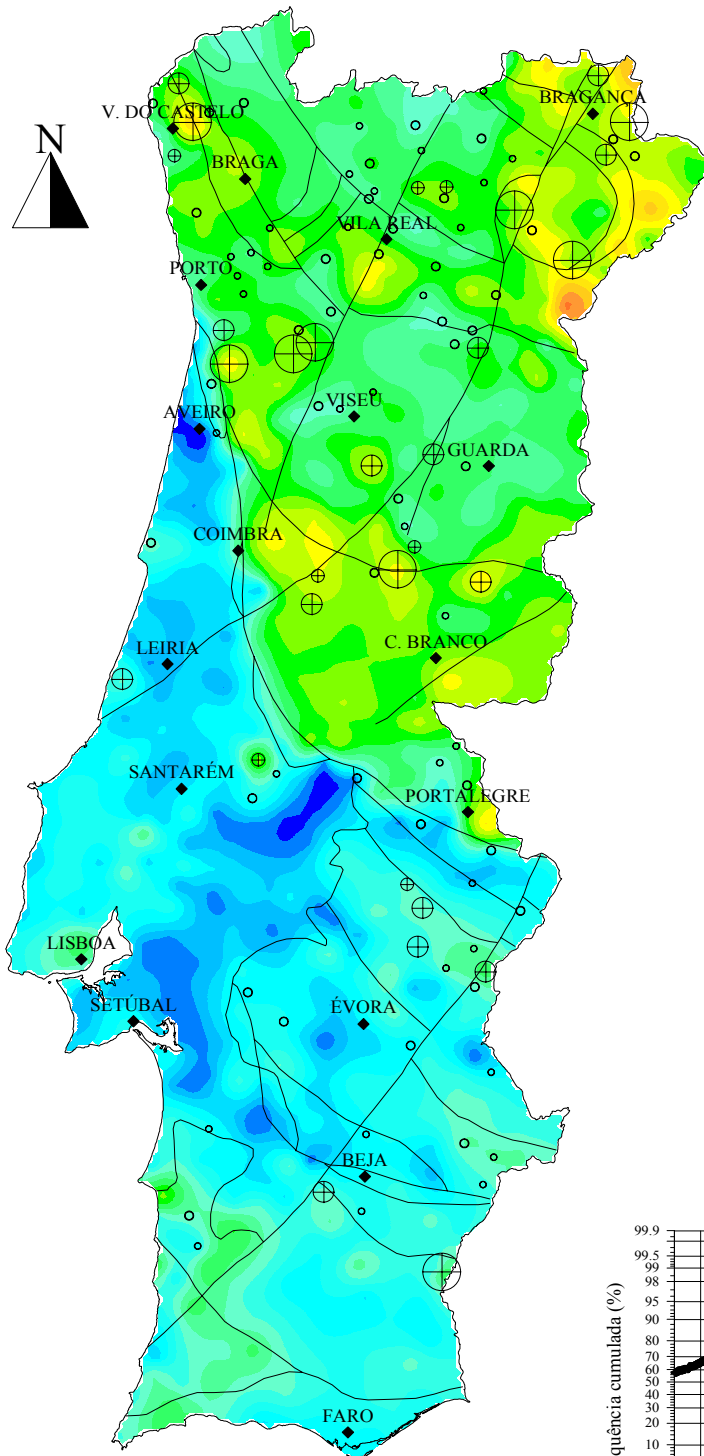
N=653

As* (esperado) As-As* (residual)
 ppm



(Variância explicada=39.01%)

$$As^* = -0.373 + 0.718xZCI + 0.135xFe + 0.180xMn + 0.298xRD + 0.302xRC + 0.126xZOM$$



— Limites Geostruturais e Falhas

Ba* = BÁRIO f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn) em SEDIMENTOS de CORRENTE

**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

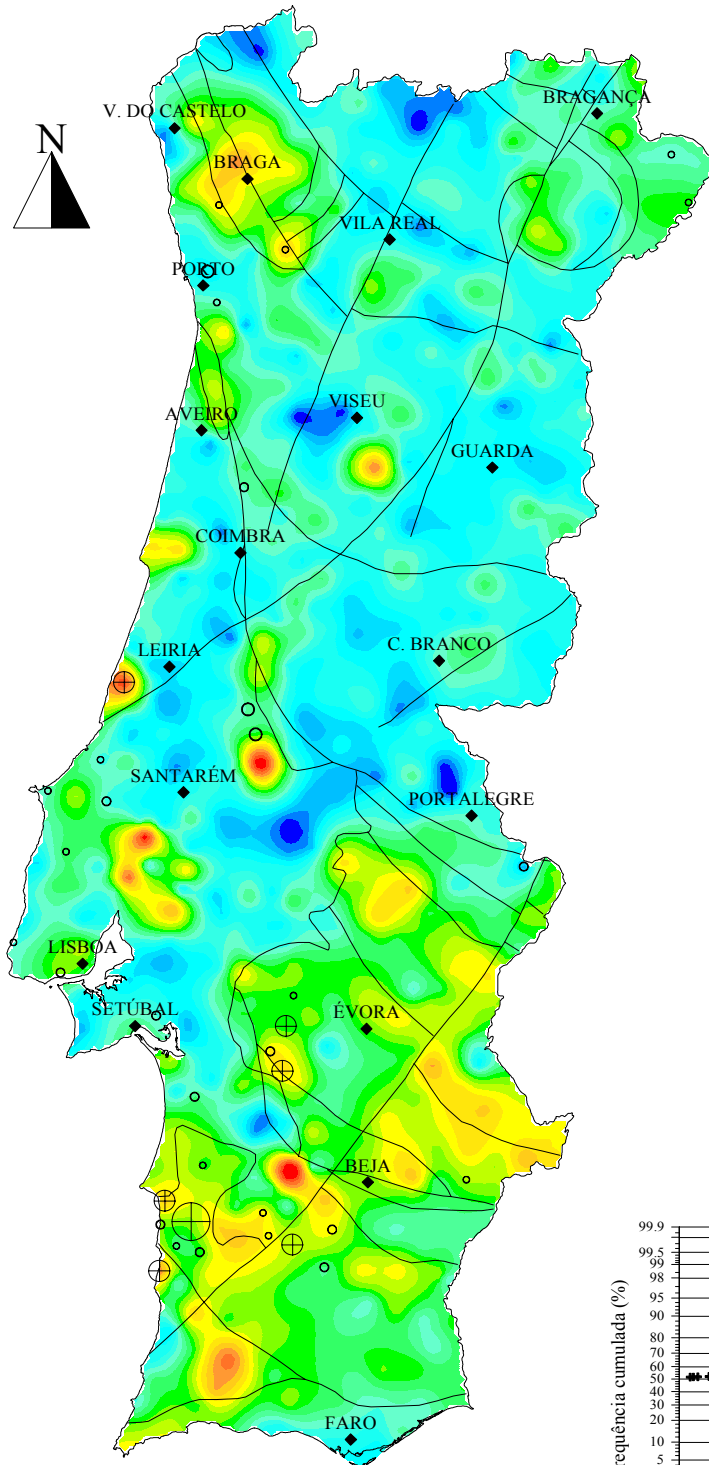
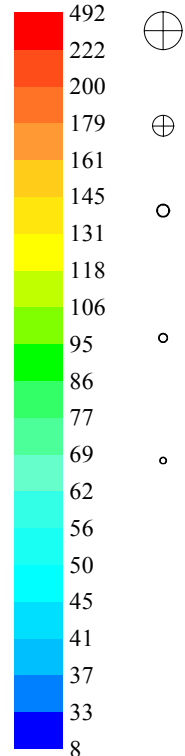
Ba

*Sedimentos
de Corrente*

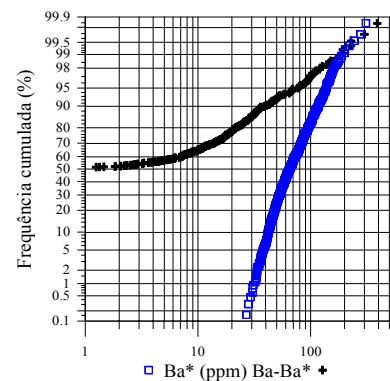
N=653

Ba* (esperado) Ba-Ba* (residual)

ppm



$Ba^* = 0.622 + 0.305 \times Mn + 0.167 \times Al + 0.170 \times RD + 0.185 \times ZOM + 0.141 \times Orlas + 0.016 \times Fe$ (Variância explicada=49.37%)



— Limites Geostruturais e Falhas

Co^* = COBALTO f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn) em SEDIMENTOS de CORRENTE

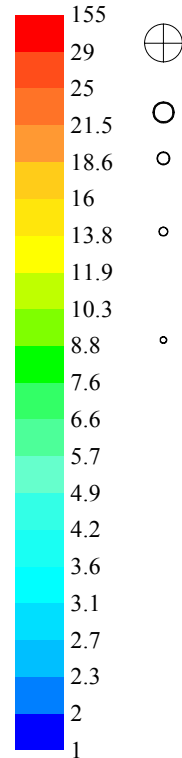
**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

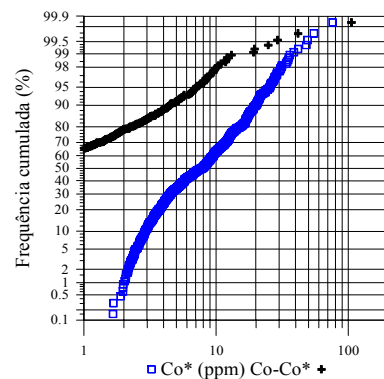
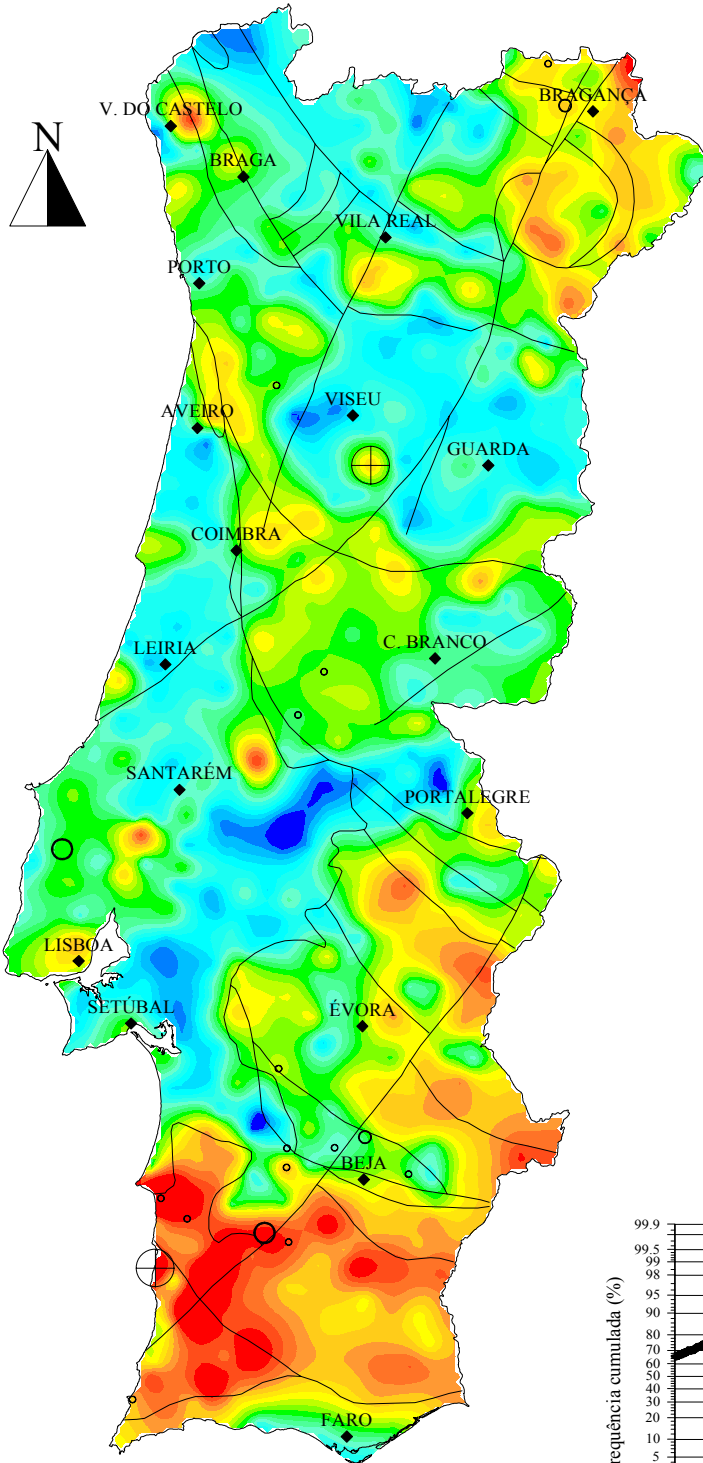
Co
*Sedimentos
de Corrente*

N=653

Co* (esperado) Co-Co* (residual)
ppm



$$Co^* = -0.696 + 0.095xFe + 0.384xMn + 0.295xRM + 0.230xRD + 0.260xRC + 0.071xAl + 0.068xZOM \quad (\text{Variância explicada} = 76.21\%)$$



