



**SANDRA CRISTINA
MARQUES VIEIRA**

**RISCO ASSOCIADO À EXPOSIÇÃO A TEORES ELEVADOS DE
METAIS NA ÁREA MINEIRA DA BORRALHA**



**SANDRA CRISTINA
MARQUES VIEIRA**

**RISCO ASSOCIADO À EXPOSIÇÃO A TEORES ELEVADOS DE
METAIS NA ÁREA MINEIRA DA BORRALHA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e da Doutora Paula Helena Maia Costa M. Freire Ávila, Investigadora Auxiliar do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG).

Aos meus pais, Salviano e Glória

o júri

presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina
professor auxiliar da Universidade Aveiro

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

Prof. Doutora Ruth Maria Oliveira Pereira
professora auxiliar convidada da Universidade do Porto (arguente)

agradecimentos

Foram muitas as pessoas que contribuíram directa e indirectamente para a realização do presente trabalho, às quais gostaria de expressar a minha gratidão.

Aos meus pais que sempre estiveram ao meu lado.

Não posso deixar de agradecer ao Professor Doutor Eduardo Silva por orientar a elaboração deste projecto, pelo incentivo e por partilhar todo o seu conhecimento, á Doutora Paula Ávila e á Doutora Carla Candeias pela sua disponibilidade e incentivo a desenvolver este projeto.

Ao Presidente da Câmara de Montalegre, Manuel Orlando Fernandes Alves e ao Presidente de Junta de Freguesia de Salto, Alberto Martins Fernandes pela disponibilidade e carinho que nos acolheram. Não posso deixar de fazer um especial agradecimento ao Sr. Carlos Alberto Pereira Magalhães, Tesoureiro da Junta de Freguesia de Salto, que se disponibilizou para ajudar no reconhecimento da área e em todo o que fosse necessário.

Á população de Salto pelo carinho com que me recebeu.

Às pessoas que me ajudaram a concretizar este trabalho desejo as maiores felicidades a todos os docentes com quem tive a honra de aprender imenso, a toda a equipa da secretaria do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, ao grupo de geoquímica do Departamento de Geociências, e com um grande obrigado ao especialista de informático João Ribeiro.

Aos meus pais, amigos e colega, pelo apoio incondicional e dedicação com que sempre me apoiaram e incentivaram, pela força e maturidade com que encararam as minhas fragilidades, pela paciência com que me orientaram, incentivando-me constantemente a superar-me.

Aos meus amigos, a cada um deles em especial, que contribuíram de alguma forma, fazendo-me acreditar nas minhas capacidades, e em particular ao Tiago Resende um sincero obrigado.

A todos, MUITO OBRIGADO!

palavras-chave

Geoquímica ambiental (solos), atividade mineira, análise de dados e geoestatística, avaliação de risco, Borralha

resumo

Desde a pré-história até aos finais do milénio passado, a exploração mineira foi um fator preponderante na estruturação económica e social das populações. A mina da Borralha foi uma das maiores produtoras do mundo, sendo atualmente a segunda maior de Portugal.

A exploração desenvolveu-se em torno de sete setores identificados de A a G, que contribuiu para o crescimento económico, social e populacional da região. No entanto, após o encerramento da atividade mineira, verifica-se os impactos negativos como o impacto ambiente e visual. Para além destes impactos, ocorre também o condicionamento da qualidade de vida da população devido à contaminação do solo.

Para se poder identificar as zonas sensíveis que possam afetar os recursos naturais da região e o bem-estar das populações, foi realizado um estudo geoquímico da área.

O presente estudo, foi elaborado tendo em conta os principais problemas que desta detém. A existência de elevadas concentrações de elementos vestigiais nos materiais das escombrelas assim como nas lamas das barragens é o maior problema que foi identificado na zona em estudo.

Este estudo teve como objetivo avaliar os possíveis efeitos da atividade mineira na degradação ambiental da zona, onde foi fundamental identificar os elementos contaminantes presentes nas 95 amostras de solos. Estas foram analisadas por ICP para 38 elementos. Os dados obtidos foram tratados por métodos univariados, bivariados e multivariados.

Deste estudo pode-se concluir que as zonas com maiores teores de metais são coincidentes com as áreas de escombrela de inertes e com a barragem de rejeitados da antiga exploração. Alguns elementos químicos permitem caracterizar também as diferentes unidades geológicas presentes na zona estudada.

keywords

Environmental geochemistry (soils), mining activities, data analysis and geostatistics, risk assessment, Borralha

abstract

From pre-historic times to the end of the last millennium, mining exploration was a crucial factor in the economic and social structures of the surrounding mining regions. The Borralha mine was one of the largest in the world and is currently the second largest in Portugal.

The operation was developed around seven sectors identified from A to G, which contributed to the economic and social growth of the region's population. However, after the closure of the mining activities, the negative impacts, both visual and environmental, became noticeable. In addition to these drawbacks, there is also the conditioning of the population's quality of life due to soil contamination.

In order to identify sensitive areas that may affect the region's natural resources and the welfare of the people, a geochemical study of the area was conducted. This study was developed taking into account the main problems that the closure has brought. The presence of high concentrations of trace elements in the material as well as the dam is a major problem which has been identified in the area under study.

The main objective of this study was to evaluate the possible effects of the mining activity as the causing agent of the environmental degradation in the area. Therefore, it was essential to identify the contaminants present in 95 soil samples. These were analyzed for 38 elements by ICP. The data was processed by univariate, bivariate and multivariate methods. From this study it can be concluded that the areas with higher concentrations of metals coincide with areas of heap and the dam sludge tailings from the old site. Some elements allowed characterizing the different geological units present in the studied area.

Índice Geral	Pág
1. Introdução	1
1.1. O impacte ambiental associado à atividade mineira	1
1.2. Principais elementos químicos contaminantes e efeitos na saúde	4
1.3. Metodologias de trabalho e metodologia de trabalho	6
1.4. Estrutura do trabalho	7
2. Enquadramento da área em estudo	9
2.1. Localização da área de estudo	9
2.2. Enquadramento socioeconómico	11
2.3. Clima	11
2.4. Geomorfologia	13
2.5. Enquadramento Geológico e Geologia do Local	15
2.5.1 brechas	17
2.5.2 filões	18
2.6. Solo	19
2.7. Mineralizações da Borralha	20
2.8. Hidrologia	26
2.9. Flora	27
3. Atividade mineira e impactes ambientais	29
3.1. Atividade mineira na mina da Borralha	29
3.2. Trabalhos de avaliação efectuados no Couto Mineiro da Borralha	31
3.3. Principais focos de contaminação existentes na área em estudo	33
3.3.1. Infraestruturas abandonadas, resíduos de construção e demolição	33
3.3.2. Escombreiras e barragem de rejeitados	36
3.3.3. Contaminação das águas de superfície	37
4. Amostragem e Técnicas de Análise	39
4.1. Amostragem e descrição das amostras	39
4.1.1. Solo superficial	41
4.1.2. Amostras das escombreiras e de material de fundição	42
4.2. Tratamento laboratorial das amostras	43
4.2.1. Preparação física das amostras	43
4.2.2. Preparação das amostras para a análise química por fluorescência de raio X	43
4.2.2.1. Solos	43
4.2.2.1.2. Materiais de escombreira e de fundição	45
4.2.2. Preparação das amostras para a análise química por ICP-MS e por FRX	46

4.2.2.1 Solos, materiais de escombreira e de fundição	46
Espectrometria de Massa com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-MS)	46
Fluorescência de Raios-X (FRX)	46
4.2.3 Métodos de análise	47
4.2.3.1 Determinação do ph das amostras de solo	47
4.2.3.2 Medição da matéria orgânica dos solos	47
4.2.3.3 Análise química por espectrometria de massa com plasma acoplado (ICP-MS)	49
4.2.3.4 Análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)	49
4.2.3.5 Análise por Microsonda Eletrónica	50
4.3. Tratamento de dados	51
4.3.1 Métodos univariados	51
4.3.2 métodos bivariados	52
4.3.3 métodos multivariados	52
4.4.3.1 Análise em componentes principais (ACP)	52
4.3.3.2 Análise de classificação hierárquica (cluster analysis)	53
4.4 Fundo geoquímico e grau de contaminação	54
4.4.1 Determinação do fundo geoquímico local	54
4.4.2 Avaliação do grau de contaminação	55
4.4.2.1 Índice de enriquecimento/contaminação de Chon	55
4.4.2.2 Índice de poluição de Tomlinson	56
5. Resultados e Discussão	57
5.1 Caracterização dos resíduos sólidos mineiros	57
5.2 Mineralogia e geoquímica dos solos da Borralha	61
5.2.1 Caracterização mineralógica das amostras de solo	61
5.2.2 Caracterização geoquímica das amostras de solo	62
5.2.2.1 Aplicação da análise estatística univariada	62
5.2.2.2 Aplicação da análise estatística bivariada	65
5.2.2.3 Aplicação da análise estatística multivariada	66
Classificação Hierárquica Ascendente	66
Análise em Componentes Principais	68
5.3 Cartografia espacial de teores e áreas de risco	76
5.3.1 Cálculo dos valores de fundo geoquímico	76
5.3.2 Cálculo do grau de enriquecimento dos solos	77
5.3.3 Mapas de distribuição espacial de teores	77
5.3.3 Definição do grau de contaminação do solo	88

5.3.3.1 Índice de Contaminação	88
5.3.3.2 Índice de Poluição (PLI)	90
6. Conclusão	93
6.1. Plano de ação para a zona em estudo	94
7. Bibliografia	95
8. Anexos	101

Índice de Figuras

	Pág
Figura 2.1. Localização geográfica da área de estudo (adaptado de www.guiageo-portugal.pt e www.aeportugal.pt , 2014).	9
Figura 2.2. Localização da mina da Borralha (adaptado; http://4.bp.blogspot.com e http://www.igeoe.pt/ , 2014).	10
Figura 2.3. Precipitação, insolação anual e temperatura média do ar anual (extraído de IPMA, 2014).	12
Figura 2.4. Representação gráfica da variação de temperaturas registadas na Estação Climatológica de Vila Real, no período compreendido entre 1981 e 2010 (dados disponíveis em www.ipma.pt , 2014).	12
Figura 2.5. Representação da precipitação média mensal entre 1981-2010 no distrito de Vila Real (dados disponíveis em www.ipma.pt , 2014).	13
Figura 2.6. Direção preferencial dos ventos na zona em estudo. Dados extraídos do CD-ROM “Atlas do Potencial Eólico para Portugal Continental – Version 1.0”. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação I.P. (INETI), Set. 2004. ISBN 972-676-196-4	13
Figura 2.7. Sistema geomorfológico da região Norte (adaptado de Pereira, 2009)	14
Figura 2.8. Extrato da Carta Militar Itinerária de Portugal Continental (www.igeoe.pt/ , 2014).	14
Figura 2.9. Divisão do Maciço Ibérico em zonas segundo Farias et al. (1987) (extraído de Geologia de Espanã, Vera, J.A. (Ed), 2004).	15
Figura 2.10. Diagrama da área mineira da Borralha (adaptado de Noronha, 1983).	16
Figura 2.11. Esquema de um dos blocos da Brecha Sta. Helena (Noronha, 1983)	17
Figura 2.12. Distribuição de tipo de solo (adaptado de www.igeo.pt , 2014).	19
Figura 2.13. Esquema de relacionamento espacial dos diferentes jazigos geneticamente associados com os granitos pós-tectónicos da Serra do Gerês (Noronha, 1984).	21
Figura 2.14. Sequência de deposição mineral (adaptado Noronha, 1983). Os números romanos representam as diferentes fases de formação dos minerais.	22
Figura 2.15. Imagens de eletrões retrodifundidos de amostra da mina da Borralha montada em superfície polida: (a) Volframite com veios de bismutinite (no círculo azul assinala-se a Bismutinite e no círculo laranja Bismuto nativo); (b) calcopirite em matriz de dolomite e moscovite (a seta a azul assinala a spionkopite $[Cu_{38}S_{28}]$ a orlar a calcopirite e que ocorre como produto de alteração da calcopirite; (c) pormenor identificado pelo círculo azul onde é possível identificar a presença de spionkopite a orlar a pirite e blenda (esfalerite) e a ocorrência de Bismutinite; (d) spionkopite a orlar a pirite e blenda (esfalerite) e a ocorrência de Bismutinite.	25
Figura 2.16. Imagem de eletrões retrodifundidos de amostra da mina da Borralha montada em superfície polida: (a) Volframite com bismutinite e calcopirite em matriz de clorite e moscovite. É possível observar a ocorrência de spionkopite a orlar a blenda e de sulfuretos de Cu e Bi.	26
Figura 2.17. Imagens de eletrões retrodifundidos de amostra da mina da Borralha montada em superfície polida: (a) Pirite com inclusões de Bismutinite; (b) Pormenor da matriz de pirite assinalada em (a) onde é possível observar as inclusões de Bi; (c) (d) pormenor de um cristal de pirite com inclusões de schelite.	26
Figura 3.1. Diagrama da Lavaria Velha da mina da Borralha (adaptado de Noronha, 1983).	29

Figura 3.10. Escombreira da mina da Borralha – Lavaria Nova.	36
Figura 3.11. Produtos de alteração supergénica observados no local.	37
Figura 3.12. (a) Ruína da Mina da Borralha e Ribeira do Amiar; (b, c) Imagens mostrando a ocorrência de drenagem ácida na Ribeira do Amiar com proveniência num depósito abandonado de pirites moídas.	38
Figura 3.2. Diagrama da Lavaria Nova da mina da Borralha (adaptado de Noronha, 1983).	30
Figura 3.3. Localização dos diferentes dos grupos de exploração da área mineira da Borralha (adaptado de Noronha, 1983).	30
Figura 3.4. Exemplos de resíduos de construção e demolição observados nas antigas instalações da mina da Borralha – Lavaria Velha.	33
Figura 3.5. Identificação das Infraestruturas da mina da Borralha: 1- Bairro dos Mineiros; 2- Edifício de fundição; 3- Casa do Moinho; 4- Afinagem; 5- Lavaria Velha; 6- Antigos armazéns e oficinas; 7- Antigas habitações de mineiros; 8- Escritórios; 9- Casa do Diretor da mina; 10- Oficina e Carpintaria; 11- Lavaria Nova; 12- Casa do britador e silo de alimentação da lavaria (adaptado de Sousa, 2010).	34
Figura 3.6. Imagens das infraestruturas da mina da Borralha: (a) lavaria velha; (b) fundição e casa do moinho (imagens cedidas pelo Ecomuseu do Barroso e Sousa, 2010).	35
Figura 3.7. Imagens das infraestruturas da mina da Borralha: (a) oficina e carpintaria; (b) Lavaria Nova (Ecomuseu do Barroso e Sousa, 2010).	35
Figura 3.8. Identificação dos possíveis focos de contaminação: 1) escombreira de inertes; 2) barragem de rejeitados; 3) talude de areias lavadas; 4) stockwork (adaptado de Nunes, 2010; imagem extraída de Google Earth).	35
Figura 3.9. Escombreira da mina da Borralha - Lavaria Velha.	36
Figura 4.1. Localização da área em estudo (extrato da carta militar 44 e 58).	39
Figura 4.2. Malha de amostragem dos solos colhidos na envolvente do Couto mineiro da Borralha (carta elaborada por Carla Candeias).	40
Figura 4.3. Sobreposição da malha de amostragem dos solos colhidos na envolvente do Couto mineiro da Borralha com a geologia local adaptada de Noronha (1984).	41
Figura 4.4. Colheita de uma amostra de solo, pá de jardineiro (fotos de Carla Candeias, 2014).	42
Figura 4.5. Fluxograma ilustrando as diferentes fases do trabalho de preparação das amostras.	43
Figura 4.6. Primeira fase de tratamento de solo, estufa e solos na secagem.	44
Figura 4.7. a) Almofariz, recipiente com amostra, pincel, espátula e saco para colocar excedente da amostra, b) Panela de ágata com amostra.	45
Figura 4.8. (a) Moinho de maxilas utilizado na fragmentação grosseira das amostras; (b) Amostra após fragmentada no moinho de maxilas.	45
Figura 4.9. Medição do pH dos solos.	47
Figura 4.10. Determinação da matéria orgânica: (a) cadinhos com amostra e pinça; (b) balança e cadinho (pesagem); (c) transporte dos cadinhos com amostras no exsicador; (d) mufla com os cadinhos.	48
Figura 4.11. Espectrofotómetro de Fluorescência de Raios-X PANalytical Modelo Axios.	50
Figura 4.12. Espectrofotómetro de Difração de Raios-X PANalytical Modelo Axios.	50

Figura 4.12. Microsonda Electrónica.	51
Figura 5.1. Fotos mostrando alguns pormenores de resíduos sólidos mineiros identificados na zona da Lavaria Velha (a, b, c) e zona da lavaria Nova - barragem de rejeitados (e, f).	57
Figura 5.2. Dendograma resultante da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo R e em Modo Q tendo em consideração os resultados das análises químicas dos resíduos da atividade mineira.	60
Figura 5.3. Dendograma com os respetivos clusters.	61
Figura 5.4. Diagrama de caixa-e-bigodes (box-plots) para todas as variáveis estudadas em amostras de solos. Todas as variáveis são expressas em mg kg^{-1} com exceção do Fe, Ca, P, Mg, MO, Ti, Al, Na, K e S que são expressas em %.	64
Figura 5.5. Dendograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo R.	66
Figura 5.6. Dendograma resultante da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo Q.	67
Figura 5.7. Explicação dos cinco primeiros eixos da análise ACP.	68
Figura 5.8. Projeção das coordenadas das 38 variáveis nos quatro primeiros planos fatoriais (eixo1/eixo2, eixo1/eixo3, eixo1/eixo4, eixo1/eixo5).	70
Figura 5.9. Cartografia das coordenadas das amostras no fator 1 [Se, Ag, Pb, Fe, Bi, Mo, Te, Sb, Cd, S, Au, Zn, As, Cu, W, Tl - valores negativos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respetivas coordenadas.	71
Figura 5.10. Cartografia das coordenadas das amostras no fator 2 [Mg, Ti, K, Ga, Ba, Al, Sc, V, La, (Tl), Th - valores positivos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respetivas coordenadas.	72
Figura 5.11. Cartografia das coordenadas das amostras no fator 3 [Ca, Sr, Mn, pH e W - valores negativos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respetivas coordenadas.	74
Figura 5.12. Cartografia das coordenadas das amostras no fator 4 [Cu, Co e (Zn) - valores positivos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respetivas coordenadas.	75
Figura 5.13. Cartografia das coordenadas das amostras no fator 5 [MO, Hg - valores positivos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respetivas coordenadas.	75
Figura 5.14. Cartografia dos teores de Ag com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – $0,35 \text{ mg kg}^{-1}$); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais agrícolas residenciais; laranja entre o limite para zonas naturais agrícolas residenciais e zonas comerciais industriais; vermelho - entre os valores para comerciais industriais e o valor máximo).	78
Figura 5.15. Cartografia dos teores As com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 11 mg kg^{-1}); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais agrícolas residenciais; laranja entre o limite para zonas naturais agrícolas residenciais e zonas comerciais industriais; vermelho - entre os valores para comerciais industriais e o valor máximo).	79
Figura 5.16. Cartografia dos teores Ba com base nos valores de percentis para a fração	79

granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 53 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais | agrícolas.

Figura 5.17. Cartografia dos teores de Bi com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm. O valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 2 mg kg⁻¹. 80

Figura 5.18. Cartografia dos teores Cd com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 0,1 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais; laranja entre o limite para zonas naturais e zonas residenciais; vermelho - entre os valores para zonas residenciais e as zonas comerciais | industriais, vermelho escuro - entre os valores para comerciais | industriais e o valor máximo). 80

Figura 5.19. Cartografia dos teores Cu com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 16 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais | agrícolas | residenciais; laranja entre o limite para zonas naturais | agrícolas | residenciais e zonas comerciais | industriais; vermelho - entre os valores para comerciais | industriais e o valor máximo). 81

Figura 5.20. Cartografia dos teores de Fe com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm. O valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 2,74%. 81

Figura 5.21. Cartografia dos teores Mo com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 0,5 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais | agrícolas | residenciais; laranja entre o limite para zonas naturais | agrícolas | residenciais e zonas comerciais | industriais; vermelho - entre os valores para comerciais | industriais e o valor máximo). 82

Figura 5.22. Cartografia dos teores de P com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm. O valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 0,038%. 82

Figura 5.23. Cartografia dos teores Pb com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 21 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais | agrícolas; laranja entre o limite para zonas naturais | agrícolas e zonas residenciais; vermelho - entre os valores para zonas residenciais e as zonas comerciais, vermelho escuro - entre os valores para comerciais e zonas industriais). 83

Figura 5.24 Cartografia dos teores de S com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm 83

Figura 5.25 Cartografia dos teores Sb com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 1,5 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais | agrícolas | residenciais; laranja entre o limite para zonas naturais | agrícolas | residenciais e zonas comerciais | industriais; vermelho - entre os valores para comerciais | industriais e o valor máximo). 84

Figura 5.26. Cartografia dos teores de Se com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm. 84

Figura 5.27. Cartografia dos teores de Tl com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 3 mg kg⁻¹); vermelho – valor acima do limite fixado para este elemento para zonas 85

naturais | agrícolas | residenciais | comerciais | industriais

Figura 5.28. Cartografia dos teores de V com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 3 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite fixado para este elemento para zonas naturais | agrícolas | residenciais | comerciais | industriais 85

Figura 5.29. Cartografia dos teores de W com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm 86

Figura 5.30. Cartografia dos teores de Zn com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (símbolo branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental; símbolo amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais; símbolo laranja entre o limite para zonas naturais e zonas residenciais; símbolo vermelho - entre os valores para zonas residenciais e o valor máximo). Os valores tiveram em consideração que o solo apresenta uma textura fina 86

Figura 5.31. Cartografia do Índice de Contaminação utilizando nos cálculos (a) os dados geoquímicos de base dos solos de Portugal como valores de fundo geoquímico) e (b) os valores de fundo geoquímico para os micaxistos (por ser a litologia dominante na zona em estudo). 89

Figura 5.32. Cartografia do Índice de Contaminação utilizando nos cálculos (a) os dados geoquímicos de base dos solos de Portugal como valores de fundo geoquímico) e (b) os valores de fundo geoquímico para os micaxistos (por ser a litologia dominante na zona em estudo). 91

Índice de Tabelas

Pág

Quadro 2.1. Coordenadas geográficas das instalações da Borralha usando o sistema de coordenadas WGS84 29N e o sistema de latitude e longitude convencional.	9
Quadro 2.2. Variação demográfica das freguesias pertencentes aos Couto Mineiro da Borralha (Fonte: www.ine.pt, 2014).	10
Quadro 2.3. Paragénese dos minerais da Borralha (adaptado de Noronha, 1983).	22
Quadro 2.4. Paragénese dos filões mineralizados.	24
Quadro 3.1. Produção da mina da Borralha em minério de tungsténio entre 1975 e 1980 (Noronha, 1983).	31
Quadro 3.1. Variação das concentrações (mg kg^{-1}) em materiais da escombreira de inertes e da barragem de rejeitados (valores extraídos de Ribeiro, 2010).	37
Quadro 4.1 - Correspondência entre as amostras recolhidas e a respetivas unidades geológicas.	42
Quadro 4.2. Informações relativas às amostras representativas de resíduos mineiros sólidos identificados na zona em estudo designadamente material de fundição, barragem de resíduos e escombreiras.	43
Quadro 4.3. Limites de deteção do método analítico MA250 do ICP-MS utilizado na análise das amostras de solos e das rochas (ACME, 2014).	49
Quadro 4.4. Valores de referência utilizados no presente estudo.	
Quadro 5.1. Parâmetros estatísticos relativos aos valores de pH e OM e das concentrações de 36 elementos nas amostras de resíduos sólidos da atividade mineira (Lavaria Velha).	58
Quadro 5.2. Parâmetros estatísticos relativos aos valores de pH e OM e das concentrações de 36 elementos nas amostras recolhidas na Barragem de rejeitados (Lavaria Nova).	59
Quadro 5.3. Mineralogia nas amostras selecionadas de solos da Borralha.	62
Quadro 5.4 Estatística descritiva no conjunto dos dados analíticos (setenta e sete amostras/35 elementos). Todas as variáveis são expressas em mg kg^{-1} com exceção das variáveis Fe, Ca, P, Mg, MO, Ti, Al, Na, K e S que são expressas em % e as variáveis Au e Hg que estão expressas em $\mu\text{g kg}^{-1}$.	63
Quadro 5.5. Parâmetros estatísticos relativos aos valores de pH e MO e das concentrações de 36 elementos nas amostras de solo da Borralha tendo em consideração as litologias dominantes.	65
Quadro 5.6. Coordenadas das 38 variáveis nos cinco primeiros fatores.	69
Quadro 5.7. Análises químicas de amostras do Granito da Borralha e de uma amostra representativa de micaxisto (dados extraídos de Noronha, 1983).	73
Quadro 5.8. Definição dos valores de fundo local tendo em consideração os valores do range não anómalo para os solos.	76
Quadro 5.8. Grau de enriquecimento/empobrecimento dos solos da Borralha num dado elemento.	77
Quadro 6.1. Plano de ação para a área numa perspetiva de estudos futuros a realizar.	94

Índice de anexos

	Pág
Anexo I - Resultados de pH e SOM realizados no laboratório.	103
Anexo II – Resultados das análises químicas das amostras de solo obtidas por ICP-MS	105
Anexo III – Espectros relativos às amostras pertencentes aos diferentes clusters	111
Anexo IV – Matriz de Correlação tendo em conta a globalidade dos resultados (n=77)	113

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da disciplina de dissertação do Mestrado em Recursos Geológico. Intitula-se ***“Risco associado à exposição a teores elevados de metais na área mineira da Borralha”*** e teve como principal finalidade determinar as áreas com maiores concentrações de metais pesados, ou seja, identificar as zonas com maior grau de contaminação.

1.1 O IMPACTE AMBIENTAL ASSOCIADO À ATIVIDADE MINEIRA

De um modo geral, o impacte ambiental consequente da indústria mineira provém de variados fatores, pelo que todos os processos aplicados no período compreendido entre o início dos trabalhos de investigação até ao encerramento de uma mina merecem especial atenção (Gonçalo, 2013). A degradação causada pelo abandono das minas é globalmente conhecida, existindo inúmeras referências aos impactes ambientais gerados nesses locais, como a contaminação de aquíferos, rios e solos, alterações das paisagens impacto nos ecossistemas e na saúde humana (González e Campo, 2008). Neste tipo de atividade os impactes ambientais estão associados essencialmente a:

- **Escombreiras:** os dois fatores mais importantes são a sua estabilidade operacional e a estabilidade a longo prazo. Os fatores mais importantes que condicionam a estabilidade das escombreiras são: a subsidência e falha dos taludes, a perturbação das escorrências superficiais e das infiltrações e conseqüentemente a lixiviação de metais e contaminantes. As escombreiras devem ser periodicamente avaliadas tendo em conta os seguintes parâmetros: o volume de escombros produzidos, a composição química e mineralógica, a lixiviação de potenciais contaminantes, as propriedades físicas e técnicas dos materiais depositados na escombreira, os parâmetros hidrológicos e a distribuição granulométrica. A estabilidade das escombreiras depende da estabilidade dos materiais e dos declives dos seus taludes. Estes podem ser suavizados de forma a permitir a fixação de vegetação, minimizando a erosão causada pelo vento e pela chuva, fixando ou acumulando alguns dos elementos contaminantes e reduzindo o impacte visual. Outro aspeto importante é a bombagem da água, com o intuito de reduzir o nível de água e a pressão interna.
- **Barragens de rejeitados do tratamento de minérios:** são estruturas que requerem alguma atenção pois a sua instabilidade estrutural pode transformar estes depósitos em focos de poluição ambiental com riscos para a saúde das populações devido à erosão, ao transporte atmosférico através de poeiras e à migração de contaminantes para as águas superficiais e subterrâneas. O armazenamento de resíduos em barragens de rejeitados contém algumas condicionantes como a dificuldade em efetuar-se uma separação entre materiais suscetíveis de drenagem e inertes, a alteração paisagística e as infiltrações através das estruturas da barragem. Os resíduos inertes podem ser utilizados na construção de estradas no local mineiro ou na modificação da topografia da própria

barragem de armazenamento. No entanto, a maior parte destes resíduos permanece no local sem qualquer tipo de utilização. A construção da barragem de rejeitados deve ter em consideração as seguintes propriedades: a caracterização mineralógica, química e geotécnica dos resíduos, a gestão da água, a cobertura de vegetação, a avaliação do impacto ambiental e a monitorização e segurança após o encerramento (Fiúza, 2009). Relativamente à reabilitação das barragens de resíduos também se deve ter em consideração alguns fatores como a estabilidade física, a segurança geral (prevenção do acesso público, vedação de áreas perigosas, sinais visíveis de alerta, inspeções periódicas), a geração de poeiras, a perturbação nas escorrências superficiais, na infiltração e nos canais de drenagem, a alteração paisagística e a lixiviação de metais e contaminantes, de reagentes residuais e outros contaminantes. Nas áreas mais vulneráveis, a erosão pode ser minimizada com a plantação de vegetação apropriada, e em alguns casos, a regeneração natural é a mais apropriada. Outro aspeto importante da integração paisagística é a estabilização dos taludes e de rocha exposta, impedindo colapsos. Todos os processos de alteração ambiental com o passar dos anos vão-se intensificando, devido a condicionantes ambientais como por exemplo o clima, em particular a precipitação, temperatura e a insolação, que interfere significativamente na disponibilidade de água, nas condições de drenagem, no controlo da cinética de reações de alteração de minerais primários e das neofomações e na dispersão de poeiras.

- **Drenagem ácida de mina:** A solubilidade dos metais pesados é influenciada pelo pH da solução, ou seja, águas com um pH baixo possuem concentrações mais elevadas de metais. O pH diminui quando numa solução aquosa estão presentes metais propícios à hidrólise. No entanto, a capacidade de transportar metais através da água não depende apenas do seu pH, também depende do seu potencial redox (Eh). O processo de meteorização química, neste caso, detém um papel muito importante, pois é através de um conjunto de reações químicas interligadas que os diferentes contaminantes serão libertados, quer do interior da mina quer das escombrelas, para o ciclo hídrico, tornando-se móveis e potenciais solutos tóxicos (Younger et al., 2002). Do conjunto de sulfuretos comuns, a oxidação e dissolução da pirite (FeS_2) constituem a principal fonte de acidez das águas de escorrência das escombrelas. A contaminação propagada pela drenagem ácida é assim o principal fator de degradação da qualidade ambiental associada às escombrelas abandonadas.

As explorações mineiras abandonadas e em particular os locais de exploração têm também um forte impacto na paisagem pois criam desequilíbrios no meio. Geralmente, o impacto está diretamente ligado às características originais da área em estudo (tipo de paisagem e de vegetação), à intensidade de exploração, ao método usado para a extração, à quantidade de material aproveitado, às características do material depositado. Este tipo de impacto é sentido principalmente quando os locais de extração e de deposição se encontram próximos de vias públicas, escolas, lugares de lazer, etc. A deposição direta de grandes volumes de material estéril, que modificam as características físicas, químicas e biológicas do local, tem um forte impacto na flora e no solo. A extensão deste tipo de impacto pode ainda ser agravada através da erosão desse material e pela presença de drenagens ácidas que com a sua cor avermelhada característica (presença de Fe em elevadas concentrações) vão ter um impacto quando se

juntam às águas naturais. Após o fecho da mina, a empresa responsável pela exploração deverá levar a cabo o plano de recuperação da área em causa, para que o impacte visual do local possa ser minimizado. No entanto, o que frequentemente acontece é o abandono das frentes de exploração, sem que exista qualquer trabalho de recuperação, como a remoção das escombrelas e dos equipamentos. Para minimizar o impacte visual é importante elaborar um plano de recuperação com o intuito de obter uma boa integração no meio ambiente envolvente, e conseqüentemente, tornar o local mais apelativo. Este plano pode passar pela simples construção de barreiras de terra revestida com vegetação (http://www.Ineg.pt/CienciaParaTodos/edicoes_online/diversos/praticas_ambientais/texto).

Atualmente existe uma preocupação crescente em caracterizar, recuperar e reabilitar os terrenos impactados pela atividade mineira, já que constituem um risco potencial para a saúde da população e do meio ambiente (González e Campo, 2008).

No caso particular das minas abandonadas, os efeitos da atividade mineira não afetam só o local de exploração, mas também as áreas circundantes, resultando na contaminação de solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas, e a própria vegetação.

Os estudos realizados para se atingir esse objetivo devem identificar os espaços afetados pelas descargas de rejeitos, pelos depósitos de resíduos mineiros, parques de maquinarias e de material armazenado assim como todas as instalações existentes, mas também há que caracterizar os diferentes meios amostrais (rochas, solos, sedimentos, águas, vegetação e materiais das escombrelas) da zona envolvente à área mineira.

Esta dissertação pretende não só analisar os resultados obtidos da análise de amostras de solo, sedimentos e rochas, mas também correlacionar esses resultados com a proximidade aos ambientes mineiros, permitindo assim identificar as áreas mais contaminadas.

Apresenta algumas sugestões de estratégias para diminuir o impacte das elevadas concentrações na área: a cobertura e impermeabilização dos depósitos de resíduos; a diluição dos terrenos com solo não contaminado; o transporte dos escombros para o interior da mina; a utilização de processos de fitorremediação para remoção dos contaminantes do solo através da utilização de plantas.

1.2 PRINCIPAIS ELEMENTOS QUÍMICOS CONTAMINANTES E EFEITOS NA SAÚDE

A principal mineralização da mina da Borralha é caracterizada pela presença de volframite, scheelite e de sulfuretos associados, tais como a calcopirite, pirite, blenda, molibdenite e bismutinite (Noronha, 1983). Os elementos químicos presentes nestas fases mineralógicas podem contribuir para que a área envolvente à mina da Borralha apresente algum enriquecimento em Ag, As, Bi, Cu, F, Fe, Mn, Mo, Pb, S, Sb, Sn, W, Zn.

Prata (Ag): elemento químico que pertence ao grupo dos metais de transição, geralmente, ocorre como subproduto da mineralização do chumbo e está associado ao cobre. A Ag quando se apresenta em excesso é tóxica. No entanto, a maior parte dos seus sais não são tóxicos. Estes compostos são absorvidos pelo corpo e permanecem no sangue até se depositarem nas membranas mucosas. Há contudo, outros compostos de prata, como o nitrato, que têm um efeito antisséptico.

Arsénio (As): elemento químico semimetálico, tri ou pentavalente, que cristaliza no sistema romboédrico, sendo geralmente macio e granular. Encontra-se, frequentemente, na forma de arsenietos metálicos, sulfuretos e como óxidos de arsénio. O As é um elemento importante uma vez que a arsenopirite é um dos sulfuretos da paragénese da Borralha. Conhecendo o potencial poluente do As, este é um elemento crítico não só devido à extensão de dispersão do mesmo pelas redondezas das escombrelas mas também devido à sua toxicidade (Sousa, 2010).

Bismuto (Bi): elemento químico pesado, trivalente, quimicamente semelhante ao arsénio e ao antimónio. É um dos metais com maior potencial diamagnético, com uma condutividade térmica baixa e com uma alta resistência elétrica. O Bi é também tóxico, podendo provocar alterações significativas ao nível do fígado, aparecimento de fadiga, depressão, ansiedade, irritabilidade e perda de memória. Este metal ocorre, geralmente, no jazigo da Borralha associado à calcopirite ou a outro sulfureto, mas também pode aparecer sobre forma de elemento nativo.

Cobre (Cu): conhecido desde a pré-história o Cu é atualmente um dos metais mais importantes na indústria, tanto na produção de materiais condutores de eletricidade como de ligas metálicas. Quimicamente, o cobre encontra-se classificado como um metal de transição e tem alta condutividade térmica e elétrica. Este metal reage lentamente com o oxigénio formando vários compostos no estado oxidado. Reage com o sulfureto de hidrogénio e com soluções contendo sulfureto, formando à superfície diversos sulfuretos de cobre, como é o caso da calcopirite, sulfureto mais comum nos filões da Borralha. O Cu é um elemento essencial à vida em geral. No caso particular do ser humano participa no processo de fixação do ferro na hemoglobina do sangue, estando também presente em concentrações significativas no cérebro e fígado. Todos os compostos de Cu apresentam um determinado grau de toxicidade, por exemplo uma quantidade de 30 gramas de sulfato de cobre é potencialmente letal em humanos. As atividades mineiras podem provocar a contaminação dos rios e águas subterrâneas com cobre e outros metais, tanto durante como após a exploração.

Flúor (F): pertence ao grupo dos halogénios, possui uma elevada eletronegatividade e é bastante reativo. A sua forma ionizada (F⁻) é extremamente perigosa, podendo causar queimaduras graves se estiver em contato com tecidos vivos. Este elemento, no estado gasoso, é fortemente oxidante e forma compostos com praticamente todos os elementos, incluindo os gases nobres. O F encontra-se na natureza combinado com muitos elementos, especialmente com o silício. No caso em estudo, este elemento está principalmente associado à fluorite. Porém também aparece relacionado em menores quantidades com a apatite e com a biotite.

Ferro (Fe): é um metal de transição e é o quarto mais abundante da crosta terrestre. Este elemento encontra-se à temperatura ambiente no estado sólido. Pode ser extraído da natureza sob a forma de minério de ferro que depois é transformado para a indústria. O ferro faz parte da composição de diversos minerais, como por exemplo: a hematite, a magnetite, a pirite e a ilmenite. Tal como os elementos químicos anteriores, o Fe em excesso é tóxico podendo ser responsável pelo envenenamento de um ser vivo.

Manganês (Mn): é um metal distribuído em diversos ambientes geológicos, encontrando-se na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. Este elemento é essencial para os seres humanos e está presente naturalmente em certos alimentos, porém, em diminutas quantidades. Em concentrações elevadas no organismo, pode provocar efeitos tóxicos de diferentes intensidades, sendo que o mais grave é quando afeta o sistema nervoso central.

Molibdênio (Mo): é um metal de transição, utilizado industrialmente, em poucas quantidades, no fabrico de diversas ligas metálicas de aço para endurecê-la e torná-la mais resistente à corrosão. A principal fonte de Mo é o mineral molibdenite (MoS_2). No entanto a volframite pode conter, em proporções reduzidas algum molibdênio. O Mo é obtido da mineração de seus minerais e como subproduto da mineração do cobre. O Mo pode ser encontrado na natureza, como por exemplo na água do mar, podendo ser facilmente absorvido pelos seres vivos. Este elemento, em quantidades diminutas, é essencial à vida e a sua deficiência no organismo pode causar graves problemas (embora raramente ocorra já que este elemento é encontrado em muitos alimentos) (Emslsy, 1991).

Chumbo (Pb): é um metal pesado, maleável, de baixa condutividade elétrica e resistente à corrosão. Raramente é encontrado no estado elementar. O mineral de chumbo mais comum é a galena, porém também pode aparecer em associação com os minerais de cobre, zinco e prata. Os efeitos provocados nos seres vivos, quando permanecem em contacto com este elemento metálico, são bastante graves. Este elemento é considerado o mais tóxico e perigoso dos metais sendo designado por toxina crónica. O Pb pode causar vários efeitos indesejáveis ao ser humano, tais como: (a) perturbação da biossíntese da hemoglobina e anemia, (b) aumento da pressão sanguínea, (c) aborto, (d) alterações no sistema nervoso, nos rins e no cérebro. A toxicidade induzida pelo Pb vai depender não só da quantidade e da permanência de exposição mas também da idade do indivíduo exposto, estado de saúde e estado nutricional (Moreira, 2004; Sousa, 2010).

Enxofre (S): ocorre em diversos minerais de sulfato e sulfuretos ou em forma pura nas regiões vulcânicas. Este elemento químico é essencial à vida de todos os organismos vivos, fazendo parte de alguns constituintes importantes como os aminoácidos. É utilizado em fertilizantes, além de ser um dos constituintes da pólvora, de medicamentos e de inseticidas. Pode ser encontrado em grandes quantidades sob a forma de sulfuretos (galena) e de sulfatos (gesso). Na forma nativa é encontrado junto a fontes termais, zonas vulcânicas e em minas de galena e esfalerite. Para além destas ocorrências este composto ainda pode ser encontrado, em pequenas quantidades, nos combustíveis fósseis como carvão e petróleo, cuja combustão produz dióxido de enxofre que combinado com a água resulta na chuva ácida. Os compostos de enxofre são bastante tóxicos e em altas concentrações provocam hemorragias nos pulmões.

Antimónio (Sb): na forma elementar é um sólido cristalino que apresenta uma condutividade elétrica e térmica baixa, evaporando a baixas temperaturas. Este elemento é encontrado na natureza em diversos minerais, apesar de ser um elemento pouco abundante. O principal minério é a antimonite. O Sb e muitos dos seus compostos são tóxicos. A sua toxicidade depende do seu estado químico, por exemplo, o antimónio metálico é relativamente inerte, no entanto a estibina (Sb_2S_3) é altamente tóxica (Sousa, 2010).

Estanho (Sn): é um metal, cristalino, de baixo ponto de fusão e com alguma resistência à corrosão. Este metal pode ser utilizado como catalisador quando o oxigénio se encontra dissolvido, acelerando o ataque químico. O Sn é um elemento relativamente escasso, obtido principalmente da cassiterite, sendo este o único mineral com importância comercial. A maioria

do Sn do mundo é produzida a partir de depósitos plácer. O estanho pode ser encontrado em pequenas quantidades em alimentos enlatados não sendo no entanto prejudicial aos seres humanos.

Tungsténio (W): é um metal, que só pode ser encontrado na natureza combinado com outros elementos. Os minerais mais importantes são a volframite e a scheelite. Este elemento possui um alto ponto de fusão, alta densidade e dureza elevada. A volframite é um mineral de tungstato de ferro e manganês que pode variar entre dois minerais: tungstato de ferro (ferberite) e tungstato de manganês (hubnerite). A volframite é um mineral com estrutura cristalina monoclinica e ocorre frequentemente nos veios hidrotermais associado a jazigos de zinco ou em veios de quartzo associados a rochas graníticas. O tungsténio interfere com o metabolismo do Mo e do Cu, que são tóxicos para a vida animal.