— Limites Geostruturais e Falhas

***Cr** = CRÓMIO f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn) em SEDIMENTOS de CORRENTE**

**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

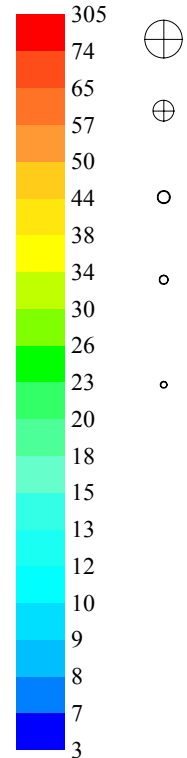
Cr

*Sedimentos
de Corrente*

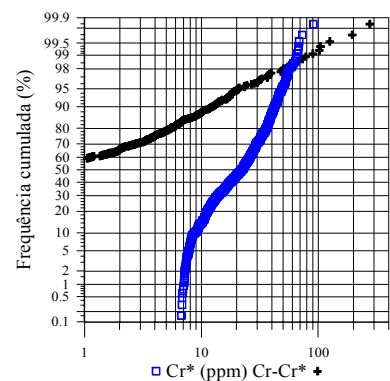
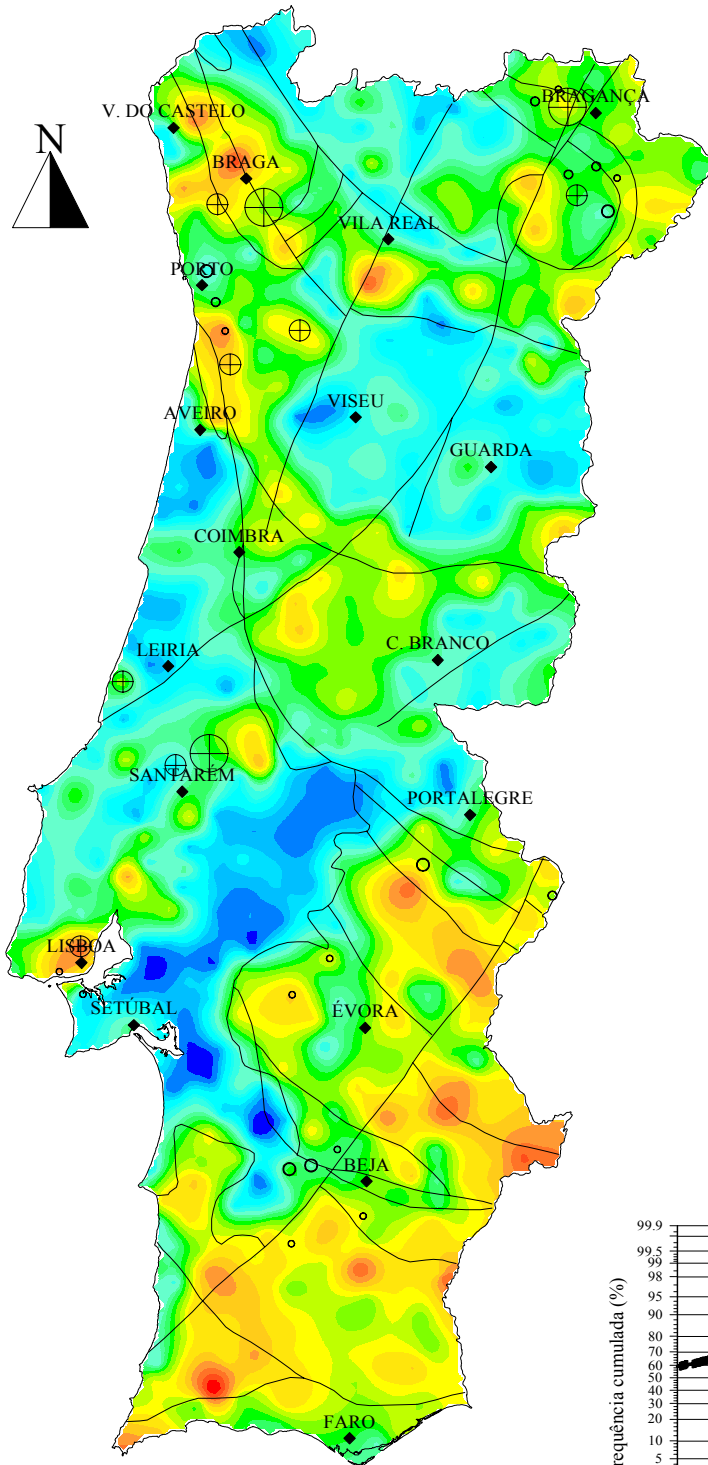
N=653

*Cr** (esperado) *Cr*-*Cr** (residual)

ppm



$$Cr^* = 0.606 + 0.091 \times Fe + 0.184 \times Al + 0.202 \times ZOM + 0.376 \times RC + 0.223 \times RM + 0.136 \times RD \quad (\text{Variância explicada} = 66.31\%)$$



***Cu* = COBRE f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn) em SEDIMENTOS de CORRENTE**

**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

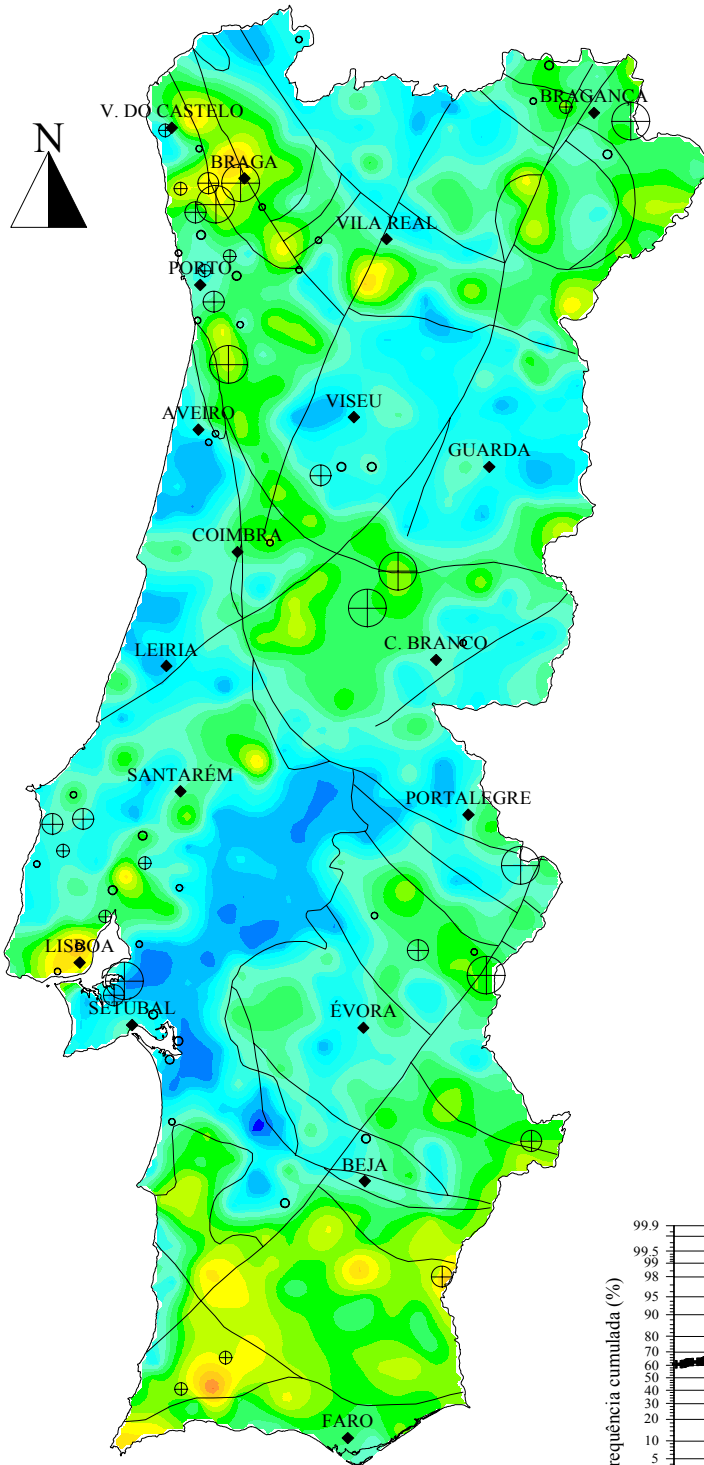
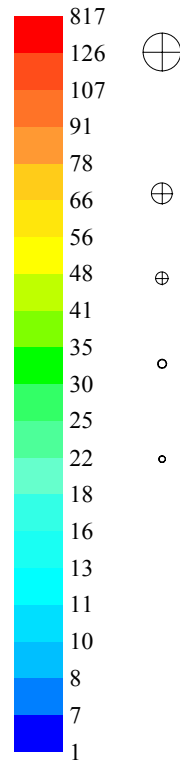
(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

Cu
*Sedimentos
de Corrente*

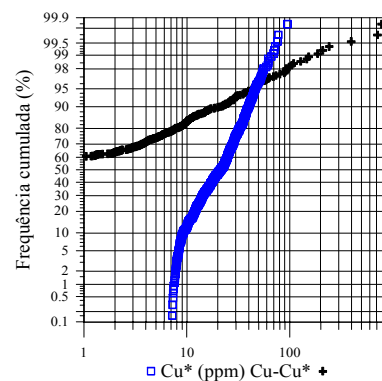
N=653

Cu* (esperado) Cu-Cu* (residual)

ppm



$Cu^* = 0.639 + 0.100 \times Fe + 0.182 \times Al + 0.371 \times RC + 0.160 \times RM + 0.128 \times RD$ (Variância explicada=43.39%)



— Limites Geostruturais e Falhas

***La** = LANTÂNIO *f*(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn) em SEDIMENTOS de CORRENTE**

**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

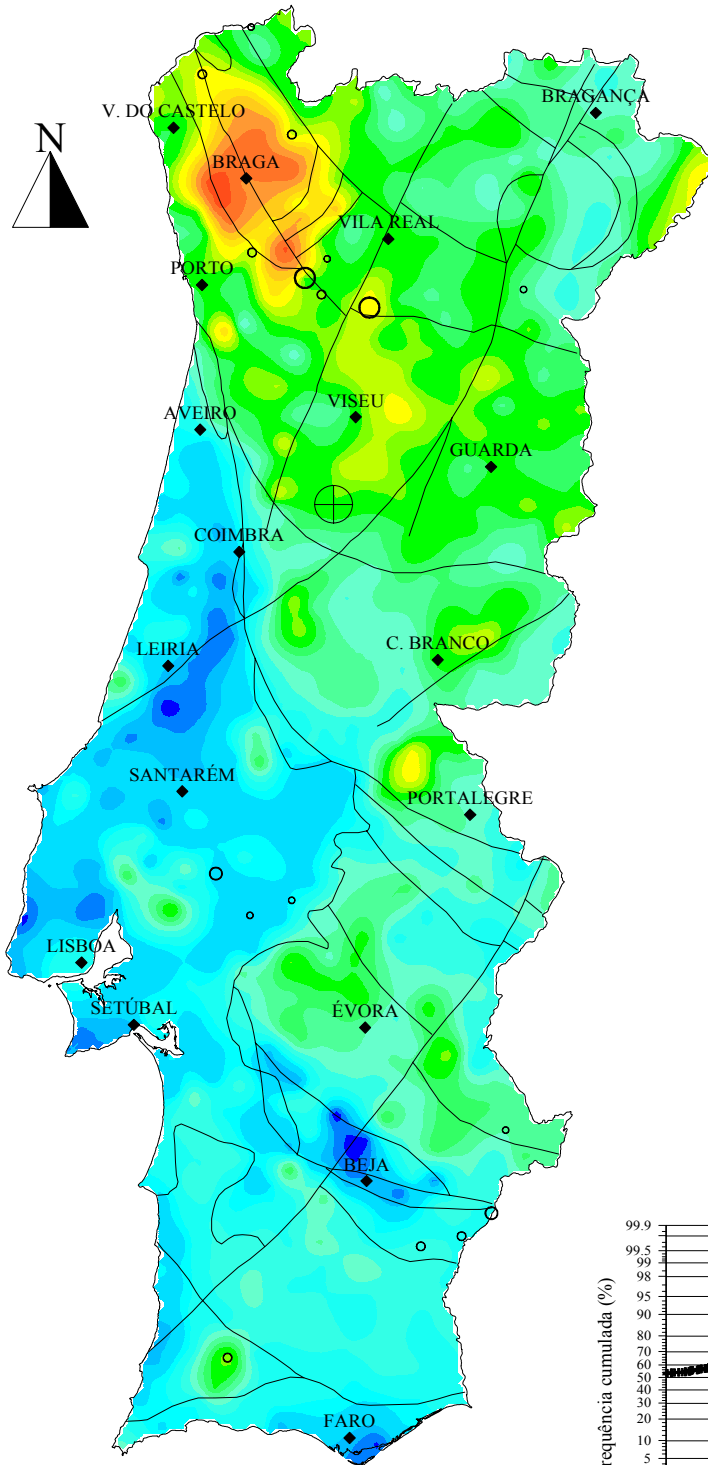
(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

La

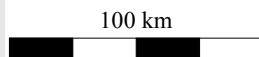
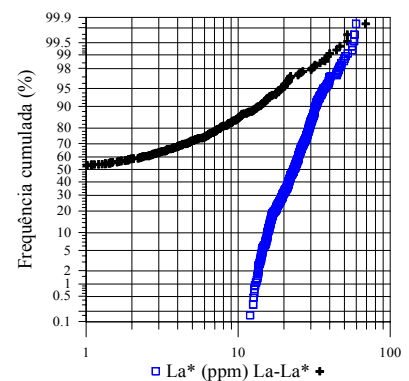
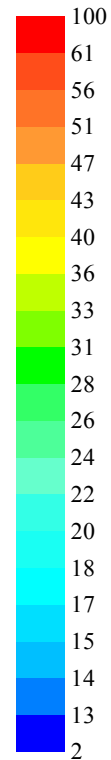
*Sedimentos
de Corrente*

N=653

$$La^* = 0.813 + 0.118 \times Al + 0.361 \times RG + 0.102 \times ZCI + 0.224 \times RC + 0.343 \times RD + 0.269 \times RM + 0.095 \times ZOM \quad (\text{Variância explicada} = 36.55\%)$$



La* (esperado)
La-La* (residual)
ppm



— Limites Geostruturais e Falhas

***Ni** = NÍQUEL f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn) em SEDIMENTOS de CORRENTE**

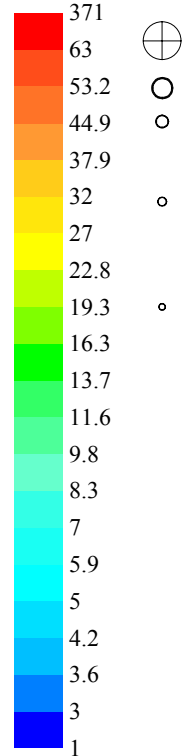
**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

Ni
***Sedimentos
de Corrente***

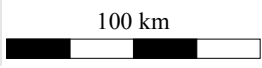
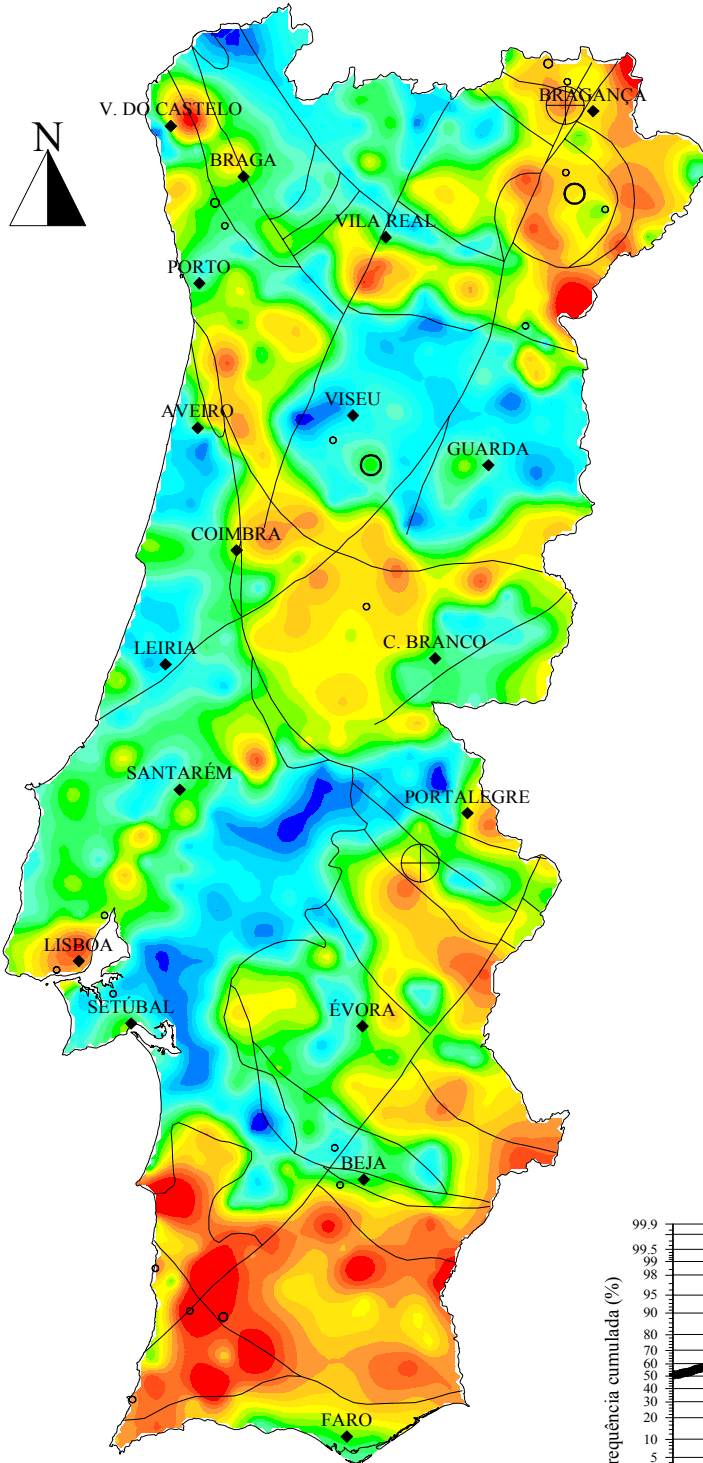
N=653

*Ni** (esperado) ppm
*Ni-Ni** (residual)

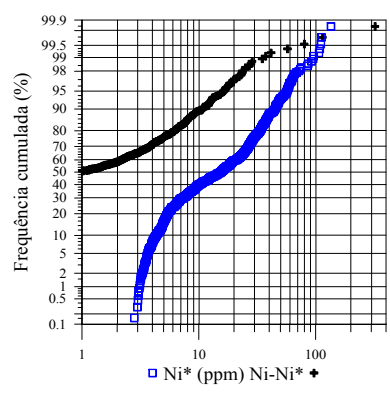


$$Ni^* = -0.288 + 0.158 \times Fe + 0.446 \times RM + 0.567 \times RC + 0.207 \times Mn + 0.296 \times RD + 0.086 \times Al + 0.098 \times ZCI + 0.070 \times ZOM$$

(Variância explicada=72.92%)



— Limites Geostruturais e Falhas



Pb* = CHUMBO f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn) em SEDIMENTOS de CORRENTE

**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

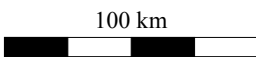
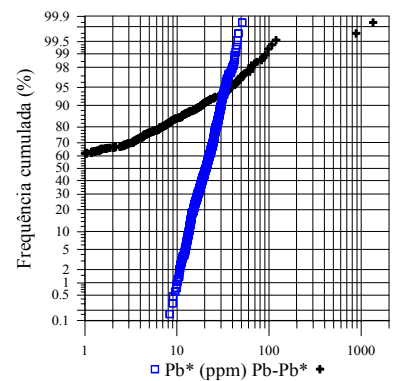
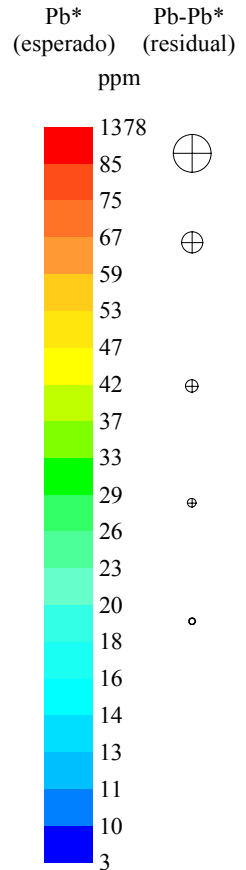
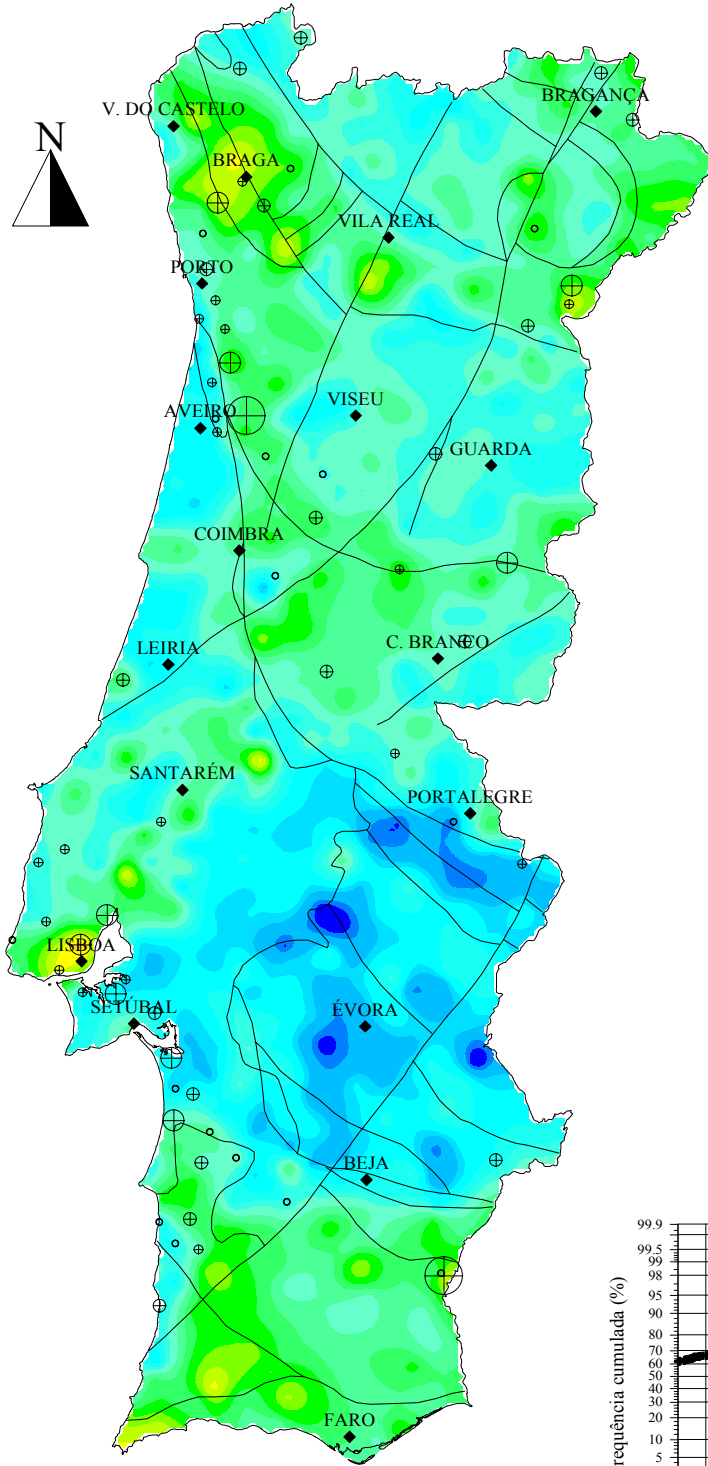
(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

Pb

*Sedimentos
de Corrente*

N=653

$Pb^* = 0.792 + 0.070 \times Fe + 0.088 \times Al + 0.220 \times ZCI + 0.157 \times ZSP + 0.13 \times RC$ (Variância explicada=26.29%)



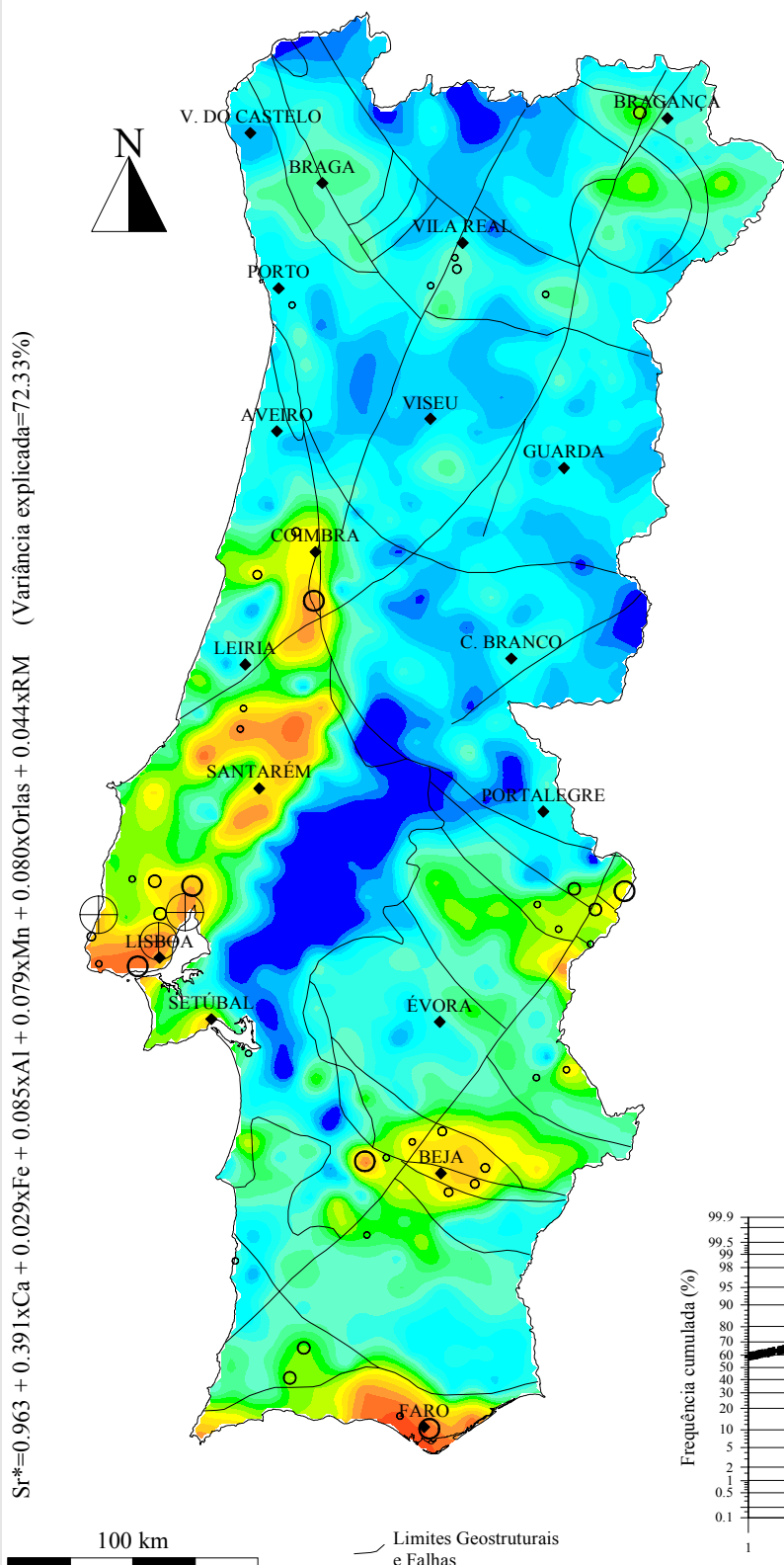
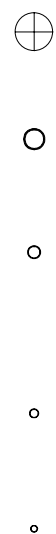
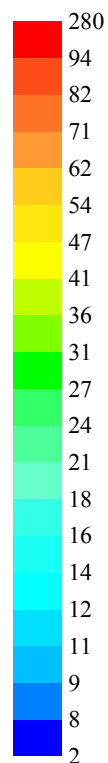
— Limites Geostruturais e Falhas