Zinco (Zn): é um metal, que à temperatura ambiente contém uma elevada resistência à deformação plástica. É um elemento pouco abundante na crosta terrestre, porém pode ser obtido com facilidade. Os minerais de Zn mais comuns são a esfalerite (sulfuretos), a smithsonite (carbonato), a hemimorfite (silicato) e franklinite (óxido). O óxido de zinco é o composto mais utilizado industrialmente, especialmente como base de pigmentos brancos para tintas, na indústria de borracha e em protetores solares. Outros compostos importantes são o cloreto e sulfureto de zinco. Embora o zinco seja um composto essencial para a saúde humana, o excesso deste pode ser prejudicial. O Zn é um elemento químico essencial para a vida: (a) intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, (b) estimula a atividade das enzimas, contribuindo para um bom funcionamento do sistema imunológico. No entanto, o teor elevado de Zn no organismo, pode causar intoxicação, anemia hemolítica grave, insuficiência no fígado ou/e nos rins. O Zn é altamente tóxico e o envenenamento muitas vezes pode ser fatal. Comparativamente com outros iões metálicos com propriedades químicas semelhantes, o zinco é relativamente inofensivo. Apenas em doses elevadas, entre 100-300 mg de zinco por dia, doses farmacológicas, pode ter efeito tóxico o que faz com que estas intoxicações agudas sejam raras (<http://revista.apnep.pt/index.php/accordion-a/artigos/zinco-fisiopatologia-clinica-e-nutricao>).

1.3 OBJETIVOS DO ESTUDO E METODOLOGIAS DE TRABALHO

Este trabalho pretende caracterizar a zona envolvente à área mineira da Borralha onde o equilíbrio existente no ambiente primário foi alterado pela extração do minério. Incide particularmente na caracterização geoquímica e mineralógica de amostras de solos e na avaliação da extensão do impacte das atividades mineiras e do grau de contaminação dos solos.

Para concretizar os objetivos definidos no ponto anterior, foi estabelecida uma metodologia de trabalho que envolveu as seguintes etapas principais:

- Levantamento bibliográfico sobre a área em estudo designadamente: (a) localização geográfica, (b) o enquadramento histórico e socioeconómico, (c) o tipo de clima, (d) a geomorfologia, (e) o enquadramento geológico e geologia local, (f) o tipo de solo, (g) a hidrologia, (h) a flora e a (i) atividade mineira;
- Definição dos impactes ambientais da atividade mineira na zona da Borralha;

- Descrição da metodologia de amostragem, preparação física das amostras de solo, sedimentos e de amostras de rocha;
- Determinação de parâmetros físicos, tais como, a medição de pH e a determinação da matéria orgânica.
- Preparação das amostras para análise geoquímica por ICP-MS, Fluorescência de Raios-X e Microsonda Electrónica.
- Tratamento dos dados utilizando métodos estatísticos univariados, bivariados e multivariados
- Interpretação dos resultados.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Para além do capítulo introdutório e das referências bibliográficas, a presente dissertação inclui mais quatro capítulos, organizados da seguinte forma:

Capítulo 2: enquadramento da área de estudo, com descrição do clima, geomorfologia, enquadramento geológico, solos, hidrologia, flora, a história e a atividade de mineração.

Capítulo 3: avaliação dos impactes ambientais da mina da Borralha identificando os diferentes focos de contaminação e os diferentes impactes.

Capítulo 4: apresentação da metodologia analítica contendo uma descrição detalhada das técnicas e procedimentos analíticos usados na preparação de amostras e na aquisição de dados.

Capítulo 5: apresentação e discussão dos resultados obtidos tendo por base a análise estatística uni e multivariada, na distribuição espacial da contaminação do solo em área de atividade mineira da Borralha e na avaliação do grau de contaminação.

Capítulo 6: principais conclusões e trabalhos futuros a realizar na área em estudo.

2 ENQUADRAMENTO DA ÁREA EM ESTUDO

2.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A zona de estudo localiza-se no extremo sul do concelho de Montalegre, entre a Serra da Cabreira e a Serra do Barroso, a 41 km da sede do concelho e a 5 km da albufeira da Venda Nova. É atravessada pela Estrada Nacional N311 e a 4 km da Estrada Nacional N103, permitindo um fácil acesso (Fig. 2.1). A zona tem aproximadamente 2611 hectares, onde se incluem as freguesias de Salto e Venda Nova, concelho de Montalegre, e a freguesia de Campos, concelho de Vieira do Minho, pertencentes ao distrito de Vila Real, sub-região Alto Douro e Trás-os-Montes.



Figura 2.1. Localização geográfica da área de estudo (adaptado de www.guiageo-portugal.pt e www.aeportugal.pt, 2014).

Quadro 2.1. Coordenadas geográficas das instalações da Borralha usando o sistema de coordenadas WGS84 29N e o sistema de latitude e longitude convencional.

	UTM 29N	Convencional
Latitude	4611935,32	41°39'16,77"
Longitude	584790,24	7°58'54,03"

O Couto Mineiro da Borralha encontra-se inativo desde 1986 (Noronha, 1983). Este abrange várias explorações, sendo uma delas a exploração da mina da Borralha. A concessão mineira da Borralha ocupa uma área de cerca de 2000 m de comprimento, na direção E-O, e uma largura de cerca de 1000 m.

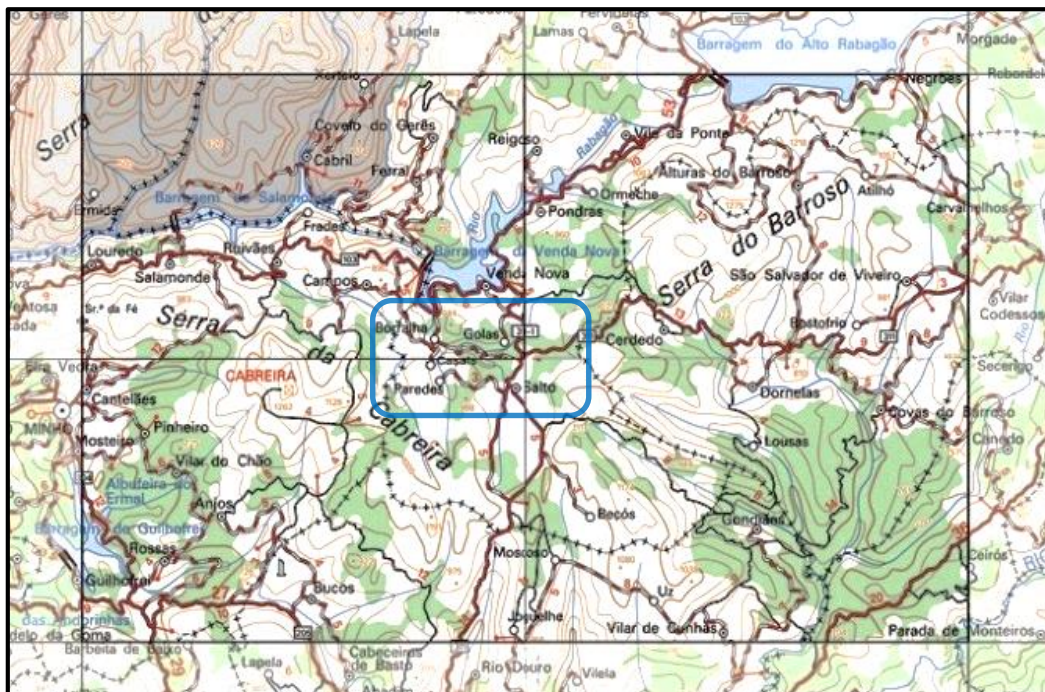


Figura 2.2. Localização da mina da Borralha (adaptado; <http://4.bp.blogspot.com> e <http://www.igeoe.pt/>, 2014).

2.2 ENQUADRAMENTO SOCIOECONÓMICO

A demografia da freguesia de Salto e das freguesias mais próximas sofreu grandes variações (Quadro 2.2) sendo a flutuação dos preços dos metais a causa responsável por esta variação.

Quadro 2.2. Variação demográfica das freguesias pertencentes aos Couto Mineiro da Borralha (Fonte: www.ine.pt, 2014).

	Concelho	Montalegre		Vieira
	Freguesias	Salto	Venda Nova	Campos
	Área (km²)	77,89	7,97	13,13
Ano	1864	1559	267	403
	1878	1562	305	443
	1890	1508	312	412
	1900	1513	289	420
	1911	2300	362	477
	1920	1937	342	488
	1930	1958	312	451
	1940	2990	542	578
	1950	4202	1071	805
	1960	3434	659	648
	1970	3258	524	311
	1981	3052	509	426
	1991	2375	421	315
2001	1867	401	240	
2011	1429	262	185	

Ao longo do século XX observa-se um aumento de população e habitantes, na área em estudo, principalmente após o início da exploração mineira. Devido à forte procura pelo volfrâmio, verifica-se um aumento da população local, proveniente de diferentes locais para trabalhar na atividade mineira.

Durante a Primeira e Segunda Guerra Mundial (séc. XX) a atividade mineira foi o polo empregador do concelho, atraindo muitos operários de todo o país. A procura de volfrâmio para fins militares foi bastante elevada durante a Segunda Guerra Mundial e no pós-guerra, com a Guerra Fria. Neste período a aldeia de Salto teve um aumento significativo na sua população, sendo a área mineira alvo de disputa por várias empresas devido à sua riqueza.

As minas laboraram oficialmente de 1902 até 1986, altura em que fecharam portas abruptamente, fruto, entre outras contingências, de graves problemas financeiros da empresa. No seu legado, as Minas da Borralha apresentam-se como as principais produtoras de concentrados de volfrâmio até sensivelmente 1930, altura em que a produção das Minas da Panasqueira ultrapassou definitivamente as da Borralha. Porém, ao longo da sua história, as Minas da Borralha mantiveram-se firmemente na segunda posição da tabela de produção nacional de ferro-tungsténio até ao seu encerramento. A mina da Borralha atingiu uma produção global de concentrados de volframite e scheelite que rondaria as 18500 toneladas. A maior produção anual ocorreu no ano de 1955, com 524,311 toneladas/hora, das quais 44,385 provieram do trabalho dos “apanhistas” e o restante da brecha Sta. Helena. O recorde de produção mensal está em 100 toneladas e foi atingido em maio de 1944, nos períodos mais recente, de 1975-1980, a produção média anual foi de 302,805 toneladas e a produção global foi de 1816,95 toneladas. Do seu legado histórico faz também parte a única Fundação de concentrados de volfrâmio, pertença de uma companhia mineira, edificada em finais da década de 1940 e em laboração a partir de 1953 (Araújo, 2012).

Entre 1981 e 1986, as cotações dos minérios de tungsténio desceram mais de 50% ocorrendo uma grave crise mundial neste setor. Esta situação refletiu-se em Portugal, com notável agravamento, levando ao encerramento da mina da Borralha. O encerramento da mina obrigou a que uma grande parte da população procurasse novos empregos fora da região, abandonando as suas habitações.

Atualmente a população desta zona encontra-se bastante envelhecida e a grande fonte de rendimento desta região e do concelho é o setor terciário, sobretudo a agricultura.

2.3 CLIMA

O clima em Portugal varia significativamente de região para região e é influenciado pelo relevo, latitude e proximidade do mar (Figura 2.3).

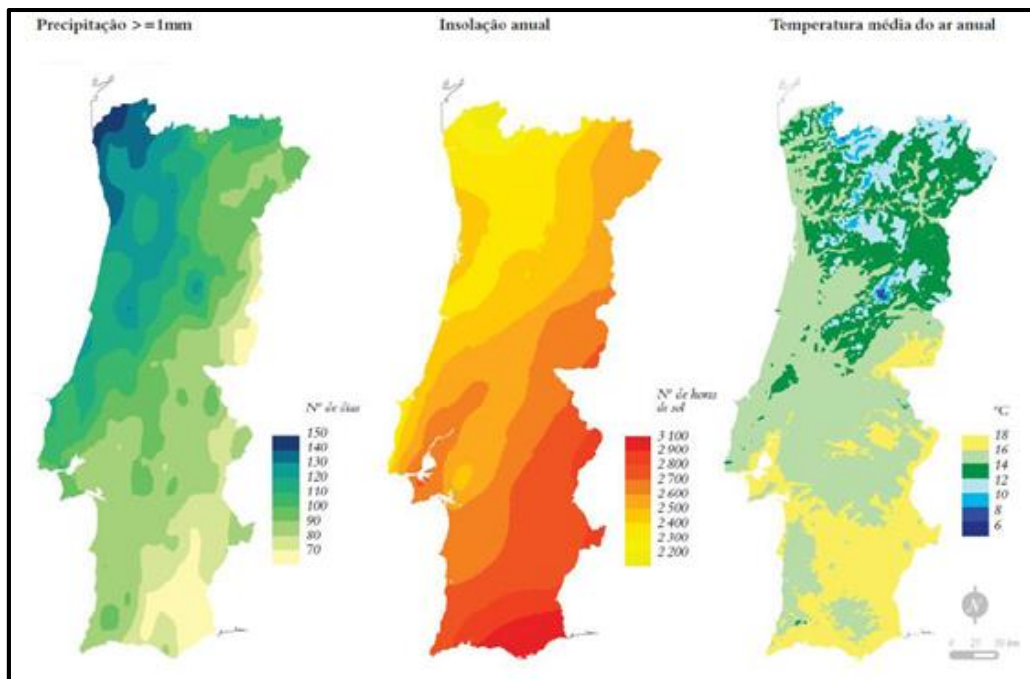


Figura 2.3. Precipitação, insolação anual e temperatura média do ar anual (extraído de IPMA, 2014).

Com base nos dados climáticos recolhidos pelo Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA) entre 1993 e 2010, a área de estudo possui um clima temperado, com invernos chuvosos e verões secos. As temperaturas variam entre os 6,2 °C (janeiro) e os 21,7 °C (agosto) com humidade relativa a variar entre os 80-100% (janeiro) e 0-15% (julho/agosto) (Fig. 2.4; <http://www.ipma.pt>, 2014).

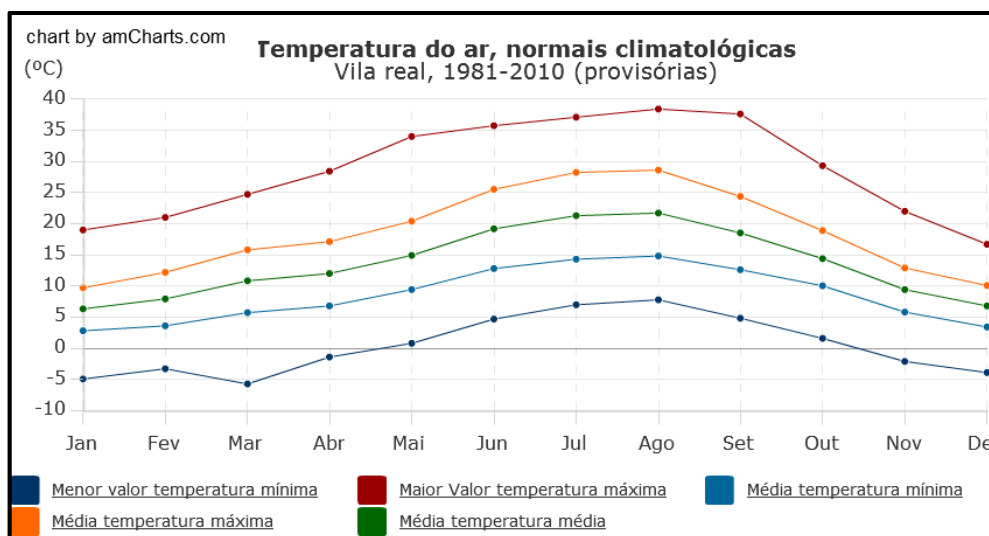


Figura 2.4. Representação gráfica da variação de temperaturas registadas na Estação Climatológica de Vila Real, no período compreendido entre 1981 e 2010 (dados disponíveis em www.ipma.pt, 2014).

A precipitação média mensal apresenta um valor mínimo nos meses de julho e agosto (15.1-26.5 mm) e um valor máximo nos meses de outubro a janeiro (129.0-141.9 mm) (Fig. 2.3).

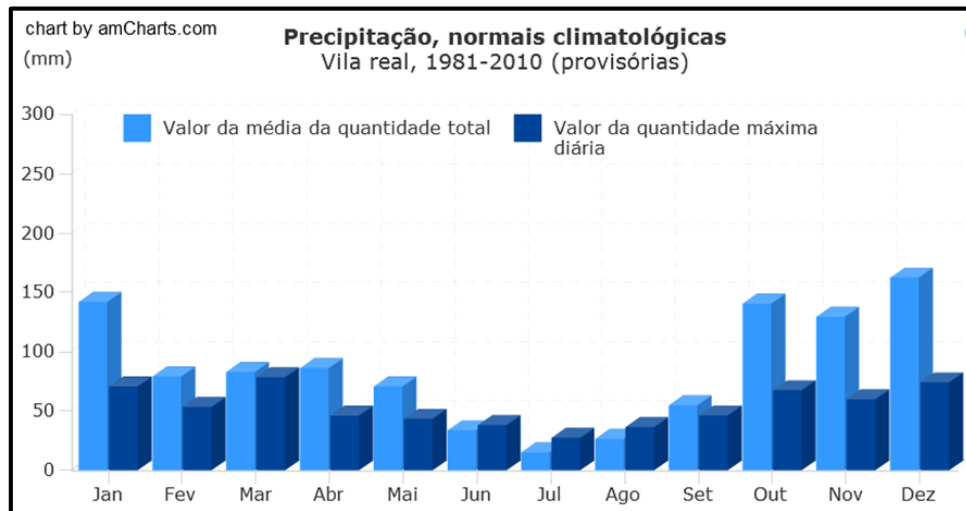


Figura 2.5. Representação da precipitação média mensal entre 1981-2010 no distrito de Vila Real (dados disponíveis em www.ipma.pt, 2014)

Relativamente ao vento, a sua orientação dominante ocorre com ventos de O, NO e SO e reflete a influência oposta do mar. A influência continental é sentida sobretudo no inverno, quando este impulsiona os ventos para o oceano. A influência oceânica faz-se sentir ao longo de todo o ano, diminuindo para o interior pois o conjunto montanhoso do Barroco, Cabreira, Gerês, Alvão e Marão, constitui uma barreira à livre circulação dos ventos atlânticos. Também se faz sentir nos vales e depressões, que apresentam uma orientação quase meridiana.

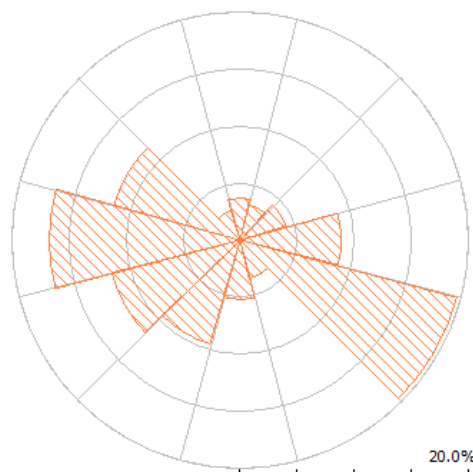


Figura 2.6. Direção preferencial dos ventos na zona em estudo. Dados extraídos do CD-ROM “Atlas do Potencial Eólico para Portugal Continental – Version 1.0”. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação I.P. (INETI), Set. 2004. ISBN 972-676-196-4

2.4 GEOMORFOLOGIA

Do ponto de vista geomorfológico, a área de estudo enquadra-se no setor norte de Portugal Continental que apresenta, à escala regional, características morfológicas bastante distintas de onde se pode evidenciar o relevo e os principais processos geomorfológicos. Segundo o enquadramento geomorfológico pode-se identificar sete sistemas: a plataforma litoral, o relevo

intermédio, os vales amplos do NW, as montanhas, o Vale do Douro, as depressões tectónicas e o Planalto Transmontano (Fig. 2.7).

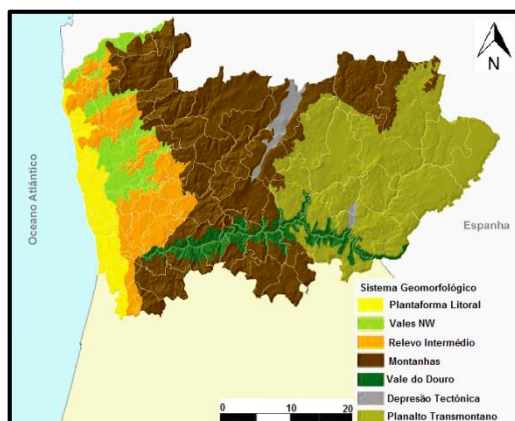


Figura 2.7. Sistema geomorfológico da região Norte (adaptado de Pereira, 2009)

A área de estudo pertence ao sistema geomorfológico das montanhas abrangendo quase todas as serras da região norte (Serras de Arga, Gerês, Peneda, Amarela, Cabreira, Soajo, Alvão, Marão, Padrela, Montemuro e Freita) independentemente da sua origem e constituição geológica. Estas zonas montanhosas possuem atributos semelhantes como vales profundos, vertentes de forte declive, vertentes complexas e topos aplanados (Pereira, 2009).

A área de estudo está localizada entre a Serra da Cabreira (com altitude máxima de 1262 m) e a Serra do Barroso (com cerca de 1279 m de altitude) e orientada de Nordeste a Sudoeste (Fig. 2.8).

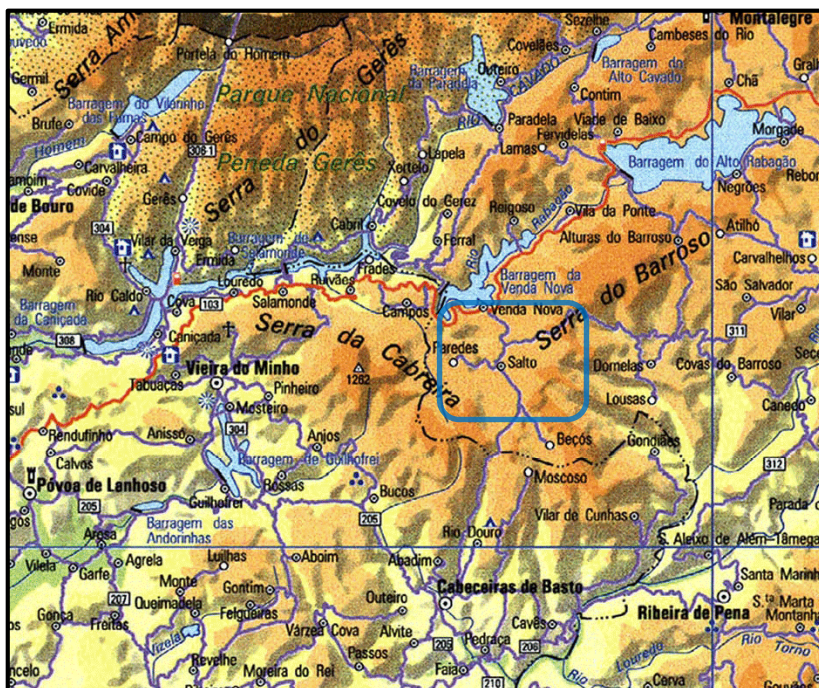


Figura 2.8. Extrato da Carta Militar Itinerária de Portugal Continental (www.igeoe.pt/, 2014).

A cadeia montanhosa do Barroso estende-se pela província de Trás-os-Montes fazendo parte do sistema montanhoso da Peneda-Gerês e pertence ao concelho de Boticas (Pereira, 2000). Em particular, na área de estudo a altitude varia entre 700 m (NW dos antigos escritório mina) a 900 m (SE).

A região em estudo apresenta-se topograficamente irregular e difícil de definir do ponto de vista morfológico, dado o seu carácter misto, com encostas íngremes (montanhas) e planaltos. Este troço geomorfológico está condicionado pelos dois tipos litológicos existentes nesta zona, xisto e granitos (Ribeiro, 1987).

2.5 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E GEOLOGIA LOCAL

Portugal, na sua área continental, encontra-se geologicamente dividida em três grandes unidades: o Maciço Ibérico ou Hespérico, as Orlas Mesozóicas e as Bacias Cenozóicas (Bacia do Tejo e Sado).

Segundo Julivert et al. (1972) e Farias et al. (1987) o Maciço Ibérico distingue-se nas seguintes zonas: Zona Cantábrica, Zona Astúrico Ocidental Leonesa, Zona Galiza Trás-os-Montes, Zona Centro-Ibérica, Zona de Ossa Morena e na Zona Sul Portuguesa (Figura 2.9).

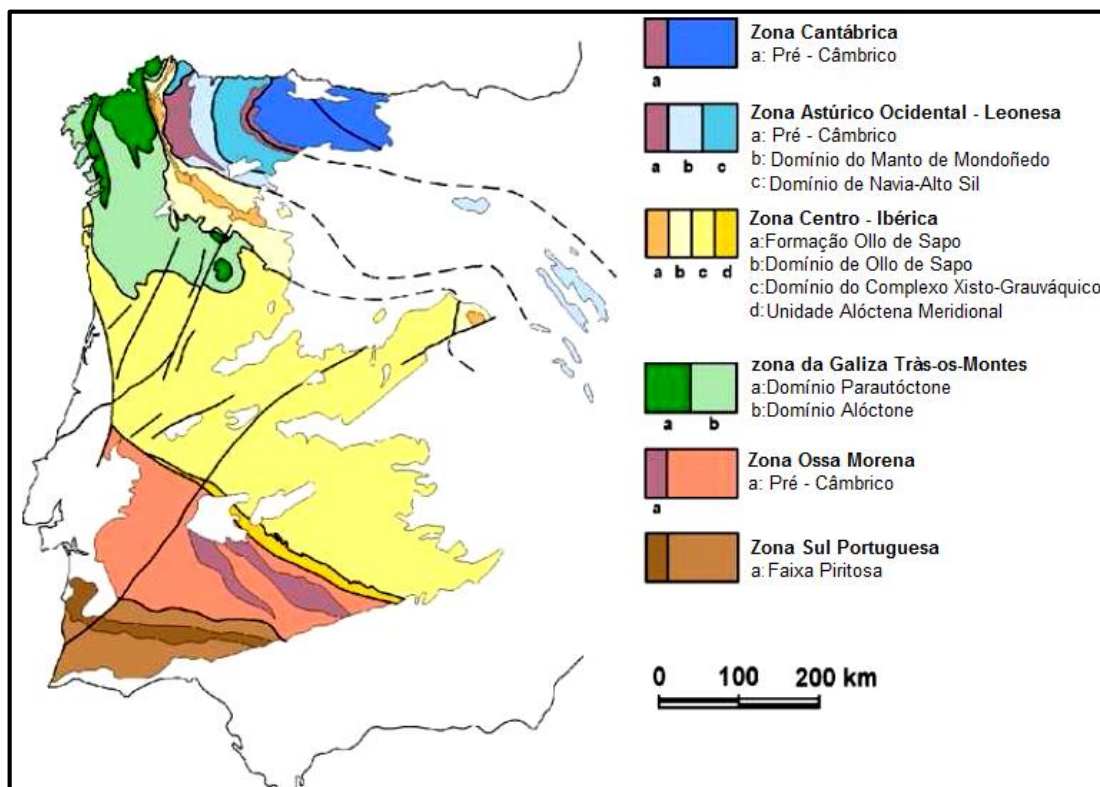


Figura 2.9. Divisão do Maciço Ibérico em zonas segundo Farias et al. (1987) (extraído de Geologia de Espanha, Vera, J.A. (Ed), 2004).

A zona da Galiza Trás-os-Montes constitui um terreno alóctone instalado sobre rochas do Pré-câmbrico e Paleozóico inferior da Zona Centro Ibérica durante a Orogenia Varisca. Nesta zona

pode-se distinguir dois grandes domínios: (a) o domínio parautoctone ou xistoso e (b) o domínio alóctone (granitos). A área de estudo está localizada mais concretamente no domínio parautoctone que se caracteriza pela presença de metassedimentos com fortes semelhanças litoestratigráficas aos da Zona Centro Ibérica (Azevedo e Valle Aguado, 2006). As formações metassedimentares são constituídas predominantemente por micaxistos. O intenso dobramento associado a um intenso metamorfismo observado nos afloramentos metassedimentares indica que a área de estudo pertence à zona da Galiza Trás-os-Montes (Ribeiro et al., 1966; Ribeiro, 1974). Estudos realizados nas formações metassedimentares indicam que estas pertencem ao Paleozóico devido ao facto de se observarem níveis ampelitosos com graptólitos.

Para além destas duas zonas distintas, pode-se ainda observar uma terceira constituída essencialmente por rochas graníticas de grão médio ou fino, de cor negra devido à abundância em biotite.

As rochas encaixantes da mineralização são micaxistos e granitos intersetados por filões aplito-pegmatíticos mineralizados. A zona com predominância de micaxistos contem rochas ricas em quartzo com abundantes leitos micáceos, ou seja, são micaxistos quartzíticos bandados em extensão pelo setor mais a NE. No entanto, no extremo S do jazigo, a zona granítica é constituída por granitos de grão médio de duas micas.

Todas as formações referidas anteriormente são intersetadas, por brechas, filões aplito-pegmatíticos e filões de quartzo mineralizados, que por sua vez se encontram deformados por sistemas de falhas originados durante a terceira fase de deformação varisca (D3) (Figura 2.10). (Noronha, 1983)

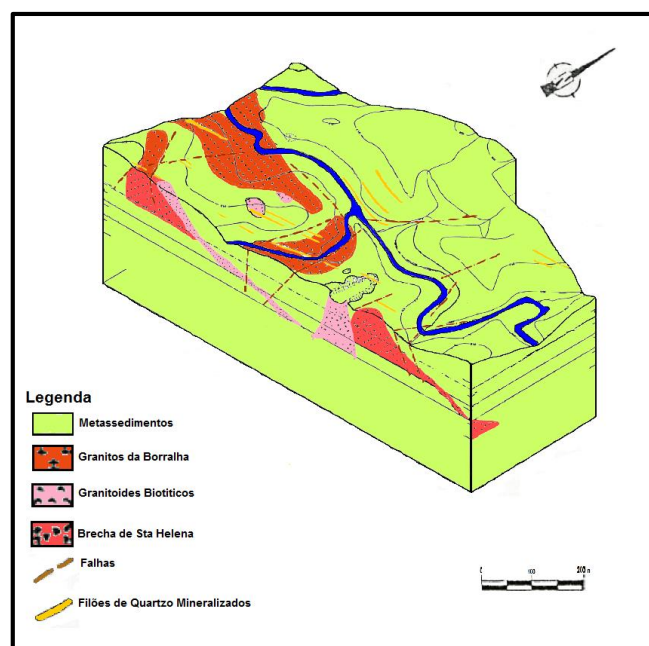


Figura 2.10. Diagrama da área mineira da Borralha (adaptado de Noronha, 1983)

Observa-se uma orientação dos megacristais no granito da Borralha (N130°E), resultantes da crenulação principal que afetam as formações metassedimentares e pequenos afloramentos de micaxistos no seio do granito porfiróide da zona granítica.

Por vezes, no interior da mina o contacto entre as duas litologias não é muito nítido, e isso deve-se ao facto de ter ocorrido recristalização das rochas graníticas exibindo estas uma nítida foliação. A presença, em alguns locais da mina, de xistos mais homogéneos e a recristalização das rochas graníticas, leva a que por vezes se possa confundir os dois tipos litológicos representados na zona (Noronha, 1983).

2.5.1. BRECHAS

As duas brechas constituem estruturas subverticais de secção grosseiramente elíptica, secção aumenta com a profundidade. Apresentam granulometria bastante variável, contendo desde blocos de grandes dimensões a pequenos fragmentos centimétricos. As brechas são constituídas por fragmentos predominantemente angulosos o que demonstra um transporte curto.

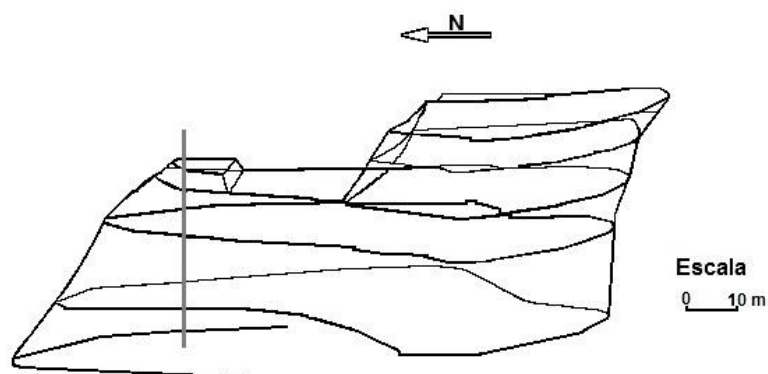


Figura 2.11. Esquema de um dos blocos da Brecha Sta. Helena (Noronha,1983)

A brecha aflorante, a de maior dimensão e designada como Brecha de Sta. Helena, localiza-se no núcleo de um dos setores explorados (Grupo B) entre uma zona de granito e de micaxistos (Figura 2.11). A composição é invariavelmente semelhante à das rochas encaixantes, isto é, a brecha Sta. Helena possui elementos de granitoides, granitos, pegmatitos e micaxistos misturados.

A outra brecha, conhecida como a Brecha Venise, apresenta uma dimensão mais reduzida comparativamente com a anterior. Situa-se a NW de um dos setores de exploração (Grupo D) na zona de micaxistos. A Brecha Venise é quase exclusivamente constituída por micaxistos, estando contudo também presentes elementos de aplito (Noronha, 1983).

Os elementos das brechas apresentam-se cimentados por quartzo hidrotermal mineralizado essencialmente por calcopirite, pirite, molibdenite, volframite e scheelite. Para além do quartzo, pode-se ainda observar-se em algumas zonas a clorite e a andaluzite.

O contacto entre as brechas e as formações envolvente é bastante nítido, estando estas rodeadas essencialmente por filões de quartzo e pelas litologias graníticas e de micaxistos característica desta região (Noronha, 1983).

Existem várias teorias sobre a génese de brechas, mas neste caso o facto de os elementos se apresentarem deslocados da sua posição original e misturados leva a concluir que houve movimento dos fragmentos, sendo possível estabelecer uma certa relação entre a natureza do encaixante e o tipo litológico dominante dos fragmentos, evidenciado na brecha de Sta. Helena (Figura 2.10). A presença de blocos, essencialmente angulosos, e o contacto nítido corrobora a hipótese que a alteração hidrotermal da rocha encaixante, que possa ter ocorrido, tenha sido muito pequena, quase nula, ou seja, a possível ação de fluidos corrosivos terá sido de pequena intensidade.

Atendendo aos factos expostos, a génese das brechas da Borralha poderá ser explicada por fenómenos de subsidência, sem que, contudo, estes fenómenos deixassem de estar interligados com fenómenos de outra natureza, nomeadamente injeção de fluidos hidrotermais. Segundo Noronha (1983) a formação das brechas ocorreu posteriormente à fase de deformação Hercínia e à instalação de alguns dos filões aplito pegmatíticos, uma vez que não apresenta evidência dessa deformação.

2.5.2. FILÕES

Na zona da Borralha as soluções hidrotermais foram pouco corrosivas, originando fenómenos de substituição pouco intensos, embora tenham desempenhado um papel secundário. Os filões mineralizados correspondem a fraturas que foram preenchidas por material útil e respetiva ganga. Os filões mineralizados são posteriores aos filões aplito-pegmatíticos existentes na área do jazigo.

No setor a oeste da mina foi possível identificar alguns filões aplito-pegmatíticos que ocorrem principalmente na zona granítica. Para além destes, também ocorrem outro tipo de filões que são nitidamente anteriores aos filões mineralizados pois são cortados por eles, sendo frequentes, sinais de alteração hidrotermal nos filões aplito-pegmatíticos.

Uma vez que os filões pegmatíticos são anteriores aos filões mineralizados e que o conjunto das falhas é posterior à mineralização, admite-se que partes dos filões mineralizados aproveitaram as fraturas antigas já preenchidas por material aplito-pegmatítico para a sua instalação. Após a instalação dos filões, estas fraturas funcionaram como falhas associadas ao períodos tardi e/ou pós-Varisco.

Relacionando os diferentes períodos de deformação da orogenia Varisca com o que foi observado, pode estabelecer-se uma certa sequência de fenómenos recorrendo

essencialmente à fase de deformação intra-Vestefaliana (D3) e a uma das fases de deformação tardi-Varisca (Noronha, 1983). A terceira fase de deformação Varisca (D3) foi responsável pela formação das grandes estruturas que se apresentam atualmente dobradas e por sistemas de fraturas. Foi neste conjunto de fraturas que entretanto se instalaram os filões aplito-pegmatíticos, geneticamente relacionados com os granitos sintectónicos.

Estes filões quando encaixados nos micaxistos apresentam-se nitidamente deformados, e a sua deformação e atitude são semelhantes às dos filões aplíticos com mineralização estanífera referidos por Borges et al. (1979).

Após a intrusão tardia dos maciços granítico, como é o caso do maciço granítico do Gerês, ocorreu uma fase de relaxamento onde se deu a injeção dos primeiros fluidos mineralizantes. Posteriormente à formação das estruturas mineralizadas verificaram-se desligamentos e movimentos verticais de maior ou menor envergadura ao longo das estruturas planares já definidas. A conjugação de tais fenómenos, todos mais tardios que a instalação dos filões, conduziu à complexa figura estrutural atualmente observável, na área do jazigo e no seu contexto regional (Noronha, 1983).

2.6 SOLO

De acordo com a figura 2.12, o solo predominante na área de estudo, segundo a classificação de Cardoso et al. (1971), é do tipo Cambissolos coexistente com os solos Rankers.

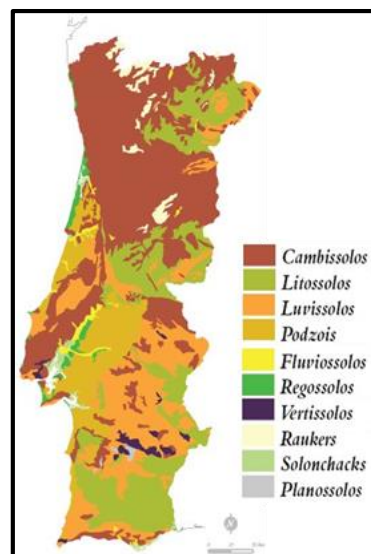


Figura 2.12. Distribuição de tipo de solo (adaptado de www.igeo.pt, 2014).

Os Cambissolos são solos estruturalmente pouco desenvolvidos, com horizonte B incipiente, em formação evidenciando a presença de minerais primários e que possuem altas percentagens de silte. O alto teor de silte e a pouca profundidade fazem com que este tipo de solos tenham permeabilidade muito baixa. Estes solos são relativamente pouco profundos e

evoluídos, formados a partir de rochas não calcárias. O horizonte B é um horizonte de alteração moderada que se traduz por formação de argila, aparecimento de coloração avermelhada devido à acumulação de sais solúveis, ou óxidos de ferro e alumínio libertado. Ocorre o desaparecimento da estrutura da rocha originária, não devendo ter textura mais ligeira do que a arenosa-franca. De acordo com Cardoso et al. (1971) estes tipos de solos têm, pelo menos, 8 % de argila e são muito suscetíveis à erosão, especialmente em regiões com topografia e condições climáticas bastante severas (semelhantes à da Borralha).

Os Rankers são solos litólicos com epipédon úmbrico, em regra de espessura inferior a 50 cm, directamente assente num horizonte C ou R (horizonte B ausente) que se desenvolvem sobre materiais não calcários (neste caso particular granitos e xistos). São solos característicos de climas frios de montanha e de relevo acentuado.

Segundo o Mapa de Solos Português (MAP, 1980a) e o Mapa de Uso da Terra (MAP, 1980b) os solos que ocorrem na área de estudo são classificados como uma mistura de litólicos húmidos de clima montanhoso com litólicos húmidos vermelhos. Devido à topografia irregular, com declives acentuados variando entre os 10 e 25% (alguns com declives $\geq 48\%$). A pequena espessura natural de solos e as suas características muito siltosas e argilosas não permitem um desenvolvimento agrícola normal, devido à mecanização e à alta suscetibilidade aos processos erosivos.

A acidez elevada destes solos resulta das características dos seus materiais originais. Estes valores podem variar entre os 4,5-5,5 (Instituto do Ambiente 1980). Os solos desenvolvidos sob a influência de rejeitos ou águas ácidas mostram um aumento da acidez.

2.7 MINERALIZAÇÃO DA BORRALHA

As mineralizações de W, como é o caso do jazigo hidrotermal da Borralha, ocorrem quase exclusivamente controladas por estruturas regionais Variscas e em estreita relação espacial com granitos Variscos.

Os jazigos de W e Sn distribuem-se pela Zona Centro Ibérica (ZCI) e Zona Galiza Trás-os- Montes (ZGTM) e definem a chamada "Província metalogenética estano-tungstífera Ibérica" (Neiva, 1944) que por sua vez pertence à "Província setentrional" (Thadeu, 1965).

Segundo Lima et al. (2014), as mineralizações ocorrem onde se verifica a presença de granitos intrusivos em séries marinhas espessas, cuja idade vai do Pré-câmbrico superior ao Silúrico-Devónico. O binário granito-metassedimentos é indispensável à existência de jazigos. Porém devem realçar-se outros factos que parecem ser comuns aos sectores de maior ocorrência de jazigos, nomeadamente as séries metassedimentares conterem níveis de vulcanitos, de rochas calco-silicatadas e mais raramente de calcários (Thadeu, 1973).

Segundo Noronha (1984) estas mineralizações alinham-se segundo um eixo de orientação N20°W que constitui um eixo de mineralização em W-Sb-Cu-Mo-Bi segundo o qual é evidente uma zonalidade vertical. A zona da Borralha situa-se no nível mais alto (Figura 2.13).

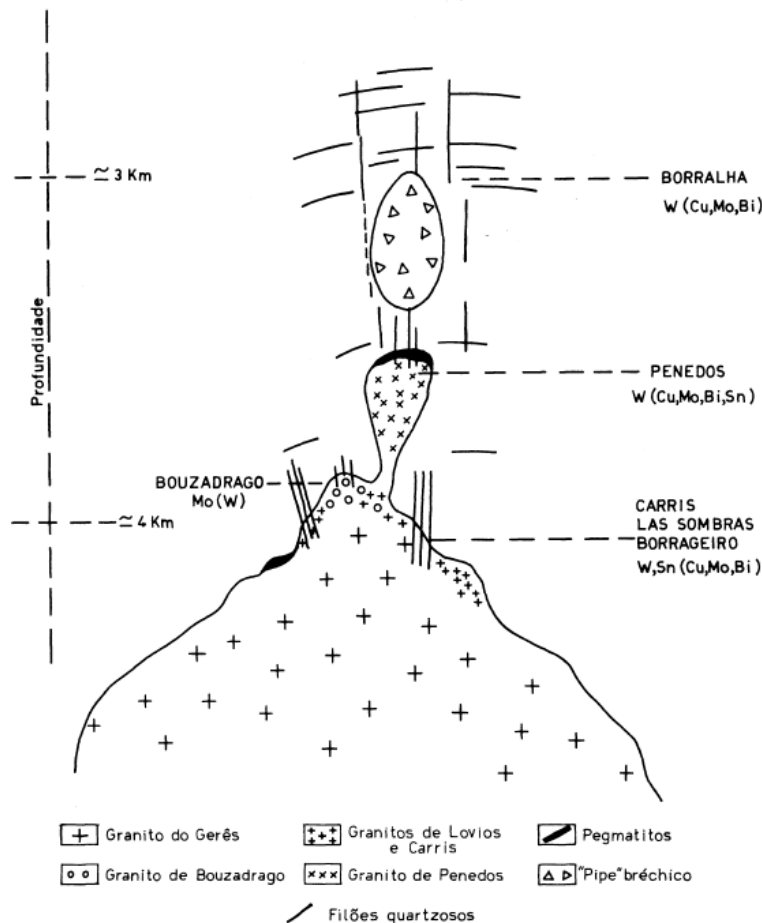


Figura 2.13. Esquema de relacionamento espacial dos diferentes jazigos geneticamente associados com os granitos pós-tectónicos da Serra do Gerês (Noronha, 1984).