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

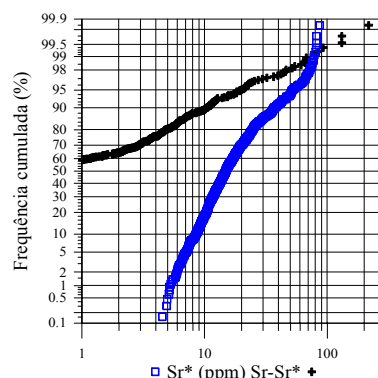
Sr
Sedimentos
de Corrente

N=653

Sr* (esperado) ppm
 Sr-Sr* (residual)



$Sr^* = 0.963 + 0.391 \times Ca + 0.029 \times Fe + 0.085 \times Al + 0.079 \times Mn + 0.080 \times Orlas + 0.044 \times RM$ (Variância explicada = 72.33%)



Th* = TÓRIO f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn) em SEDIMENTOS de CORRENTE

**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

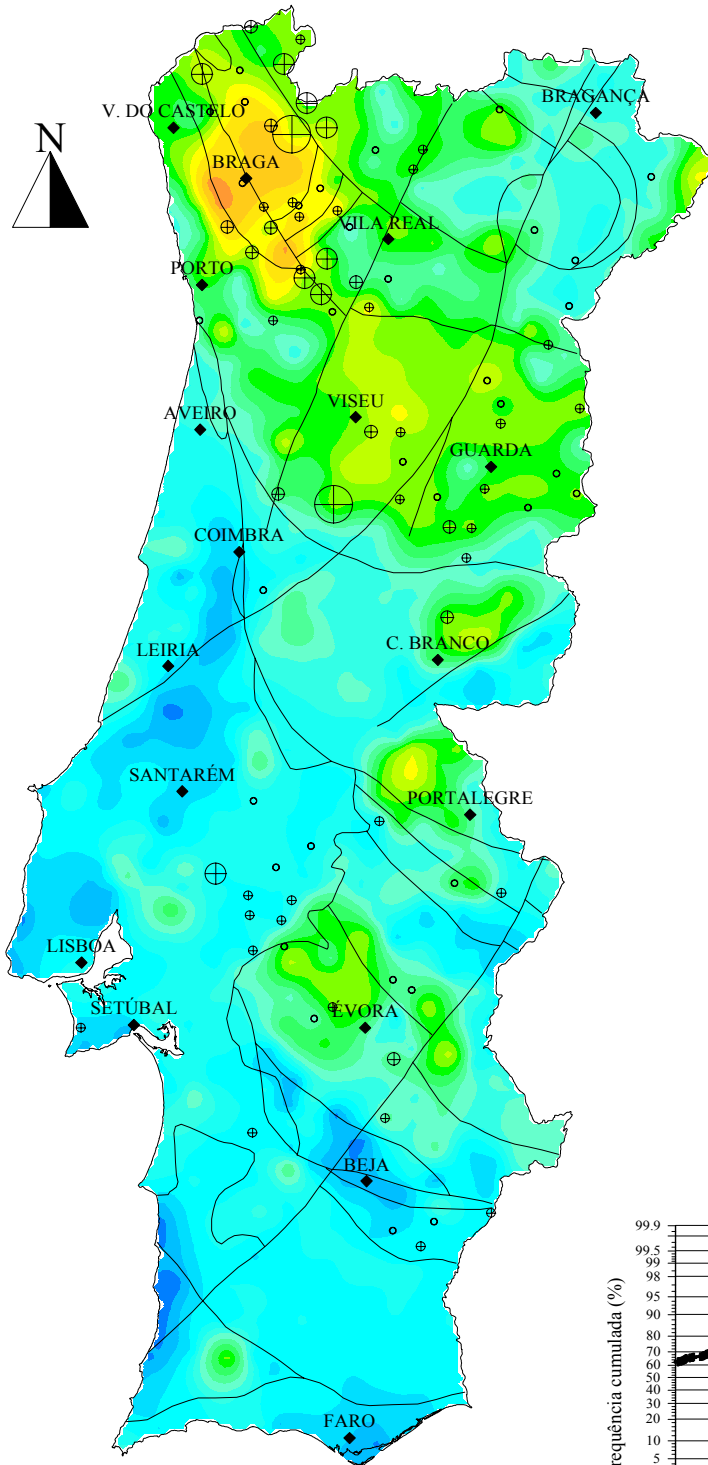
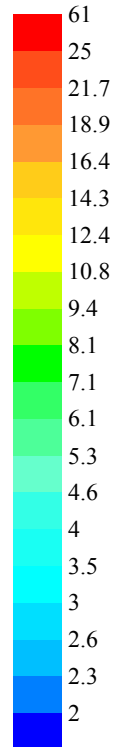
(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

Th

*Sedimentos
de Corrente*

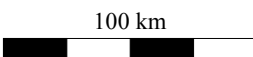
N=653

Th* (esperado)
ppm

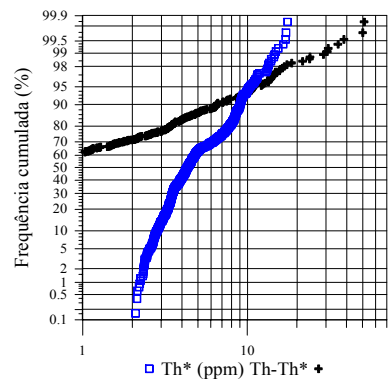


(Variância explicada=31.34%)

$$Th^* = -0.024 + 0.595xRG + 0.123xAl + 0.207xRD + 0.310xRM + 0.302xOrlas + 0.155xZCI + 0.183xZOM$$



— Limites Geostruturais e Falhas



$V^* = \text{VANÁDIO } f(\text{RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn}) \text{ em SEDIMENTOS de CORRENTE}$

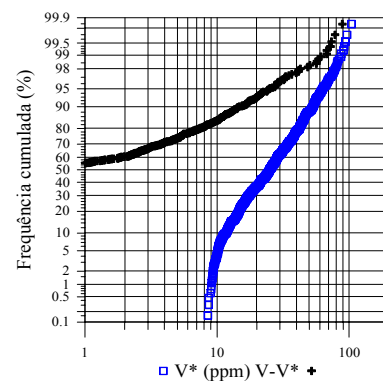
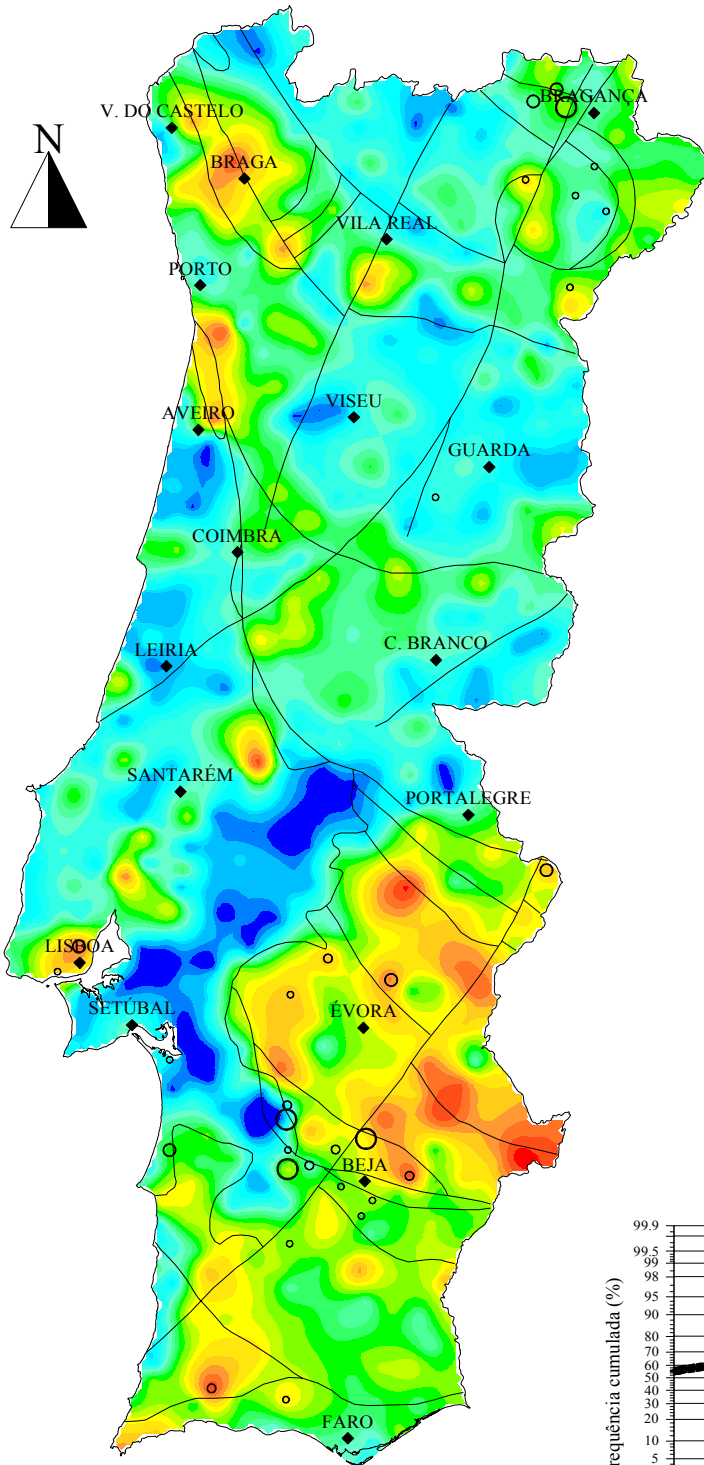
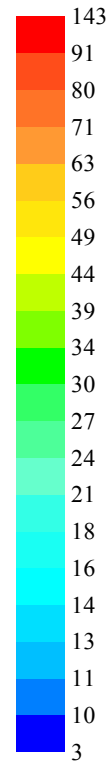
$V^* = 0.489 + 0.101 \times \text{Fe} + 0.395 \times \text{ZOM} + 0.180 \times \text{Al} + 0.213 \times \text{Orlas} + 0.117 \times \text{RC} + 0.067 \times \text{RM} + 0.072 \times \text{Mn} + 0.057 \times \text{ZCI}$ (Variância explicada = 70.34%)

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

V
Sedimentos de Corrente

N=653

V^* (esperado) ppm
 $V - V^*$ (residual)



Zn* = ZINCO f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn) em SEDIMENTOS de CORRENTE

$$Zn^* = 0.741 + 0.100 \times Al + 0.098 \times Fe + 0.274 \times ZCI + 0.322 \times RC + 0.149 \times Mn + 0.147 \times RG + 0.133 \times Orlas + 0.11 \times RM \quad (\text{Variância explicada} = 52.70\%)$$

**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

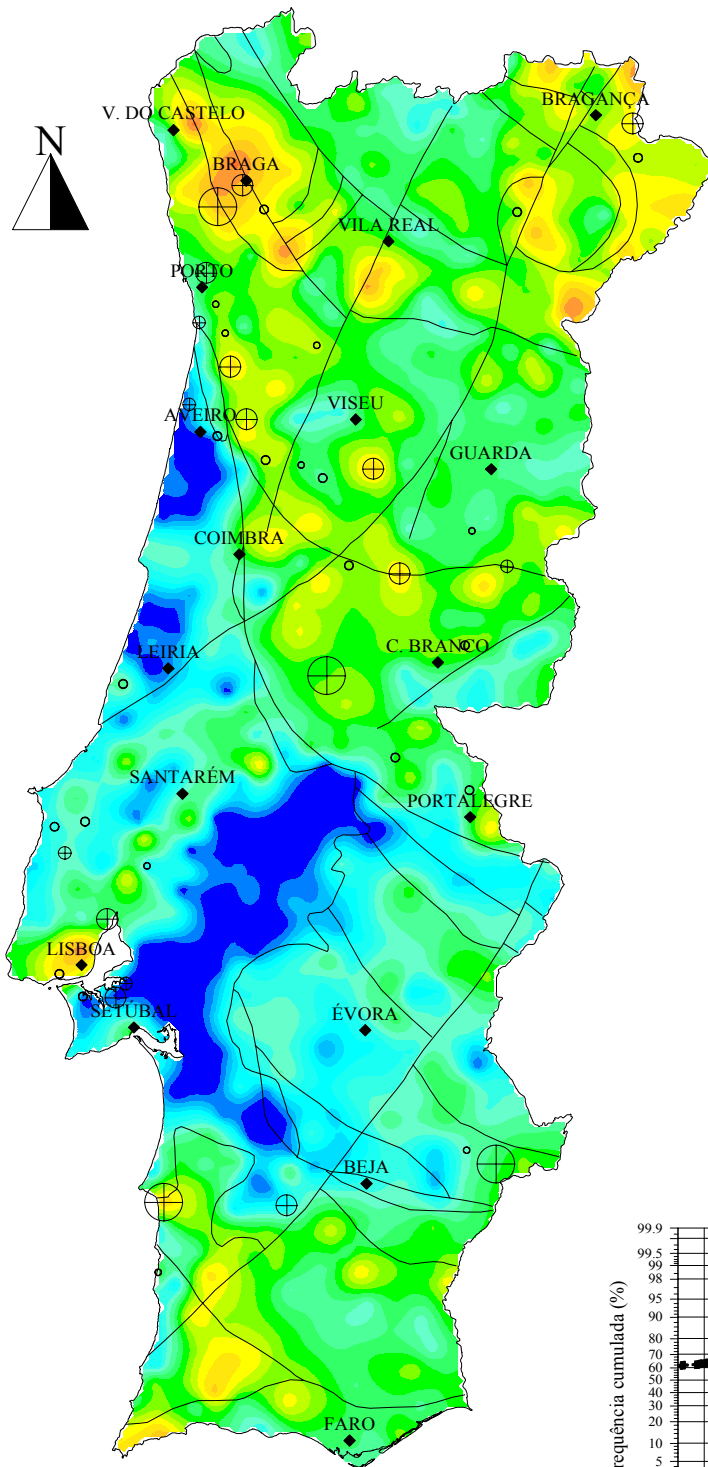
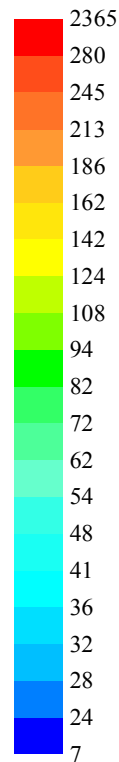
(<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

Zn

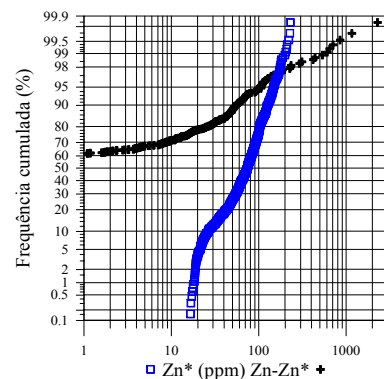
Sedimentos de Corrente

N=653

Zn* (esperado) Zn-Zn* (residual)
ppm



— Limites Geostruturais e Falhas



ANEXO IVc:

Cartografia dos teores esperados e teores residuais positivos resultantes da análise por regressão (“stepwise regression”) em função das Litologias, Zonas Geoestruturais e Al, Fe, Mn (e Ca, no caso do Sr), sobre resultados obtidos após ataque com Acetato de Amónio e análise por AAS em 653 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental (página 134 e seguintes do Volume I).