Segundo o mesmo autor pode considerar-se que no Couto Mineiro da Borralha o essencial da mineralização ocorre em filões que podemos agrupar em dois tipos principais: (a) filões de quartzo com mineralização de volframite, scheelite e sulfuretos; e (b) filões aplitopegmatíticos mineralizados com cassiterite. Os primeiros afloram na maioria das concessões do Couto Mineiro ou a poente deste, os segundos, só são visíveis nas concessões a nascente do Couto Mineiro na zona circundante dos granitos da Serra do Barroso.

A mineralização da Borralha é constituída por um conjunto de filões de ganga predominantemente quartzosos, que interseam as duas litologias da região e são cortados por falhas. É constituída por um conjunto de filões subverticais, com um pendor superior a 45° e subhorizontais, onde o pendor não ultrapassa os 30°. A direção predominante dos filões é E-W e inclinação dominante para N (Noronha, 1983).

O Quadro 2.3 apresenta, de uma forma resumida, os três episódios de mineralização que decorreram na área da mina da Borralha.

Quadro 2.3. Paragénese dos minerais da Borralha (adaptado de Noronha, 1983).

Episódio de mineralização	Paragénese
Primeiro	Precipitação do volfrâmio
Segundo	Precipitação dos sulfuretos principais (molibdenite, arsenopirite, bismutinite, pirrotite, blenda, etc...)
Terceiro	Alteração hidrotermal (Pirrotite → pirite/marcassite; precipitação de bismuto, galena e vários sulfossais)

Todos os minerais seguem uma sequência de deposição e de forma geral podem considerar-se dois episódios como sendo os principais responsáveis pela formação do minério (Figura 2.14).

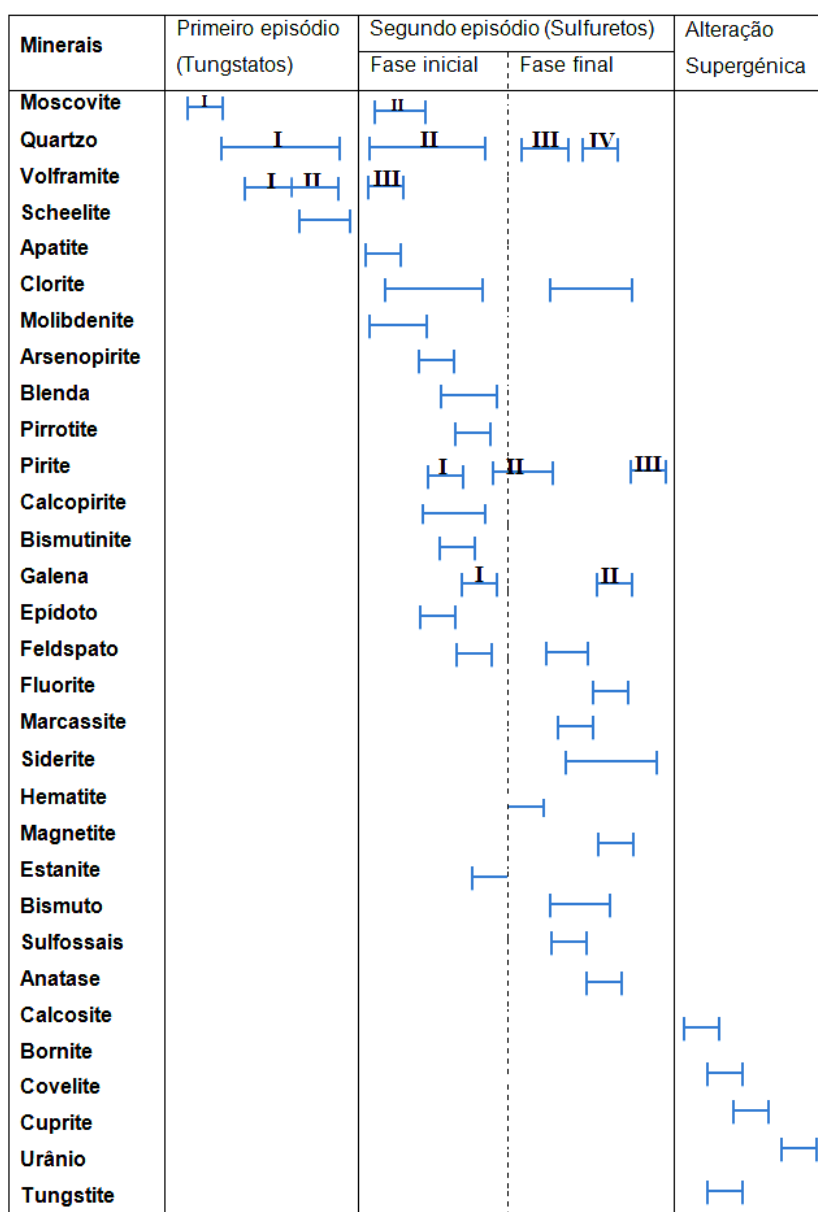


Figura 2.14. Sequência de deposição mineral (adaptado Noronha, 1983). Os números romanos representam as diferentes fases de formação dos minerais.

A mineralização dos filões da Borralha é caracterizada por diversas associações minerais, sendo a mais precoce a da volframite. A volframite é o principal mineral do jazigo e a razão volframite/scheelite é de aproximadamente 4/1. A volframite apresenta valores de MnO que variam entre 6,21% e 8,72% (Noronha, 1984). A esta 1ª fase seguiram outras associações essencialmente constituídas por sulfuretos (2ª fase). A molibdenite é um dos primeiros sulfuretos e a ela se associam frequentemente a bismutinite, a calcopirite e sulfossais de bismuto, chumbo e cobre. A galena, o bismuto nativo, a calcopirite e a clorite constituem outra associação comum, tal como a blenda e a calcopirite. A calcopirite é o sulfureto mais importante e o mineral metálico com maior representação.

De acordo com Noronha (1984) é possível identificar a presença constante de mica verde, e da associação tardia clorite vermicular-fluorire assim como da pirrotite, estanita e arsenopirite (rara). A ganga é silicatada, onde o quartzo ocupa lugar de destaque uma vez que é o principal mineral presente nos filões quartzosos.

O jazigo da Borralha sofreu ainda reações de alterações supergênicas (Noronha, 1983). Analisando as relações descritas na figura 2.13 entre os minerais é visível que as relações entre os diferentes sulfuretos surgem num período de deposição relativamente curto, seguido do primeiro episódio de mineralização.

A moscovite (I) foi o primeiro mineral a formar-se após a abertura das fraturas onde os filões viriam a desenvolver-se. Seguiu-se o início de deposição do quartzo sobre os micaxistos continuando-se a formar simultaneamente com o primeiro mineral metálico, a volframite.

As variações na composição do fluido mineralizante, nomeadamente nos teores em Fe e Mn, condicionaram a composição do tungstato. Os fluidos líquidos do tungsténio ainda disponível, resultantes da alteração de minerais cálcicos existentes na rocha encaixante, possibilitaram a formação de scheelite que substituiu alguns dos tungstatos já formados.

Após a deposição da scheelite deu-se uma fase de fraturação pouco intensa que marcou alguns dos minerais já formados nomeadamente a volframite (I,II), o quartzo e a moscovite (I).

Em simultâneo iniciou-se a formação dos primeiros sulfuretos, da moscovite (II) e da apatite. Já a molibdenite ocorre associada à arsenopirite.

A primeira fase depositou-se na vizinhança da moscovite, enquanto, que a segunda preencheu as fraturas das volframites, que coincidiu com a formação de fases silicatadas (clorites lamelares, epidoto) seguido de sulfuretos (blenda, da pirite (I), da pirrotite) que pela sua abundância caracteriza o segundo episódio mineralizante (Noronha, 1983).

O Quadro 2.4 apresenta a paragénese dos filões mineralizados da Borralha.

Quadro 2.4. Paragénese dos filões mineralizados

Grupo	Minerais
Carbonatos	Siderite [FeCO ₃]
Elementos Nativos	Bismuto [Bi]; [Prata [Ag]
Halogenetos	Fluorite [CaF ₂]
Óxidos	Hematite [Fe ₂ O ₃]; Magnetite [Fe ₃ O ₄]; Goetite [FeO(OH)]; Cassiterite [SnO ₂]
Fosfatos	Apatite [Ca ₃ (PO ₄) ₂ (OH,F,Cl)]
Silicatos	Biotite [K(Mg,Fe) ₃ (OH,F) ₂ (Al,Fe)Si ₃ O ₁₀]; Clorite [(Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (Mg,Fe) ₃ (OH) ₆]; Quartzo SiO ₂ ; Moscovite K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH,F) ₂
Sulfuretos	Arsenopirite [FeAsS]; Bismutinite [Bi ₂ S ₃]; Blenda [ZnS]; Calcopirite [CuFeS ₂]; Estanite [Cu ₂ FeSnS ₄]; Galena [PbS]; Marcassite [FeS ₂]; Molibdenite [MoS ₂]; Pirite [FeS ₂]; Pirrotite [Fe _(1-x) S (x = 0-0.2)];
Tungsténio	Volframite [(Fe ²⁺)WO ₄ e (Mn ²⁺)WO ₄]; Scheelite [CaWO ₄]

De seguida apresenta-se uma descrição sumária de alguns dos minerais principais:

- **Volframite:** a distribuição da volframite ao longo dos filões é irregular. Ocorre em massas anédricas e/ou em cristais subédricos isolados no seio dos minerais que constituem os filões. Podem ocorrer também em agregados de cristais prismáticos. Os cristais apresentam-se frequentemente fraturados podendo mesmo assistir-se a um encurvamento.
- **Scheelite:** tem uma representatividade grande nos filões da Borralha, apesar de ser menor que a da volframite. Pode ocorrer em dois modos distintos: (a) associada a volframite, em agregados de cristais anédricos; (b) em agregados com cristais euédricos, pouco dependentes da volframite. O modo de ocorrência descrito em (a) é o mais comum e a associação espacial com a volframite é quase constante, sendo assim possível observar a substituição da volframite pela scheelite. Embora raramente, pode ainda registar-se em alguns casos particulares a situação inversa, ou seja, a existência de pseudomorfose de volframite, rica em manganês, depois de scheelite. A interface scheelite-volframite permite garantir que a sua formação foi um fenómeno que ocorreu precocemente no contexto do jazigo. Independentemente como se forma a scheelite, esta apresenta características que indicam que a sua ocorrência foi de forma pura (Hsu e Galli, 1973).
- **Molibdenite:** está representada nos filões e tem tendência a concentrar-se na zona de interface filão-rocha encaixante. Apresenta diversos modos de ocorrência, como: agregada em pequenos cristais à moscovite, à volframite e à scheelite, instalada nos seus planos de clivagem ou de fratura e em agregados escamosos, constituídos por cristais subédricos, bem visíveis.
- **Calcopirite:** é o sulfureto mais comum nos filões da Borralha apresentando-se geralmente em massas e raramente em cristais euédricos. Habitualmente aparece em cristais maclados polissinteticamente segundo um sistema simples ou duplo.
- **Blenda:** é menos abundante do que a calcopirite. Estes dois sulfuretos apresentam-se quase sempre associados e na maior parte dos casos, a blenda é dificilmente visível à vista desarmada.
- **Bismutinite:** aparece geralmente no seio da calcopirite, sob várias formas, isto é, associada a um outro sulfureto, em cristais independentes ou em associação íntima com

o bismuto nativo. Para além, deste tipo de ocorrência pode-se encontrar bismutinite incluída em blenda e/ou em pirite.

- **Galena:** pode considerar-se como um sulfureto menor. Ocorre em cristais anédricos espacialmente associados a outros sulfuretos, nomeadamente calcopirite e blenda, sendo posterior pelo menos a esta última, ou intimamente associada ao bismuto nativo, normalmente com aspeto mirmequítico. A associação com o bismuto nativo é a forma mais comum de ocorrência da galena e neste caso revela teores altos em prata e bismuto (Noronha, 1983).

As figuras 2.15 a 2.17 apresentam as imagens de eletrões retrodifundidos de uma amostra da mina da Borralha montada em superfície polida evidenciando os principais minerais que ocorrem na mineralização assim como as relações existentes e as diferentes fases de formação dos minerais.

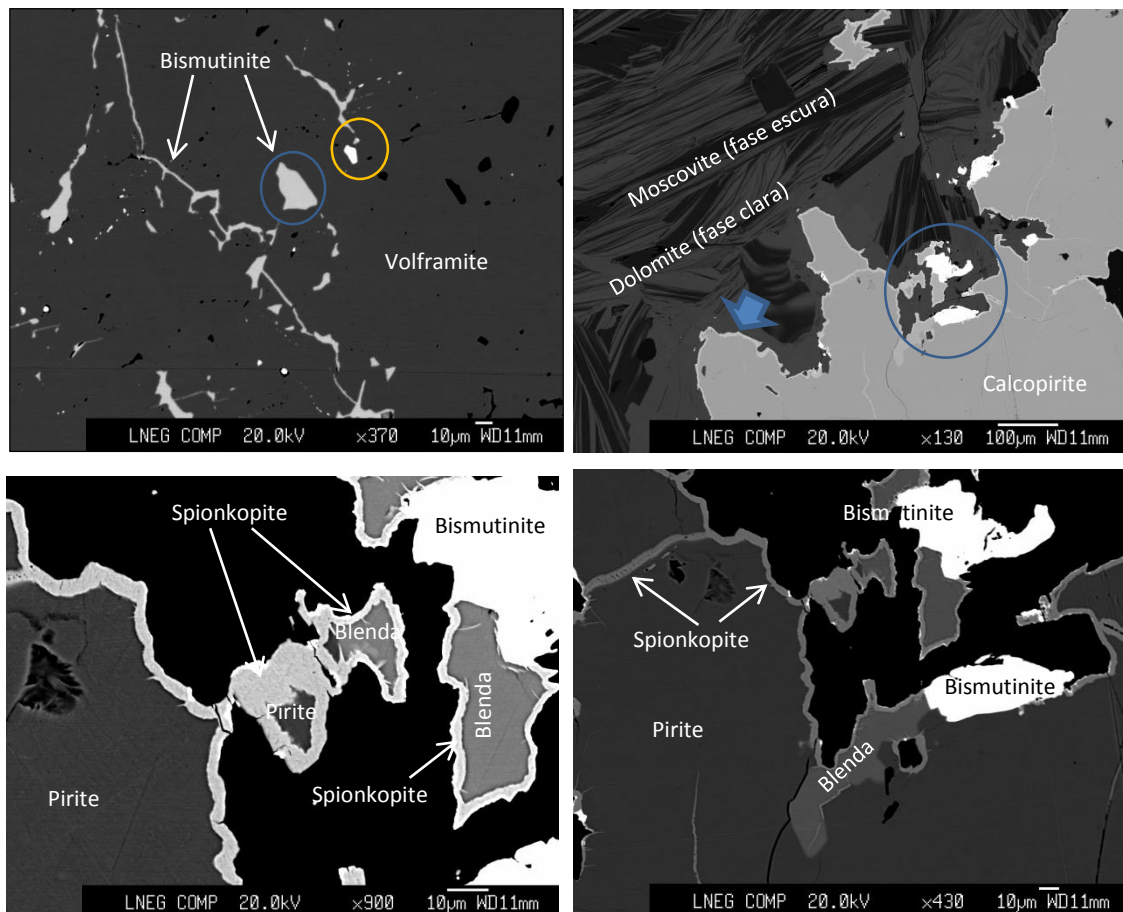


Figura 2.15. Imagens de eletrões retrodifundidos de amostra da mina da Borralha montada em superfície polida: (a) Wolframite com veios de bismutinite (no círculo azul assinala-se a Bismutinite e no círculo laranja Bismuto nativo); (b) calcopirite em matriz de dolomite e moscovite (a seta a azul assinala a spionkopite $[Cu_{38}S_{28}]$ a orlar a calcopirite e que ocorre como produto de alteração da calcopirite); (c) pormenor identificado pelo círculo azul onde é possível identificar a presença de spionkopite a orlar a pirite e blenda (esfalerite) e a ocorrência de Bismutinite; (d) spionkopite a orlar a pirite e blenda (esfalerite) e a ocorrência de Bismutinite.

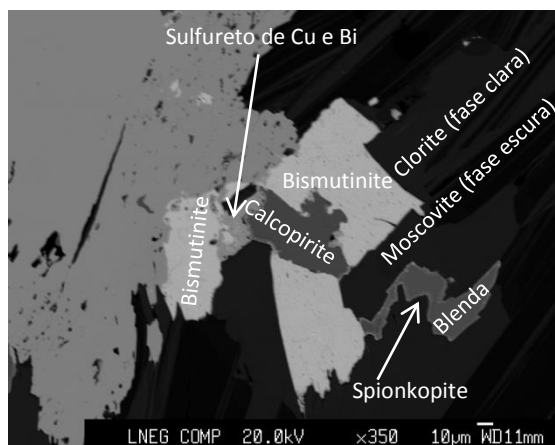


Figura 2.16. Imagem de eletrões retrodifundidos de amostra da mina da Borralha montada em superfície polida: (a) Volframite com bismutinite e calcopirite em matriz de clorite e moscovite. É possível observar a ocorrência de spionkopite a orlar a blenda e de sulfuretos de Cu e Bi.

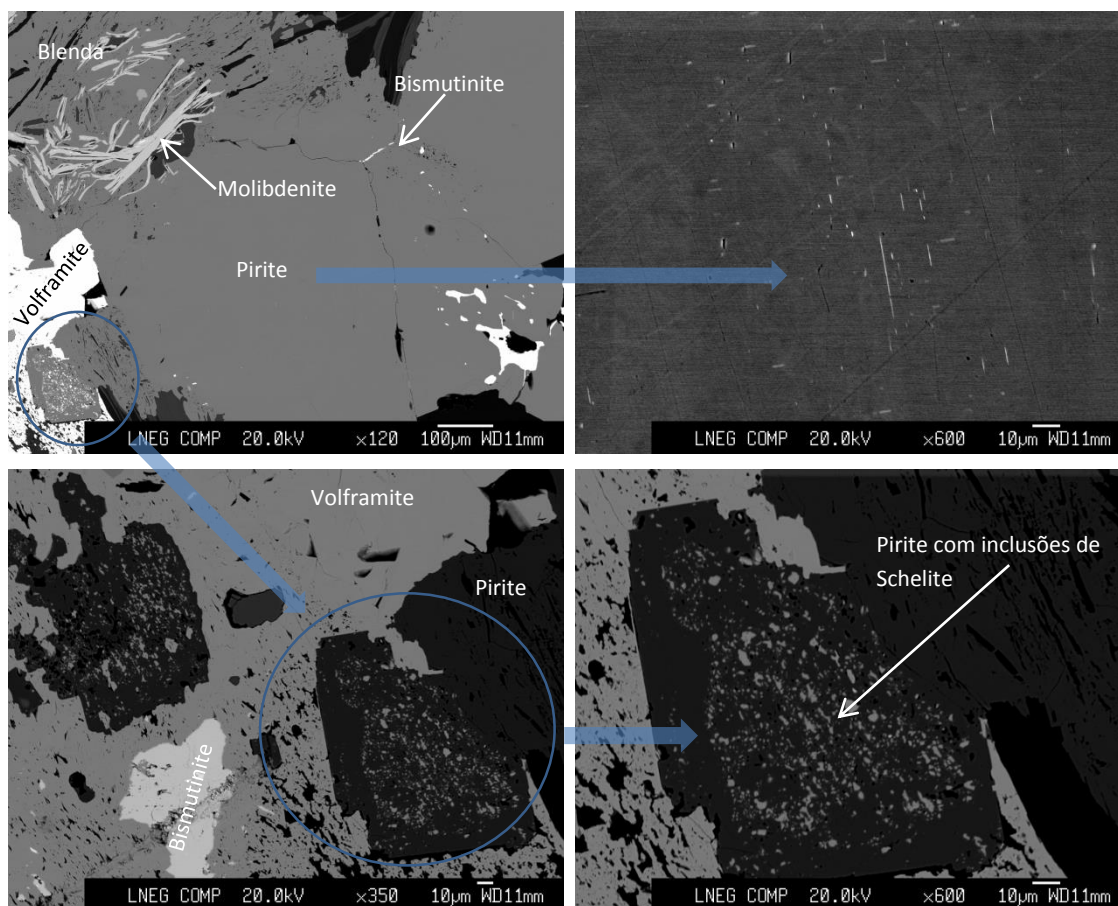


Figura 2.17. Imagens de eletrões retrodifundidos de amostra da mina da Borralha montada em superfície polida: (a) Pirite com inclusões de Bismutinite; (b) Pormenor da matriz de pirite assinalada em (a) onde é possível observar as inclusões de Bi; (c) (d) pormenor de um cristal de pirite com inclusões de schelite.

2.8 HIDROGRAFIA

O concelho de Montalegre é intercetado por duas bacias hidrográficas principais: a bacia do Cávado/Ribeiras Costeiras e a bacia do Douro, mais concretamente a sub-bacia do Tâmega. A

linha de água que ocupa grande parte deste concelho é o rio Cávado, no setor sudeste situa-se o rio Beça, afluente do rio Tâmega.

O rio Cávado nasce na serra do Larouco e desagua no oceano Atlântico, junto a Esposende, tem uma orientação aproximada este-oeste. Os seus principais afluentes são: o rio Homem e o rio Rabagão.

O rio Rabagão nasce entre as serras do Barroso e do Larouco, e atravessa todo o concelho de Montalegre.

No concelho de Montalegre existem cinco barragens para aproveitamento hidroelétrico, das quais, quatro se encontram ao longo do rio Cávado e uma ao longo do rio Rabagão. As mais importantes são: Paradela, Salamonde e Caniçada, no rio Cávado; o Alto Rabagão e Venda Nova, no rio Rabagão; e Vilarinho das Furnas, no rio Homem. Para além destas, o concelho é ainda intersetado pela albufeira da Barragem da Caniçada.

A área de estudo do ponto de vista hidrológico é constituída por duas ribeiras, a ribeira do Amiar ou da Borralha, que atravessa toda a concessão do Couto Mineiro até ao limite do regolfo da albufeira de Venda Nova, e a ribeira do Caniço que passa nas imediações da Lavaria Nova e desagua na ribeira do Amiar. A ribeira do Amiar, e os respetivos afluentes, desaguam na periferia da albufeira de Venda Nova, ou seja, aflui no rio Rabagão e este por sua vez aflui juntamente com o rio Homem na margem esquerda do rio Cavado que pertencem à bacia hidrográfica do Cavado (<http://snirh.pt/>, 2014).

2.9 FLORA

Alguns dos fatores como a latitude, a distribuição da temperatura, a pluviosidade e o seu regime, diferenciam o território português em duas regiões de vegetação natural: a norte com espécies de folhagem caduca, típicas da Europa oceânica; a sul predominam espécies de folha persistente e adaptações xerófitas, apanágio das áreas de clima mediterrânico.

A flora da área de estudo é composta principalmente por carvalhos roble (*quercus robur*), resinosas, pinheiros bravos (*Pinus pinaster*), sobreiros, castanheiros, viveiros, acácias. Na zona de Venda Nova pode-se encontrar ainda sabugueiro (*sambucus nigra*). O revestimento vegetal do solo mais comum são as urzes típicas do Mediterrâneo, as carquejas, as queirogas, as giestas e os tojos (Baptista, 1999).

As áreas ocupadas por resíduos e que apresentam declives acentuados não são propícias ao crescimento de vegetação.

3 ATIVIDADE MINEIRA E IMPACTES AMBIENTAIS

3.1 ATIVIDADE MINEIRA NA MINA DA BORRALHA

A exploração na mina da Borralha iniciou-se de forma bastante elementar, com a recolha manual de fragmentos de rochas que continham volframite, e com a exploração de filões que afloravam na superfície.

No início do século XX, a mina da Borralha passou a ser explorada oficialmente pela empresa francesa "Compagnie des Mines d'Étain et de Wolfram". Com a construção das centrais hidroelétricas de Mizarela e de Padrões, iniciou-se a mecanização e modernização da atividade mineira. O período da Segunda Guerra Mundial correspondeu a um período de elevada procura de volfrâmio no mercado, permitindo assim maiores investimentos na mina da Borralha, designadamente na aquisição de nova maquinaria e na contratação de técnicos na expectativa de obter grandes e rápidos lucros. Com o fim da Segunda Guerra Mundial, ocorreu o decaimento do preço e da procura de volfrâmio. A exploração de estanho surge como uma alternativa e é criada uma fábrica na Borralha para produção de ferro-tungsténio através do sistema eletrotérmico.

O volfrâmio extraído das minas era moído concentrado e transportado para a fundição. Depois de fundido em caldeiras a elevadas temperaturas, era misturado com outros produtos para se obter o "ferro tungsténio", que posteriormente era vendido (Figura 3.1).

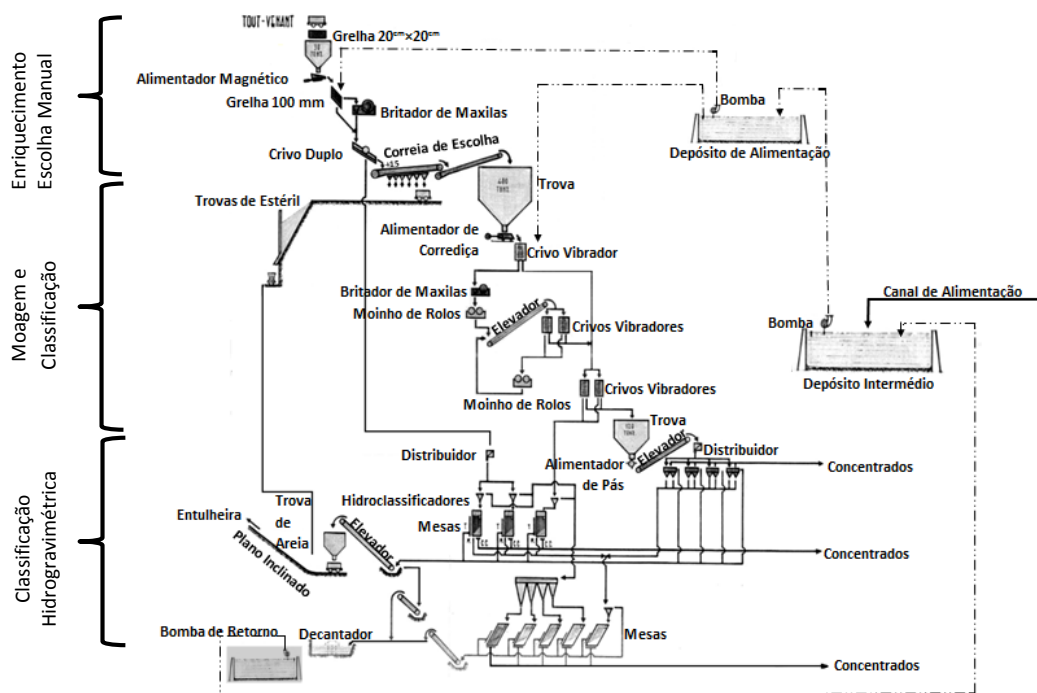
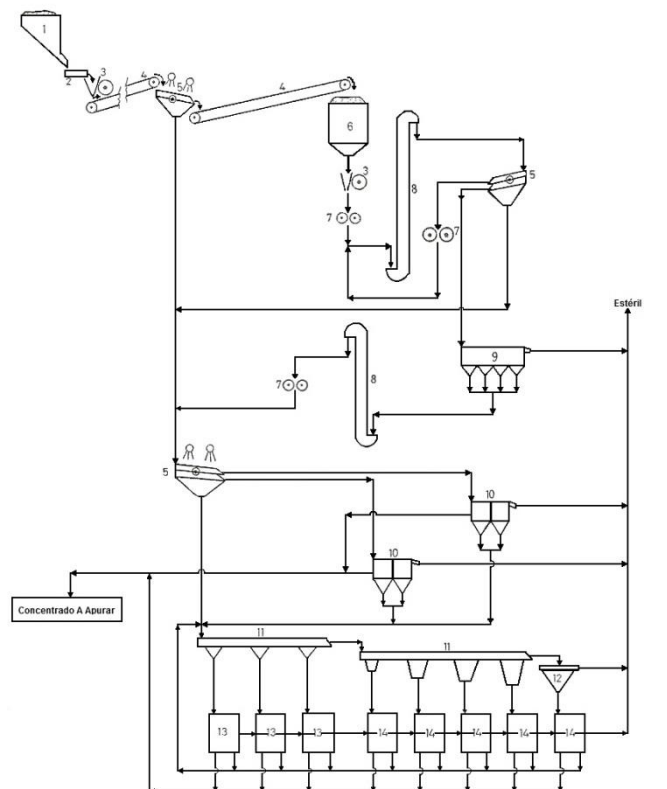


Figura 3.1. Diagrama da Lavaria Velha da mina da Borralha (adaptado de Noronha, 1983).



LEGENDA:
 1. Tolva; 2. Alimentador; 3. Britador de Maxilas; 4. Correia Transportadora;
 5. Crivo Vibratório; 6. Silo; 7. Moinho de Rolos; 8. Elevador de Valdes; 9.
 Jiga Halkins; 10. Jiga Pan-American; 11. Classificador Hidráulico; 12. Cone
 Callow; 13. Mesa Hercules; 14. Mesa Holman

Figura 3.2. Diagrama da Lavaría Nova da mina da Borralha (adaptado de Noronha, 1983).

Os trabalhos dos mineiros distribuíram-se ao longo de toda a área mineralizada, designados grupos de exploração e enumerados pelas letras A-I (Figura 3.3).

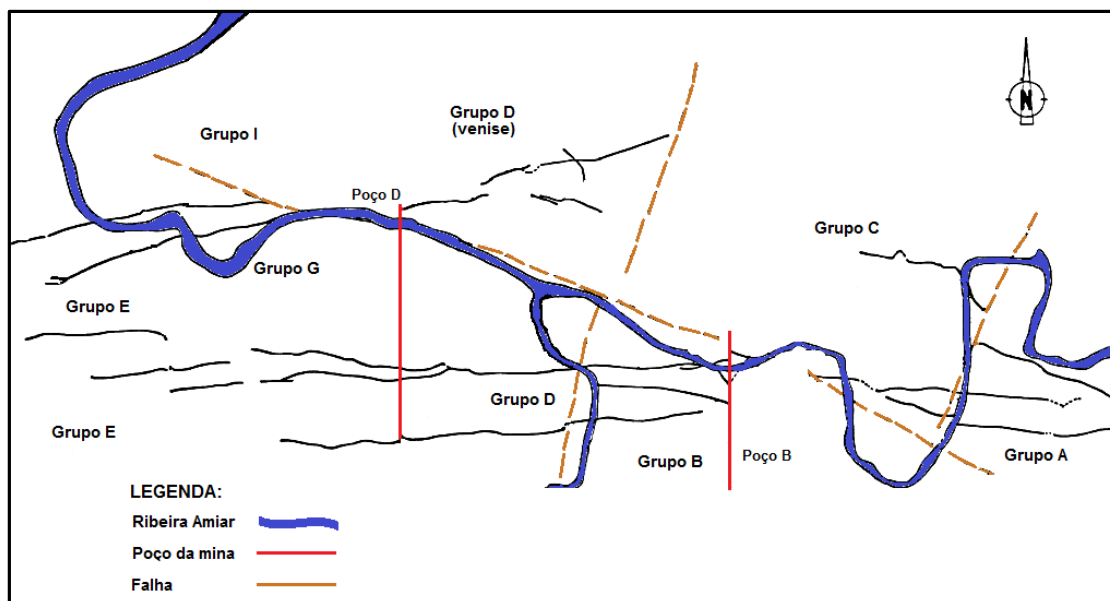


Figura 3.3. Localização dos diferentes dos grupos de exploração da área mineira da Borralha (adaptado de Noronha, 1983).

A distribuição e constituição destes grupos devem ter seguido os seguintes critérios: a dureza do material a tratar, nomeadamente o tipo litológico da rocha encaixante, as características específicas do minério e o estado dos terrenos (Noronha, 1983).

A produção global de concentrados de volframite e scheelite na Borralha (de 1904 até ao encerramento) rondou as 18500 toneladas, sendo a maior produção anual associada ao trabalho dos “apanhistas” e o restante à exploração da brecha Sta. Helena (Quadro 3.1).

Quadro 3.1. Produção da mina da Borralha em minério de tungsténio entre 1975 e 1980 (Noronha, 1983).

	Minério	Volframite	Scheelite grossa	Scheelite fina	Total (ton)
Teor médio em WO₃		70,23	75,62	66,57	
Ano	1975	308,00	31,20	30,95	370,15
	1976	266,25	19,20	26,40	311,85
	1977	186,95	12,30	26,85	226,10
	1978	202,45	12,95	26,45	241,85
	1979	277,95	28,85	43,70	350,50
	1980	240,20	31,35	44,95	316,50

Nota: Scheelite grossa: 0,5<diâmetro médio <1,5 mm; Scheelite fina: diâmetro médio < 0,5 mm

O essencial da produção diz respeito a concentrados de volframite, correspondendo à scheelite uma percentagem que em média ronda os 18% da produção de concentrados de tungstatos.

A atividade da mina da Borralha foi praticamente interrompida desde 1983, havendo, porém, a considerar dois períodos de paragem, um em meados de 1944 a fins de 1946, imposto por decreto-lei (Decreto-Lei nº 33: 707 de 12 de Junho de 1944) e outro desde o início de 1958 até fins de 1962 (Noronha, 1983).

3.2 TRABALHOS DE AVALIAÇÃO EFETUADOS NO COUTO MINEIRO DA BORRALHA

A Direção Regional de Economia do Norte dispõe em arquivo alguns documentos que testemunham os impactes ambientais na região do Couto Mineiro da Borralha. A Direção Geral de Minas e Serviços Geológicos (DGMSG) apresentou um relatório intitulado “*Condições do tratamento das águas residuais das oficinas de preparação de minérios*”, onde se refere que só poderá ocorrer contaminação mediante dispersão mecânica associada à fuga de areias ou lamas. Com base nos estudos realizados na zona a DGMSG concluiu que era evidente que os esquemas de tratamento de minério não foram cumpridos, principalmente na Lavaria Velha, já que era visível a contaminação das águas e sedimentos da ribeira de Amiar. Para além das conclusões, a DGMSG apresenta possíveis soluções para a recuperação da zona, tais como a construção de tanques de decantação para limpar o efluente final e a colocação de um hidroclassificador.

Em 21 de abril de 1985 realizou-se uma reunião entre a Direção de Geral dos Recursos e Aproveitamentos Hidráulicos (DGRAH), as Eletricidade de Portugal (EDP) e a Direção Geral do

Couto Mineiro da Borralha (DGCMB), com o objetivo de discutir as seguintes medidas a realizar pela DGCMB: (a) apresentação de um projeto global ou relativo à problemática do caudal sólido das águas; (b) limpeza da barragem de lamas e eventual alargamento; (a) desenvolvimento de um plano de recobrimento das escombrelas; (d) promoção da venda de inertes a fim de evitar a obstrução da albufeira e (e) construção de muros de contenção das escombrelas (DGRAH, 1985). Contudo nem todas as medidas foram implementadas devido ao facto de algumas empresas envolvidas na execução do projeto não terem recursos financeiros disponíveis (DGCMB, 1985).

Ao longo da pesquisa efetuada, para o presente trabalho, foram ainda consultados estudos realizados no Couto Mineiro da Borralha, mais recentes. Estes estudos correspondem a trabalhos de investigação realizados no âmbito de Dissertações do 2º Ciclo e foram publicados durante o ano de 2010:

- *“Levantamento do estado de contaminação de solos e águas superficiais da antiga mina da Borralha”*, realizada por Joana Ribeiro (Ribeiro, 2010);
- *“Proposta de reabilitação de locais de armazenamento de resíduos mineiros da antiga mina da Borralha”*, elaborada por Patrícia Nunes (Nunes, 2010);
- *“Reabilitação das instalações industriais da antiga mina da Borralha”*, produzida por Joana Sousa (Sousa, 2010).

A dissertação elaborada pela Joana Ribeiro consistiu num levantamento geral da geologia, dos processos de extração e tratamento, dimensão e estado atual dos depósitos de resíduos, caracterizando-os e identificando os impactes e os riscos inerentes às situações criadas no antigo Couto Mineiro da Borralha, numa perspetiva ambiental.

Na proposta de reabilitação dos locais de armazenamento de resíduos mineiros foram abordados métodos relacionados com a estabilização e reabilitação de taludes. Relativamente aos resíduos contaminados, como os sulfuretos, as soluções passariam pela remoção dos mesmos, dependendo do tipo de contaminação e da quantidade de material (Nunes, 2010).

No entanto, o estudo de reabilitação das instalações industriais da Borralha possuiu o intuito de restituir o património através do benefício turístico, pois estas desempenharam um papel importante na história de extração mineral.

O turismo defende a dinamização do património mineiro, expondo estratégias de recuperação do património mineiro, baseando-se na análise empírica do local afetado. No caso particular da Mina da Borralha existe a proposta de criação de um “Roteiro do Minério” dinamizando toda a região do Barroso (Sousa, 2010).

3.3 PRINCIPAIS FOCOS DE CONTAMINAÇÃO EXISTENTES NA ÁREA EM ESTUDO

No caso particular da mina da Borralha, que se encontra praticamente em ruínas e permaneceu durante muitos anos ao abandono, o impacto ambiental é assinalável uma vez que o minério explorado era rico em sulfuretos, sendo estes particularmente instáveis quando em contacto com o ar e a água. Para além deste facto, outros aspetos, tais como instalações abandonadas, parques de maquinarias e de material, a deposição de resíduos mineiros diretamente no solo sem qualquer proteção (escombrelas com grandes volumetrias, lamas) contribuem para o aumento do risco para a saúde da população e do meio ambiente (González & Campo, 2008).

3.3.1. INFRAESTRUTURAS ABANDONADAS, RESÍDUOS DE CONSTRUÇÃO E DEMOLIÇÃO

Nas áreas mineiras degradadas é comum encontrar vestígios de materiais típicos desta atividade. A composição dos resíduos tem origem sobretudo nas atividades de construção, reconstrução, demolição e do desabamento de edificações (Fig. 3.4).



Figura 3.4. Exemplos de resíduos de construção e demolição observados nas antigas instalações da mina da Borralha – Lavaría Velha.

As instalações e infraestruturas encontram-se distribuídas ao longo da área da mina da Borralha e foram agrupadas por Sousa (2010) em três Complexos. O “Complexo 1” situa-se junto do rio Borralha (Ribeira do Amiar) e em ambas as suas margens. Neste local encontra-se o edifício da antiga afinagem e da lavaría velha e numa cota superior a grade da alimentação da lavaría. Ainda na mesma margem situam-se os escritórios e a casa do Diretor da mina. Dos dois lados do rio é possível encontrar vários edifícios como armazéns e oficinas. Neste complexo encontra-se também o edifício de um hidroclassificador e um tanque de decantação que pertenciam a uma instalação de tratamento de águas residuais (Sousa, 2010).

No “complexo 2” situa-se o edifício da fundição onde era produzido o ferro-tungsténio. Junto à fundição encontra-se a casa do moinho de bolas. Este complexo engloba também um dos bairros dos mineiros, habitado ainda nos dias de hoje (Sousa, 2010).

O Complexo 3 selecionado inclui a lavaria nova e a afinagem que tratavam o minério oriundo de uma área de exploração a céu aberto denominado Stockwork 1, minério proveniente da mina subterrânea que era extraído pelo cavalete. Perto da lavaria encontra-se a casa do britador e do silo de alimentação da lavaria. Este britador era alimentado por uma tela com material do cavalete. Situam-se ainda nesta zona a casa do guincho do cavalete e a casa do guincho dos Skip (Sousa, 2010). Para uma maior perceção foram identificados alguns dos locais principais, como a Lavaria Velha e Lavaria Nova, afinagem, edifício de fundição, armazéns e oficinas que representam a atividade mineira, que se encontram assinalados na figura 3.5.

Nesta antiga área mineira existem numerosos edifícios e infraestruturas relacionados com a extração e tratamento do minério e é necessário que estas instalações não constituam qualquer risco público, por isso alguns edifícios e infraestruturas serão demolidos e removidos.



Figura 3.5. Identificação das Infraestruturas da mina da Borralha: 1- Bairro dos Mineiros; 2- Edifício de fundição; 3- Casa do Moinho; 4- Afinagem; 5- Lavaria Velha; 6- Antigos armazéns e oficinas; 7- Antigas habitações de mineiros; 8- Escritórios; 9- Casa do Diretor da mina; 10- Oficina e Carpintaria; 11- Lavaria Nova; 12- Casa do britador e silo de alimentação da lavaria (adaptado de Sousa, 2010).

A Figura 3.6 apresenta algumas imagens das infraestruturas da mina da Borralha designadamente os edifícios da Lavaria Velha (a) e da fundição e a Casa do Moinho (b) que se encontram parcialmente em ruínas encontrando-se no seu interior vegetação, vestígios de derrocadas, peças metálicas indiferenciadas e todo o tipo de outros resíduos.



Figura 3.6. Imagens das infraestruturas da mina da Borralha: (a) lavaría velha; (b) fundição e casa do moinho (imagens cedidas pelo Ecomuseu do Barroso e Sousa, 2010).

No entanto, os edifícios em melhor estado de conservação, como a Lavaría Nova, a Oficina e a Carpintaria mais recente, estão a ser restaurados para integrar o circuito turístico que está previsto para dinamizar a zona da Borralha (Figura 3.7).



Figura 3.7. Imagens das infraestruturas da mina da Borralha: (a) oficina e carpintaria; (b) Lavaría Nova (Ecomuseu do Barroso e Sousa, 2010).

Na Borralha os resíduos encontram-se espalhados por todo o Couto Mineiro (Figura 3.8).