***Co* = COBALTO f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn, Ca) em SEDIMENTOS de CORRENTE**

**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

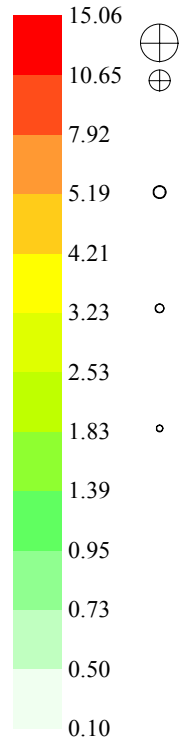
(<80#, Acetato de Amónio, AAS, Krigagem)

Co
**Sedimentos
de Corrente**

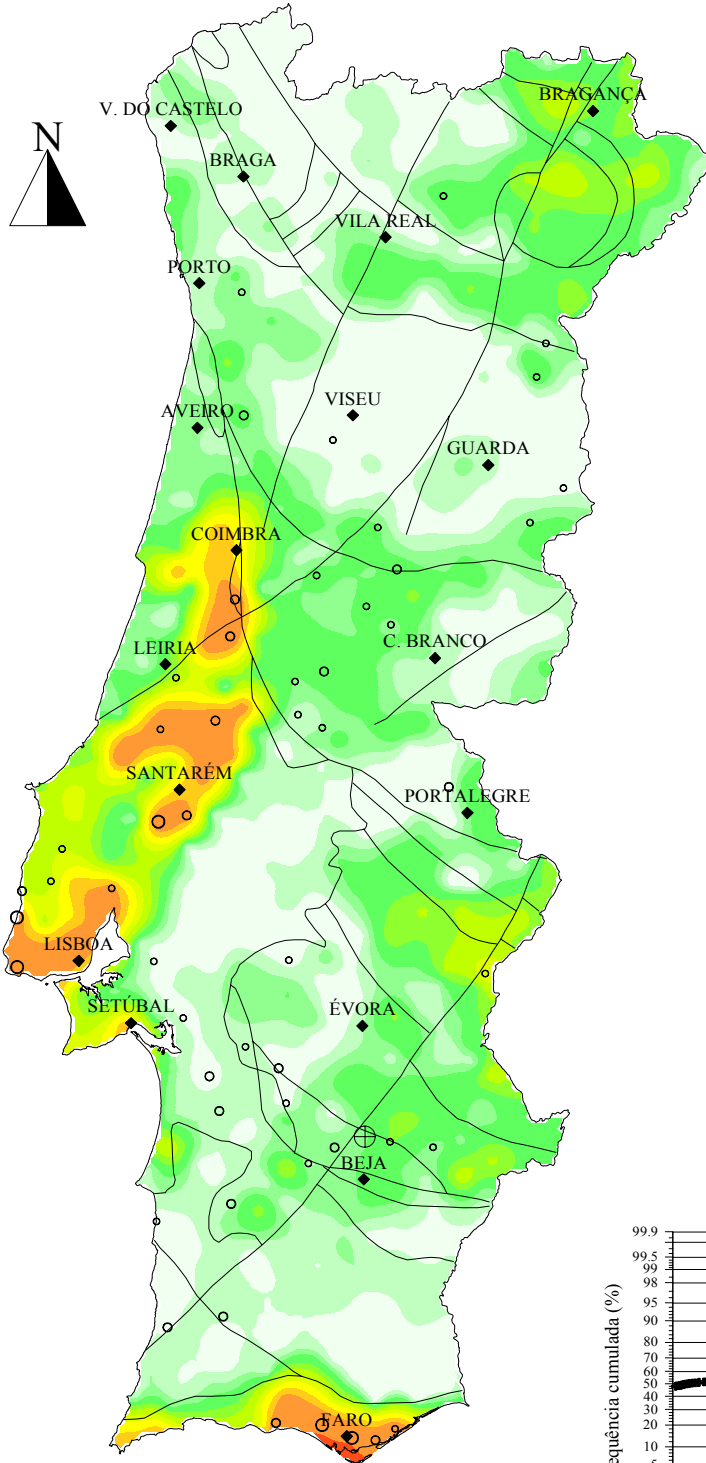
N=653

Co* (esperado) Co-Co* (residual)

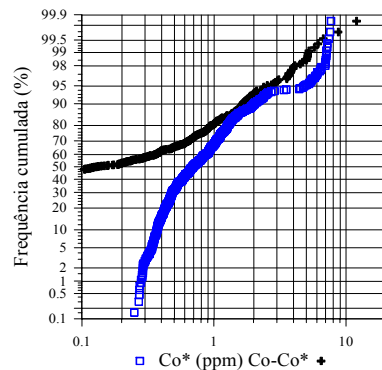
ppm



$Co^* = -0.681 + 0.402xRC + 0.409xRM + 0.306xCa + 0.661xOrlas + 0.309xZOM + 0.427xZCI + 0.047xFe$ (Variância explicada=35.95%)



— Limites Geostruturais e Falhas



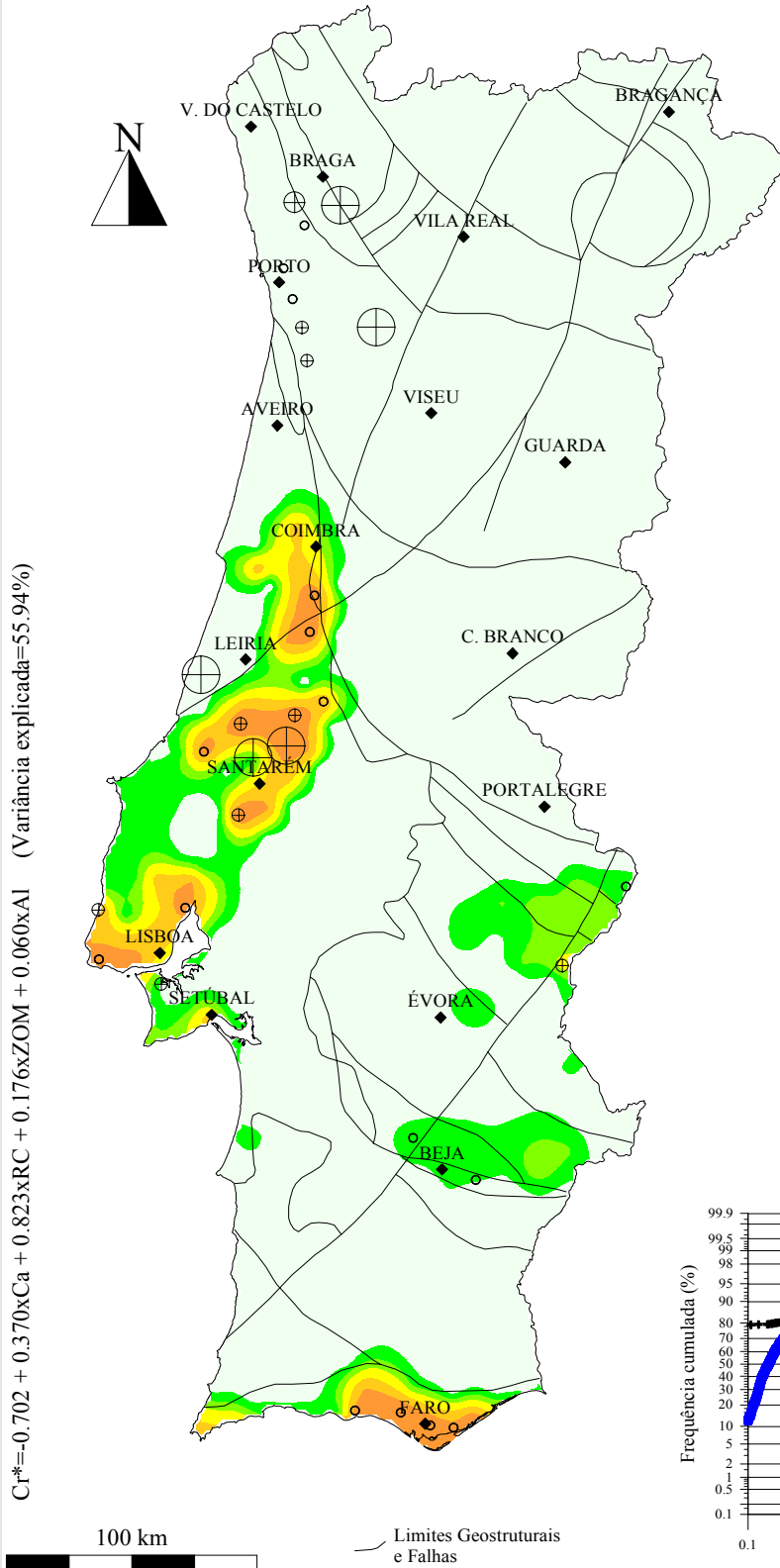
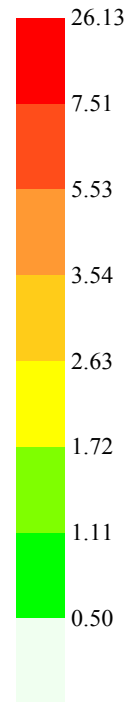
***Cr** = CRÓMIO f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn, Ca) em SEDIMENTOS de CORRENTE**

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Acetato de Amónio, AAS, Krigagem)

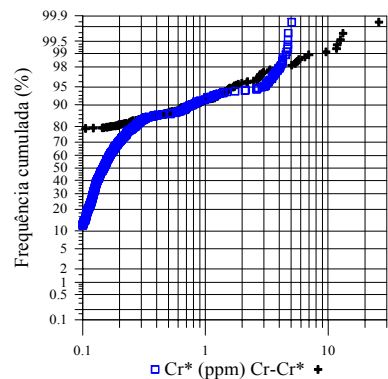
Cr
Sedimentos de Corrente

N=653

Cr* (esperado) (residual)
 ppm



$Cr^* = -0.702 + 0.370 \times Ca + 0.823 \times RC + 0.176 \times ZOM + 0.060 \times Al$ (Variância explicada=55.94%)



***Cu** = COBRE f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn, Ca) em SEDIMENTOS de CORRENTE**

**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

(<80#, Acetato de Amónio, AAS, Krigagem)