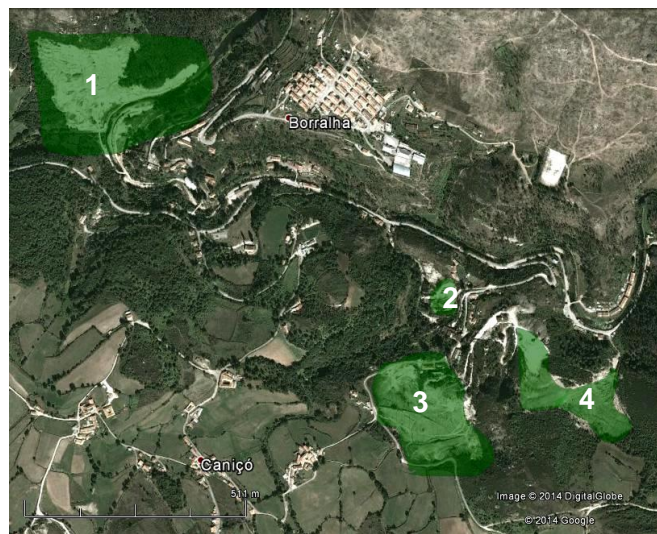


Figura 3.8. Identificação dos possíveis focos de contaminação: 1) escombreira de inertes; 2) barragem de rejeitados; 3) talude de areias lavadas; 4) stockwork (adaptado de Nunes, 2010; imagem extraída de Google Earth).

Tendo como objetivo reduzir o impacto ambiental e visual e minimizar o impacto provocado pelo tempo de vida dos resíduos existentes no complexo mineiro, estes deverão ser tratados tendo em consideração as suas características (por exemplo: resíduos de construção/demolição, resíduos da atividade mineira, resíduos inertes, etc). Alguns destes resíduos podem ser reutilizados ou reciclados.

3.3.2. ESCOMBREIRAS E BARRAGEM DE REJEITADOS

As escombrelas são o foco principal de poluição pois são constituídas por fragmentos rochosos sem interesse económico, que foram sujeitos a processos contínuos de fragmentação e de tratamento de minérios por separação mineralógica. Estes materiais e determinadas fases mineralógicas contêm sulfuretos, que em contacto com o oxigénio, reagem e formam águas ácidas aumentando o poder de dissolução de elementos químicos tóxicos. Os elementos químicos tóxicos originados a partir do processo de lixiviação são transportados e podem percorrer distâncias consideráveis, aumentando as áreas de contaminação de águas superficiais ou subterrâneas a distâncias cada vez maiores. As escombrelas estão, geralmente, localizadas na proximidade da mina (Fig. 3.9 e 3.10), sendo constituídas por ganga ou por minérios de baixo teor que não podem ser economicamente tratados (Fiúza, 2009).



Figura 3.9. Escombreira da mina da Borralha - Lavaria Velha.



Figura 3.10. Escombreira da mina da Borralha – Lavaria Nova.

Segundo Ribeiro (2010) a escombreira de graúdos assim como os sedimentos retidos na barragem de resíduos apresentam concentrações significativas em Cu, Fe, Mn, Mo, Sn, Ti, Zn e Zr (Quadro 3.1).

Quadro 3.1. Variação das concentrações (mg kg^{-1}) em materiais da escombreira de inertes e da barragem de rejeitados (valores extraídos de Ribeiro, 2010).

Elementos analisados	Escombreira de inertes (graúdos)	Barragem de Rejeitados
As	10 - 81	20 - 66
Cu	88 - 725	173 - 1014
Fe	9559 - 27054	17474 - 38789
Mn	117 - 1522	264 - 624
Mo	12 - 38	12 - 54
Pb	25 - 327	37 - 153
Se	4 - 46	4 - 30
Sn	82 - 126	77 - 92
Sr	41 - 173	0,5 - 87
Ti	<794 - 4141	2228 - 4590
Zn	35 - 273	87 - 183
Zr	47 - 267	85 - 352

Estes materiais das escombreiras estão sujeitos a processos de meteorização e erosão que originam a dispersão mecânica dos materiais. As partículas mais finas, através da ação do vento e da água, podem atingir distâncias consideráveis (González & Campo, 2008). Para além destes processos, estes materiais podem sofrer também alterações supergênicas que resultam da interação ar-água-rocha e que levam à formação de minerais de neoformação (Fig. 3.11). Estes minerais testemunham as principais etapas de evolução e, conseqüentemente, refletem etapas momentâneas de estabilidade (Gonçalo, 2013).

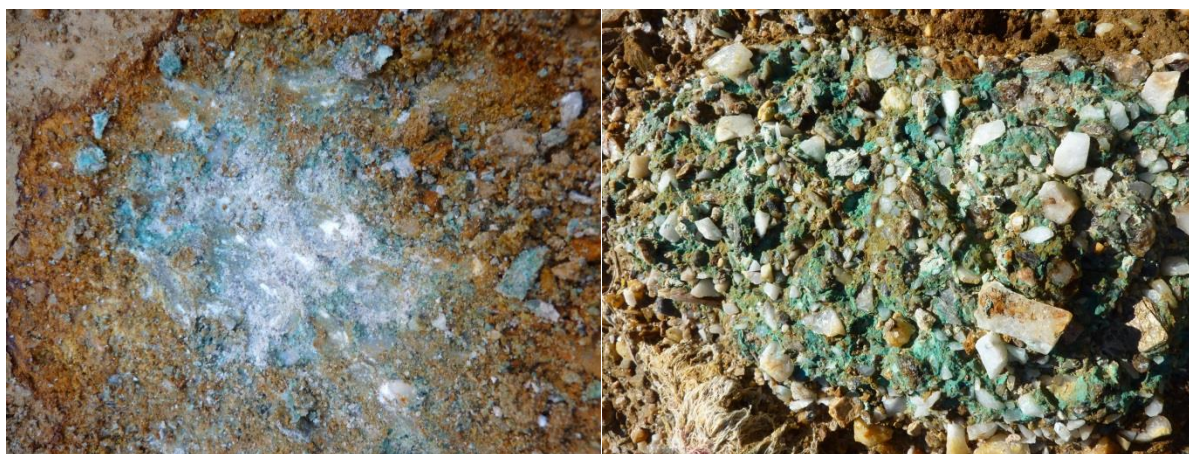


Figura 3.11. Produtos de alteração supergênica observados no local.

3.3.3. CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS DE SUPERFÍCIE

A contaminação aquática por efluentes e resíduos mineiros está normalmente associada à presença de sulfuretos na formação de águas de drenagem ácida (Figura 3.12), com elevadas concentrações do ião sulfato e de metais.



Figura 3.12. (a) Ruína da Mina da Borralha e Ribeira do Amiar; (b, c) Imagens mostrando a ocorrência de drenagem ácida na Ribeira do Amiar com proveniência num depósito abandonado de pirites moídas.

De uma forma sintetizada pode-se dizer que as zonas envolventes à mina da Borralha se encontram impactadas pelos seguintes processos:

- transporte do material de granulometria fina, depositados nas escombrelas e transportado para os solos das zonas envolventes, quer por via eólica quer conduzido ou transmovido pela circulação das águas;
- drenagem ácida de mina direta para os cursos de água e conseqüente aumento de acidez e de concentração de metais nas águas de superfície.

Para além da contaminação provocada pelas escombrelas e pela drenagem de águas ácidas para os recursos hídricos, é de salientar o enorme impacte visual provocado pelo volume das escombrelas e pelo estado de ruína em que se encontram os edifícios de apoio à lavra da antiga exploração mineira.

4 AMOSTRAGEM E TÉCNICAS DE ANÁLISE

Com o intuito de estudar e compreender o comportamento geoquímico de um conjunto de elementos nesta região mineira, tendo em conta a intervenção humana na exploração dos recursos minerais, optou-se por analisar dois meios amostrais: os solos e os resíduos mineiros sólidos (materiais de escombreira e materiais de fundição). Estes meios são os mais importantes para avaliar e caracterizar o grau de impacte das atividades antrópicas nos diferentes ecossistemas, de uma determinada área. Neste capítulo, descrevem-se os procedimentos de amostragem e analíticos usados durante a execução do presente estudo.

4.1 AMOSTRAGEM E DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

A área de amostragem (área envolvente ao Couto Mineiro da Borralha) ocupa a zona sul da Carta 044 Ruivães (Vieira do Minho) e a zona norte da Carta 058 Salto (Montalegre) (Fig. 4.1).

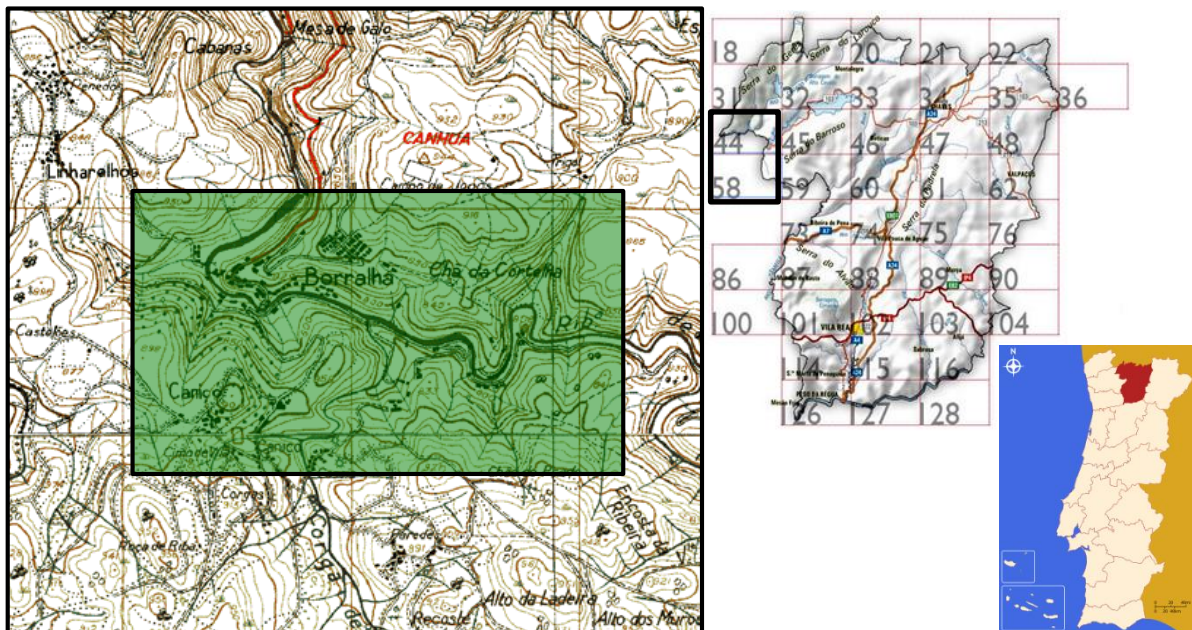


Figura 4.1. Localização da área em estudo (extrato da carta militar 44 e 58).

Com vista a facilitar a sua identificação foi convencionado a designação de primeira campanha, para as amostras recolhidas inicialmente em março de 2014, com o intuito de identificar e recolher informação da área de estudo, pesquisa dos locais principais da antiga lavra e exploração mineira e recolher o maior número de amostras de solo e de resíduos mineiros. A segunda campanha foi realizada em maio de 2014 nas áreas circundantes à zona de exploração da mina da Borralha (Fig. 4.1).

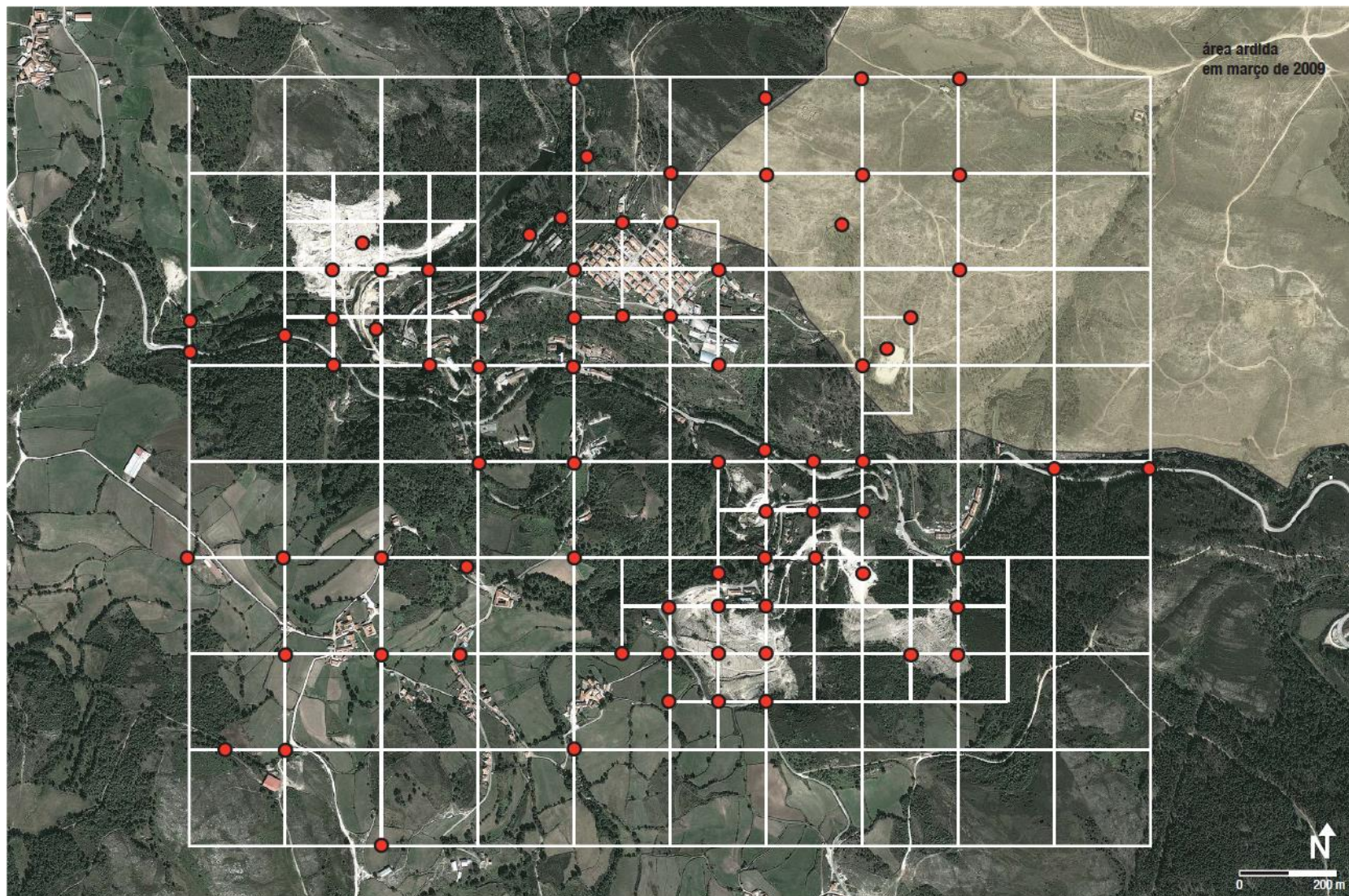


Figura 4.2. Malha de amostragem dos solos colhidos na envolvente do Couto mineiro da Borralha (carta elaborada por Carla Candeias).

4.1.1 SOLO SUPERFICIAL

Este meio amostral mereceu uma atenção particular pois irá permitir identificar as zonas anómalas resultantes das atividades antrópicas.

Os solos constituem um meio amostral fundamental, pois evidenciam as características geoquímicas do tipo de rocha mãe e podem definir e localizar os focos de poluição presente na área amostrada. Neste caso a mobilidade dos elementos constitui uma característica relevante para a interpretação dos resultados.

As duas campanhas de amostragem permitiram a colheita de 77 amostras de solo superficial, colhidas segundo uma malha de 400m×400 m (Fig. 4.2) definida para este estudo, a fim de caracterizar a contaminação superficial. Para estabelecer o fundo geoquímico local foram colhidas amostras em zonas afastadas do local de exploração mineira. Cada amostra foi devidamente referenciada e localizada no mapa.

Através da localização das amostras de solo procedeu-se à sua sobreposição com a geologia de forma a relacioná-las com as diferentes litologias (Fig. 4.3). Analisando a figura verifica-se que as amostras se encontram distribuídas essencialmente por três litologias, conforme apresentado no Quadro 4.1.

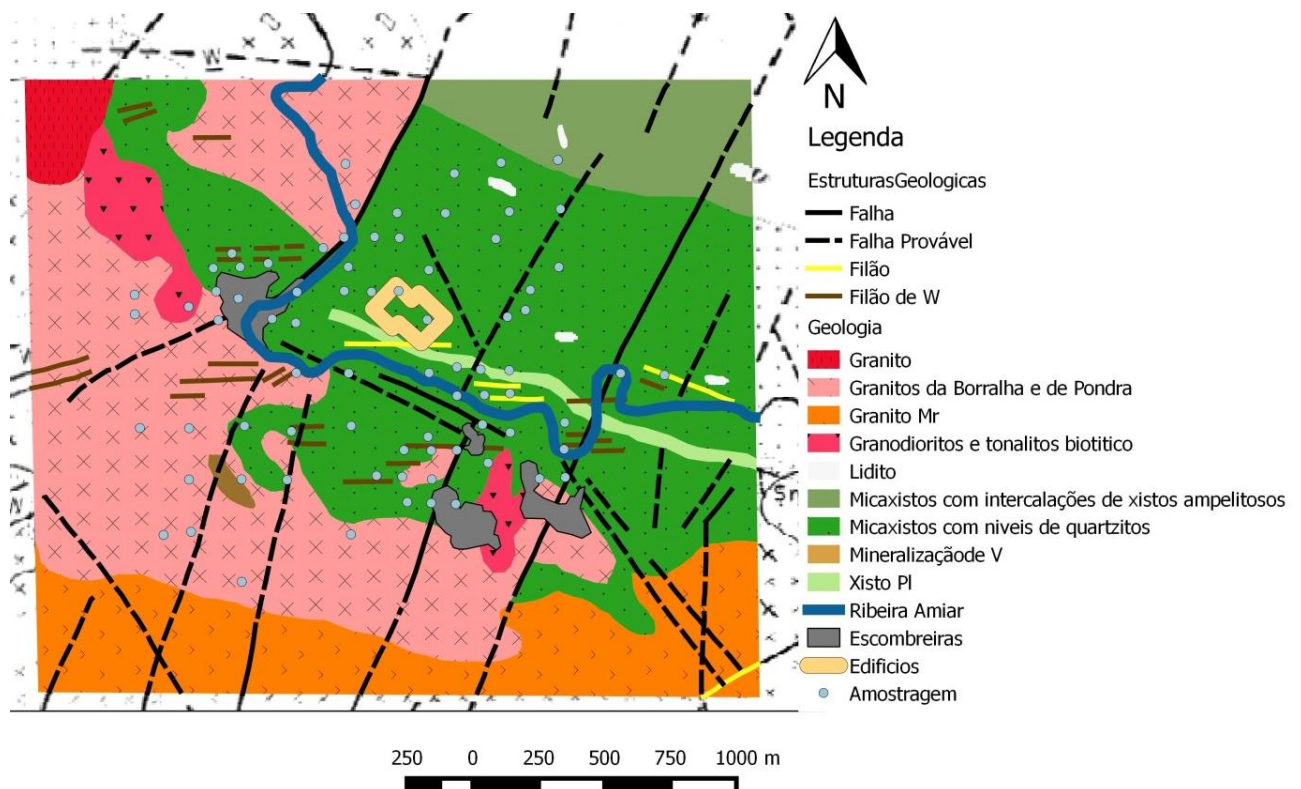


Figura 4.3. Sobreposição da malha de amostragem dos solos colhidos na envolvente do Couto mineiro da Borralha com a geologia local adaptada de Noronha (1984).

Quadro 4.1 - Correspondência entre as amostras recolhidas e a respetivas unidades geológicas.

Unidades Geológicas	Identificação das Amostras
Micaxistos com abundantes níveis de xistos quartzíticos e com intercalações de liditos e de quartzitos	S3, S4, S5, S6, S11, S12, S15, S16, S18a, S18b, S20, S21, S22, S23, S24, S25, S26, S29, S31, S38, S39, S41, S44, S45, S46, S49, S50, S51, S52, S53, S60, S61, S63, S65, S66, S68, S69, S70, S71, S72, S73, S74, S75, S76
Granitos da Borralha e de Pondra	S1, S2, S7, S8, S9, S30, S32, S33, S34, S35, S40, S41, S42, S56, S57
Micaxistos sem níveis quartzíticos e com intercalações de xistos ampelitosos	S64, S67
Granodioritos e tonalitos, de grão medio a fino, biotítico.	S55
Xistos pelíticos com abundantes níveis quartzíticos e com intercalações de rochas calcossilicatadas	S14, S36, S37

As amostras S10, S13, S17, S19, S27, S28, S43, S54, S58, S59, S62 foram recolhidas nas escombreyras.

Para a colheita da amostra de solo houve a preocupação de retirar o material superficial com a pá de jardineiro antes de colher o solo. A amostra de solo foi colocada em saco de plástico previamente identificado com a referência. Adicionalmente, por questões de segurança, foi colocada uma etiqueta de papel, também referenciada, escrita a lápis dentro do saco.

Assegurou-se que o material utilizado na colheita, nomeadamente a pá de amostragem e martelo, estava limpo de modo a evitar contaminação cruzada.

Durante o processo de amostragem (Fig. 4.4) houve o cuidado de manter sempre o mesmo procedimento de colheita.



Figura 4.4. Colheita de uma amostra de solo, pá de jardineiro (fotos de Carla Candeias, 2014).

4.1.2 AMOSTRAS DAS ESCOMBREIRAS E DE MATERIAL DE FUNDIÇÃO

Neste estudo foram também colhidas algumas amostras de material de fundição e de escombreyras, quer na zona da Lavaria Velha quer na zona da Lavaria Nova. O Quadro 4.2 descreve as características das amostras recolhidas.

Quadro 4.2. Informações relativas às amostras representativas de resíduos mineiros sólidos identificados na zona em estudo designadamente material de fundição, barragem de resíduos e escombrelas.

ID	Observações	
Material da fundição	L1	Material de fundição - Recolhida por cima da Lavaria Velha
	L2	Material superficial de fundição - Recolhida por cima da Lavaria Velha
	L3	Concentrado de calcopirite - Lavaria Velha
	L4	Lama recolhida em sacos abandonados - Lavaria Velha
	L5	Escorrência de material dos sacos de lama - Lavaria Velha
	L6	Rejeitados da Lavaria Velha (apresentavam uma cor amarela)
	L7	1º Tanque de lavagem de pirite - Lavaria Velha
F1	Pirite junto da zona de fundição - fábrica	
F2	Escórias de fundição - fábrica	
Escombrela	E1	Lavaria Nova / Barragem de rejeitados / último posto de lavra da mina
	E2	Lavaria Nova / Barragem de rejeitados / último posto de lavra da mina
	E3	Lavaria Nova / Barragem de rejeitados / último posto de lavra da mina
	E4	Lavaria Nova / Barragem de rejeitados / último posto de lavra da mina
	E5	Lavaria Nova / Barragem de rejeitados / último posto de lavra da mina
	E6	Lavaria Nova / Barragem de rejeitados / último posto de lavra da mina

4.2 TRATAMENTO LABORATORIAL DAS AMOSTRAS

As amostras foram tratadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

4.2.1 PREPARAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS

4.2.1.1 Solos

O procedimento para o tratamento dos solos encontra-se definido no fluxograma da figura 4.5.

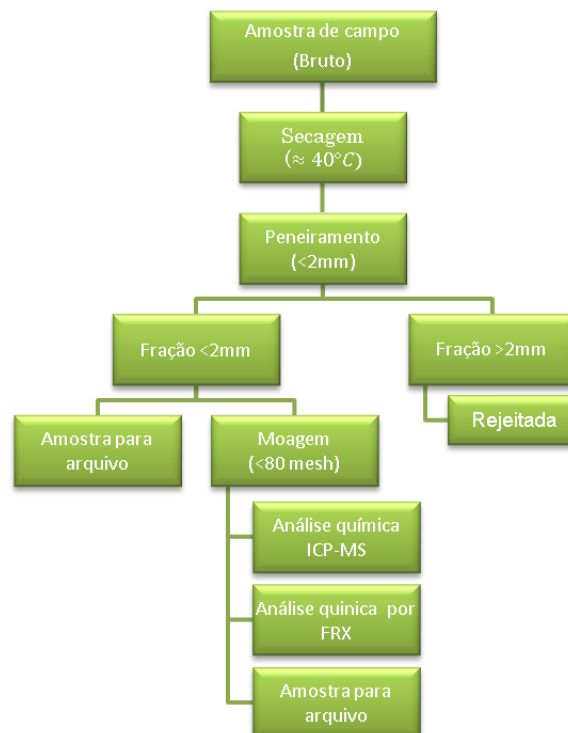


Figura 4.5. Fluxograma ilustrando as diferentes fases do trabalho de preparação das amostras.

Para o tratamento laboratorial das amostras de solo utilizaram-se sacos de plástico de tamanho médio e pequeno, frascos de plástico de tamanho médio (50 ml), álcool, marcador permanente, tabuleiros, estufa, almofariz ou moinho de ágata, papel e peneiro de 2mm.

A primeira fase do tratamento consistiu em colocar as amostras em tabuleiros de plásticos, previamente lavados, secos e devidamente identificados com a referência das amostras. As amostras foram colocadas numa estufa a uma temperatura aproximada de 40 °C durante 2 a 3 dias. A utilização desta temperatura é aconselhada para manter a estrutura dos minerais de argila e conservar a maior parte dos componentes voláteis (Fig. 4.6).

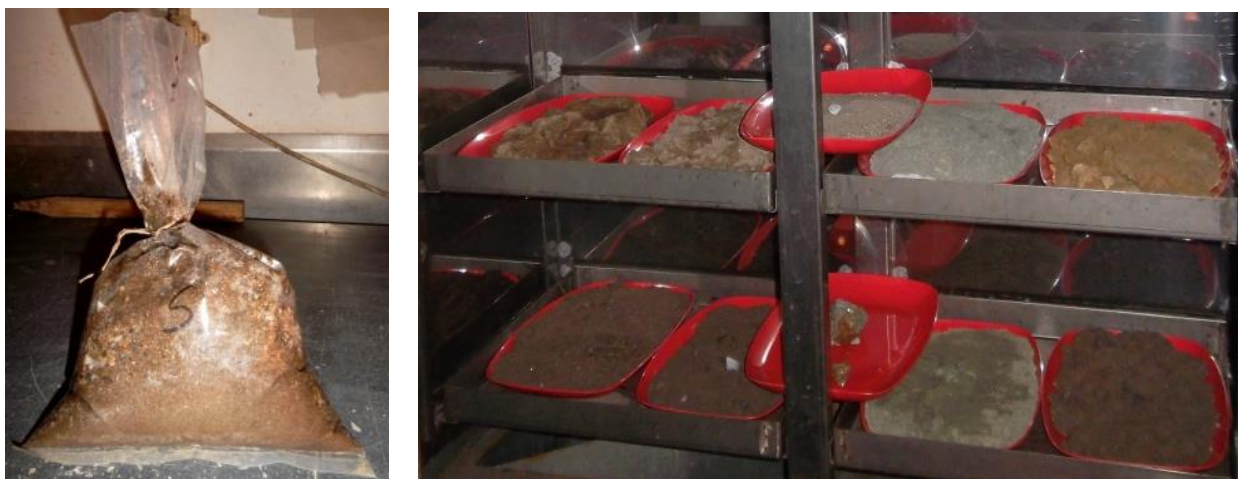


Figura 4.6. Primeira fase de tratamento de solo, estufa e solos na secagem.

Após a secagem das amostras, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas numa sala limpa com equipamento adequados à extração de poeiras, até se obter duas amostras representativas da amostra inicial. De seguida, uma parte da amostra foi guardada num saco de plástico médio identificado com a referência da amostra e selado (amostra de arquivo), e a outra parte foi peneirada a 2 mm. Entre cada peneiramento os peneiros são lavados com água, passados por álcool e secos de modo a evitar possíveis contaminações.

A fração inferior a 2 mm foi colocada em dois recipientes de plásticos de 50 ml: um dos recipientes devidamente identificado corresponde à amostra de arquivo e o outro corresponde à amostra que será moída e posteriormente analisada. A amostra foi moída num moinho de ágata ou num almofariz durante 4 minutos (Fig. 4.7).

No final de todo o processo, retirou-se cerca de 3-4 gr de amostra e colocou-se num recipiente devidamente identificado que foi posteriormente enviado para análise química.

Deve ter-se em atenção que entre cada procedimento de moagem o almofariz e o pilão ou a panela de ágata foi lavada com água, passada por álcool e seca com ar comprimido para evitar contaminações.

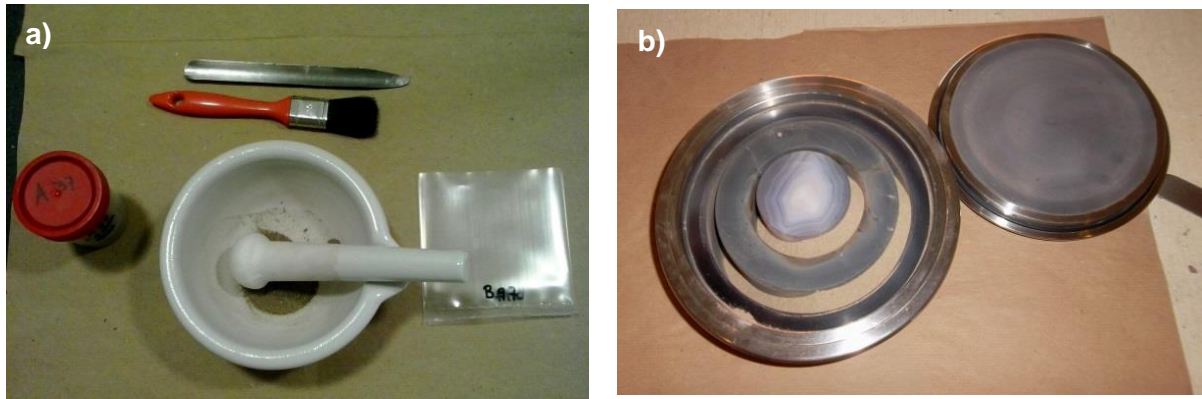


Figura 4.7. a) Almofariz, recipiente com amostra, pincel, espátula e saco para colocar excedente da amostra, b) Panela de ágata com amostra.

4.2.1.2 Materiais de escombreira e de fundição

A primeira fase do tratamento consistiu em colocar as amostras em tabuleiros de plásticos, previamente lavados, passados por álcool, secos e devidamente identificados com a referência das amostras. As amostras foram colocadas numa estufa a secar a uma temperatura aproximada de 40 °C durante 1 a 2 dias. Depois de secas, seguiu-se a passagem da amostra pelo moinho de maxilas para redução do tamanho de grão (Fig. 4.8).

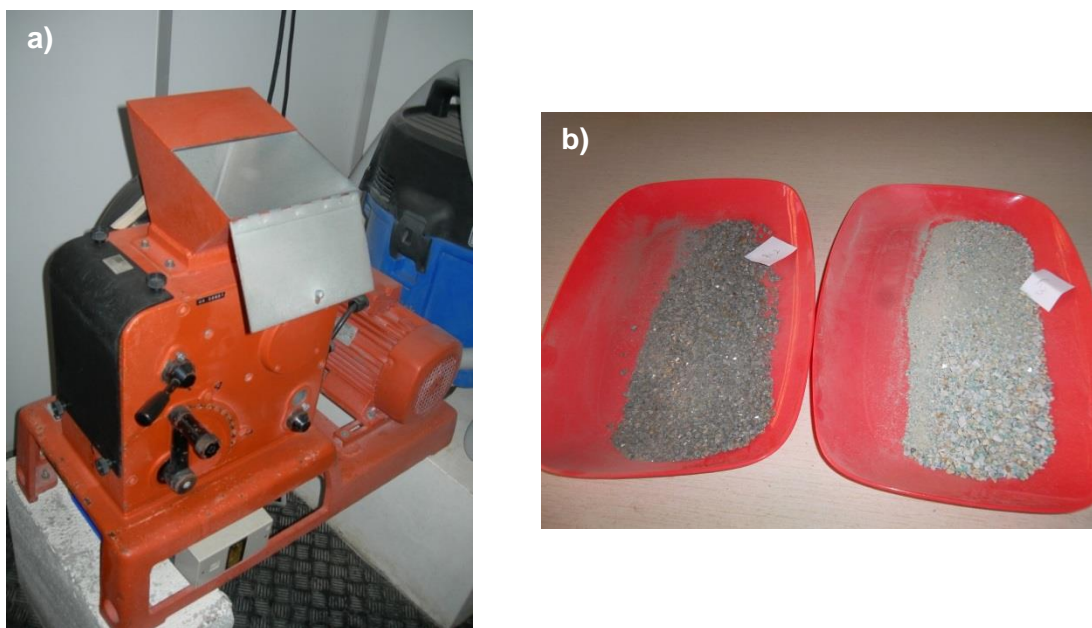


Figura 4.8. (a) Moinho de maxilas utilizado na fragmentação grosseira das amostras; (b) Amostra após fragmentada no moinho de maxilas.

Antes de introduzir a amostra, o moinho de maxilas e toda a área envolvente foram cuidadosamente limpos para evitar os riscos de contaminação. Para o efeito, desmontou-se o moinho e aspiraram-se os seus componentes bem como a sala onde está instalado. Em seguida, passou-se cada peça do equipamento com papel embebido em álcool e secou-se com ar comprimido.

Verificou-se que os fragmentos de rochas não possuíam um tamanho relativamente grande, portanto a passagem da amostra no moinho de maxilas foi feita da seguinte forma: reduziu-se o espaçamento entre as maxilas para obter uma moagem mais fina e colocou-se a amostra.

O material recolhido foi colocado sobre uma folha de papel e cuidadosamente homogeneizado e quarteado. Desse material, retirou-se uma parte da amostra para continuação do processo de moagem no moinho de ágata, até ser reduzida a uma fração aproximada de 170 μm . A restante amostra foi armazenada e arquivada num recipiente de 50 ml de plástico limpo, devidamente identificado com a sua referência.

No final do processo de moagem no moinho de ágata, retirou-se cerca de 3-4 gramas de amostra e colocou-se num recipiente devidamente identificado, que foi posteriormente enviado para análise química.

4.2.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A ANÁLISE QUÍMICA POR ICP-MS E POR FRX

4.2.2.1 Solos, materiais de escombreira e de fundição

Espectrometria de Massa com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-MS)

O método de decomposição química consistiu na utilização de 0,5 gramas de amostra, que foi decomposta com $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a uma temperatura de aproximadamente 95°C, seguida de diluição com aqua-régia. As soluções foram analisadas por ICP-MS.

Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para realizar a análise por FRX foi retirada uma porção de cerca de 15 gramas da fração moída de cada amostra para um saco pequeno, devidamente identificado e fechado, que foi enviado para o laboratório de Raios-X onde se prepararam as pastilhas prensadas. O procedimento experimental de uma pastilha prensada consiste, inicialmente, na secagem das amostras numa estufa a aproximadamente 110°C durante 12h, após terem sido moídas em almofariz de porcelana. As amostras são retiradas da estufa e deixadas a arrefecer num exsicador, de seguida, pesa-se cerca de 10 gramas para um recipiente de plástico e adiciona-se 4 a 5 gotas de álcool polivinílico (aglutinante), mistura-se bem com uma vareta de vidro, coloca-se a mistura num molde padronizado e prensa-se o preparado numa prensa até 15t de força durante 30s. Por fim, retira-se gradualmente a pressão e deixa-se a pastilha secar. Finalmente coloca-se uma etiqueta com a referência da amostra, numa das faces.

Deve ter-se em conta que entre cada procedimento todo o material deve ser lavado com água, passado por álcool e seco para evitar contaminações.

Após a realização das pastilhas, estas são colocadas no porta-amostras do equipamento de FRX de modo que a face a ser analisada não seja a que contém a identificação da amostra.

4.2.3 MÉTODOS DE ANÁLISE

A componente laboratorial para a caracterização das amostras de rochas e solos superficiais foi realizada no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG em S. Mamede de Infesta), e no Laboratório ACME Analytical Laboratories Ltd. (em Vancouver, no Canadá) internacionalmente acreditado.

4.2.3.1 Determinação do pH das amostras de solo

Numerosos estudos têm demonstrado que o pH dos solos tem um grande efeito sobre a biodisponibilidade dos metais (Turner, 1994; McBride et al, 1997; Radojevic e Bashkin, 2006). A determinação do pH de uma amostra dá uma indicação da acidez ou da alcalinidade do solo.

O procedimento adotado para determinar o pH de uma amostra (ISO 10390:1994 Soil) consistiu na pesagem adequada de aproximadamente 5 gr de amostra num porta-amostra de plástico devidamente limpo. Após a conclusão da respetiva pesagem foi adicionada a cada amostra cerca de 25 ml de uma solução 0,01 M de cloreto de cálcio (CaCl_2) previamente preparada. As amostras foram colocadas num agitador durante 5 min. Após 2h de repouso foi realizada a primeira medição de pH, utilizando um medidor de pH calibrado. A segunda medição de pH foi realizada 24h após a 1ª determinação (Fig. 4.9). Os resultados são apresentados no Anexo I.



Figura 4.9. Medição do pH dos solos.

4.2.3.2 Determinação da matéria orgânica dos solos

A matéria orgânica desempenha um papel importante na fixação dos elementos inorgânicos bem como dos compostos orgânicos em solos naturais (Schnitzer e Khan, 1972; Stevenson, 1982; Yin et al, 1997). A matéria orgânica pode ser determinada através da medição da perda de peso após a queima. Os resultados são normalmente precisos podendo apresentar variações de 1-2% em solos que contenham mais de 10% de matéria orgânica (Reeuwijk, 2002).

Para a determinação da matéria orgânica cada cadinho foi identificado com a referência de cada uma das amostras. De seguida pesaram-se os cadinhos e adicionou-se a cada um deles

aproximadamente 5 gramas de cada amostra peneirada ($< 2\text{mm}$) (Fig. 4.10a). Concluída a pesagem, os cadinhos foram colocados numa estufa a 105°C durante 24 horas. Após as 24h, os cadinhos foram retirados da estufa e voltaram a ser pesados numa balança com precisão de 0.001 grama (Fig. 4.10b). A diferença dos pesos dá o teor de água que cada amostra de solo continha.

Efetuada as devidas pesagens os cadinhos foram colocados numa mufla a uma temperatura de 430°C durante 20 horas. Passadas as 20h e após o arrefecimento num exsicador (Fig. 4.10c), os cadinhos voltaram a ser pesados (Fig. 4.10d). A diferença entre o peso da amostra seca e o peso obtido passado 20h dá-nos o teor (%) de matéria orgânica do solo. Todo material utilizado foi lavado com água e passada por álcool para evitar contaminações. Os resultados são apresentados no Anexo I.

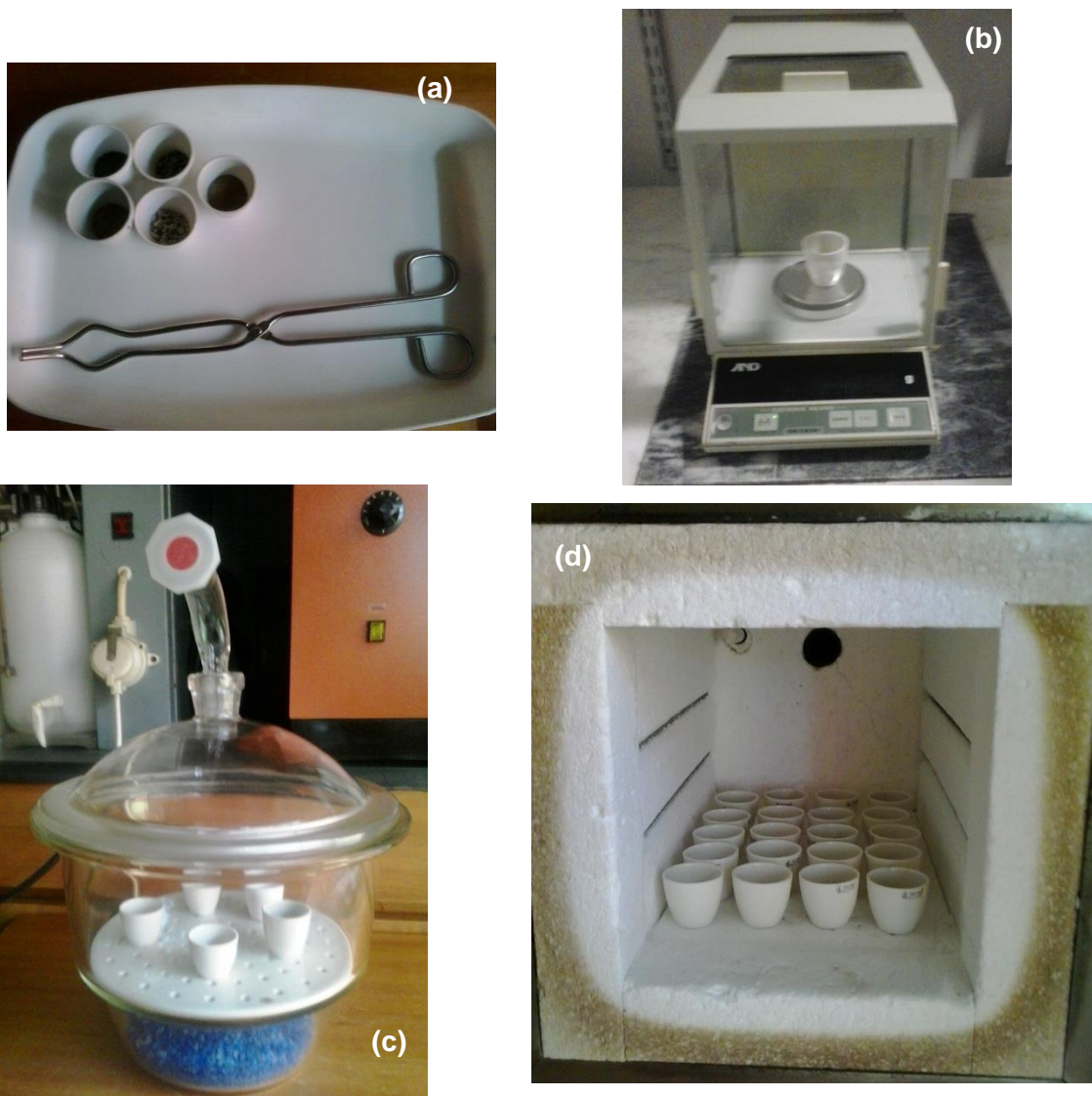


Figura 4.10. Determinação da matéria orgânica: (a) cadinhos com amostra e pinça; (b) balança e cadinho (pesagem); (c) transporte dos cadinhos com amostras no exsicador; (d) mufla com os cadinhos.

4.2.3.3 Análise química por espectrometria de massa com plasma acoplado (ICP-MS)

As amostras de solo foram submetidas a análise multielementar no laboratório ACME Anal. ISO 9002 Accredited Lab. Tendo em consideração que se pretendia identificar o maior número de elementos presente numa amostra e com baixos limites de deteção (<http://acmelab.com/>, 2014) as concentrações foram determinadas pela aplicação do método ICP-MS.

Na análise de elementos principais (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Re, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) utilizou-se 0,25 gr de cada amostra em pó sendo decompostas com HClO₄-HNO₃-HCl-HF, a uma temperatura de aproximadamente 100°C para secar completamente. Em seguida a solução foi analisada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

A dissolução de alguns minerais de S, Cr e Ba e de alguns óxidos de Al e Mn é apenas parcial. A vaporização durante a secagem pode resultar em alguma perda de As, Sb e Au.

A exatidão e precisão analítica foram determinadas por análise de materiais de referência (padrão MA 250) e amostras duplicadas em cada série analítica. No Quadro 4.3 apresentam-se os limites de deteção para os vários elementos químicos.

Quadro 4.3. Limites de deteção do método analítico MA250 do ICP-MS utilizado na análise das amostras de solos e das rochas (ACME, 2014).

Elem	LD	Elem	LD	Elem	LD	Elem	LD	Elem	LD
Ag	20 ppb	Cs	0,1 ppm	La	0,1 ppm	Pr	0,1 ppm	Th	0,1 ppm
Al	0,02%	Cu	0,02 ppm	Li	0,1 ppm	Rb	0,1 ppm	Ti	0,001%
As	0,2 ppm	Dy	0,1 ppm	Lu	0,1 ppm	S	0,04%	Tl	0,05 ppm
Au	0,1 ppm	Er	0,1 ppm	Mg	0,02%	Sb	0,02 ppm	Tm	0,1 ppm
Ba	1 ppm	Eu	0,1 ppm	Mn	2 ppm	Sc	0,1 ppm	U	0,1 ppm
Be	1 ppm	Fe	0,02%	Mo	0,05 ppm	Se	0,3 ppm	V	1 ppm
Bi	0,04 ppm	Ga	0,02 ppm	Na	0,001%	Sm	0,1 ppm	W	0,1 ppm
Ca	0,02%	Gd	0,1 ppm	Nb	0,04 ppm	Sn	0,1 ppm	Y	0,1 ppm
Cd	0,02 ppm	Hf	0,02 ppm	Nd	0,1 ppm	Sr	1 ppm	Yb	0,1 ppm
Ce	0,02 ppm	Ho	0,1 ppm	Ni	0,1 ppm	Ta	0,1 ppm	Zn	0,2 ppm
Co	0,2 ppm	In	0,01 ppm	P	0,001%	Tb	0,1 ppm	Zr	0,2 ppm
Cr	1 ppm	K	0,02%	Pb	0,02 ppm	Te	0,05 ppm		

No Anexo II apresentam-se os resultados das análises químicas efetuadas nas amostras de solo para os elementos selecionados.

4.2.3.4 Análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X é um método preciso, rápido e não destrutivo, que permite a análise qualitativa e quantitativa dos elementos químicos presente numa dada

amostra. As análises foram efetuadas utilizando um Espectrômetro PANalytical, modelo Axios (Figura 4.11).



Figura 4.11. Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios-X PANalytical Modelo Axios.

4.2.3.5 Análise mineralógica por Espectrometria de Difração de Raios X (DRX)

A mineralogia das amostras de solos foi efetuada, após moagem bastante fina, por Difração de Raios X. O difractor com geometria Bragg-Brentano modelo X'Pert Pro da PANalytical, (Figura 4.12) com as seguintes condições instrumentais: radiação com anticátodo de Cu $K\alpha$ $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, 40kV; 40mA, fenda de divergência de 10 mm em modo automático. As amostras foram varridas de 4° a 100° de $2\theta^\circ$ com um intervalo angular de 0.0167° durante 30s.



Figura 4.12. Espectrofotômetro de Difração de Raios-X PANalytical Modelo Axios.

4.2.3.5 Análise por Microsonda Eletrônica

As imagens dos minerais pertencentes à paragênese mineira foram obtidas com detector de retrodifundidos, através de uma Microsonda Eletrônica da marca Jeol modelo JXA-8500F (Figura 4.12), que permite distinguir as fases minerais presentes na amostra. A identificação dos

minerais foi efetuada com espectrómetro de dispersão de energia EDS com uma energia de feixe de 20 KV.



Figura 4.12. Microsonda Electrónica.

4.3 TRATAMENTO DOS DADOS

Os dados resultantes das análises das amostras de solos e dos resíduos mineiros sólidos foram tratados utilizando um conjunto de métodos de estatística univariada, bivariada e multivariada. Neste item descrevem-se de forma sucinta os métodos aplicados neste trabalho tendo por base a utilização do programa Statistica 9.0® e também dos Programas Surfer 8.0 e Grapher 7.0 da Golden Software®.

4.3.1 MÉTODOS DE ANÁLISE UNIVARIADA

A estatística univariada é um método simples e robusto que se apoia num conjunto de medidas de síntese e representações gráficas para resumir um conjunto de dados quantitativos. Esta informação pode ser representada por histogramas e diagramas de extremos e quartis (box-plots).

O histograma, em termos básicos, é uma representação gráfica da distribuição de frequência de um teor, ou seja, é constituído por vários retângulos adjacentes que representa a tabela de frequências. A construção de histogramas apresenta-se como um importante indicador da distribuição de dados uma vez que pode indicar se uma distribuição se aproxima de uma função normal, ou se é uma mistura de populações apresentando uma função bimodal.

Um diagrama de extremos e quartis baseia-se exclusivamente na estrutura inerente dos dados, não partindo de qualquer tipo de assunção que se possa fazer relativamente à normalidade da distribuição dos dados (Ferreira, 2004).

As medidas de síntese calculadas neste trabalho utilizando o programa STATISTICA 9.0 foram a média, mediana, mínimo e máximo. As medidas de dispersão apresentadas são a variância e o

desvio padrão. As medidas de assimetria que se apresentam e discutem são o coeficiente de assimetria (S), e a curtose (Curt).

4.3.2 MÉTODOS DE ANÁLISE BIVARIADA

A análise bivariada de dados pretende apurar a existência de correlação entre dois dos elementos (variáveis). A correlação entre duas ou mais variáveis pode variar entre -1.0 e +1.0, sendo estes valores o espelho de uma correlação perfeita, quer seja ela positiva ou negativa. Os valores de correlação acima de -0.5 e abaixo de +0.5 representam dados não correlacionados (Davies, 1986).

No presente estudo recorreu-se ao cálculo dos coeficientes de Pearson e Spearman para apresentar a correlação entre as diferentes variáveis. O coeficiente de Pearson determina o grau de proporcionalidade entre os teores de duas variáveis, isto é, o coeficiente é calculado sobre os dados observados. Já o coeficiente de Spearman é um método não paramétrico, que se baseia, não nos valores, mas sim no número de ordem e na posição que cada valor ocupa no conjunto final. Assim sendo, este coeficiente apresenta maior robustez uma vez que não depende tanto de valores anómalos (Ferreira, 2004).

4.3.3 MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA

As técnicas de análise multivariada de dados sofreram um grande desenvolvimento nas últimas décadas, sobretudo devido ao grande desenvolvimento das ferramentas de análise, e consequentemente, obtenção de resultados com rapidez e segurança.

A aplicação destes métodos conduz a representações simplificadas de matrizes de dados de grandes dimensões, sendo por isso utensílios de síntese notáveis, sendo a interpretação dos dados muito mais fácil.

4.3.3.1 Análise em componentes principais (ACP)

A Análise em Componente Principais (ACP) apoia-se num conjunto de valores numéricos resultantes de um conjunto de medidas (quadro input) e como output obtêm as relações/associações entre os teores nos diferentes elementos (variáveis), bem como entre as amostras. O objetivo deste método descritivo consiste em generalizar as relações entre linhas e colunas do quadro de partida, procurando no espaço multidimensional a curva ótima para minimizar a perda de informação.

Este método matemático 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 (Carriço, 1999).

Pode-se considerar que uma amostra (por exemplo uma amostra de solo) é um ponto 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 (Carriço, 1999).

Na prática, para reduzir a dimensionalidade do espaço, a ideia base dos métodos fatoriais é pesquisar o conjunto de retas (vetores) do espaço da nossa amostra que melhor se ajusta à nuvem de pontos inicial, de acordo com um certo critério de distância.

O primeiro segmento de reta que melhor representa a nuvem inicial de pontos é designado por 1º Eixo de inércia, que passa pelo centro de gravidade da nuvem e dá a direção máxima de alongamento. Prosseguindo com o mesmo algoritmo, procura-se um espaço ortogonal ao 1º Eixo, pesquisa-se a direção de maior alongamento e tem-se o 2º Eixo fatorial que dá a direção de alongamento de 2ª ordem. Continuando com o processo, poder-se-ão obter tantos eixos fatoriais quantas as variáveis presentes, e estes são classificados por ordem decrescente da sua importância na explicação da forma da nuvem inicial. A importância de cada fator, ou valor próprio, é o quociente entre a soma dos quadrados das distâncias ao centro de gravidade das projeções nesse fator e a soma dos quadrados das distâncias ao centro de gravidade.

Os eixos fatoriais resultantes da Análise em Componente Principais constituem uma base hierarquizada do espaço, onde cada eixo é responsável por uma determinada percentagem da inércia da nuvem.

A retenção de um número limite de eixos (fatores), que foram aplicados neste trabalho, baseou-se em dois critérios: (a) retiveram-se apenas os eixos com número de ordem superior àquele que inicia a estabilização dos valores próprios; b) escolheu-se o número de eixos necessário para explicar pelo menos 70% da inércia da amostra.

Os pontos representativos das variáveis são projetados numa esfera de raio unitário e a análise nas proximidades ou oposições entre as variáveis é feita em termos de correlações, permitindo a explicação de cada uma ou de várias variáveis da matriz de dados que possuem comportamento semelhante.

4.3.3.2 Análise de classificação hierárquica (cluster analysis)

A análise de Classificação Hierárquica Ascendente é um processo de partição de uma população heterogénea em vários subgrupos mais homogéneos. No agrupamento, não há classes pré-definidas, os elementos são agrupados de acordo com a semelhança, o que a diferencia da tarefa de classificação. Os grupos, nos métodos hierárquicos, são geralmente representados por um diagrama bidimensional chamado de dendograma ou diagrama de árvore. Neste diagrama, cada ramo representa um elemento, enquanto a raiz representa o agrupamento de todos os elementos (Doni, 2004).

A maioria dos métodos de análise de classificação hierárquica (análise de clusters) requer uma medida de similaridade entre os elementos a serem agrupados, normalmente expressa como uma função distância ou métrica. As medidas de similaridade são utilizadas na análise de clusters de forma a determinar a distância entre elementos. Essa distância é normalmente representada na forma de matriz, ou seja, numa matriz de similaridade (Doni, 2004).

No método aglomerativo, cada elemento inicia-se representando um grupo e, a cada passo, um grupo ou elemento é ligado a outro de acordo com sua similaridade, até o último passo, onde é formado um grupo único com todos os elementos. Existe uma variedade de métodos aglomerativos, que são caracterizados de acordo com o critério utilizado para definir as distâncias entre grupos. A maioria dos métodos parecem ser formulações alternativas de três grandes conceitos de agrupamento aglomerativo (Anderberg, 1973 in Doni, 2004): (a) métodos de ligação (single linkage, complete linkage, average linkage, median linkage); (b) métodos de centróide; (c) métodos de soma de erros quadráticos ou variância (método de Ward).

4.4 VALOR DE FUNDO GEOQUÍMICO E GRAU DE CONTAMINAÇÃO

4.4.1 DETERMINAÇÃO DO FUNDO GEOQUÍMICO LOCAL

O conceito valor de fundo geoquímico, nível de base ou background, é definido como a variação natural da concentração de um dado elemento químico no ambiente superficial. Nos solos, os valores de concentração de base poderão variar, no mesmo local, devido a vários fatores como a profundidade de colheita de solos, a fração escolhida para análise, o método de dissolução da amostra e o método analítico escolhido (Ferreira, 2004).

O valor de fundo geoquímico deverá representar o nível natural de um dado elemento num determinado meio amostral sem qualquer tipo de influência antropogénica, o que na prática se revela bastante difícil de encontrar. Na ausência da interferência humana (prática agrícola, atividade industrial ou mineira, etc.) as concentrações dos elementos químicos no solo estão dependentes da composição mineralógica do material originário e da variedade de processos pedogenéticos, ou seja, depende apenas de um conjunto de causas naturais (Ferreira, 2004).

Normalmente, o valor de fundo geoquímico é expresso num intervalo de variação na concentração dos elementos. Para um dado elemento o valor mais elevado deste intervalo deverá representar o limite superior do intervalo de concentrações naturais (Ferreira, 2004). O valor de fundo foi estimado com base no cálculo da mediana tendo em consideração o cálculo do Intervalo não Anómalo de acordo com o método proposto por Tukey (1977):

$$\text{Limite inferior de teores} < 1^{\circ} \text{ Quartil} - 1,5 * (3^{\circ} \text{ Quartil} - 1^{\circ} \text{ Quartil})$$

$$\text{Limite superior de teores} > 3^{\circ} \text{ Quartil} + 1,5 * (3^{\circ} \text{ Quartil} - 1^{\circ} \text{ Quartil})$$

A partir do cálculo destes dois limites foram calculados os valores da mediana, tendo este valor sido assumido como valor de fundo geoquímico local.

4.4.2 AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO

A avaliação do grau de contaminação de um dado local depende, em primeira análise, do conhecimento dos valores de fundo geoquímico dos potenciais poluentes (Ferreira, 2004). De entre os elementos referenciados como “Priority Pollutant Metals” (Glanzman & Closs, 1993) e que são frequentemente alvo de análise mais pormenorizada podemos referir Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn. No Quadro 4.4 apresentam-se os valores de base para os elementos Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn obtidos para os solos de Portugal Continental (Ferreira, 2014), e os valores estabelecidos (Nível 1) por Alberta para a descontaminação dos solos (Alberta, 2010).

Quadro 4.4. Valores de referência utilizados no presente estudo.

Elementos	Valores de base de solos de Portugal				Diretrizes para descontaminação (Alberta, 2010)				
	Mdn [mg/Kg]	Camb. [mg/Kg]	VG [mg/Kg]	VGE [mg/Kg]	Natur [mg/Kg]	Agric [mg/Kg]	Resid [mg/Kg]	Comerc [mg/Kg]	Indust [mg/Kg]
Ag	NA	NA	NA	NA	20	20	20	40	40
As	11	17	22	29	17	17	17	26	26
Ba	53	46	163	226	750	750	500	2000	2000
Bi	2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Cd	0.1	NA	0.5	NA	3.8	1.4	10	22	22
Cu	16	13	35	52	63	63	63	91	91
Fe	27400	25400	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Mo	0.5	NA	2.7	NA	4	4	4	40	40
P	380	490	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Pb	21	24	34	35	70	70	140	260	600
S	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Sb	1.5	NA	NA	NA	20	20	20	40	40
Se	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ti	200	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Tl	3	NA	NA	NA	1	1	1	1	1
V	27	26	51	156	130	130	130	130	130
W	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Zn	54.5	61	85	149	200	200	200	360	360

NA – Não aplicável; Mdn- valor da mediana; Camb – valor da mediana calculado para o grupo de solo dominante (Cambissolo); VFG - Valor de fundo geoquímico; VG - Valor guia; VGE – Valor guia para solos particularmente enriquecidos; Natur – valores para zonas naturais; Agric - valores para zonas agrícolas; Resid - valores para zonas residenciais; Comerc - valores para zonas comerciais; Indust - valores para zonas industriais

4.4.2.1 Índice de enriquecimento/contaminação de Chon

Com a finalidade de resumir a informação contida nas cartas de teores recorreu-se ao cálculo do Índice de enriquecimento/contaminação proposto por Chon *et al.* (1996). O índice de enriquecimento/contaminação pode ser calculado ao nível de um local ou de uma área, razão pela qual o seu valor pode dar uma ideia do grau de enriquecimento/contaminação por metais à escala do local de amostragem (Moreno, 2000). Os valores inferiores ou iguais a 1 indicam que os metais se encontram em níveis considerados do fundo geoquímico. Os valores

superiores a 1 revelam que, em média, os teores dos metais estão acima do respectivo fundo geoquímico e que qualquer enriquecimento pode resultar de fontes geológicas naturais ou de ações antrópicas. Apesar de nenhum metal controlar o índice, cada um tem a sua importância relativa na construção do mesmo. Calculou-se, em primeiro lugar o factor de enriquecimento (FE) de cada metal, dividindo a concentração de um elemento numa dada amostra pelo respectivo valor de fundo. De seguida determinou-se o somatório dos valores de FE e dividiu-se o valor obtido pelo número total de elementos químicos analisados (N). A expressão matemática que permitiu chegar ao valor de IC de cada amostra é a seguinte:

$$IC = \sum(\text{teor de metal/valor guia}) / N = \sum FE/N$$

4.4.2.2 Índice de poluição de Tomlinson (PLI)

A contaminação multielementar foi quantificada com base no cálculo do índice de Poluição (PLI- Pollution Load Index) utilizando a metodologia proposta por (Tomlinson *et al.*, 1980), através da derivação da enésima raiz de n fatorial ($F_1 \times F_2 \times F_3 \times \dots \times F_n$) – onde n é o número de metais). O fatorial (F), definido como a razão entre cada elemento traço presente na amostra de solo e o seu valor de referência (Galán *et al.*, 2008). Tendo em conta uma distribuição lognormal dos elementos presentes nos materiais geológicos (Galán *et al.*, 2008), assume-se a mediana (valor do percentil 50 dos dados de referência) como a base geoquímica do solo para cada elemento, refletindo os processos naturais que não foram afetados pelas atividades antropogénicas. O $PLI > 1$ indica a existência de poluição (Tomlinson *et al.*, 1980). Segundo (Zhang *et al.*, 2011) o PLI está dividido nas seguintes categorias:

- $PLI = 0$ – concentração de referência
- $0 < PLI \leq 1$ – não poluído a moderadamente poluído
- $1 < PLI \leq 2$ – moderadamente poluído
- $2 < PLI \leq 3$ – moderadamente poluído a muito poluído
- $3 < PLI \leq 4$ – muito poluído
- $4 < PLI \leq 5$ – altamente poluído
- $PLI > 5$ – extremamente poluído

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um determinado ambiente geológico possui uma assinatura geoquímica específica que resulta de processos naturais, ou seja, dependem da natureza das rochas locais e da sua suscetibilidade à ação de agentes externos. A introdução de metais e metalóides, nomeadamente por via antropogénica vai, por sua vez, afetar os padrões naturais de migração destes elementos em ambiente superficial.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS MINEIROS

Como foi referido anteriormente durante o trabalho de campo foi possível identificar a presença de resíduos sólidos mineiros (Figura 5.1). A acumulação dos produtos da extração e dos rejeitados da concentração dos minérios sofrem processos de meteorização e erosão química originando a circulação de efluentes líquidos portadores de metais pesados e de reagentes utilizados nos processos químicos na lavaria. A própria água da mina pode causar impacto no ecossistema envolvente devido ao seu pH frequentemente baixo na medida que este factor contribui para incrementar a velocidade de dissolução dos elementos químicos tóxicos e o seu transporte, sob a forma de lixiviados, por vezes até distâncias consideráveis levando à contaminação dos solos envolventes. Visto que a composição destes materiais tende a aparecer impressa nos meios amostrais secundários, nomeadamente, nos solos, a sua caracterização é de vital importância.

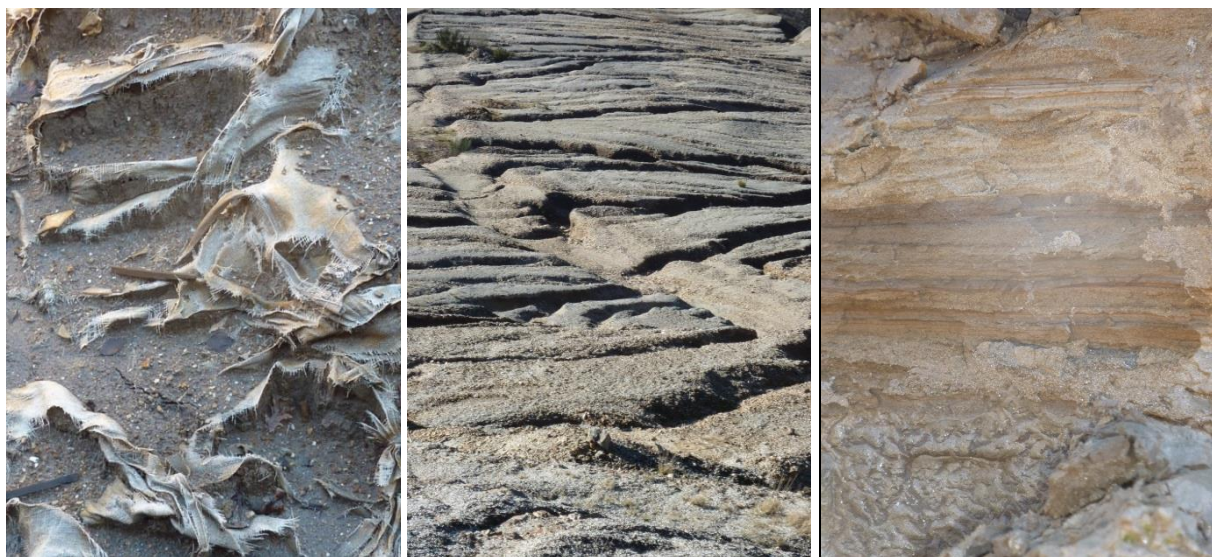


Figura 5.1. Fotos mostrando alguns pormenores de resíduos sólidos mineiros identificados na zona da Lavaria Velha e zona da Lavaria Nova (barragem de rejeitados).

Os Quadros 5.1 e 5.2 apresentam os resultados das análises realizadas aos diferentes resíduos sólidos identificados na zona em estudo.

Quadro 5.1. Parâmetros estatísticos relativos aos valores de pH e MO e das concentrações de 36 elementos nas amostras de resíduos sólidos da atividade mineira (Lavaría Velha).

Variável	Unidade	Resíduos sólidos da atividade mineira – Zona da Lavaría Velha								
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	F1	F2
pH		3,9	3,3	3,2	3,6	3,8	3,8	3,5	3,9	3,2
MO	%	0,64	0,49	2,69	2,68	0,18	0,44	2,73	3,08	4,33
Ag	mg kg ⁻¹	26,7	208,6	161,4	123,5	76,2	337,8	101,9	354,0	79,1
Al	%	6,07	3,22	1,81	5,97	6,08	1,86	5,98	1,31	2,60
As	mg kg ⁻¹	245,4	621,6	188,3	189,5	205,7	435,8	522,7	177,3	680,6
Ba	mg kg ⁻¹	151	17	8	399	251	8	123	8	167
Be	mg kg ⁻¹	17	9	8	34	42	13	25	13	16
Bi	mg kg ⁻¹	961	6280	1911	3578	2219	10914	2851	3617	2523
Br	mg kg ⁻¹	ld	ld	4,1	ld	ld	ld	ld	ld	ld
Ca	%	1,24	0,45	0,22	1,14	0,62	0,67	0,50	0,29	0,60
Cd	mg kg ⁻¹	2,96	25,74	97,58	2,77	2,42	114,50	4,01	54,55	4,43
Ce	mg kg ⁻¹	144,1	80,5	69,6	358,5	175,2	79,7	200,5	68,9	58,5
Co	mg kg ⁻¹	13,1	12,9	53,1	6,5	4,6	38,0	3,8	75,2	30,1
Cr	mg kg ⁻¹	62	39	7	43	38	10	35	7	180
Cs	mg kg ⁻¹	5,4	4,5	4,9	22,4	18,4	2,2	13,8	1,2	2,9
Cu	mg kg ⁻¹	1835	62858,3	120219	3813	7822	142657,7	8012	172665,8	3046
Fe	%	19,5	19,4	25,9	7,9	6,4	23,6	9,6	29,1	30,5
Ga	mg kg ⁻¹	15,3	12,6	7,5	25,2	23,4	7,3	24,1	5,4	10,7
Hf	mg kg ⁻¹	3,22	1,95	1,58	6,51	4,08	1,51	4,04	1,24	1,82
In	mg kg ⁻¹	4,17	31,15	60,26	7,13	7,02	61,72	7,99	60,75	5,26
K	%	0,46	1,48	0,74	2,32	2,75	0,79	2,68	0,62	0,72
La	mg kg ⁻¹	77,2	38,4	35,3	189,3	90,2	40,6	106,5	31,1	31,3
Li	mg kg ⁻¹	85,0	44,9	18,8	93,8	66,5	18,8	75,9	11,7	36,0
Mg	%	0,64	0,17	0,05	0,54	0,30	0,05	0,39	0,03	0,20
Mn	mg kg ⁻¹	44502,9	4 610	778	16867,9	4504	1982	3699	2140	16094,5
Mo	mg kg ⁻¹	142,0	2539,2	1353,2	928,0	924,8	4498,9	1778,1	5849,7	206,6
Na	%	0,07	0,32	0,21	0,33	0,41	0,15	0,46	0,10	0,15
Nb	mg kg ⁻¹	35,3	5,8	8,2	37,8	21,9	6,5	16,8	0,8	48,1
Nd	mg kg ⁻¹	58,5	32,0	28,0	145,9	72,0	33,7	79,6	27,1	22,9
Ni	mg kg ⁻¹	17,9	15,0	36,3	16,4	8,8	19,1	9,0	59,6	71,7
P	%	0,37	0,12	0,07	0,20	0,13	0,27	0,19	0,02	0,10
Pb	mg kg ⁻¹	246	1 433	558	630	479	1981	809	968	633
Rb	mg kg ⁻¹	66,9	140,5	77,8	263,5	290,5	85,7	289,6	49,3	70,0
S	%	0,43	5,83	>10,00	1,28	1,63	>10,00	2,25	>10,00	1,71
Sb	mg kg ⁻¹	1,58	8,00	1,91	5,68	3,58	3,41	3,37	2,09	10,72
Sc	mg kg ⁻¹	27,2	3,4	1,4	7,3	7,2	2,0	6,9	1,6	7,9
Sn	mg kg ⁻¹	36,1	257,0	392,7	123,3	110,1	404,2	122,4	351,6	88,8
Sr	mg kg ⁻¹	42,0	53,0	25,0	88,0	88,0	35,0	74,0	22,0	40,0
Te	mg kg ⁻¹	1,90	7,83	3,56	5,36	4,04	10,77	5,52	5,99	3,95
Th	mg kg ⁻¹	16,6	16,5	10,9	61,8	25,8	11,7	31,8	9,8	8,9
Ti	%	1,22	0,14	0,12	0,49	0,35	0,14	0,34	0,09	0,16
Tl	mg kg ⁻¹	1,56	2,65	2,08	2,76	2,81	2,83	2,54	2,11	3,21
U	mg kg ⁻¹	8,2	6,6	2,4	14,0	7,7	3,6	6,6	2,2	7,0
V	mg kg ⁻¹	53,0	29,0	13,0	55,0	47,0	16,0	56,0	9,0	55,0
W	mg kg ⁻¹	38342,6	68204,4	13756,7	176457,7	69043,3	27393,5	47548,4	54127,4	108706,1
Y	mg kg ⁻¹	206,2	14,8	8,7	36,4	19,3	18,9	20,0	5,7	48,9
Yb	mg kg ⁻¹	28,2	1,7	0,8	4,3	2,5	1,8	2,0	0,9	6,5
Zn	mg kg ⁻¹	244,9	1115,0	3551,5	210,5	168,4	4188,1	188,9	2300,6	375,6
Zr	mg kg ⁻¹	88,6	57,8	40,8	182,8	142,3	49,5	122,4	32,2	55,2

ND – não determinado; ld – abaixo do limite de detecção

Risco associado à exposição a teores elevados de metais na área mineira da Barralha**Quadro 5.2.** Parâmetros estatísticos relativos aos valores de pH e MO e das concentrações de 36 elementos nas amostras recolhidas na Barragem de rejeitados (Lavaria Nova).

Variável	Unidade	Barragem de rejeitados – Lavaria Nova								pirite moída
		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	
pH		4,36	4,36	4,45	4,7	4,47	4,46	3,24	3,59	1,47
MO	%	0,59	2,73	2,76	7,92	2,90	0,87	14,66	7,97	2,23
Ag	mg kg ⁻¹	3,0	5,6	7,0	3,8	2,2	1,2	0,3	0,3	460,1
Al	%	5,63	9,93	13,62	12,01	10,60	7,17	1,61	2,74	0,02
As	mg kg ⁻¹	27,2	59,2	59,7	41,2	33,5	21,8	22,70	21,50	353,40
Ba	mg kg ⁻¹	402	618	585	712	686	566	59,50	108,60	13,70
Be	mg kg ⁻¹	8	16	17	17	18	12	ND	ND	ND
Bi	mg kg ⁻¹	104	194	236	125	70	66	7,85	9,58	1884,68
Br	mg kg ⁻¹	7,1	13,3	17,1	14,2	12,5	9,2	ND	ND	17,4
Ca	%	0,21	0,27	0,17	0,20	0,22	0,27	0,01	0,02	0,03
Cd	mg kg ⁻¹	0,36	0,75	0,58	0,72	0,86	0,52	5,87	0,58	34,06
Ce	mg kg ⁻¹	57,5	140,4	130,0	122,5	96,8	117,4	ND	ND	ND
Co	mg kg ⁻¹	4,6	7,2	8,0	10,0	8,3	6,3	4,80	4,90	31,50
Cr	mg kg ⁻¹	20	44	57	56	57	32	17,10	27,40	<0,5
Cs	mg kg ⁻¹	24,8	36,2	37,8	37,7	36,4	27,3	ND	ND	ND
Cu	mg kg ⁻¹	204	679	963	1114	828	376	516,92	4787,68	287889,4
Fe	%	2,4	4,1	5,1	4,3	3,8	2,7	2,50	1,74	26,76
Ga	mg kg ⁻¹	19,8	34,5	40,4	36,6	35,7	23,6	5,70	8,70	1,50
Hf	mg kg ⁻¹	1,39	3,15	3,37	2,90	3,13	2,67	ND	ND	ND
In	mg kg ⁻¹	0,56	0,99	1,41	0,82	0,54	0,43	ND	ND	ND
K	%	2,67	3,70	3,46	3,91	3,90	3,35	0,13	0,45	0,08
La	mg kg ⁻¹	27,8	73,5	68,1	61,6	45,7	60,6	12,80	30,10	2,50
Li	mg kg ⁻¹	89,0	132,2	127,2	129,4	152,3	111,4	ND	ND	ND
Mg	%	0,42	0,62	0,63	0,66	0,73	0,54	0,12	0,51	<0,01
Mn	mg kg ⁻¹	506	657	644	570	524	551	207,00	185,00	150,00
Mo	mg kg ⁻¹	39,6	49,7	56,2	33,1	27,8	25,2	4,30	2,27	12478,2
Na	%	0,62	0,53	0,33	0,42	0,57	0,58	0,00	<0,001	0,00
Nb	mg kg ⁻¹	10,9	18,5	18,2	17,6	18,7	15,4	ND	ND	ND
Nd	mg kg ⁻¹	21,1	52,9	53,7	51,4	45,7	50,5	ND	ND	ND
Ni	mg kg ⁻¹	9,5	14,9	20,5	18,2	18,5	11,3	14,30	13,40	25,20
P	%	0,08	0,15	0,16	0,14	0,11	0,11	0,03	0,07	0,01
Pb	mg kg ⁻¹	49	114	178	111	79	61	25,21	31,67	1258,01
Rb	mg kg ⁻¹	263,6	371,7	364,2	347,7	304,9	259,4	ND	ND	ND
S	%	ld	l	0,05	ld	ld	ld	0,03	0,04	9,79
Sb	mg kg ⁻¹	0,14	0,35	0,39	0,32	0,24	0,14	0,06	0,05	1,40
Sc	mg kg ⁻¹	5,5	9,3	12,1	12,5	11,1	9,0	1,30	3,60	<0,1
Sn	mg kg ⁻¹	43,2	68,5	65,1	68,8	64,7	50,4	ND	ND	ND
Sr	mg kg ⁻¹	59,0	98,0	103,0	93,0	79,0	62,0	2,60	10,30	3,20
Te	mg kg ⁻¹	0,27	0,97	0,96	0,61	0,27	0,25	0,06	0,04	3,44
Th	mg kg ⁻¹	12,1	30,4	32,8	29,1	21,9	23,5	1,50	5,50	0,80
Ti	%	0,19	0,32	0,31	0,34	0,38	0,34	0,02	0,11	<0,001
Tl	mg kg ⁻¹	1,71	2,49	2,40	2,31	2,25	1,74	0,33	0,67	2,03
U	mg kg ⁻¹	4,1	23,0	51,2	47,5	28,8	9,2	3,36	68,54	0,38
V	mg kg ⁻¹	43,0	69,0	74,0	76,0	85,0	56,0	22,00	28,00	5,00
W	mg kg ⁻¹	260,3	639,9	572,5	312,2	244,1	223,7	6,83	44,05	11610
Y	mg kg ⁻¹	7,5	15,6	18,4	15,3	10,1	11,6	ND	ND	ND
Yb	mg kg ⁻¹	0,6	1,8	2,0	1,7	1,2	1,0	ND	ND	ND
Zn	mg kg ⁻¹	68,3	137,2	133,4	152,5	162,8	127,1	35,20	80,80	1552,50
Zr	mg kg ⁻¹	41,7	101,7	106,3	87,8	91,7	91,9	ND	ND	ND

ND – não determinado; ld – abaixo do limite de deteção

Como seria de esperar todos os elementos que pertencem aos minerais da paragénese se encontram, neste tipo de materias, com teores elevadíssimos atingindo as largas centenas e até milhares de mg kg⁻¹

A figura 5.2 mostra os dendogramas obtidos a partir da aplicação da Análise de Classificação Hierárquica Ascendente com o objetivo de caracterizar similaridades entre os diferentes parâmetros determinados (Modo R) e nas amostras (Modo Q) de resíduos da atividade mineira. Na elaboração da análise de Classificação Hierárquica Ascendente (CHA) utilizou-se como regra de agrupamento o método tomando como medida de distância o coeficiente de correlação “1-r Pearson”.

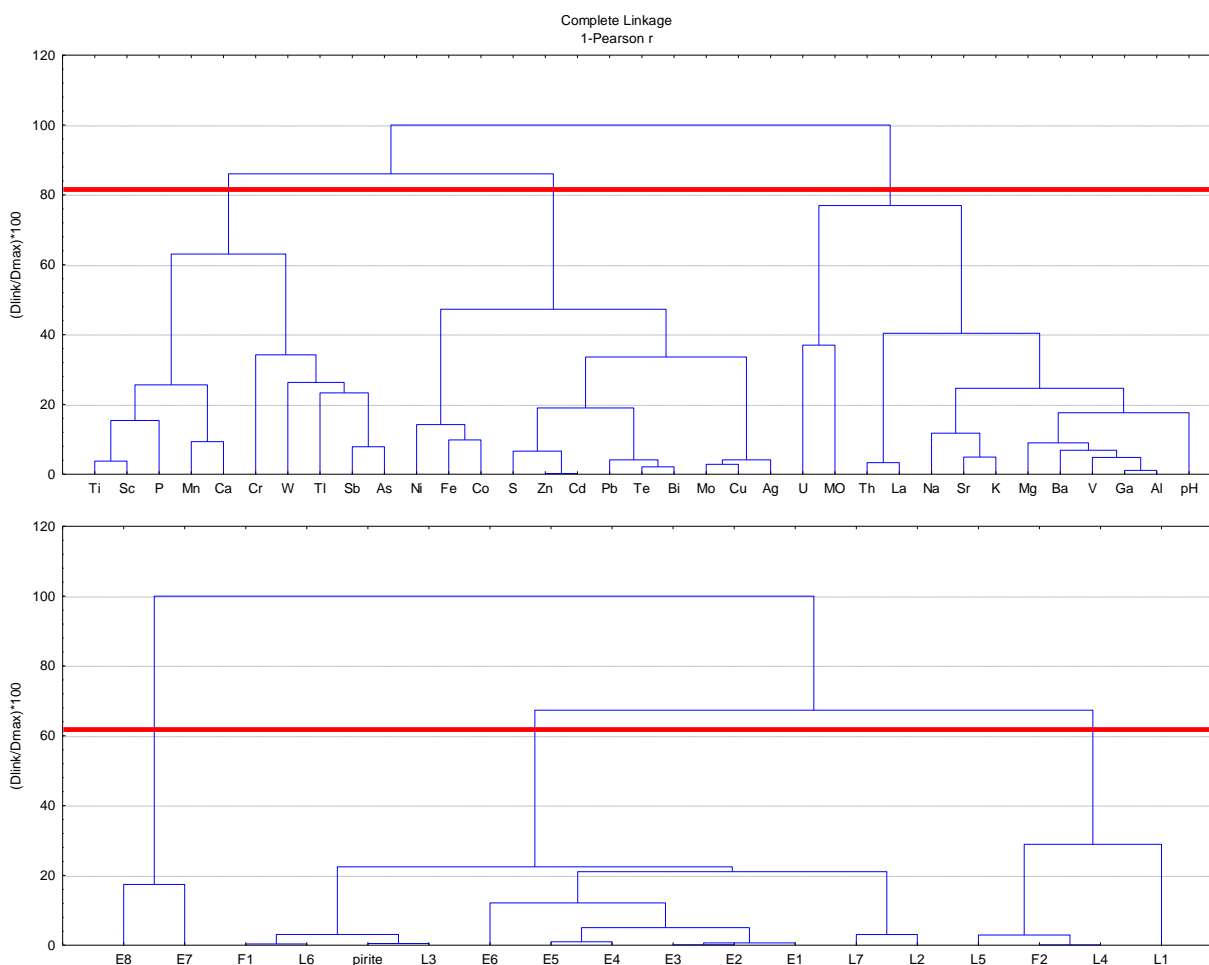


Figura 5.2. Dendograma resultante da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo R e em Modo Q tendo em consideração os resultados das análises químicas dos resíduos da atividade mineira.

Os dois primeiros grupos de elementos, aparentemente, associam os elementos ligados aos minerais pertencentes à paragénese mineira, enquanto o terceiro grupo se apresenta claramente como aglomerador dos elementos associados à geologia local.

Relativamente ao agrupamento das diferentes amostras verifica-se que é possível identificar 3 agrupamentos:

- E7, E8: escombrelas mais recentes;
- F1, L6, pirite, L3, E5, E5, E4, E3, E2, E1, L7 e L2: que refletem materiais ricos em sulfuretos (pirite e calcopirite) que ocorrem quer na zona da Lavaria Velha quer na zona da Lavaria Nova;
- L5, F2, L4 e L1: correspondentes a lamias e escórias da Lavaria Velha.

5.2 MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DOS SOLOS DA BORRALHA

Um estudo do impacte ambiental provocado pela exploração mineira e pelo seu abandono, como é o caso da mina da Borralha, baseia-se não só na compreensão dos processos naturais, como a geologia, a hidrologia, a geoquímica e a biologia, mas também na análise dos processos antropogénicos, como por exemplo os métodos usados na extração e no tratamento do minério e que contribuem de alguma forma para a degradação ambiental.

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS DE SOLO

Para a análise mineralógica das amostras de solo foram selecionadas 24 amostras. As amostras analisadas foram agrupadas em *clusters* de similitude mineralógica entre si, conforme dendograma apresentado na Figura 5.3, tendo-se formado 3 clusters.

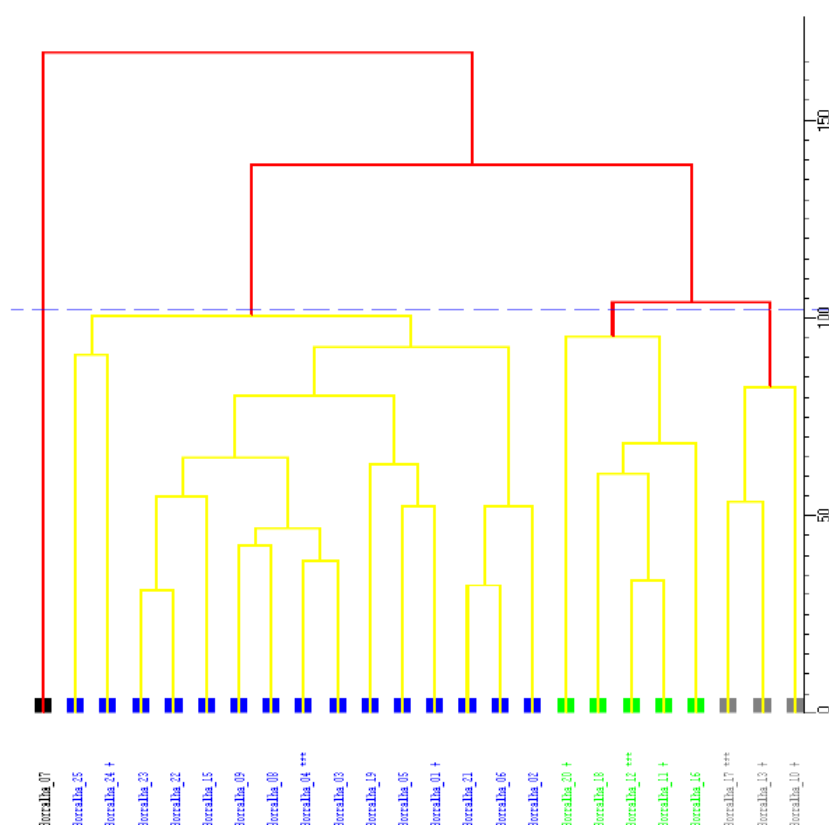


Figura 5.3. Dendograma com os respetivos clusters.

O Cluster 1 é formado pelas amostras S25, S24, S23, S15, S9, S8, S4, S3, S19, S5, S1, S21, S6 e S2 e engloba as amostras representativas dos Micaxistos com abundantes níveis de xistos quartzíticos e com intercalações de liditos e de quartzitos assim como dos granitos da Borralha

e de Pondra. O Cluster 2 (amostras S20, S16, S18, S11 e S12), assim como o Cluster 3 (amostras S10, S13 e S17) englobam amostras com uma associação distinta da anterior e refletem a influência dos resíduos sólidos resultantes da atividade mineira (amostras com presença de sulfuretos e de materiais e alteração. O Anexo III apresenta os espectros de cada um dos clusters referidos, facilitando a visualização da similitude mineralógica de cada um destes grupos.

O Quadro 5.3 apresenta as associações mineralógicas identificadas em algumas das amostras selecionadas.

Quadro 5.3. Mineralogia nas amostras selecionadas de solos da Borralha.