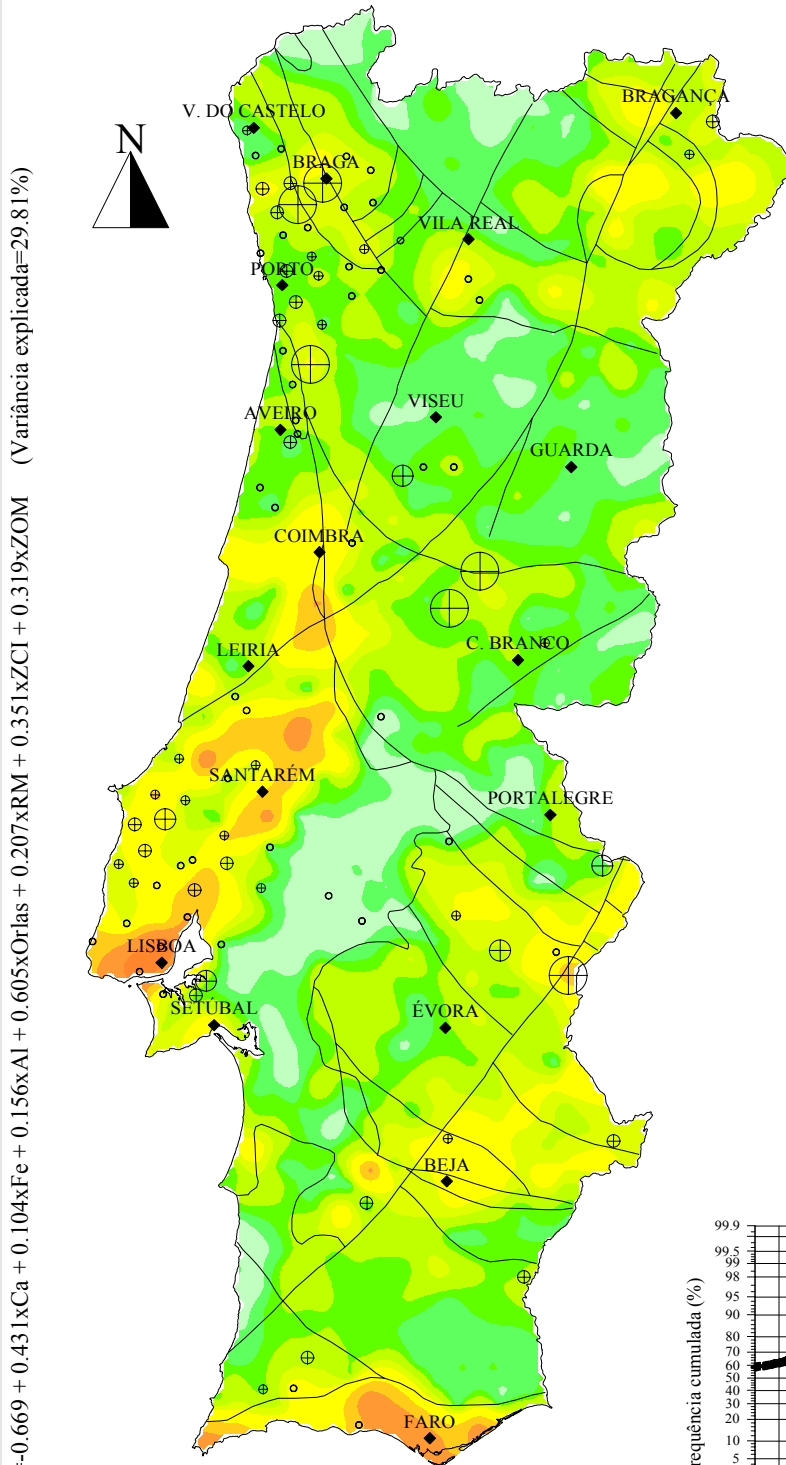
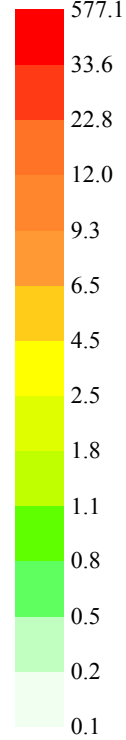
Cu

*Sedimentos
de Corrente*

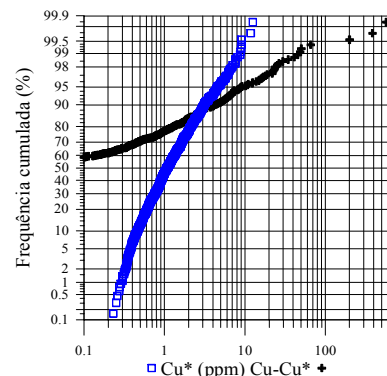
N=653

Cu* **Cu-Cu***
(esperado) (residual)

ppm



$Cu^* = -0.669 + 0.431xCa + 0.104xFe + 0.156xAl + 0.605xOrlas + 0.207xRM + 0.351xZCI + 0.319xZOM$ (Variância explicada=29,81%)



— Limites Geostruturais e Falhas

$Ni^* = Ni^*_{f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn, Ca)}$ em SEDIMENTOS de CORRENTE

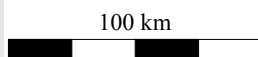
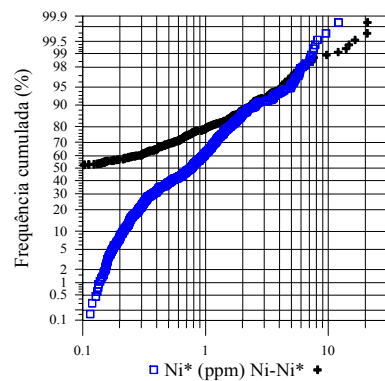
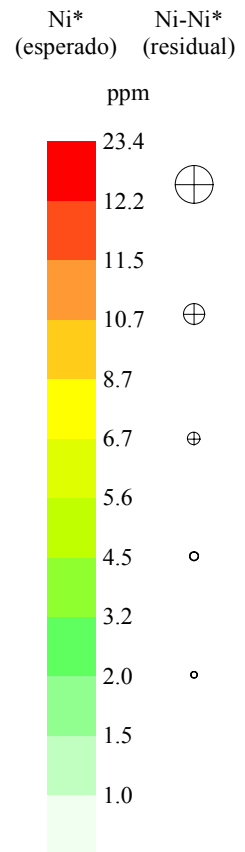
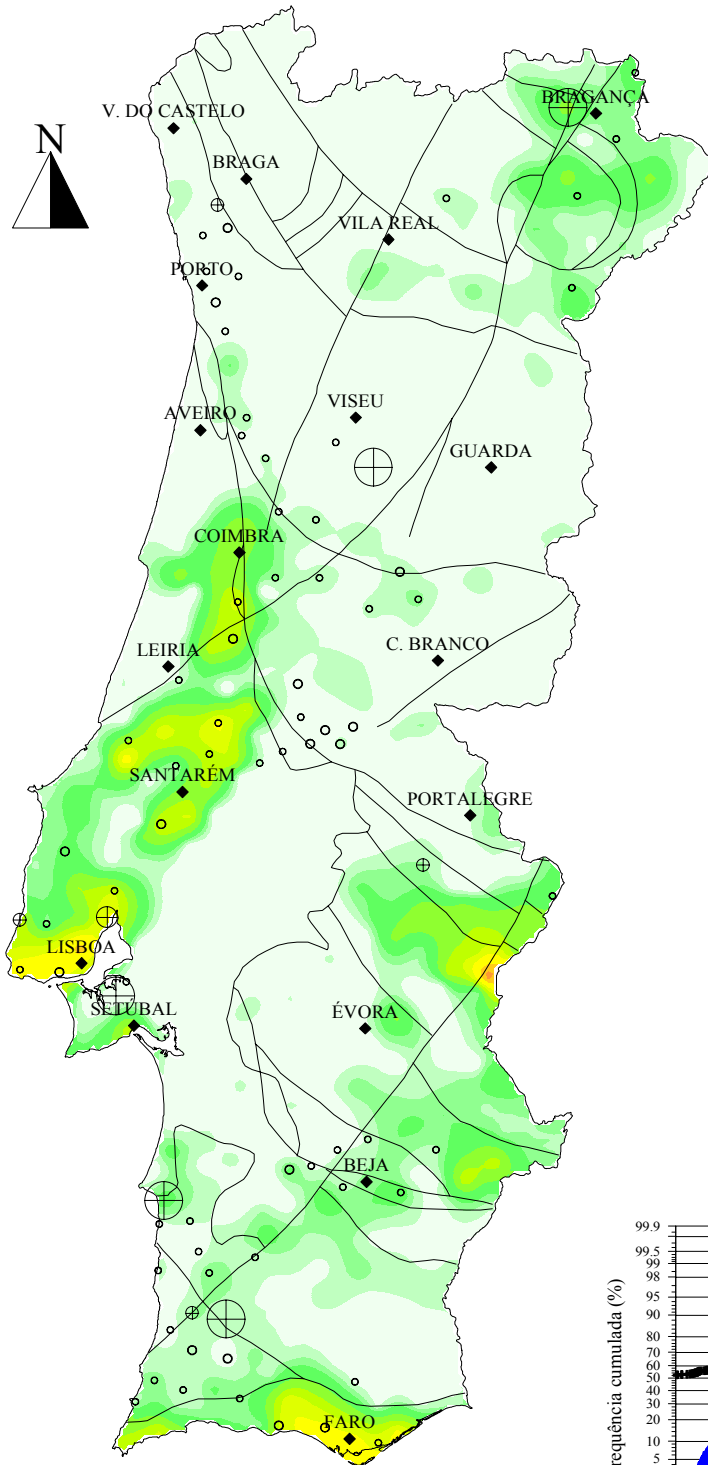
GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Acetato de Amónio, AAS, Krigagem)

Ni
Sedimentos de Corrente

N=653

$Ni^* = -1.084 + 0.416xCa + 0.506xRM + 0.847xRC + 0.099xFe + 0.416xZCI + 0.287xZOM + 0.179xZSP + 0.143xMn$ (Variância explicada=46.44%)



— Limites Geostruturais e Falhas

Pb* = CHUMBO f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn, Ca) em SEDIMENTOS de CORRENTE

GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

(<80#, Acetato de Amónio, AAS, Krigagem)

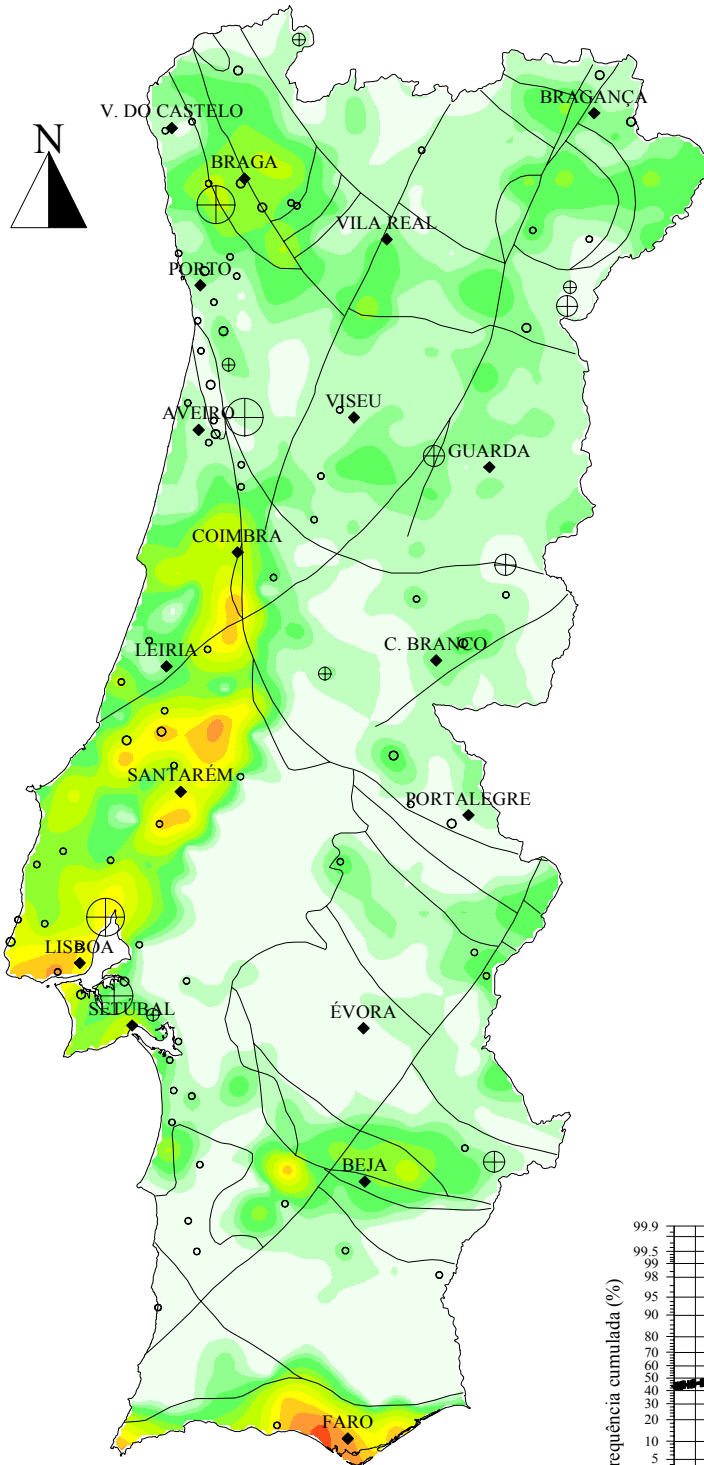
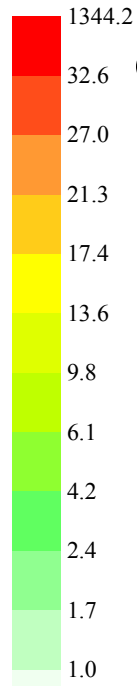
Pb

Sedimentos
de Corrente

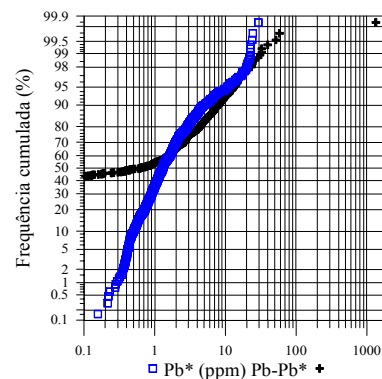
N=653

Pb* (esperado) Pb-Pb* (residual)

ppm



$Pb^* = -0.215 + 0.600 \times Ca + 0.402 \times ZCI + 0.512 \times Orlas + 0.245 \times Al$ (Variância explicada = 25.31%)