Amostra	Cluster	Mineralogia dos solos Borralha
S1	1	Quartzo, moscovite, clorite, lavendulan
S2	1	Quartzo, moscovite, clinocloro, albite
S3	1	Quartzo, moscovite, clinocloro, albite, lavendulan
S4	1	Quartzo, moscovite, clinocloro, albite
S5	1	Quartzo, moscovite, clinocloro, albite, microclina
S6	1	Quartzo, moscovite, albite, microclina
S25	1	Quartzo, moscovite, albite, calcite
S16	2	Quartzo, moscovite, molibdenite, ferberite, pirite, calcopirite, scheelite
S10	3	Quartzo, moscovite, molibdenite, ferberite, pirite, calcopirite, blenda, scheelite, jarosite
S13	3	Quartzo, moscovite, molibdenite, ferberite, pirite, calcopirite, blenda, jarosite
S17	3	Quartzo, moscovite, molibdenite, pirite, calcopirite, blenda, scheelite
S7	-	Quartzo, moscovite, clorite-serpentinite, calcite

5.2.2 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS AMOSTRAS DE SOLO

Neste capítulo apresenta-se a análise do conjunto de dados relativos às amostras de solos de modo a fornecer um conjunto de medidas e parâmetros de síntese, que permitam descrever os dados e as anomalias existentes na área em estudo.

5.2.2.1 Aplicação da análise estatística univariada

A matriz de dados resultantes da campanha de colheita de solos é constituída por setenta e sete amostras e 36 variáveis (concentrações em Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Sr, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn). Neste estudo não foram consideradas as variáveis Be, Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, In, Li, Lu, Nb, Nd, Pr, Rb, Sm, Sn, Ta, Tb, Tm, Y, Yb, Zr por apresentarem valores abaixo do limite de deteção. Os dados originais das análises realizadas nas amostras de solo encontram-se no Anexo II.

No Quadro 5.4 apresentam-se os parâmetros estatísticos calculados a partir dos teores totais das variáveis em análise. Os parâmetros estatísticos foram calculados utilizando o programa Statistica 9.0®.

Risco associado à exposição a teores elevados de metais na área mineira da Borralha

Quadro 5.4 Estatística descritiva no conjunto dos dados analíticos (setenta e sete amostras/35 elementos). Todas as variáveis são expressas em mg kg⁻¹ com exceção das variáveis Fe, Ca, P, Mg, MO, Ti, Al, Na, K e S que são expressas em % e as variáveis Au e Hg que estão expressas em µg kg⁻¹.

	N	Min	P5	P10	P25	Média	P50	P75	P90	P95	P97,5	P99,0	Max	SD	S	Curt
pH	77	2,0	2,7	2,9	3,2	3,6	3,5	3,9	4,6	5,3	5,5	5,9	5,9	0,71	1,09	1,48
MO	77	0,5	1,2	1,8	3,5	8,3	7,6	12,3	15,5	17,3	23,0	25,4	25,4	5,41	0,70	0,32
Ag	77	0,03	0,04	0,06	0,1	4,10	0,26	1,32	2,63	3,37	73,64	180,10	180,10	21,98	7,35	56,78
Al	77	0,5	0,7	0,8	1,1	1,8	1,5	2,4	3,0	3,7	3,9	5,0	5,0	0,94	1,01	0,68
As	77	5,0	8,8	11,3	18,3	49,4	28,5	52,0	91,4	156,4	307,2	643,3	643,3	81,56	5,70	38,47
Au	77	0,1	0,1	0,1	0,3	6,3	1,0	4,0	15,1	29,5	72,2	132,1	132,1	17,76	5,57	35,56
Ba	77	11,5	18,0	24,2	34,2	60,3	48,3	72,9	114,4	153,0	164,6	178,2	178,2	38,58	1,33	1,26
Bi	77	0,8	1,0	1,2	3,4	134,8	14,3	64,5	124,1	191,0	1719,3	5838,0	5838,0	687,92	7,86	64,55
Ca	77	0,010	0,010	0,020	0,030	0,181	0,070	0,140	0,330	0,960	1,330	2,860	2,86	0,39	5,02	29,75
Cd	77	0,0	0,05	0,08	0,12	1,11	0,24	0,51	1,23	2,45	17,51	36,72	36,72	4,58	6,98	51,44
Co	77	0,7	1,5	2,3	3,9	7,4	5,5	8,3	12,7	20,4	29,6	51,7	51,7	7,12	3,87	20,16
Cr	77	3,0	7,2	7,4	10,1	18,7	14,4	19,9	34,6	40,3	52,6	152,4	152,4	18,30	5,40	37,80
Cu	77	11,7	15,1	18,8	48,4	1605,8	169,4	385,0	884,3	1197,7	22313,0	80544,8	80544,8	9460,20	7,99	66,24
Fe	77	0,6	1,1	1,3	1,8	2,6	2,3	2,7	3,3	3,9	16,2	17,8	17,8	2,47	5,33	30,18
Ga	77	1,9	2,9	3,4	4,3	6,1	5,4	7,6	9,2	11,3	13,5	13,6	13,6	2,56	0,99	0,72
Hg	72	2,5	2,50	2,50	2,50	25,49	13,50	48,50	57,00	82,00	91,00	99,00	99,00	26,92	0,95	-0,10
K	77	0,050	0,090	0,100	0,140	0,246	0,200	0,280	0,410	0,590	0,830	0,920	0,920	0,16	2,06	5,12
La	77	4,0	10,6	12,5	16,7	25,9	22,0	31,4	40,3	59,1	76,1	94,6	94,6	15,14	2,07	6,02
Mg	77	0,030	0,050	0,120	0,170	0,282	0,240	0,350	0,510	0,730	0,750	0,780	0,780	0,17	1,20	1,29
Mn	77	48,0	92,0	144,0	267,0	968,4	353,0	504,0	1494,0	4932,0	7223,0	15911,7	15911,7	2180,88	5,04	30,12
Mo	77	0,3	0,4	0,5	0,9	176,1	3,1	14,1	39,2	94,2	2752,7	9884,0	9884,0	1163,84	7,98	66,15
Na	77	0,001	0,003	0,003	0,004	0,007	0,006	0,007	0,008	0,012	0,016	0,101	0,101	0,011	8,12	69,21
Ni	77	1,8	3,8	5,0	6,6	11,6	9,5	14,0	21,8	31,7	34,3	44,0	44,0	7,83	1,85	4,02
P	77	0,020	0,028	0,034	0,054	0,079	0,072	0,091	0,139	0,154	0,179	0,267	0,267	0,04	1,54	3,75
Pb	77	11,4	13,8	16,3	23,2	63,4	29,0	42,1	65,2	102,6	940,5	1300,8	1300,8	177,55	6,20	38,96
S	77	0,010	0,010	0,010	0,010	0,207	0,030	0,050	0,090	0,120	3,390	10,000	10,000	1,194	7,71	62,03
Sb	77	0,0	0,03	0,04	0,08	0,28	0,14	0,23	0,42	1,04	1,51	5,93	5,93	0,70	7,28	58,30
Sc	77	0,1	0,1	0,2	0,8	2,0	1,4	2,3	4,7	5,9	6,7	10,3	10,3	1,87	1,89	4,59
Se	77	0,1	0,1	0,2	0,3	1,9	0,5	0,7	1,0	1,3	34,1	67,6	67,6	8,51	6,97	50,60
Sr	77	2,2	3,6	4,1	5,1	10,5	7,4	11,3	20,3	31,1	38,7	81,2	81,2	10,67	4,39	25,55
Te	77	0,0	0,01	0,01	0,01	0,26	0,05	0,18	0,38	0,73	2,34	8,76	8,76	1,03	7,77	64,02
Th	77	0,8	1,4	2,1	3,5	6,2	5,6	8,7	11,0	13,5	16,1	19,7	19,7	3,75	1,02	1,27
Ti	77	0,006	0,009	0,014	0,023	0,049	0,038	0,060	0,098	0,140	0,168	0,198	0,198	0,04	1,77	3,10
Tl	77	0,2	0,2	0,3	0,4	0,6	0,5	0,7	0,9	1,2	1,5	1,6	1,6	0,29	1,45	2,43
U	77	1,0	1,4	1,6	3,3	6,9	5,7	9,1	13,8	18,9	22,8	23,1	23,1	5,00	1,42	2,21
V	77	3,0	8,0	9,0	14,0	22,3	20,0	26,0	40,0	52,0	58,0	78,0	78,0	13,23	1,68	3,84
W	77	5,4	7,4	9,6	16,5	375,1	46,9	299,9	1059,0	2132,1	3399,2	6012,2	6012,2	868,29	4,54	24,89
Zn	77	17,0	18,3	33,9	51,6	110,4	71,1	91,9	151,4	222,9	725,7	1968,0	1968,0	230,67	7,30	57,49

Min – valor mínimo; Max – valor máximo; Px corresponde ao percentil de valor x. SD – desvio padrão; S – valor da assimetria; Curt – valor da curtose

Para uma melhor visualização e percepção mais simples das características dos dados construiu-se um diagrama de extremos e quartis (box-plots) das 36 variáveis em estudo, pH e MO (Figura 5.4).

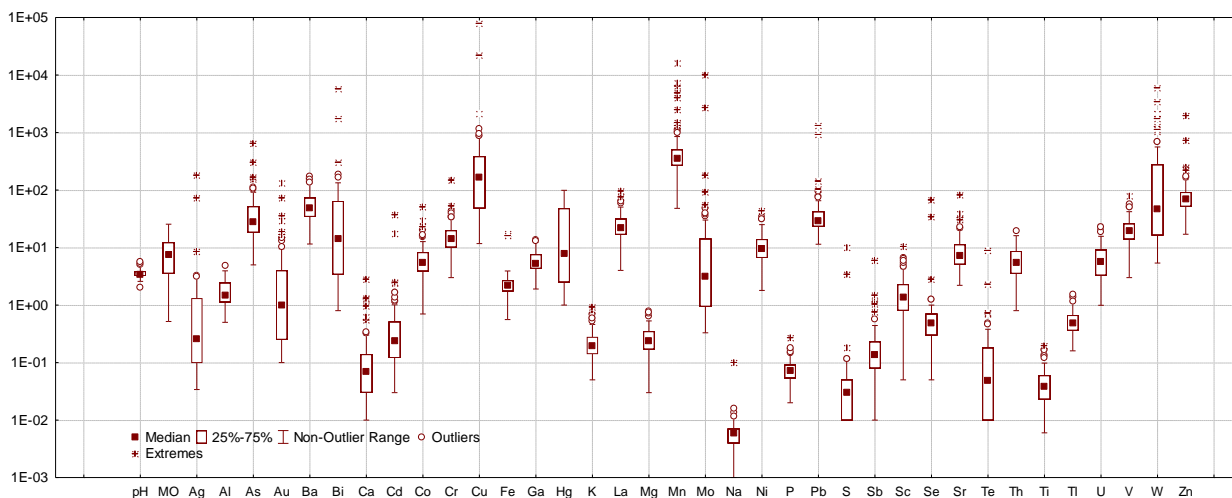


Figura 5.4. Diagrama de caixa-e-bigodes (box-plots) para todas as variáveis estudadas em amostras de solos. Todas as variáveis são expressas em mg kg^{-1} com exceção do Fe, Ca, P, Mg, MO, Ti, Al, Na, K e S que são expressas em %.

A análise conjugada dos valores do Quadro 5.4 e da Figura 5.4 permite-nos concluir que:

- as amostras de solos apresentam teores elevados de Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, S, Sb, W e Zn. As variáveis Bi, Cu, Mn, Mo e W apresentam as concentrações mais elevadas (máximos 5838, 80545, 15911, 9884 e 6012 mg kg^{-1} , respetivamente).
- algumas variáveis (Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cu, Mn, Mo, S, Sb, W e Zn) apresentam valores da média significativamente mais elevados do que os valores da mediana resultado da presença de teores elevados (“outliers”). Dado a mediana ser uma medida mais robusta que a média, por não ser afetada por valores extremos, considera-se que o centro da amostra equivale a este valor. Este conjunto engloba os elementos característicos da paragénesis da mina da Borralha.
- todos os elementos, com exceção de Th, Hg, Ga, Al, Mg apresentam claramente valores superiores $Sk > 1$, apresentando uma assimetria positiva. As amostras incluem elementos anómalos, apresentando maior variabilidade de teores de metais. Assim pela análise do Quadro 5.4 pode-se constatar que as variáveis que apresentam maior assimetria na distribuição são as seguintes: $Na > Cu > Mo > Bi > Te > S > Ag > Zn > Sb > Cd > Se > Pb > As > Au > Cr > Fe > Mn > Ca > W > Sr > Co$ (valores de Sk superiores a 3).

Tendo em atenção a distribuição espacial das amostras de solos pelas unidades geológicas, pode-se considerar, que estas se distribuem essencialmente por três litologias (micaxistos, granitos e filões aplito-pegmatíticos mineralizados).

O Quadro 5.5 apresenta um resumo da estatística descritiva univariada (valores da mediana, média, mínimo e máximo) para as litologias mais representativas na área em estudo.

Quadro 5.5. Parâmetros estatísticos relativos aos valores de pH e MO e das concentrações de 36 elementos nas amostras de solo da Borralha tendo em consideração as litologias dominantes.

	Unidade	Micaxistos (N=47)				Granito da Borralha (N=17)			
		Med	Mdn	Min	Max	Med	Mdn	Min	Max
pH	-	3,56	3,34	2,03	5,86	3,64	3,55	2,99	5,05
MO	%	7,85	6,12	0,52	23,04	10,98	10,85	3,65	25,41
Ag	mg kg ⁻¹	2,43	0,38	0,03	73,64	0,59	0,13	0,06	3,37
Al	%	1,77	1,44	0,50	4,95	2,34	2,01	0,84	3,94
As	mg kg ⁻¹	50,56	31,90	9,40	307,20	26,86	18,60	7,80	91,40
Au	µg kg ⁻¹	5,06	1,00	0,10	72,20	2,41	0,90	0,10	16,90
Ba	mg kg ⁻¹	63,69	50,60	18,00	178,20	60,29	49,20	11,50	129,90
Bi	mg kg ⁻¹	75,77	14,50	0,80	1719,29	22,63	5,11	2,26	133,33
Ca	%	0,15	0,06	0,01	1,33	0,26	0,07	0,01	2,86
Cd	mg kg ⁻¹	1,20	0,23	0,03	36,72	0,33	0,24	0,08	1,16
Co	mg kg ⁻¹	8,06	6,00	0,90	51,70	6,76	6,00	0,70	23,40
Cr	mg kg ⁻¹	18,47	14,90	7,20	52,60	21,70	10,20	3,00	152,40
Cu	mg kg ⁻¹	2020,49	192,82	11,70	80544,80	172,07	59,37	15,13	903,85
Fe	%	2,65	2,36	1,08	17,84	2,01	1,91	0,56	3,88
Ga	mg kg ⁻¹	5,95	5,40	1,90	13,60	7,43	7,10	2,90	13,50
Hg	µg kg ⁻¹	24,64	8,00	1,00	99,00	32,44	35,00	2,50	75,00
K	%	0,24	0,20	0,05	0,83	0,31	0,26	0,09	0,92
La	mg kg ⁻¹	24,17	20,90	4,00	76,10	35,11	26,90	10,60	94,60
Mg	%	0,27	0,22	0,03	0,78	0,33	0,29	0,05	0,75
Mn	mg kg ⁻¹	855,23	375,00	48,00	7223,00	1491,75	396,00	80,00	15911,70
Mo	mg kg ⁻¹	70,01	3,01	0,41	2752,70	8,55	1,42	0,33	54,34
Na	%	0,01	0,01	0,00	0,10	0,01	0,01	0,00	0,01
Ni	mg kg ⁻¹	11,60	10,10	4,10	34,30	11,25	6,60	1,80	44,00
P	%	0,08	0,07	0,02	0,18	0,10	0,08	0,04	0,27
Pb	mg kg ⁻¹	61,12	28,54	11,42	1300,84	36,07	26,10	19,77	102,61
S	%	0,24	0,03	0,01	10,00	0,04	0,04	0,01	0,12
Sb	mg kg ⁻¹	0,23	0,15	0,02	1,51	0,14	0,10	0,04	0,42
Sc	mg kg ⁻¹	2,12	1,50	0,05	10,30	2,14	1,40	0,05	6,70
Se	mg kg ⁻¹	1,28	0,50	0,05	34,10	0,52	0,50	0,30	1,30
Sr	mg kg ⁻¹	9,70	7,40	2,20	38,70	12,75	9,20	2,40	81,20
Te	mg kg ⁻¹	0,19	0,05	0,01	2,34	0,07	0,01	0,01	0,35
Th	mg kg ⁻¹	6,28	5,90	1,10	13,70	6,11	4,80	0,80	19,70
Ti	%	0,05	0,04	0,01	0,17	0,06	0,04	0,01	0,20
Tl	mg kg ⁻¹	0,57	0,52	0,16	1,45	0,57	0,52	0,23	1,20
U	mg kg ⁻¹	6,60	5,71	0,99	22,83	8,83	7,49	2,97	23,11
V	mg kg ⁻¹	23,47	20,00	7,00	58,00	22,29	20,00	3,00	78,00
W	mg kg ⁻¹	290,39	43,33	5,50	2146,30	308,46	17,23	5,37	3399,20
Zn	mg kg ⁻¹	116,26	67,40	17,00	1968,00	83,88	84,90	46,10	165,10

Mdn – Mediana; Med – Média; Min – Mínimo; Max - Máximo

5.2.2.2 Aplicação da análise estatística bivariada

A estatística descritiva bivariada tem como objetivo descrever a variação conjunta de pares de variáveis, para isso procedeu-se ao cálculo da matriz de correlação para um nível de significância de 95%, sendo apresentados os valores de coeficiente de correlação superiores a 0,5 ou inferiores a -0,5. Com o objetivo de simplificar a análise dos resultados apenas se apresentam os pares de elementos cujo coeficiente de correlação é superior a 0.8 (Anexo IV).

Da análise dos coeficientes de correlação, observa-se uma maior correlação, de ordem decrescente dos seguintes pares: Ag/Se (1,00), Bi/Mo (1,00), Cu/S (1,00), Ag/Bi (0,99), Ag/Mo (0,99), Bi/Te (0,99) Cd/S (0,99), Mo/Sr (0,99), Ag/Te (0,98), Bi/Se (0,98) Cd/Cu (0,98), Cd/Zn (0,98), Cu/Zn (0,98), Mo/Se (0,98), S/Zn (0,98), Cd/Pb (0,97), Se/Te (0,97), Bi/Sb (0,97), Mo/Sb (0,97), Bi/Sb (0,96), Mo/Sb (0,96), Ag/Sb (0,95), Ca/Mn (0,95), Fe/Pb (0,95), Pb/S (0,95), Sb/Te (0,95), Pb/Zn (0,94), Cu/Pb (0,93), Se/Sb (0,93), Cd/Fe (0,92), Ca/Sr (0,91), Fe/Se (0,89), K/Mg (0,89), Fe/S (0,88), Fe/Zn (0,88), Mn/Sr (0,88), Pb/Se (0,88), Ag/Fe (0,86), K/Ti (0,86), As/Mo (0,85), Au/Bi (0,85), Au/Te (0,85), Ag/As (0,84), Ag/Au (0,84), Ag/Pb (0,84), As/Bi (0,84), As/Sb (0,84), As/Te (0,84), Au/Mo (0,84), As/Se (0,83), Au/Sb (0,82), Au/Se (0,82), Bi/Fe (0,81), Mg/Ti (0,81), Fe/Mo (0,80), Ag/Cd (0,72), Ag/Cu (0,60). Estes resultados refletem uma forte associação entre os elementos representativos da paragénesis da mina da Borralha. Relativamente aos pares de elementos, K/Mg, Mg/Ti, K/Ti refletem a associações típicas da litologia dos micaxistos pelíticos com intercalações de rochas calcossilicatadas.

5.2.2.3 Aplicação da análise estatística multivariada

Classificação Hierárquica Ascendente

Para além da análise à matriz de correlação, foi também elaborado um estudo Cluster Analysis, com o intuito de identificar a existência de uma estrutura nos dados. Na elaboração da análise de Classificação Hierárquica Ascendente (CHA) utilizou-se como regra de agrupamento o método tomando como medida de distância o coeficiente de correlação “1-r Pearson”.

A figura 5.5 mostra os resultados do tratamento estatístico com o objetivo de caracterizar similaridades entre os diferentes parâmetros determinados (Modo R).

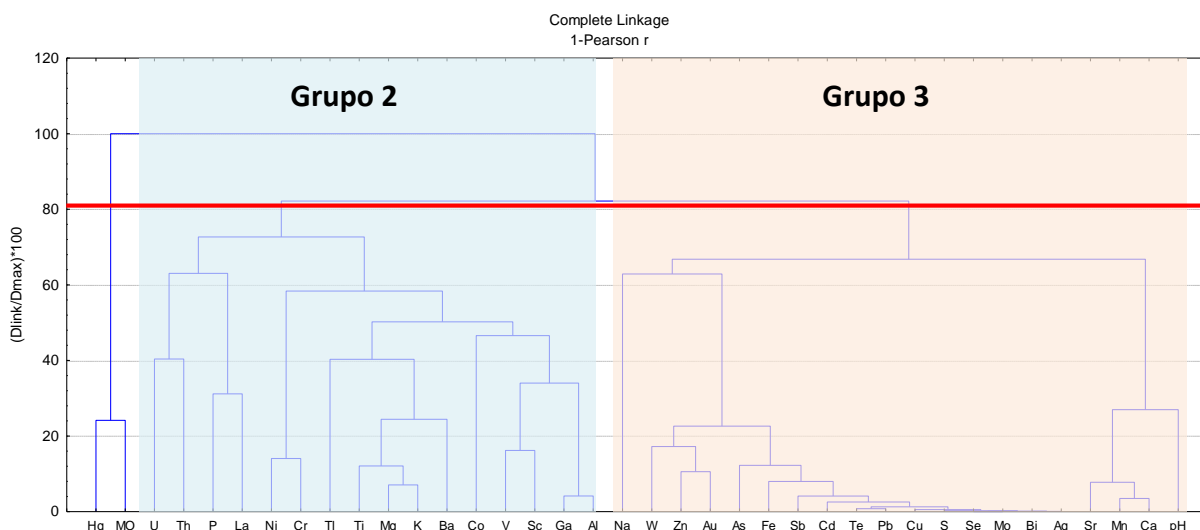


Figura 5.5. Dendrograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo R.

Os resultados em Modo R permitem identificar três grandes “clusters” (ou grupos):

- O primeiro grupo (Grupo 1) é constituído pelas variáveis matéria orgânica (MO) e Hg demonstrando claramente a importância da matéria orgânica na acumulação/complexação do mercúrio nos solos;
- O segundo grupo (Grupo 2 - composto pelas variáveis U, Th, P, La, Ni, Cr, Tl, Ti, Mg, K, Ba, Co, V, Sc, Ga e Al) está relacionado com as formações geológicas presentes na área de estudo (micaxistos, granito, granodioritos), e como se pode observar, este grupo, encontra-se subdividido em dois subgrupos. Um dos subgrupos é composto pelos pares de elementos U, Th e P, La. A sua presença é justificada, principalmente, pela presença de rochas graníticas porfiroide de origem varisca; O outro subgrupo subdivide-se destaca a associação das variáveis Ni, Cr, Tl, Ti, Mg, K, Ba, Co, V, Sc, Ga e Al que é explicado pela ocorrência de micaxistos e de xistos pelíticos com abundantes níveis quartzíticos e com intercalações de rochas calcossilicatadas, formada por alguns minerais como a biotite $(K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Al,Fe)Si_3O_{10})$, clorite $((Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2(Mg,Fe)_3(OH)_6)$ e a moscovite $(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2)$;
- O terceiro grupo (Grupo 3) é representado pelas variáveis Na, W, Zn, Au, As, Fe, Sb, Cd, Te, Pb, Cu, S, Se, Mo, Bi, Ag, Sr, Mn, Ca e pH, representando, essencialmente, a mineralização da mina da Borralha. Este encontra-se subdividido em 3 subgrupos, que estarão associados a pormenores da mineralização. Tendo em atenção a paragénese do jazigo da mina da Borralha a presença dos elementos As, S, Fe, Sb, Cd, Te, Pb, Cu, Se, Mo, Zn, Bi, Ag, pode ser explicada pela paragénese de sulfuretos como a arsenopirite $(FeAsS)$, a bismutinite (Bi_2S_3) , a blenda (ZnS) , a calcopirite $(CuFeS_2)$, a estanita (Cu_2FeSnS_4) , a galena (PbS) , a marcassite (FeS_2) , a molibdenite (MoS_2) , a Pirite (FeS_2) e a Pirrotite $(Fe_{(1-x)}S (x = 0-0.2))$ ou sulfossais de Bi e Ag. A associação W, Mn e Sr está relacionada com a mineralização do tungsténio. Por fim, o elemento Ca é justificado pela presença dos minerais de scheelite $(CaWO_4)$, apatite $(Ca_3(PO_4)_2(OH,F,Cl))$ e Fluorite CaF_2 .

Relativamente aos resultados em Modo Q (Figura 5.6) é possível separar claramente dois grandes grupos:

- o primeiro grupo destaca claramente as amostras associadas aos micaxistos com níveis de quartzitos e aos granitos da Borralha e de Pondra;
- o segundo grupo destaca as amostras recolhidas na influência direta das escombrelas ou a filões mineralizados de W.

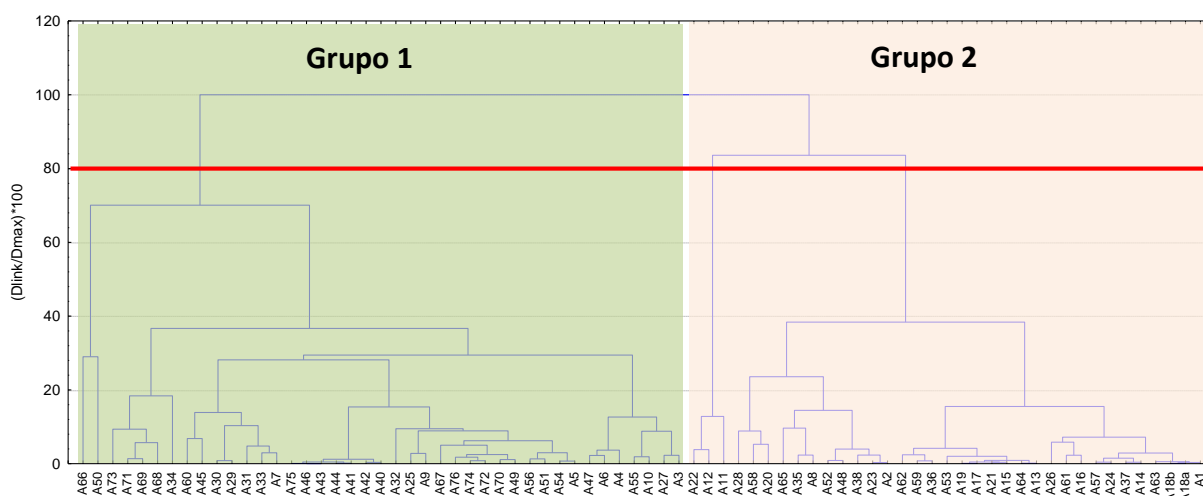


Figura 5.6. Dendrograma resultante da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo Q.

Análise em Componentes Principais

A Análise em Componentes Principais (ACP) realizadas com o Programa Statistica 9.0 teve o intuito de simplificar a análise da matriz de grandes dimensões que foi gerada a partir na análise dos solos (77 amostras x 38 variáveis ativas).

Os resultados da Análise em Componentes Principais estão representados no Quadro 5.5 e na Figura 5.7, onde se pode observar os valores próprios, a variância explicada em cada eixo e a variância cumulada em percentagem dos mesmos. A escolha do número de fatores atendeu a um critério empírico na base dos valores próprios obtidos, levando assim a escolha dos cinco primeiros eixos.

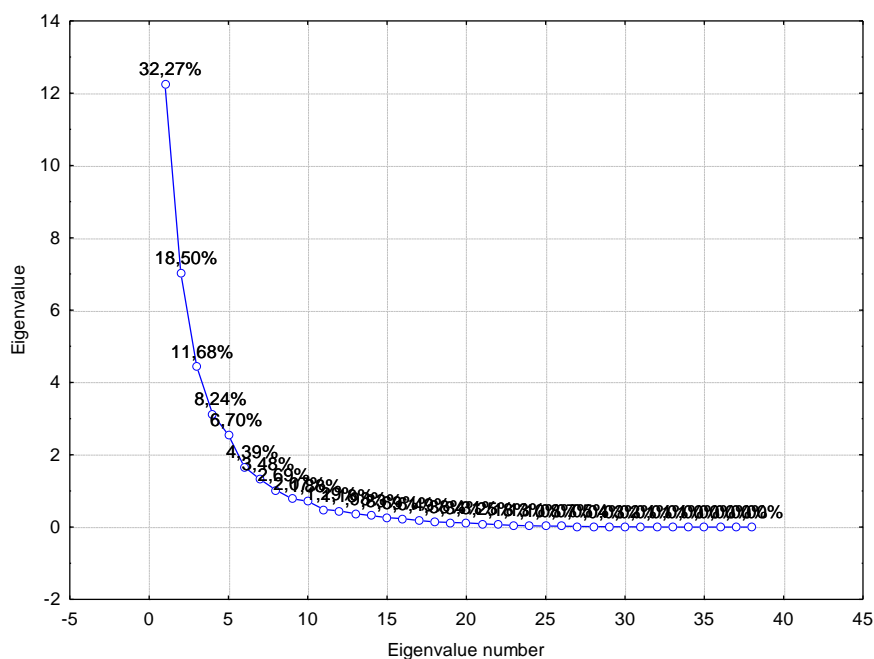


Figura 5.7. Explicação dos cinco primeiros eixos da análise ACP.

Analisando os dados contidos no Quadro 5.6 verifica-se que as 38 variáveis se encontram contidas nos cinco primeiros eixos, os quais explicam 77,4% da inércia total. Da análise do quadro observa-se que as variáveis com valores de coordenadas superiores a 0.5, em valor absoluto, encontram-se distribuídas pelos 5 fatores da seguinte maneira:

- Fator 1: Se, Ag, Pb, Fe, Bi, Mo, Te, Sb, Cd, S, Au, Zn, As, Cu, W, Tl
- Fator 2: Mg, Ti, K, Ga, Ba, Al, Sc, V, La, (Tl), Th;
- Fator 3: Ca, Sr, Mn, pH, W;
- Fator 4: Co, Cu, (Zn – variável já explicada no Eixo 1);
- Fator 5: MO, Hg, em oposição à variável Th (variável já explicada no Eixo 2).

O fator 1 contém uma variância de 32,23% que explica 16 das 38 variáveis ativas e todas com coordenadas negativas. O fator 2, com uma variância de 18,50% que explica 11 das variáveis ativas (a variável Tl também é explicada pelo fator 1). O fator 3 contém uma variância de

11.28% e explica 5 das variáveis. O fator 4 explica 2 das variáveis e tem 8.21% de variância. Por fim, o fator 5 explica 3 variáveis e tem 6,69% de variância de explicação.

Quadro 5.6. Coordenadas das 38 variáveis nos cinco primeiros fatores.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
Ag	-0,9549	0,0486	0,0114	-0,2764	-0,0119
Al	0,2720	0,7383	0,2155	-0,0867	0,0531
As	-0,7794	0,0015	0,0447	-0,3770	0,2972
Au	-0,8078	0,0354	-0,2026	-0,3032	0,0450
Ba	0,0814	0,7590	-0,2781	0,0111	0,0148
Bi	-0,9238	0,0448	-0,0276	-0,3653	-0,0100
Ca	-0,1141	0,1554	-0,8618	0,2685	0,2374
Cd	-0,8713	0,0457	0,1980	0,4124	-0,0845
Co	-0,4231	0,3421	0,1225	0,7053	0,1065
Cr	0,0511	0,4251	0,1121	0,0488	0,4875
Cu	-0,7747	0,0335	0,2700	0,5297	-0,1291
Fe	-0,9345	0,2089	0,1793	0,1468	0,0380
Ga	0,2222	0,8091	0,2972	-0,1699	-0,0122
Hg	0,2079	-0,0042	0,4599	-0,1319	0,5008
K	0,0982	0,8588	0,1956	-0,1977	-0,1813
La	0,2665	0,6125	-0,0966	-0,1049	-0,2894
Mg	0,1371	0,8846	0,0808	-0,1413	-0,1415
Mn	-0,0838	0,2168	-0,7984	0,3457	0,2690
Mo	-0,9169	0,0510	-0,0157	-0,3765	0,0188
Na	-0,0678	-0,1071	-0,0405	-0,1412	0,0304
Ni	-0,1897	0,4842	0,0749	0,4429	0,4406
P	0,0560	0,2665	-0,2780	-0,0556	-0,1693
Pb	-0,9400	0,0415	0,1693	0,2410	-0,1021
pH	-0,0073	0,1215	-0,7455	0,0470	0,1870
S	-0,8085	0,0323	0,2629	0,4855	-0,1086
Sb	-0,8801	-0,0286	-0,0621	-0,3964	0,0943
Sc	0,2555	0,7215	0,4005	-0,1317	0,1679
Se	-0,9708	0,0500	0,0454	-0,2064	-0,0022
MO	0,1414	-0,0570	0,2149	-0,0345	0,7505
Sr	-0,2266	0,3424	-0,8339	0,1013	0,1270
Te	-0,9107	0,0320	-0,0484	-0,3852	-0,0320
Th	0,1483	0,4970	-0,1205	-0,0824	-0,5793
Ti	0,1692	0,8798	-0,0166	-0,0096	0,0489
Tl	-0,5088	0,5650	0,1507	0,0113	-0,2952
U	0,1763	0,4082	-0,4504	0,1478	-0,2947
V	0,0449	0,6483	0,2442	-0,0594	0,4700
W	-0,6579	0,1389	-0,6171	-0,2873	0,1392
Zn	-0,8051	0,1009	0,1901	0,5001	-0,1087
Eigenvalues	12,246	7,032	4,439	3,130	2,547
% Total	32,266	18,504	11,683	8,238	6,703
% Cumulada	32,266	50,770	62,452	70,690	77,393

A visualização das projeções das variáveis mais representativas nos planos fatoriais permite distinguir as proximidades e oposições existentes entre elas. Para a identificação da qualidade da representação em cada plano fatorial efetuou-se a projeção das variáveis (Cardoso, 1995). A Figura 5.8 apresenta a projeção das variáveis nos primeiros 4 planos fatoriais.

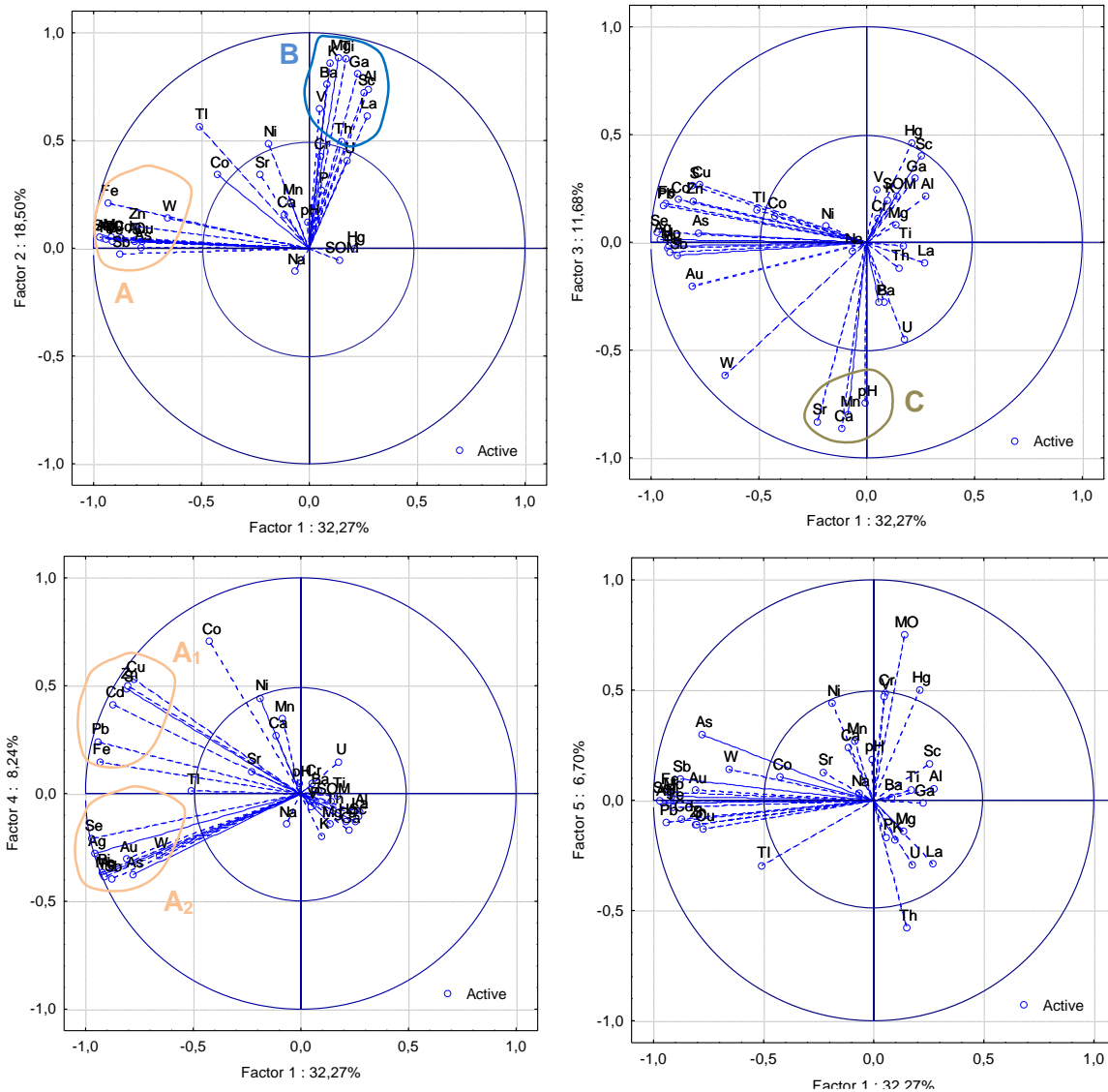


Figura 5.8. Projeção das coordenadas das 38 variáveis nos quatro primeiros planos fatoriais (eixo1/eixo2, eixo1/eixo3, eixo1/eixo4, eixo1/eixo5).

A representação gráfica de uma análise deste tipo é feita numa circunferência de raio unitário ao qual se dá o nome de círculo de correlação e que está centrada na origem dos eixos do plano fatorial. As variáveis projetadas na proximidade da circunferência são as que estão melhor correlacionadas com o plano fatorial e quanto mais próximas estiverem entre si melhor se correlacionam. No entanto quanto mais próximas estiverem da origem menos correlacionadas, estão com o plano e são inconclusivas (Pereira e Sousa, 1988).

No primeiro plano fatorial (fator 1 e 2) constata-se que no fator 1 encontram-se representados as variáveis associadas à paragénesis da mina Zn, Fe, Cu, W (B) e no eixo 2 as variáveis associadas à geologia: K, V, Ba, Mg, Ti, La, Ga, Sc, Al, Th (A, Figura 5.5a). As variáveis K, Mg, Al que aparecem associadas na circunferência B, são explicadas pela ocorrência de silicatos como biotite e moscovite, enquanto as variáveis W, Fe, Cu, Zn poderão, eventualmente, ter origem

em alguns sulfuretos e no tungstênio da mineralização da mina, associados aos minerais de volframite, estanita, arsenopirite, calcopirite, blenda.

O segundo plano fatorial, constituído pelos fatores 1 e 3, explica as variáveis Sr, Ca, Mn e pH (letra C). Estes elementos estão associados à volframite ($(Fe^{2+})WO_4$) e $(Mn^{2+})WO_4$, scheelite $CaWO_4$, apatite $Ca_3(PO_4)_2(OH,F,Cl)$ e a fluorite CaF_2 .

O terceiro plano fatorial, formado pelos fatores 1 e 4, evidencia dois subgrupos (A_1 e A_2). O sub-grupo A_1 mostra a associação $Fe+Pb+Zn+Cd+Cu$ que reflete a assinatura de sulfuretos associados à mineralização (pirite FeS_2 , marcassite FeS_2 , galena PbS , blenda ZnS , calcopirite $CuFeS_2$, As (arsenopirite $FeAsS$), stibinite (Sb_2S_3), enquanto o sub-grupo A_2 reflete a assinatura geoquímica dos elementos nativos como o bismuto Bi, a prata Ag, e o ouro Au, e a variável W está claramente associada à volframite ($Fe/MnWO_4$).

O quarto plano fatorial (fatores 1 e 5) explica a variável Hg, que poderá estar associada a atividade antropogénica e/ou geologia da zona.

Os mapas da figura 5.9 a 5.13 apresentam a cartografia espacial das coordenadas das amostras nos fatores 1, 2, 3, 4 e 5, respetivamente, o que permite visualizar a contribuição estimada de cada fator em cada amostra. A figura 5.9 apresenta a cartografia do eixo 1, que reflete a associação entre Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mo, Pb, S, Sb, Se, Te, W e Zn.

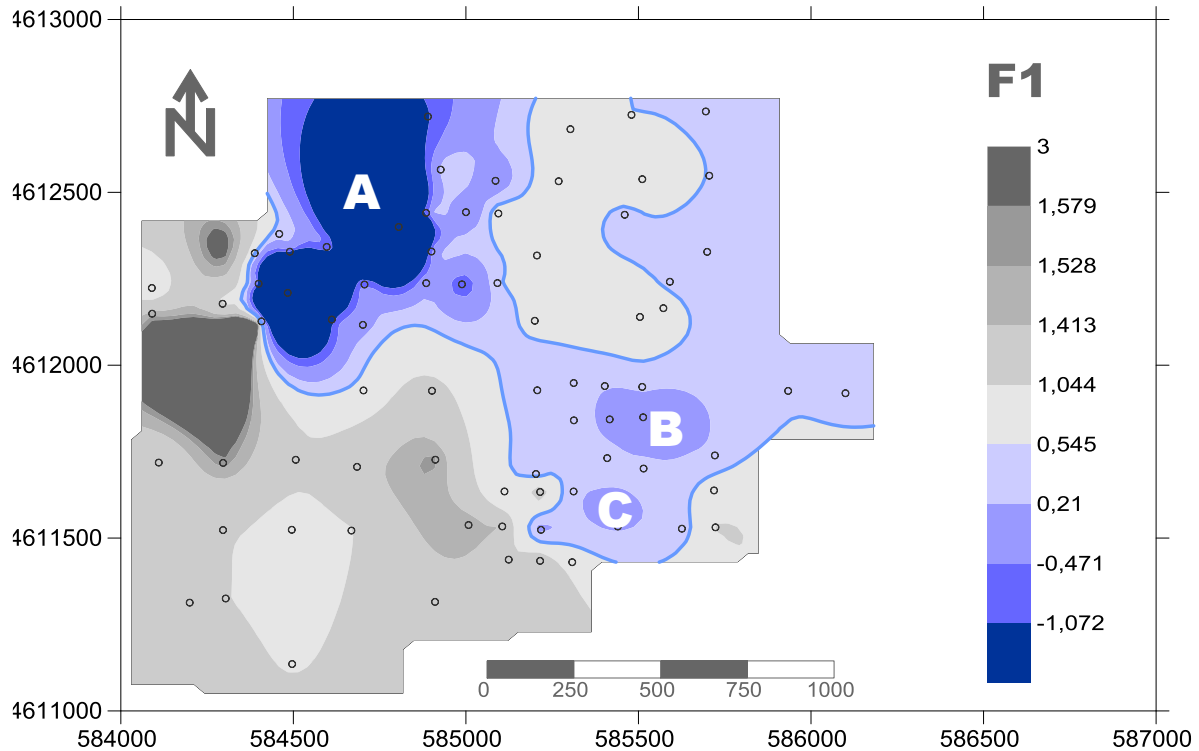


Figura 5.9. Cartografia das coordenadas das amostras no fator 1 [Se, Ag, Pb, Fe, Bi, Mo, Te, Sb, Cd, S, Au, Zn, As, Cu, W, Tl - valores negativos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respetivas coordenadas.

Comparando a cartografia obtida com a cartografia geológica da área de estudo, denota-se que existe uma ligação estreita entre a anomalia em Se, Ag, Pb, Fe, Bi, Mo, Te, Sb, Cd, S, Au, Zn, As, Cu, W, Tl com a zona das escombrelas de inertes da Borralha (A) assim como com a Barragem de rejeitados (B) e ao talude das areias lavadas (C). Esta distribuição espacial evidencia uma forte ligação com materiais ricos em sulfuretos típicos da paragénese da mina da Borralha, que indica a existência de uma contaminação associada, possivelmente, a dispersão mecânica.

A Figura 5.10 apresenta a cartografia das coordenadas das amostras no fator 2. Este fator reflete uma correlação forte entre os elementos V, Tl, Ti, Sc, Mg, La, K, Ga, Ba e Al, tendo claramente um carácter geogénico. Observa-se que os valores positivos deste fator estão preferencialmente associados aos granitos da Borralha havendo uma separação clara da zona dos micaxistos intercalados com quartzitos e os micaxistos intercalados com rochas calcossilicatadas.

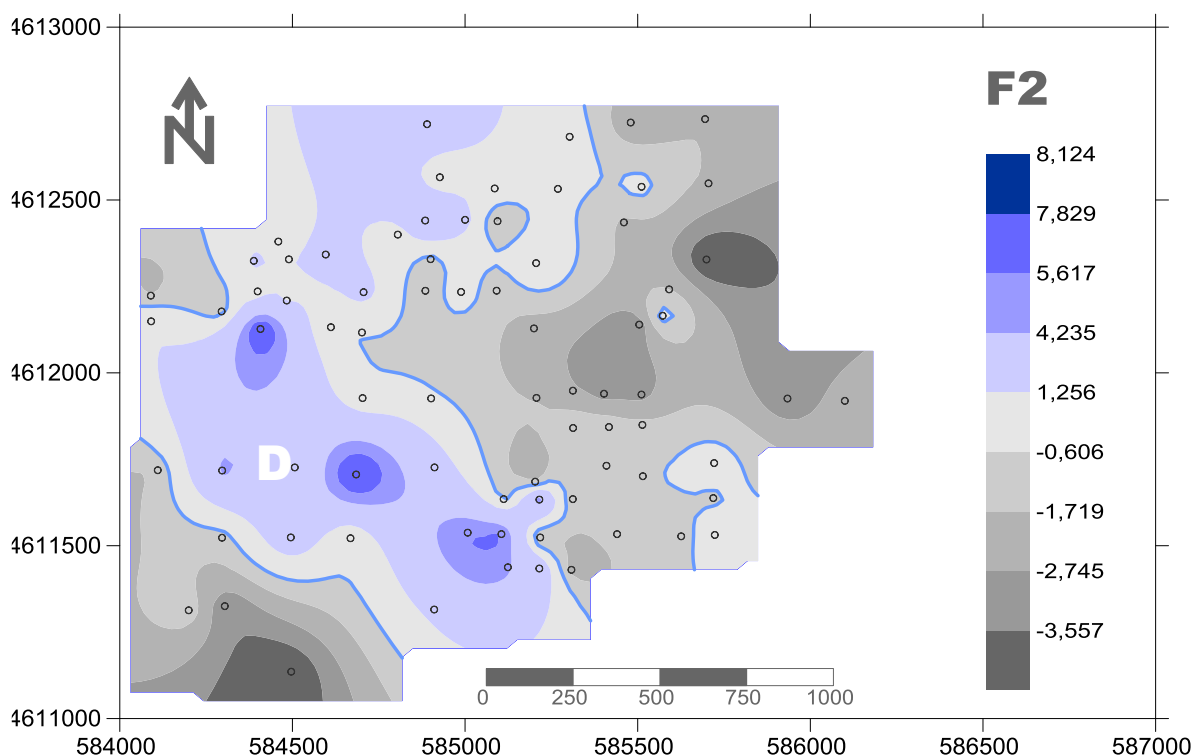


Figura 5.10. Cartografia das coordenadas das amostras no fator 2 [Mg, Ti, K, Ga, Ba, Al, Sc, V, La, (Tl), Th - valores positivos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respetivas coordenadas.

De acordo com Noronha (1983) o jazigo da Borralha está situado na zona de contacto entre as formações metassedimentares e o granito porfiróide de grão grosseiro a médio, de duas micas mas com predominância de biotite (granito sintectónico da Borralha), pelo que as rochas encaixantes da mineralização são quase exclusivamente micaxistos e granitos aqui e além intersectados por filões e bolsadas de material aplitopegmático. O Quadro 5.7 apresenta as análises químicas do granito da Borralha.

Quadro 5.7. Análises químicas de amostras do Granito da Borralha e de uma amostra representativa de micaxisto (dados extraídos de Noronha, 1983).

Elemento	Unidade	Granito da Borralha		Micaxisto
		min-max	média	
SiO ₂	%	69,56-71,50	70,70	79,00
Al ₂ O ₃	%	14,02-15,75	15,33	10,55
Fe ₂ O ₃	%	0,32-1,75	1,97	2,35
FeO	%	0,86-1,77	ND	ND
TiO ₂	%	0,19-0,47	0,33	0,52
P ₂ O ₅	%	0,20-0,33	ND	0,09
MgO	%	0,40-0,89	0,59	0,38
CaO	%	0,68-0,79	0,77	0,17
MnO	%	0,02-0,06	0,04	0,04
Na ₂ O	%	3,20-3,68	3,41	2,05
K ₂ O	%	4,5-7,12	5,52	1,85
P.F.	%	1,01-1,66	1,25	ND
Ba	mg kg ⁻¹	510-745	648	1600
Cr	mg kg ⁻¹	<10-10	ND	ND
Cs	mg kg ⁻¹	<30-74	46	60
Cu	mg kg ⁻¹	<20-130	20	ND
Nb	mg kg ⁻¹	<10-10	10	10
Ni	mg kg ⁻¹	18-22	ND	ND
Pb	mg kg ⁻¹	23-32	27	26
Rb	mg kg ⁻¹	345-405	371	95
Sn	mg kg ⁻¹	<10-29	21	ND
Sr	mg kg ⁻¹	110-160	144	60
Th	mg kg ⁻¹	<10-30	21	ND
V	mg kg ⁻¹	30-35	ND	ND
Y	mg kg ⁻¹	<10-12	10	16
Zn	mg kg ⁻¹	65-300	60	44
Zr	mg kg ⁻¹	110-150	139	270

ND – não determinado

Os granitos da Borralha são rochas mesocratas, que possuem uma estrutura planar, paralela à xistosidade (S) do encaixante metassedimentar. Esta estrutura deve-se à orientação paralela dos megacrístais de feldspato potássico (sericitizado), com outros minerais, nomeadamente a biotite e quartzo. Pode ainda existir plagioclase (oligoclase-andesina) como mineral essencial, moscovite clorite, apatite, zircão, turmalina e opacos como acessórios. Tendo em consideração a composição mineralógica das rochas graníticas em estudo, a sua composição química é expressa por um conjunto de nove elementos maiores expressos em percentagem de óxidos: SiO₂, Na₂O (que apresenta valores mais elevados nos granitos com albite), K₂O (que evidencia teores elevados em rochas com fenocrístais e com microlina, granito da Borralha), CaO (com valores mais elevados nos granitos potássicos), MgO, TiO₂, FeO, Al₂O₃ (revelam teores elevados

nos granitos ricos em microlina) e H_2O . Os granitos sintectónicos apresentam uma tendência para valores mais elevados de Al_2O_3 , K_2O e CaO relacionados com a microclinização e a alteração deutérica dominante. Os granitoides biotíticos são mais ricos em Al, O, Fe total, MgO e CaO e mais pobres em K_2O , Na_2O e SiO_2 .

A Figura 5.11 apresenta a cartografia das coordenadas das amostras no fator 3. Este fator reflete uma correlação forte entre os elementos Ca, Sr, Mn, pH e W, tendo claramente um carácter antropogénico (anomalia associada essencialmente às escombrelas de inertes, à zona da Lavaria Velha e à zona da fundição).

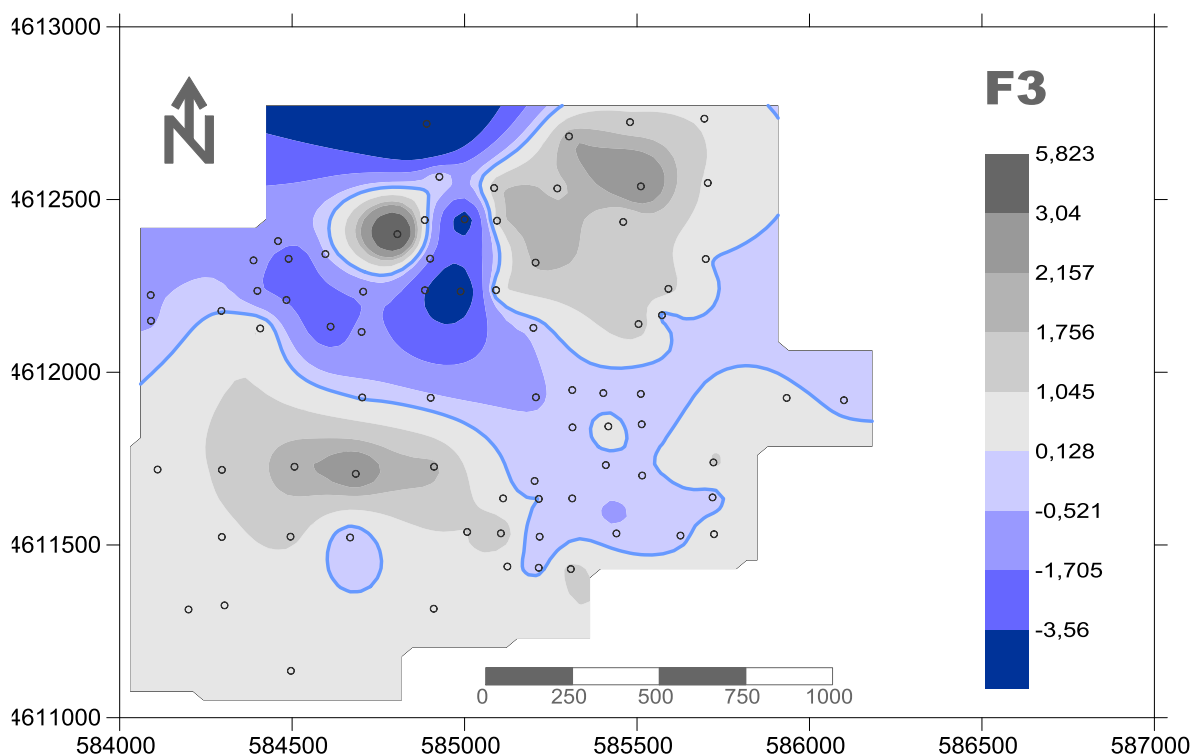


Figura 5.11. Cartografia das coordenadas das amostras no fator 3 [Ca, Sr, Mn, pH e W - valores negativos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respetivas coordenadas.

Associada à volframite ocorre a schelite, a fluorite e a apatite que justificam os teores de Ca obtidos nas amostras. Refira-se que as volframites da Borralha possuem teores em Mn que variam entre 6.21 e 8.72%. De acordo com Noronha (1983) pode-se observar a substituição da volframite pela scheelite ou de pseudomorfoses de volframite, rica em manganês e de scheelite (anomalia associada essencialmente à presença de tungstato).

A Figura 5.12 apresenta a cartografia das coordenadas das amostras no fator 4. Este fator reflete uma correlação forte entre os elementos Co, Cu e (Zn), tendo também claramente um carácter antropogénico (anomalia associada essencialmente à presença de sulfuretos).

A Figura 5.13 apresenta a cartografia das coordenadas das amostras no fator 5. Este fator reflete uma correlação forte entre os elementos MO e Hg.

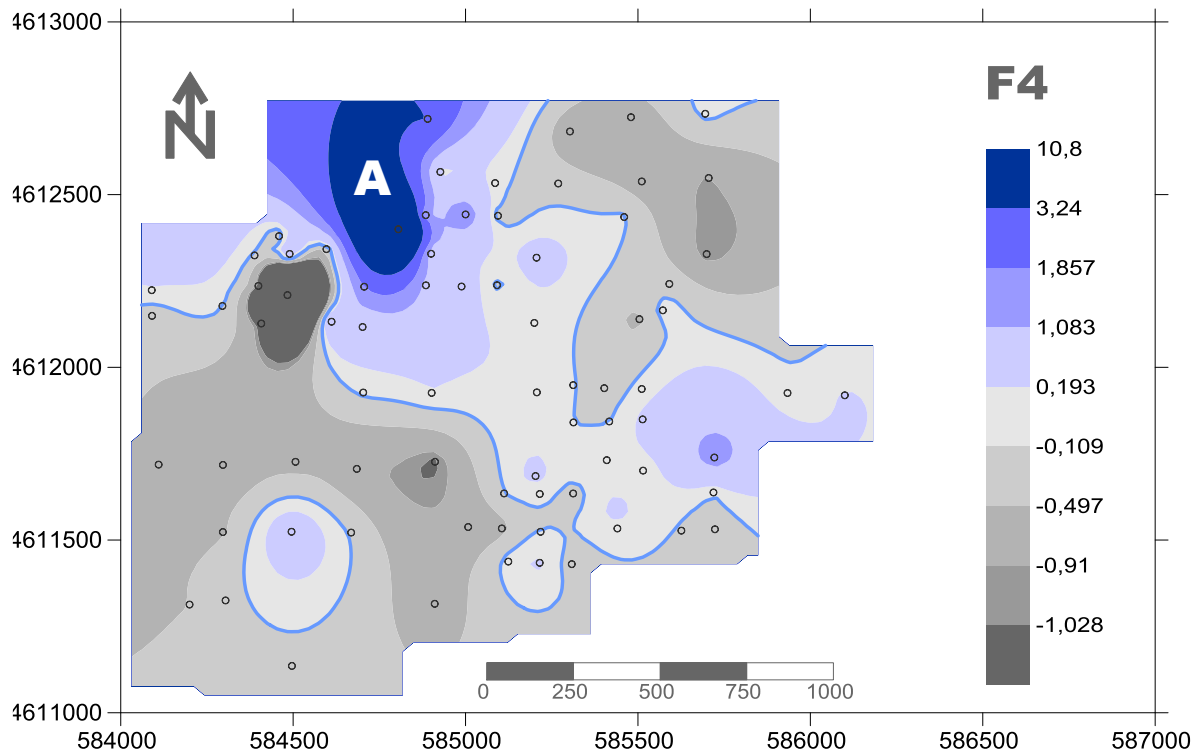


Figura 5.12. Cartografia das coordenadas das amostras no fator 4 [Cu, Co e (Zn) - valores positivos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respectivas coordenadas.

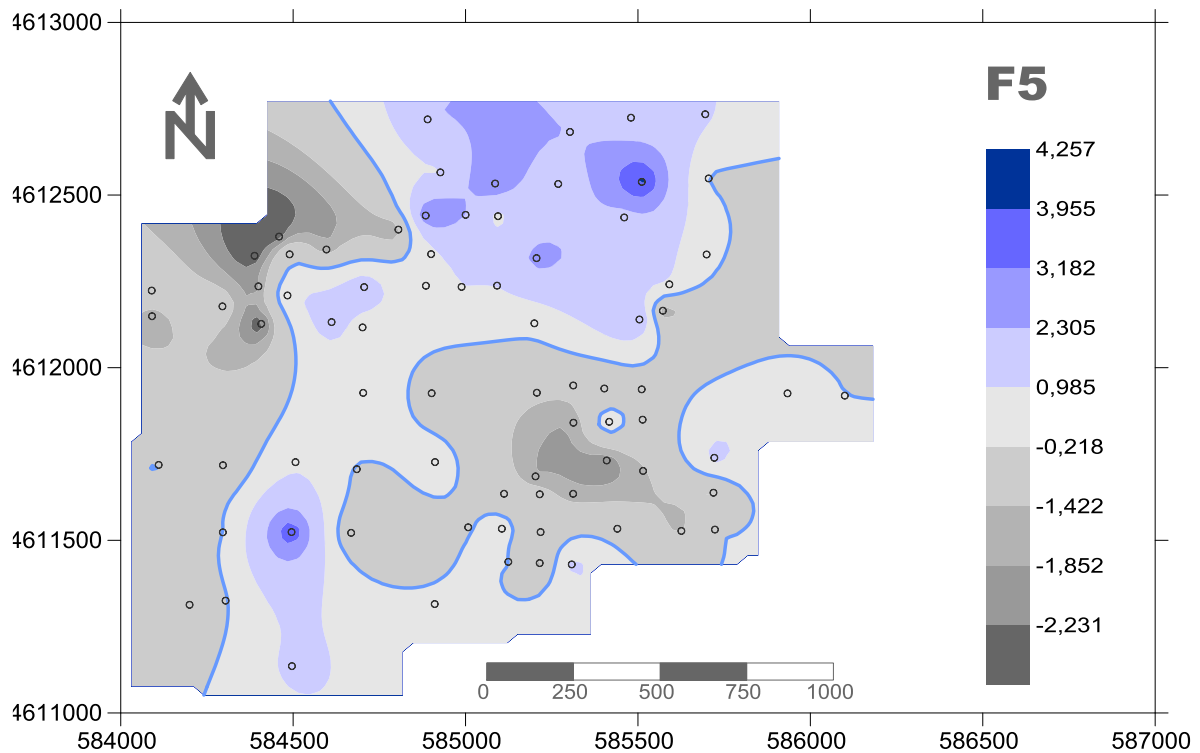


Figura 5.13. Cartografia das coordenadas das amostras no fator 5 [MO, Hg - valores positivos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respectivas coordenadas.

5.3 CARTOGRAFIA ESPACIAL DE TEORES E ÁREAS DE RISCO

5.3.1 CÁLCULO DOS VALORES DE FUNDO GEOQUÍMICO

A determinação do fundo geoquímico local é fulcral na caracterização das zonas sujeitas a impacto antrópico, permitindo definir valores que correspondem a teores diretamente relacionados com os substratos geológicos e onde não há interferência de adições antrópicas, (Reimann et al., 2005). O Quadro 5.8 apresenta os valores de fundo geoquímico calculado com base nos valores do intervalo não anómalo.

Quadro 5.8. Valores de fundo local tendo em consideração os valores do intervalo não anómalo para os solos.

Variável	Var	Valores Globais			Micaxistos			Granitos da Borralha		
		Int. não anómalo		Mediana	Int. não anómalo		Mediana	Int. não anómalo		Mediana
pH		2,0	4,95	3,6	1,97	5,05	3,6	2,53	4,69	3,3
MO	%	0,50	25,5	8,3	0,52	24,28	9,4	4,57	17,36	6,1
Ag	mg kg ⁻¹	0,03	3,16	4,10	0,03	3,60	0,12	0,06	1,05	0,35
Al	%	0,50	4,35	1,800	0,500	4,350	2,010	0,840	4,760	1,435
As	mg kg ⁻¹	5,0	102,6	49,4	9,4	117,6	17,6	7,8	73,0	31,1
Au	µg kg ⁻¹	0,1	9,6	6,3	0,1	8,4	0,8	0,1	6,0	0,5
Ba	mg kg ⁻¹	11,5	130,9	60,3	18,0	130,7	49,2	11,5	169,7	44,8
Bi	mg kg ⁻¹	0,8	156,2	134,8	0,8	156,2	5,0	2,3	77,4	11,0
Ca	%	0,01	0,305	0,181	0,01	0,255	0,070	0,010	0,315	0,050
Cd	mg kg ⁻¹	0,0	1,1	1,1	0,0	1,3	0,2	0,1	0,8	0,2
Co	mg kg ⁻¹	0,7	14,9	7,4	0,9	15,0	5,4	0,7	16,3	5,8
Cr	mg kg ⁻¹	3,0	34,6	18,7	7,2	39,1	8,8	3,0	38,7	14,4
Cu	mg kg ⁻¹	11,7	889,9	1605,8	11,7	1145,5	43,3	15,1	361,2	171,9
Fe	%	0,450	4,050	2,600	0,565	4,205	1,860	0,560	3,865	2,340
Hg	µg kg ⁻¹	2,5	117,5	25,5	1,0	116,3	35,0	2,5	123,8	8,0
K	%	0,050	0,490	0,246	0,050	0,490	0,240	0,09	0,77	0,190
La	mg kg ⁻¹	4,0	53,5	25,9	4,0	52,1	26,9	10,6	62,7	20,4
Mg	%	0,03	0,62	0,282	0,030	0,585	0,290	0,050	0,770	0,210
Mn	mg kg ⁻¹	48,0	859,5	968,4	48,0	1029,5	341,0	80,0	1784,5	342,5
Mo	mg kg ⁻¹	0,3	33,9	176,1	0,4	31,9	0,94	0,3	17,7	2,6
Na	%	0,000	0,012	0,007	0,001	0,012	0,006	0,005	0,009	0,005
Ni	mg kg ⁻¹	1,8	25,1	11,6	4,1	24,2	6,6	1,8	28,3	10,0
P	%	0,020	0,147	0,079	0,02	0,174	0,082	-0,003	0,170	0,071
Pb	mg kg ⁻¹	11,4	70,5	63,4	11,4	73,5	25,9	3,0	60,8	27,9
S	%	0,010	0,110	0,207	0,01	0,085	0,030	0,000	0,080	0,020
Sb	mg kg ⁻¹	0,0	0,46	0,28	0,0	0,46	0,08	0,1	0,25	0,13
Sr	mg kg ⁻¹	2,2	20,6	10,5	2,2	22,4	9,1	9,2	20,6	7,2
Th	mg kg ⁻¹	0,8	16,5	6,2	1,1	17,0	4,4	4,8	18,4	5,9
Ti	%	0,010	0,116	0,049	0,007	0,108	0,041	0,042	0,173	0,039
Tl	mg kg ⁻¹	0,2	1,2	0,60	0,2	1,3	0,5	0,5	1,2	0,5
U	mg kg ⁻¹	1,0	17,8	6,9	1,0	17,9	6,7	0,1	15,1	5,6
V	mg kg ⁻¹	3,0	44	22,3	7,0	46,00	18,0	20,0	44,5	20,0
W	mg kg ⁻¹	5,4	725	375,1	5,5	662,28	16,5	17,2	186,7	29,9
Zn	mg kg ⁻¹	17,0	152,35	110,4	17,0	159,65	80,5	84,9	125,2	65,6

De acordo com os valores do Quadro 5.8 podemos referir que os solos sob influência dos micaxistos apresentam valores de mediana mais elevados nas variáveis MO, Al, Hg, K, La, Mg, P,

e Zn enquanto os solos sob influência dos Granitos da Borralha apresentam os valores de mediana mais elevados para as variáveis Ag, As, Bi, Cu, Fe, Mo, Sb e W.

5.3.2 CÁLCULO DO GRAU DE ENRIQUECIMENTO DOS SOLOS

A introdução de quantidades variáveis de metais e seus compostos pelas atividades antrópicas vai afetar mais ou menos drasticamente os padrões naturais de migração em ambiente superficial (Moreno, 2000).

De acordo com Ferreira (2004) o grau de enriquecimento dos solos nos elementos estudados foi calculado com base na razão entre os valores das medianas para os diferentes elementos químicos a nível nacional (Mdn_N) e nos solos da Borralha (Mdn_B). Os solos são considerados: empobrecidos num dado elemento quando $Mdn_B/Mdn_N < 0,5$; enriquecidos $1,25 < Mdn_B/Mdn_N < 1,5$; muito enriquecidos $1,5 < Mdn_B/Mdn_N < 2,0$; altamente enriquecidos $Mdn_B/Mdn_N > 2,0$. O Quadro 5.9 resume o grau de empobrecimento / enriquecimento nos elementos estudados.

Quadro 5.9. Grau de enriquecimento/empobrecimento dos solos da Borralha num dado elemento.

Variável	Unidade	Mdn _B	Mdn _N	Enriquecimento/ Empobrecimento	Variável	Unidade	Mdn _B	Mdn _N	Enriquecimento/ Empobrecimento
pH	-	3,50	5,00	0,7	Mg	%	0,24	0,29	0,8
MO	%	7,60	6,10	1,2	Mn	mg kg ⁻¹	353,00	393,50	0,9
Ag	mg kg ⁻¹	0,26	0,20	1,3	Mo	mg kg ⁻¹	3,10	0,50	6,2
Al	%	1,50	1,84	0,8	Na	%	0,01	0,01	0,6
As	mg kg ⁻¹	28,50	11,00	2,6	Ni	mg kg ⁻¹	9,50	16,00	0,6
Au	μg kg ⁻¹	1,00	1,00	1,0	P	%	0,07	0,04	1,9
Ba	mg kg ⁻¹	48,30	53,00	0,9	Pb	mg kg ⁻¹	29,00	21,00	1,4
Bi	mg kg ⁻¹	14,30	2,00	7,2	Sb	mg kg ⁻¹	0,14	1,50	0,1
Ca	%	0,07	0,10	0,7	Sr	mg kg ⁻¹	7,40	10,00	0,7
Cd	mg kg ⁻¹	0,24	0,10	2,4	Th	mg kg ⁻¹	5,60	5,00	1,1
Co	mg kg ⁻¹	5,50	8,00	0,7	Ti	mg kg ⁻¹	0,04	0,02	1,9
Cr	mg kg ⁻¹	14,40	21,00	0,7	Tl	mg kg ⁻¹	0,50	3,00	0,2
Cu	mg kg ⁻¹	169,40	16,00	10,6	U	mg kg ⁻¹	5,70	4,00	1,4
Fe	%	2,30	2,74	0,8	V	mg kg ⁻¹	20,00	27,00	0,7
Hg	μg kg ⁻¹	13,50	50,00	0,3	W	mg kg ⁻¹	46,90	1,00	46,9
K	%	0,20	0,15	1,3	Zn	mg kg ⁻¹	71,10	54,50	1,3
La	mg kg ⁻¹	22,00	25,00	0,9					

Solo empobrecido

Solo enriquecido

Solo muito enriquecido

Solo altamente enriquecidos

De acordo com os resultados os solos da Borralha estão altamente enriquecidos em $W > Cu > Bi > Mo > As > Cd$, muito enriquecidos em P-Ti e enriquecidos em Pb-U > Ag-K.

5.3.3 MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE TEORES

A distribuição espacial dos teores de metais num dado ambiente geológico representa o produto final de uma série de processos naturais no decurso dos quais podem ocorrer

fenómenos de empobrecimento/enriquecimento. O solo como recurso natural, finito, está sujeito a uma pressão cada dia mais crescente das atividades humanas.

As figuras 5.14 a 5.30 apresentam os mapas da variação espacial das concentrações em Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cu, Fe, Mo, P, Pb, S, Sb, Se, Ti, Tl, V, W e Zn) nas amostras de solos, tendo em consideração os resultados da ACP, a informação do Quadro 5.8, assim como elementos considerados perniciosos para a saúde humana.

Os mapas foram elaborados utilizando no programa *Surfer* versão 8.0. Os limites das classes cartografadas correspondem aos valores dos percentis apresentados no Quadro 5.4. Os mapas foram efetuados utilizando como estimador a krigagem ordinária. Adicionalmente aos mapas foi sobreposta uma cartografia pontual pretendendo evidenciar zonas potenciais de risco tendo por base os valores fixados no Trabalho “*Dados geoquímicos de base dos solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade*” (Ferreira, 2004) e os valores definidos no trabalho “*Alberta Tier 1 Soil and groundwater Remediation Guidelines (Alberta Environment, 2010)*”. Os valores tiveram em consideração que o solo apresenta uma textura fina.

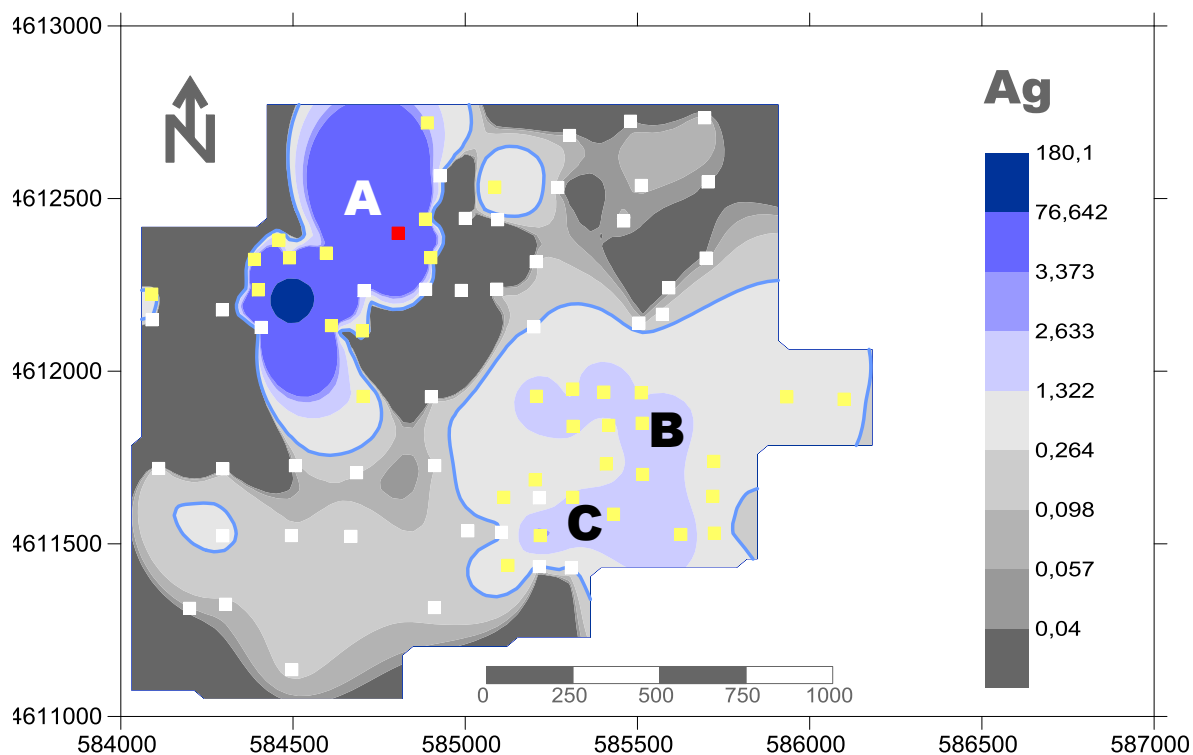


Figura 5.14. Cartografia dos teores de Ag com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 0,35 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais|agrícolas|residenciais; laranja entre o limite para zonas naturais|agrícolas|residenciais e zonas comerciais|industriais; vermelho - entre os valores para comerciais|industriais e o valor máximo).

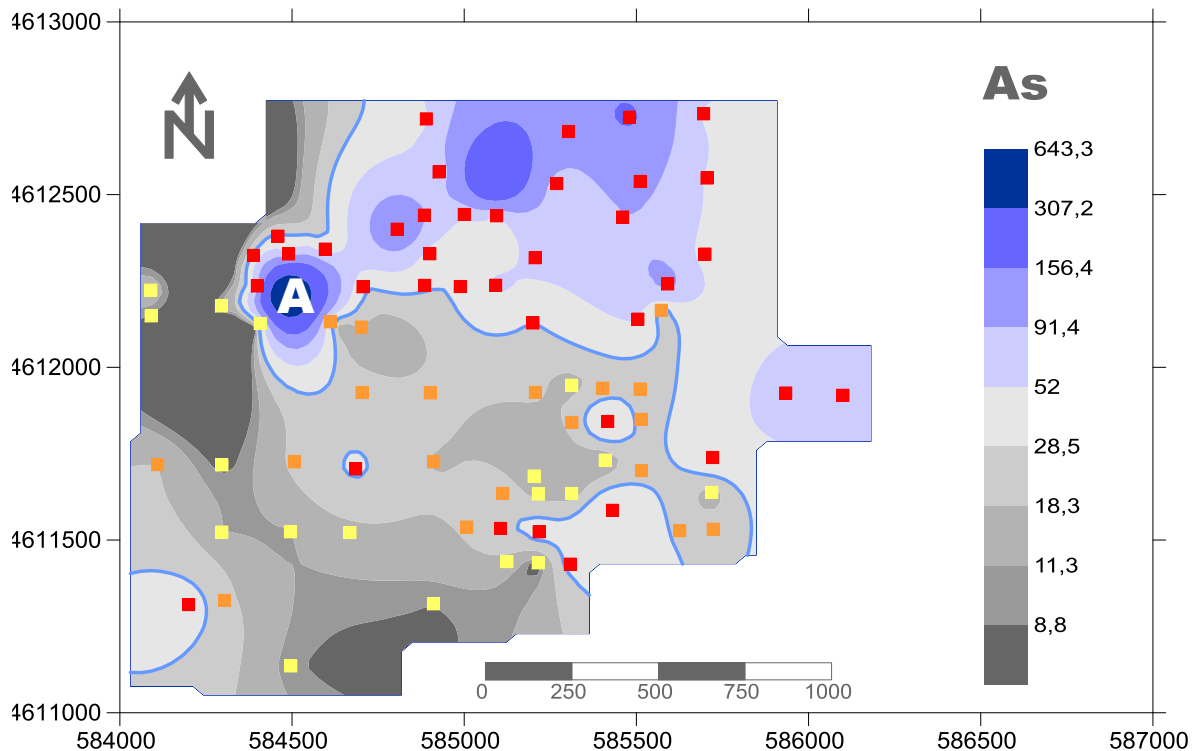


Figura 5.15. Cartografia dos teores As com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 11 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais|agrícolas|residenciais; laranja entre o limite para zonas naturais|agrícolas|residenciais e zonas comerciais|industriais; vermelho - entre os valores para comerciais|industriais e o valor máximo).

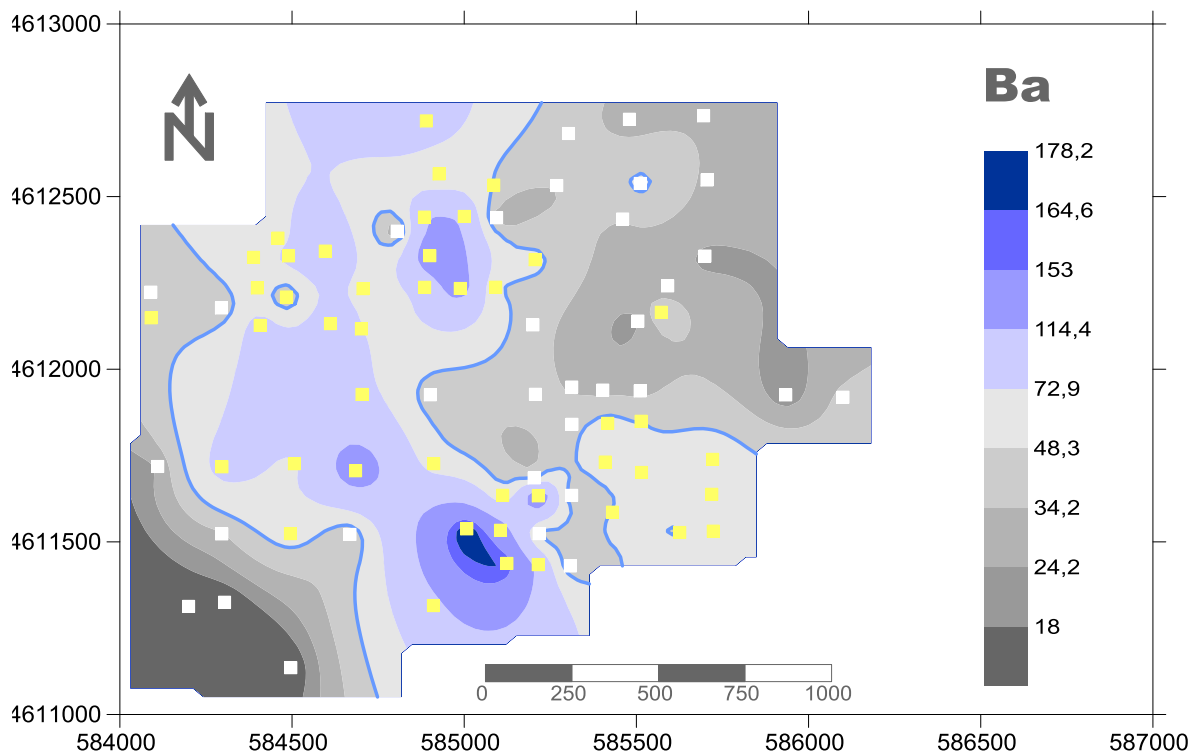


Figura 5.16. Cartografia dos teores Ba com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 53 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais|agrícolas.

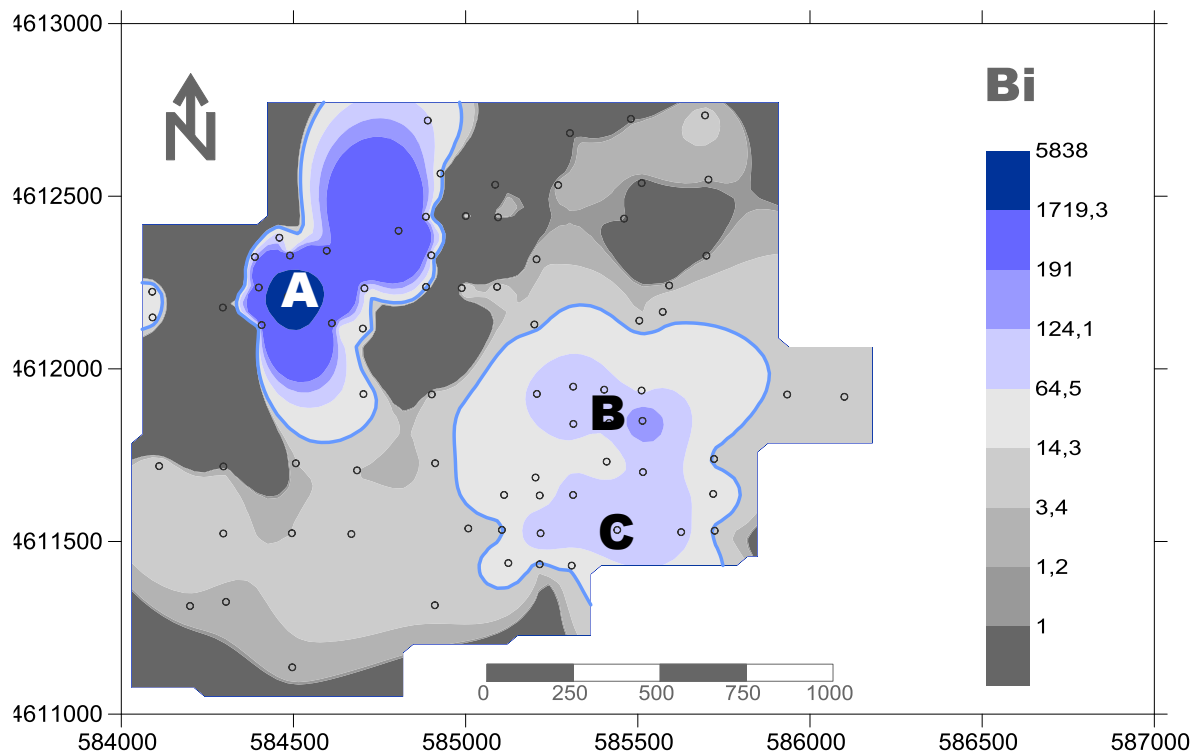


Figura 5.17. Cartografia dos teores de Bi com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm. O valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 2 mg kg⁻¹.

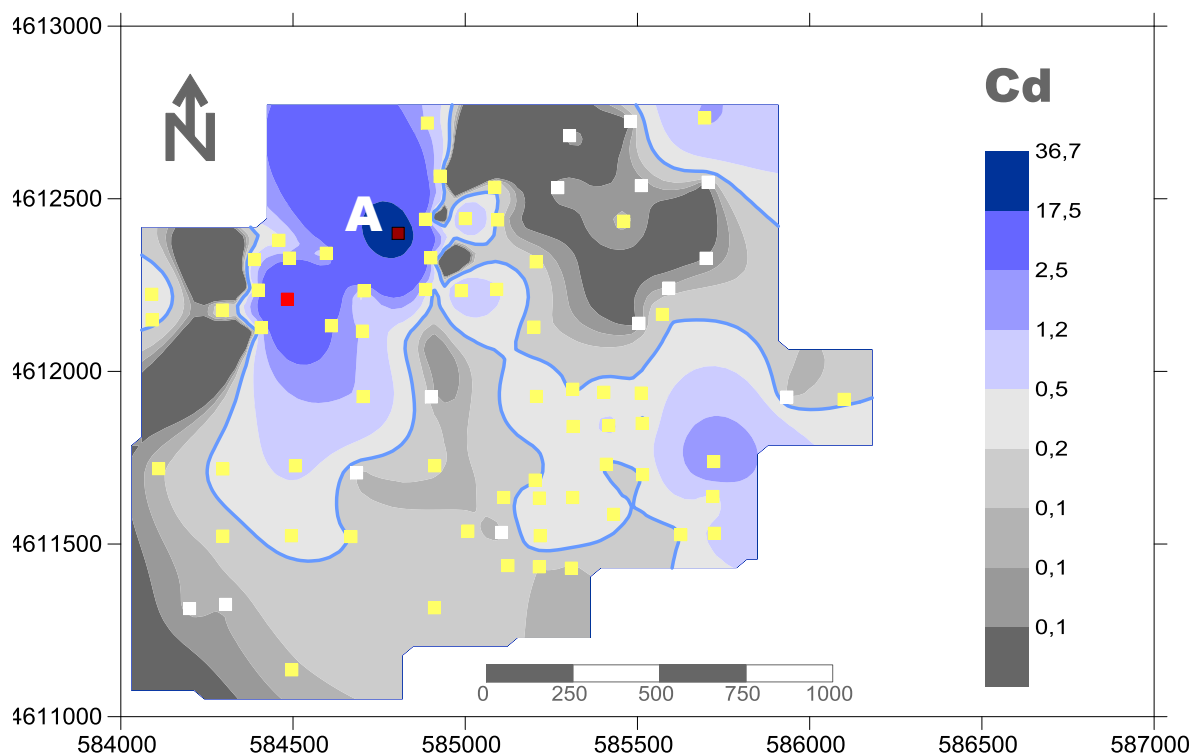


Figura 5.18. Cartografia dos teores Cd com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 0.1 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais; laranja entre o limite para zonas naturais e zonas residenciais; vermelho - entre os valores para zonas residenciais e as zonas comerciais|industriais, vermelho escuro - entre os valores para comerciais|industriais e o valor máximo).