— Limites Geostruturais e Falhas

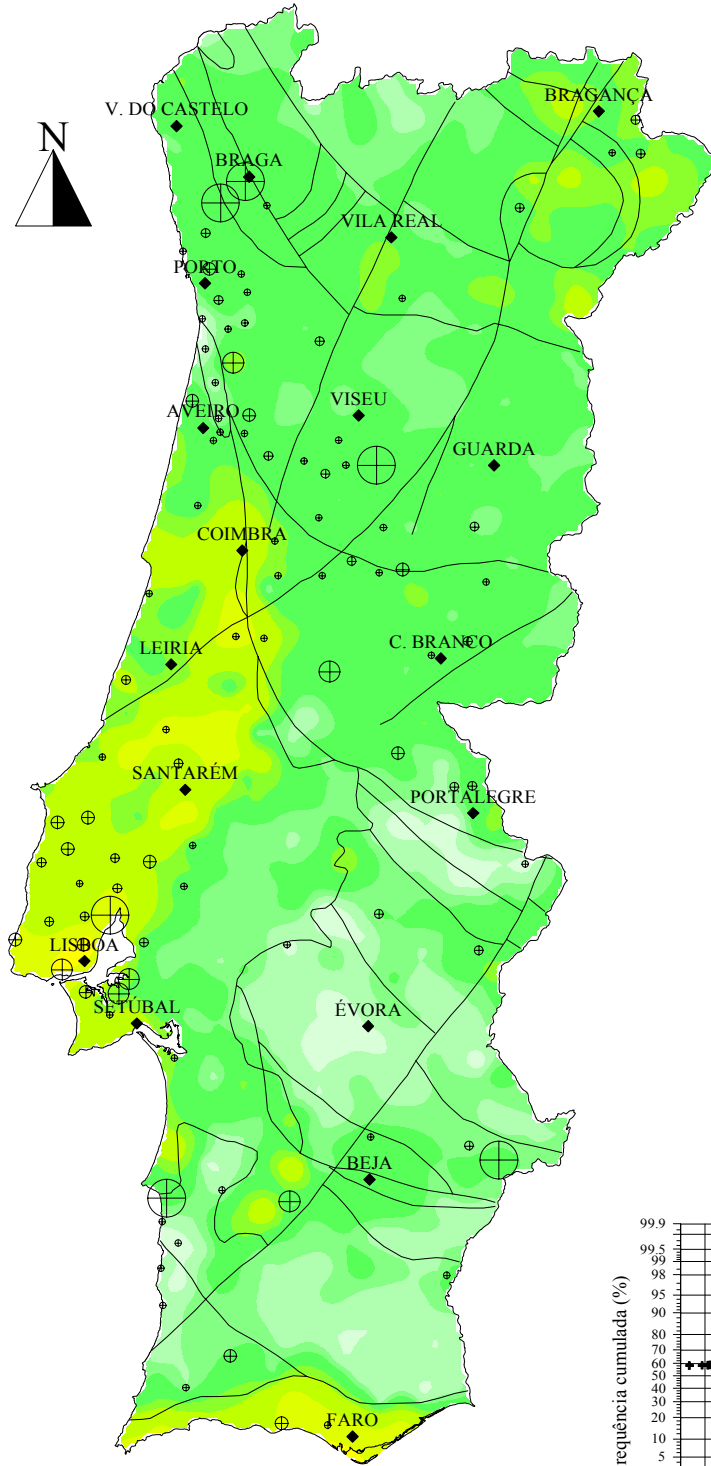
Zn* = ZINCO f(RG, RM, RS, RC, ZCI, ZOM, ZSP, Orlas, Al, Fe, Mn, Ca) em SEDIMENTOS de CORRENTE

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Acetato de Amónio, AAS, Krigagem)

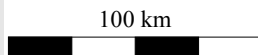
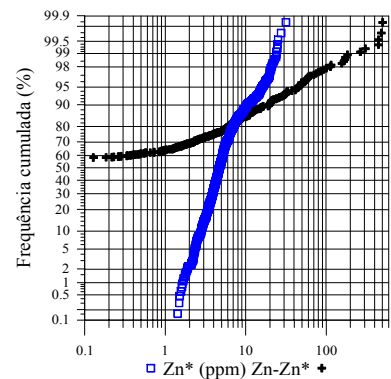
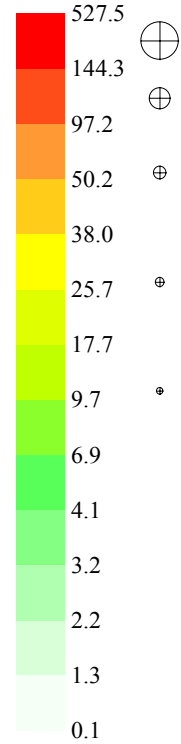
Zn
Sedimentos de Corrente

N=653

$Zn^* = 0.298 + 0.281 \times Ca + 0.399 \times ZCI + 0.533 \times Orlas + 0.091 \times Fe$ (Variância explicada=19.28%)



Zn* (esperado) ppm
 Zn-Zn* (residual) ppm



— Limites Geostruturais e Falhas

ANEXO V:

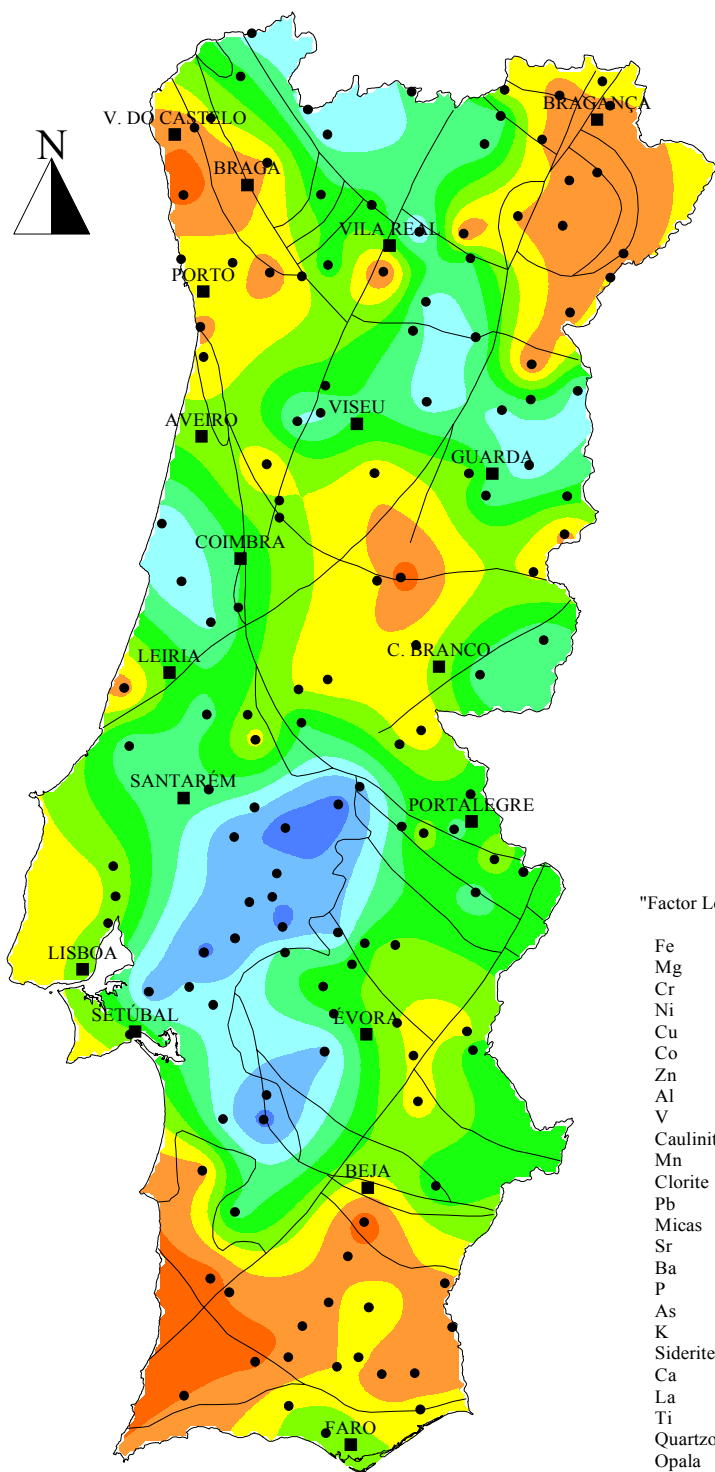
Cartografia dos “factor scores” das cinco primeiras Componentes resultantes da Análise de Componentes Principais (página 154 e seguintes do Volume I), realizada com o “rank” dos resultados analíticos (ICP-AES e DRX) de 140 amostras de sedimentos de corrente (fracção granulométrica <80 mesh) de Portugal Continental.

GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

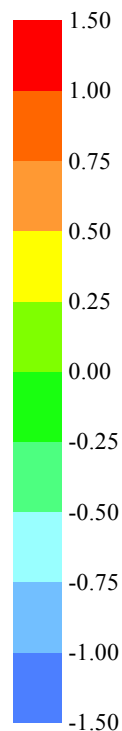
(<80#; Aqua Regia, ICP-AES; DRX; Krigagem)

CPI Sedimentos de Corrente

N=140
(•)



"factor scores"



"Factor Loadings"

Fe	0,91
Mg	0,85
Cr	0,85
Ni	0,84
Cu	0,84
Co	0,82
Zn	0,77
Al	0,75
V	0,75
Caulinite	0,74
Mn	0,65
Clorite	0,63
Pb	0,57
Micas	0,52
Sr	0,48
Ba	0,45
P	0,38
As	0,35
K	0,29
Siderite	0,29
Ca	0,18
La	0,14
Ti	0,10
Quartzo	0,06
Opala	0,02
Th	-0,02
Plagiocl.	-0,08
Zeólitos	-0,25
Calcite	-0,33
Dolomite	-0,37
Feldsp. K	-0,65

Valor Próprio = 9,67
Variância Explicada = 31,19%

100 km

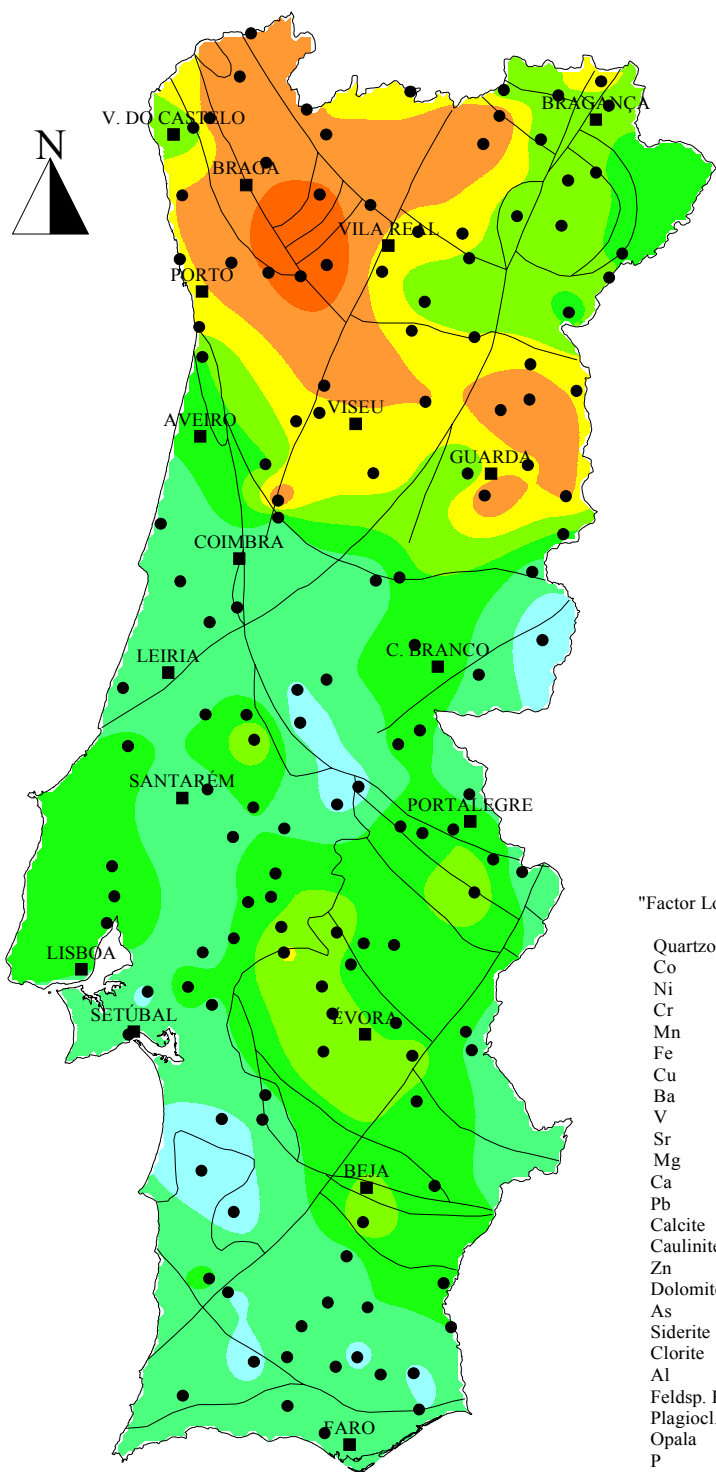
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#; Aqua Regia, ICP-AES; DRX; Krigagem)

CP2
Sedimentos de Corrente

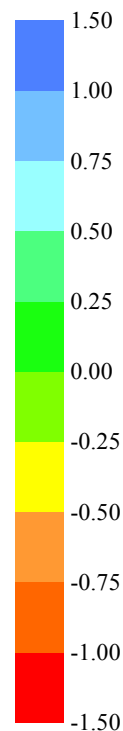
N=140
 (•)

ACP: CP2 em SEDIMENTOS de CORRENTE

Valor Próprio = 5.21
 Variância Explicada = 16.80%



"factor scores"



"Factor Loadings"

Quartzo	0,82
Co	0,39
Ni	0,37
Cr	0,22
Mn	0,19
Fe	0,17
Cu	0,08
Ba	0,08
V	0,07
Sr	0,05
Mg	0,03
Ca	-0,01
Pb	-0,16
Calcite	-0,17
Caulinite	-0,19
Zn	-0,23
Dolomite	-0,24
As	-0,32
Siderite	-0,35
Clorite	-0,36
Al	-0,37
Feldsp. K	-0,41
Plagiocl.	-0,46
Opala	-0,49
P	-0,52
Micas	-0,57
K	-0,60
La	-0,64
Th	-0,66
Zeólitos	-0,68
Ti	-0,71

GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

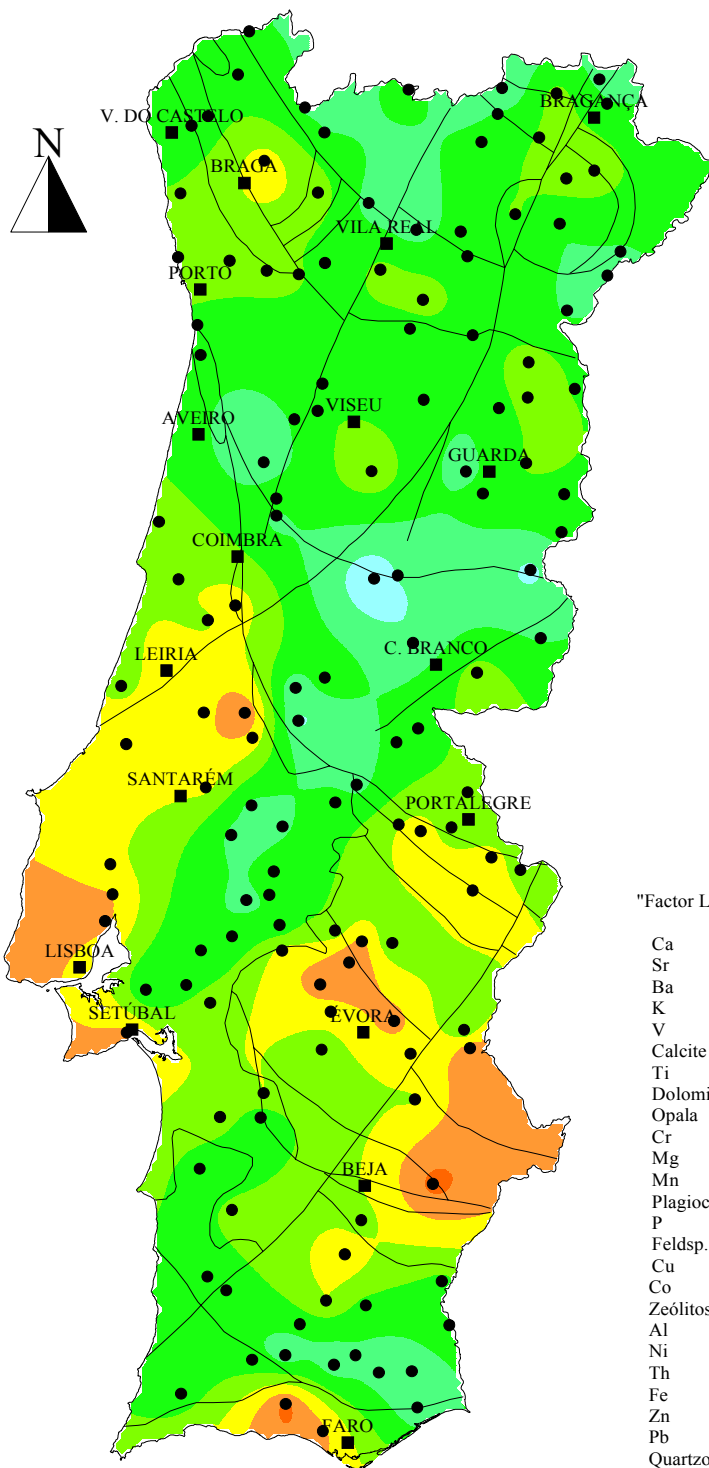
(<80#; Aqua Regia, ICP-AES; DRX; Krigagem)

CP3

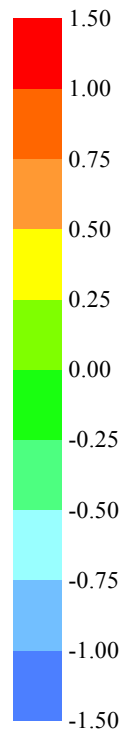
Sedimentos
de Corrente

N=140

(•)



"factor scores"



"Factor Loadings"

Ca	0,78
Sr	0,62
Ba	0,54
K	0,49
V	0,42
Calcite	0,41
Ti	0,36
Dolomite	0,26
Opala	0,23
Cr	0,19
Mg	0,19
Mn	0,14
Plagiocl.	0,13
P	0,02
Feldsp. K	0,02
Cu	0,00
Co	-0,01
Zeólitos	-0,02
Al	-0,03
Ni	-0,04
Th	-0,08
Fe	-0,11
Zn	-0,17
Pb	-0,17
Quartzo	-0,22
La	-0,27
Siderite	-0,28
As	-0,32
Micas	-0,37
Clorite	-0,37
Caulinite	-0,40

Valor Próprio = 3,06
Variância Explicada = 9,86%

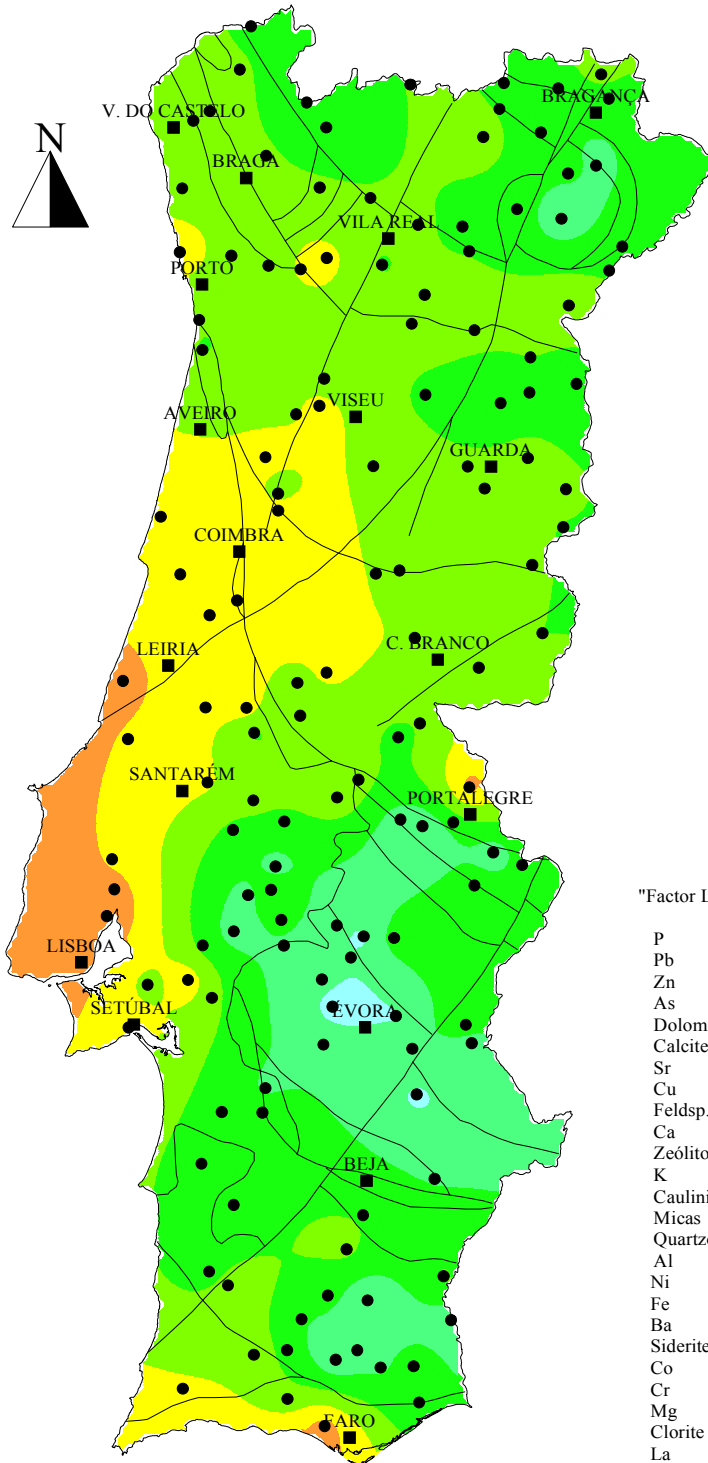
100 km

ACP: CP4 em SEDIMENTOS de CORRENTE

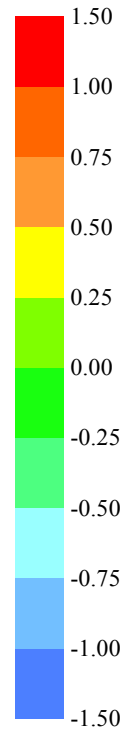
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#; Aqua Regia, ICP-AES; DRX; Krigagem)

CP4
Sedimentos de Corrente

N=140
 (•)



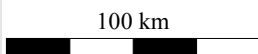
"factor scores"



"Factor Loadings"

P	0,49
Pb	0,49
Zn	0,40
As	0,36
Dolomite	0,31
Calcite	0,31
Sr	0,26
Cu	0,25
Feldsp. K	0,24
Ca	0,22
Zeólitos	0,19
K	0,14
Caulinite	0,07
Micas	0,02
Quartzo	0,01
Al	0,00
Ni	-0,01
Fe	-0,07
Ba	-0,09
Siderite	-0,11
Co	-0,12
Cr	-0,13
Mg	-0,17
Clorite	-0,20
La	-0,22
V	-0,23
Mn	-0,24
Ti	-0,26
Th	-0,29
Opala	-0,42
Plagiocl.	-0,65

Valor Próprio = 2,30
 Variância Explicada = 7,43%



GEOQUÍMICA de PORTUGAL cartografia regional 2000

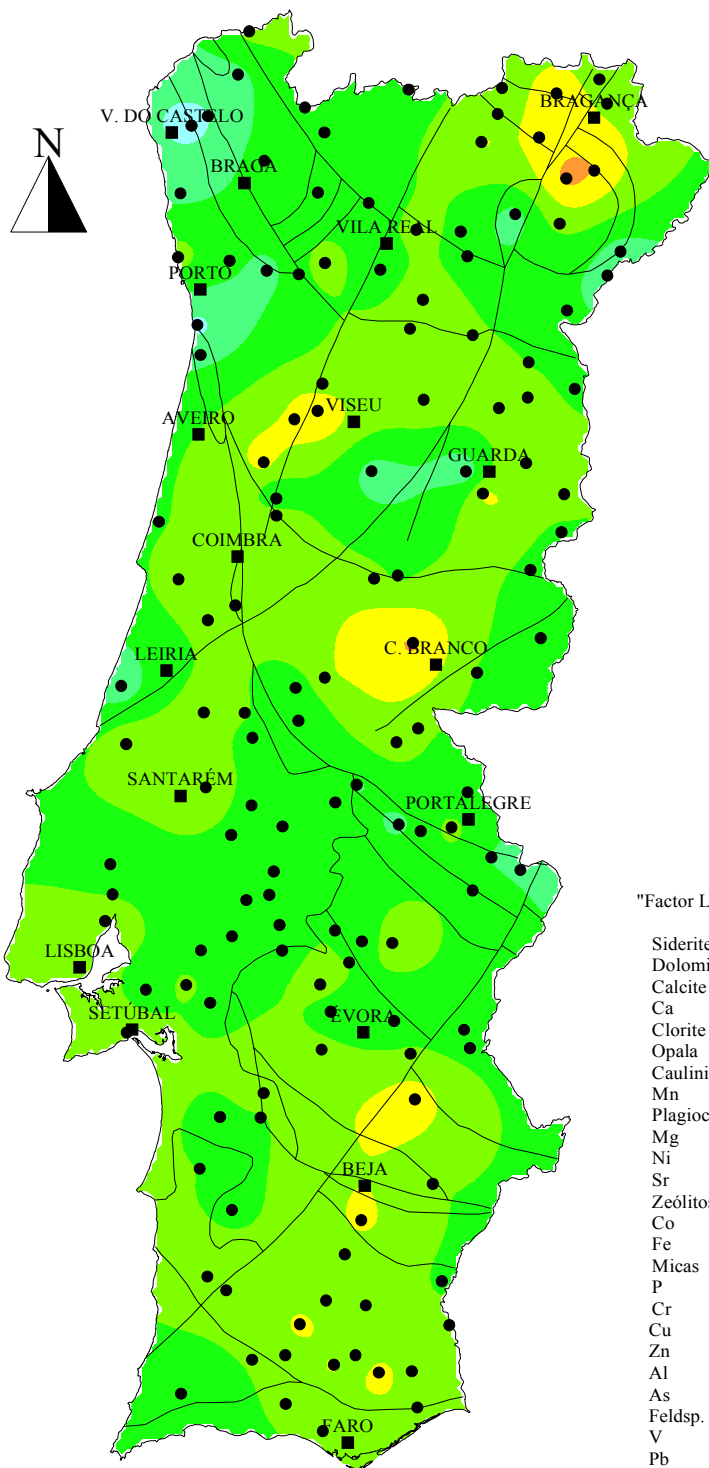
(<80#; Aqua Regia, ICP-AES; DRX; Krigagem)

CP5

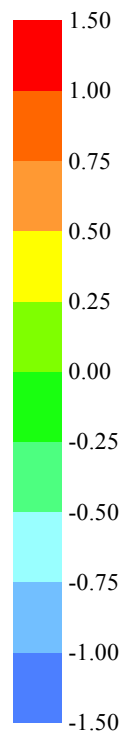
Sedimentos
de Corrente

N=140

(•)



"factor scores"



"Factor Loadings"

Siderite	0,46
Dolomite	0,40
Calcite	0,38
Ca	0,28
Clorite	0,28
Opala	0,23
Caulinite	0,22
Mn	0,16
Plagiocl.	0,15
Mg	0,14
Ni	0,13
Sr	0,09
Zeólitos	0,08
Co	0,04
Fe	0,03
Micas	0,03
P	0,03
Cr	0,01
Cu	-0,01
Zn	-0,08
Al	-0,12
As	-0,15
Feldsp. K	-0,16
V	-0,16
Pb	-0,19
La	-0,23
Th	-0,25
Ti	-0,29
Quartzo	-0,31
K	-0,33
Ba	-0,41

Valor Próprio = 1.63
Variância Explicada = 5.25%

100 km