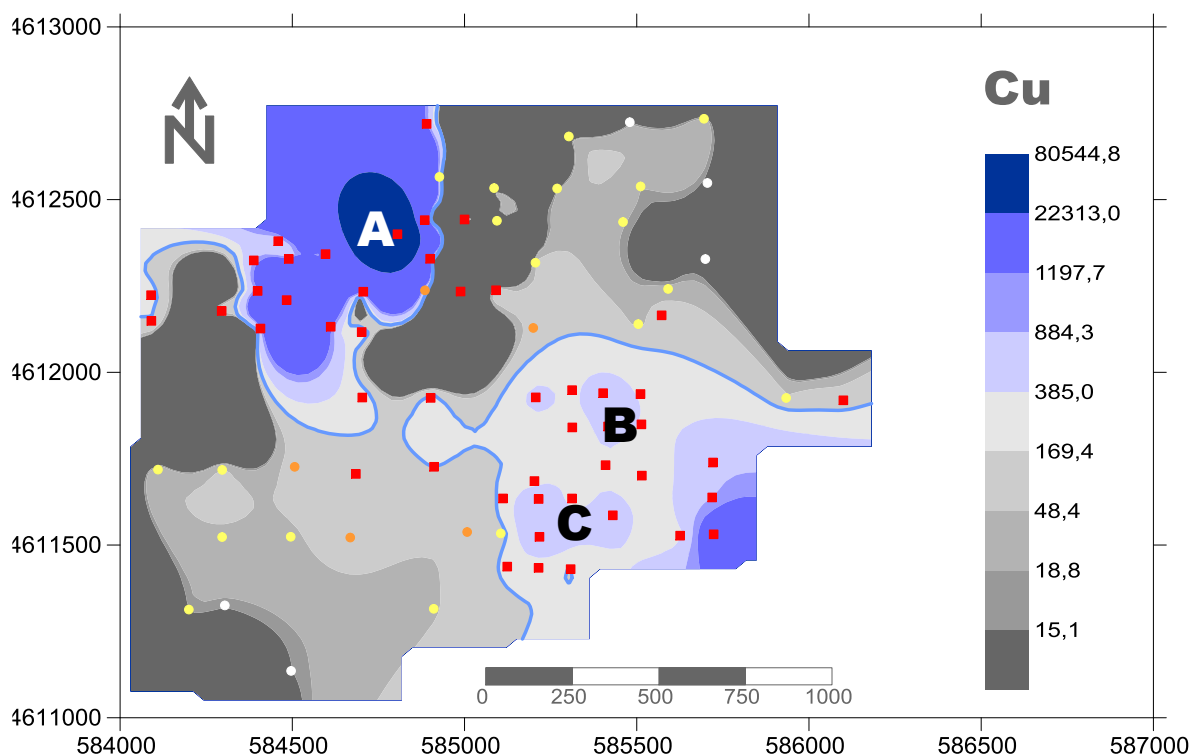


Figura 5.19. Cartografia dos teores Cu com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 16 mg kg⁻¹); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais|agrícolas|residenciais; laranja entre o limite para zonas naturais|agrícolas|residenciais e zonas comerciais|industriais; vermelho - entre os valores para comerciais|industriais e o valor máximo).

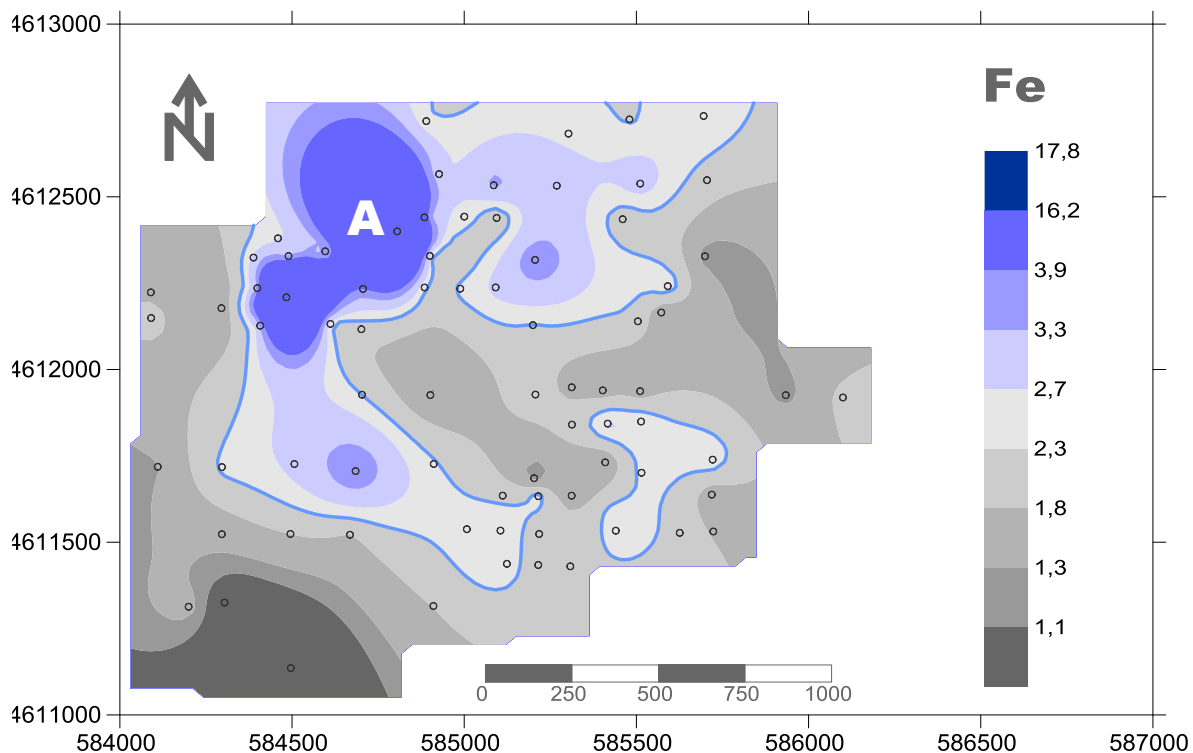


Figura 5.20. Cartografia dos teores de Fe com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm. O valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 2,74%.

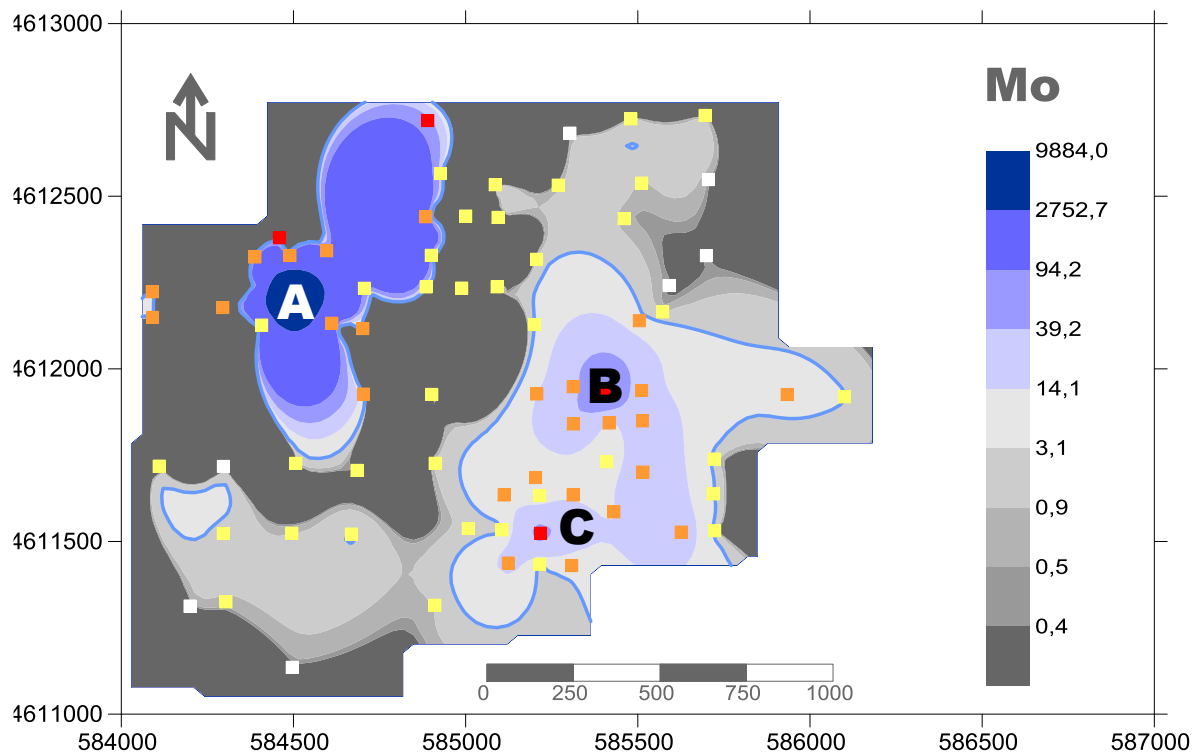


Figura 5.21. Cartografia dos teores Mo com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais|agrícolas|residenciais; laranja entre o limite para zonas naturais|agrícolas|residenciais e zonas comerciais|industriais; vermelho - entre os valores para comerciais|industriais e o valor máximo).

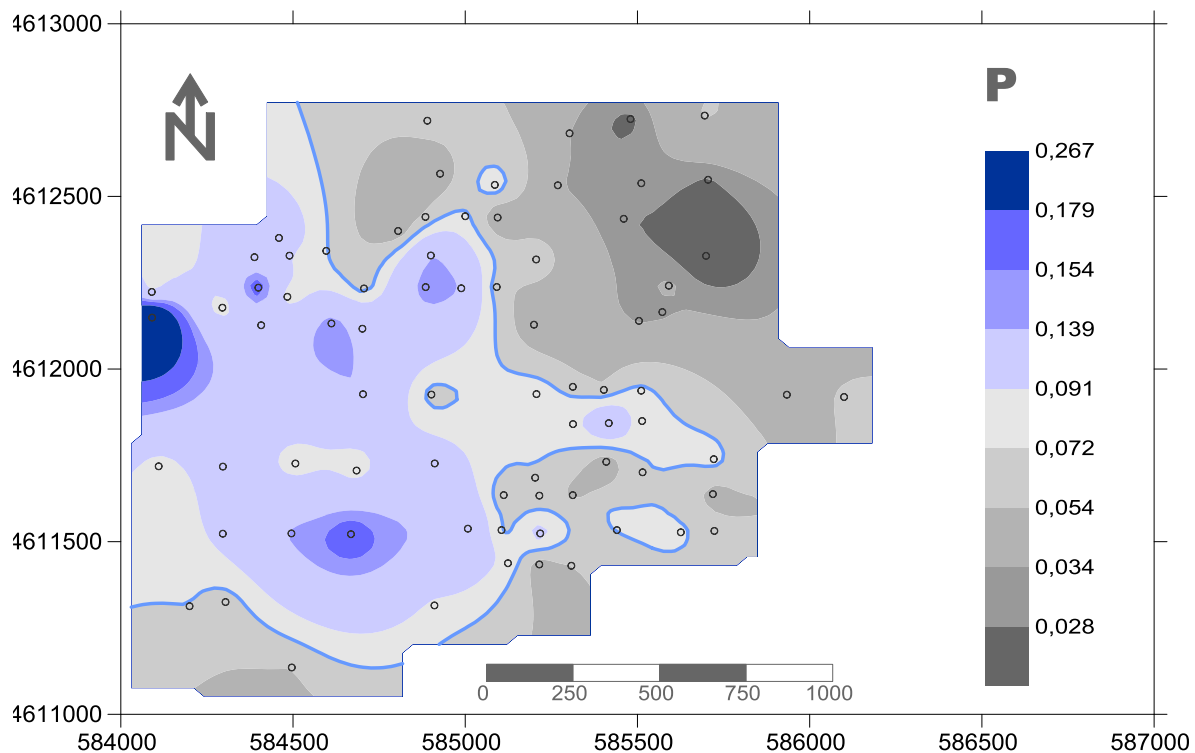


Figura 5.22. Cartografia dos teores de P com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm. O valor da mediana para os solos de Portugal Continental – $0,038\%$.

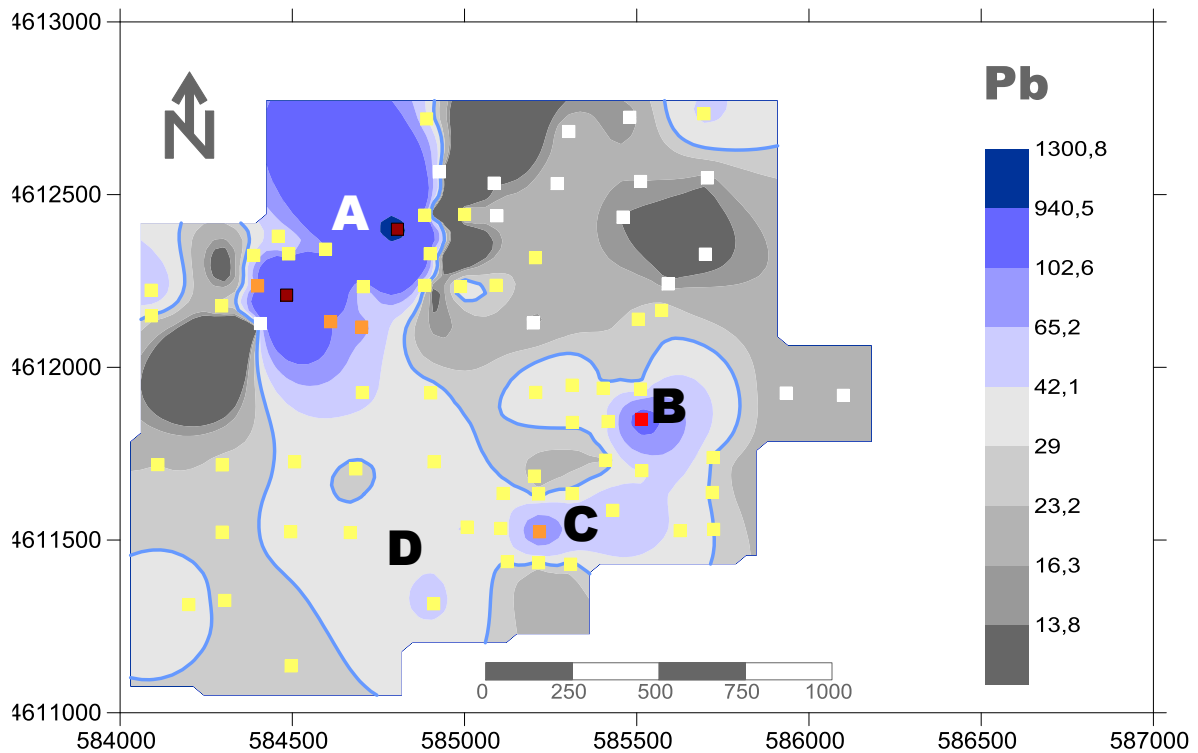


Figura 5.23. Cartografia dos teores Pb com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 21 mg kg^{-1}); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais|agrícolas; laranja entre o limite para zonas naturais|agrícolas e zonas residenciais; vermelho - entre os valores para zonas residenciais e as zonas comerciais, vermelho escuro - entre os valores para comerciais e zonas industriais).

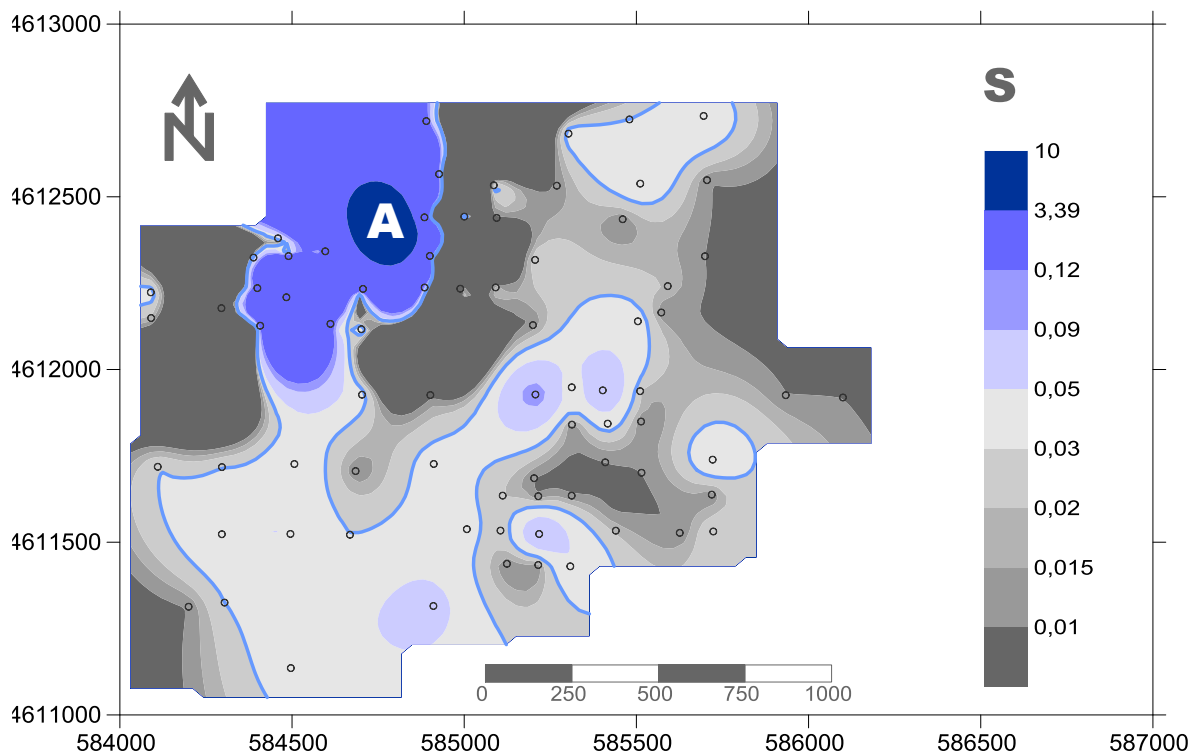


Figura 5.24 Cartografia dos teores de S com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm.

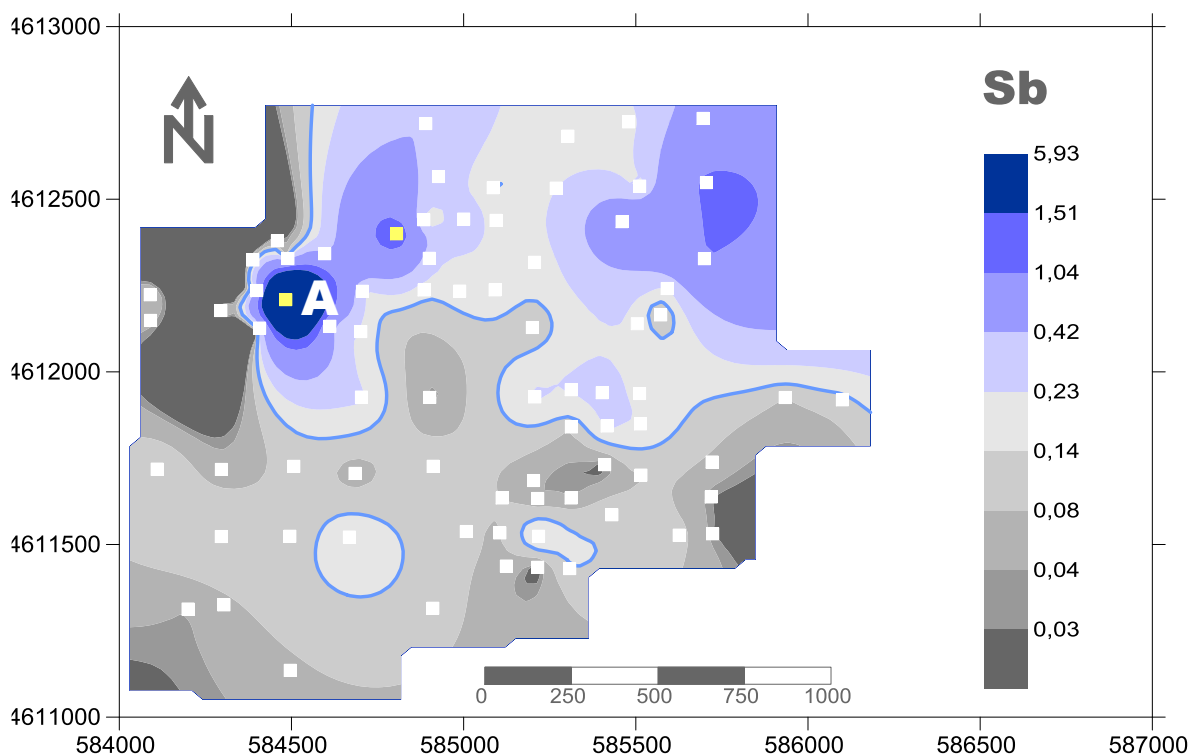


Figura 5.25 Cartografia dos teores Sb com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais|agrícolas|residenciais; laranja entre o limite para zonas naturais|agrícolas|residenciais e zonas comerciais|industriais; vermelho - entre os valores para comerciais|industriais e o valor máximo).

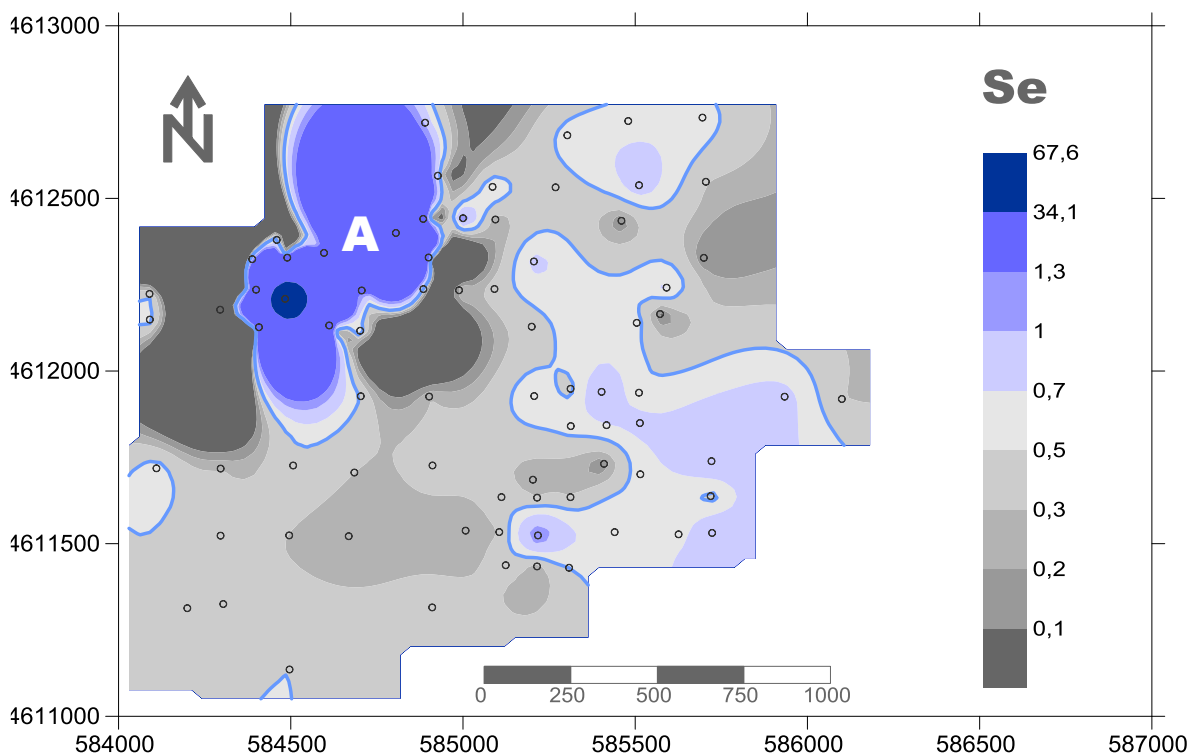


Figura 5.26. Cartografia dos teores de Se com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm.

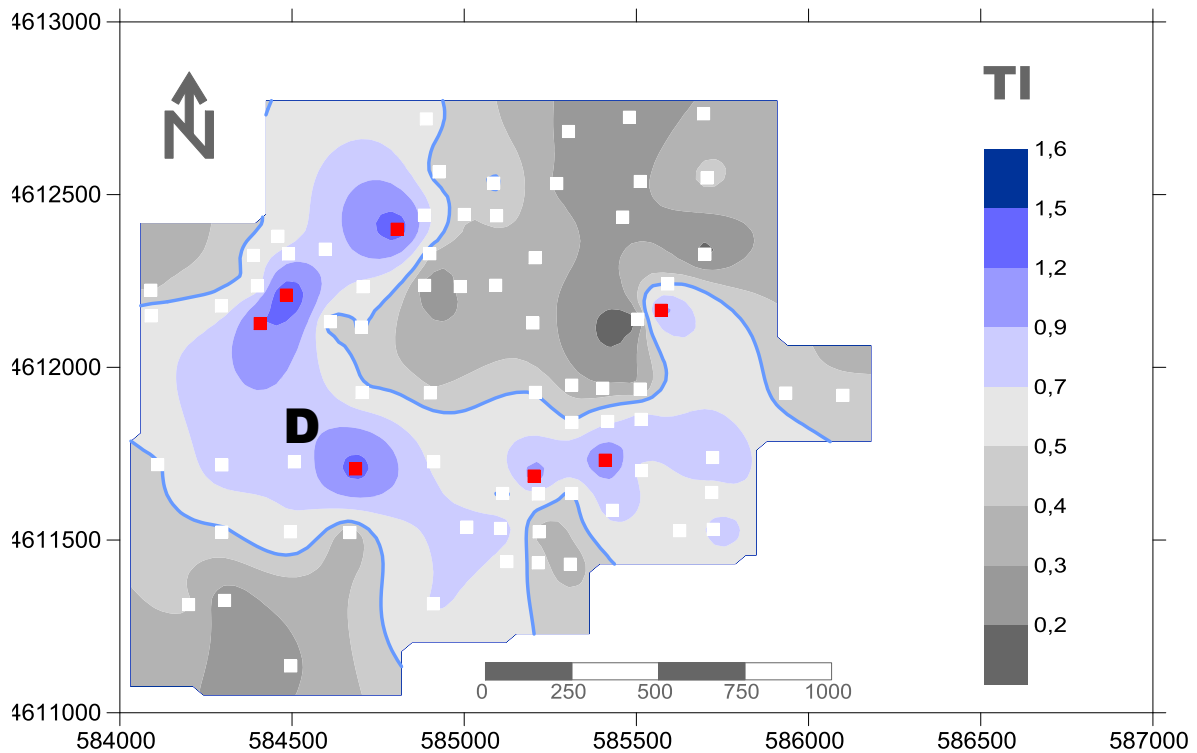


Figura 5.27. Cartografia dos teores de TI com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 3 mg kg^{-1}); vermelho – valor acima do limite fixado para este elemento para zonas naturais | agrícolas | residenciais | comerciais | industriais.

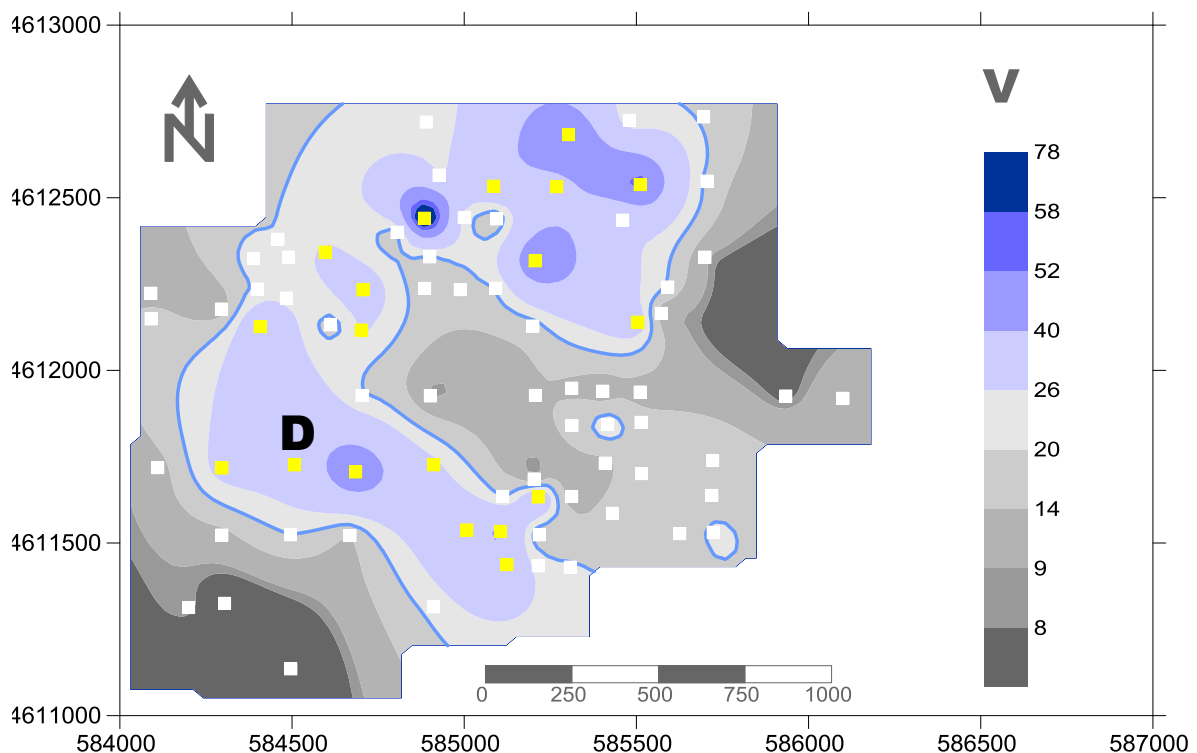


Figura 5.28. Cartografia dos teores de V com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental – 3 mg kg^{-1}); amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite fixado para este elemento para zonas naturais | agrícolas | residenciais | comerciais | industriais.

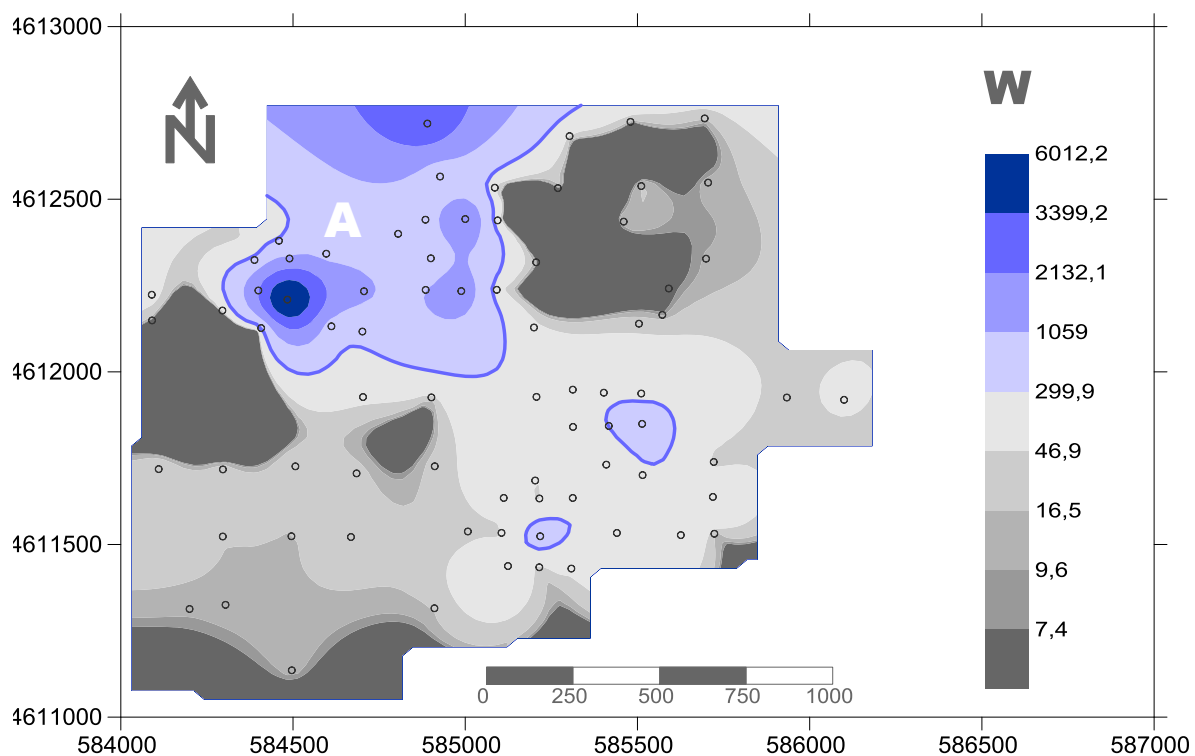


Figura 5.29. Cartografia dos teores de W com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm.

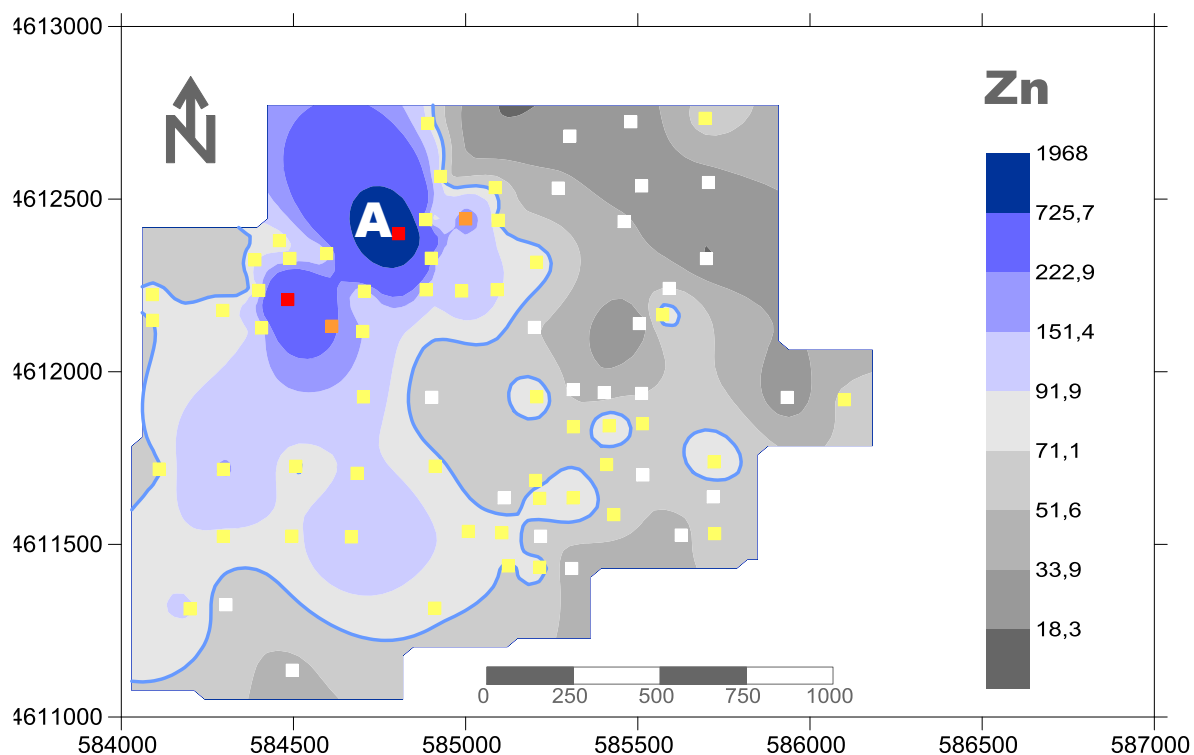


Figura 5.30. Cartografia dos teores de Zn com base nos valores de percentis para a fração granulométrica < 2 mm (símbolo branco – < valor da mediana para os solos de Portugal Continental; símbolo amarelo – valor da mediana para os solos de Portugal Continental e o limite para zonas naturais; símbolo laranja entre o limite para zonas naturais e zonas residenciais; símbolo vermelho - entre os valores para zonas residenciais e o valor máximo). Os valores tiveram em consideração que o solo apresenta uma textura fina.

A análise conjunta das figuras permite verificar que:

A análise conjunta das figuras permite verificar que:

- A variável Ag apresenta teores mais elevados nas amostras colhidas na escombreira de inertes, localizada mais a norte (A). Comparativamente à zona A a zona mais a sul, correspondente à barreira de rejeitados, talude de areias lavadas e stokwork (B e C) apresentam valores relativamente mais baixos. Contudo verifica-se que para as zonas referidas anteriormente os valores enquadram-se entre os valores de fundo geoquímica e os valores propostos para zonas naturais, agrícolas e residenciais. Pontualmente regista-se na zona A um valor muito elevado que ultrapassa os valores estabelecidos para fins comerciais e industriais.
- Relativamente à variável As, verifica-se que toda a zona a norte apresenta teores elevados e que ultrapassam claramente o valor guia para solos particularmente enriquecidos (29 mg kg^{-1}) assim como o valor de referência para solos comerciais e industriais (tendo em consideração os referenciais fixados no Quadro 4.4). A zona mais a sul, que engloba a zona da barragem de rejeitados, talude das areias lavadas e o stokwork, apesar de apresentar valores mais baixos denota também problemas quando temos como referencial os valores para zonas naturais, agrícolas e residenciais. De referir que nestas zonas existem numerosas habitações de antigos mineiros. Igual comportamento é observado para a variável Sb (apesar dos valores se enquadarem entre o valor de fundo e o valor limite para solos naturais, agrícolas e residenciais - 20 mg kg^{-1});
- Os teores da variável Ba assinalam claramente a zona associada aos granitos da Borralha e posicionam-se entre os valores de fundo e os valores para zonas naturais e agrícolas. Fora da zona de influência dos granitos todos os valores estão abaixo do valor de fundo geoquímico fixado para esta área;
- As variáveis Bi, Cd e Cu apresentam uma cartografia muito semelhante à observada para a variável Ag. De referir que quer para a variável Bi quer para a variável Cd os valores enquadram-se no intervalo entre o valor de fundo geoquímico e os valores para solos naturais ($3,8 \text{ mg kg}^{-1}$). No caso do Cd na zona A alguns dos valores estão acima do valor fixado para zonas comerciais e industriais. Na zona A verifica-se que os valores excedem o valor guia para solos enriquecidos ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) assim como o valor limite de concentração de Cd (3 mg kg^{-1}) nos solos estabelecido pela Comunidade Europeia (JOCE, 1986). No caso do Cu uma grande percentagem dos valores das zonas, correspondentes à escombreira de inertes, barragem de rejeitados, talude de areias lavadas e stokwork, apresentam valores acima dos valores fixados como limite para solos para fins comerciais e industriais (91 mg kg^{-1}) ultrapassando também o valor limite de concentração de Cu (140 mg kg^{-1}) nos solos estabelecido pela Comunidade Europeia (JOCE, 1986) (refira-se que o Cu era um dos elementos associados à calcopirite e que este era rejeitado no processo de tratamento/extração do W);
- No caso da variável Fe observa-se que os valores mais elevados ocorrem na zona A excedendo-se largamente os valores da mediana para os solos de Portugal Continental (2,74%). Igual comportamento se observa para a variável S. Estes valores estão associados à semelhança dos elementos referidos anteriormente à presença de sulfuretos nos materiais das escombreiras assim como de resíduos da atividade mineira.
- A variável Mo apresenta os maiores teores na zona correspondente à escombreira de inertes (Zona A) e em menor expressão nas restantes zonas já referidas anteriormente (Zona B e

Zona C). Todas as zonas apresentam valores que excedem os valores estabelecidos para zonas naturais, agrícolas e residenciais (deve-se referir uma vez mais que nas zonas B e C correspondem a zonas habitacionais). Pontualmente verifica-se que algumas amostras excedem os valores estabelecidos para as zonas comerciais e industriais (40 mg kg^{-1});

- À semelhança da variável anterior, o Pb também apresenta os maiores teores nas amostras sob a influência da escombreira de inertes e também, mas em menor grau, nas amostras recolhidas sob a influência dos granitos da Borralha (zona D) na zona de storkwork (zona B) e na zona do talude das areias lavadas (zona C). Na zona A verifica-se que os valores estabelecidos para as zonas naturais e pontualmente em algumas amostras excedem os valores propostos quer para as zonas comerciais e industriais. As zonas B e C referidas anteriormente os valores posicionam-se entre o valor de fundo e o valor limite para solos naturais e agrícolas podendo, pontualmente, em zonas sob a forte influência dos resíduos da atividade mineira apresentar valores acima dos limites fixados para zonas comerciais e industriais. Verifica-se que para a zona A a maioria das concentrações excedem o valor guia fixado para solos enriquecidos (34 mg kg^{-1}) assim como o limite de concentração de Pb nos solos (300 mg kg^{-1}) estabelecido pela Comunidade Europeia (JOCE, 1986) enquanto na zona B esses valores excedem pontualmente esse limite;
- A variável TI define claramente a zona dos Granitos da Borralha, verificando-se que pontualmente algumas das amostras excedem o valor fixado na Directriz de Alberta (2010). Refira-se, no entanto, que os valores observados não excedem o valor da mediana para os solos de Portugal Continental (3 mg kg^{-1});
- A variável W apresenta teores elevados na zona de escombreira de inertes, e nas proximidades das escombreiras e pontualmente na zona da barragem dos rejeitados. Todos os valores estão acima do valor fixado para a mediana dos solos de Portugal Continental (1 mg kg^{-1});
- Relativamente à variável Zn verifica-se que maioria das amostras apresenta valores que estão abaixo do valor da mediana para os solos de Portugal Continental ou entre este valor e o valor fixados para solos naturais, agrícolas e residenciais. Os valores mais elevados são registados na zona A em que pontualmente excedem os valores fixados para zonas comerciais e industriais (360 mg kg^{-1}).

De forma geral pode-se concluir que as zonas com maiores teores de metais são coincidentes com as antigas áreas de exploração mineira da Borralha. Refira-se em particular que a zona A apresenta valores muito elevados em As, Cd, Cu, Mo, Pb e Zn que ultrapassam claramente os valores fixados, na maioria dos países europeus, para a definição de potencial risco, quer para uso residencial quer para uso industrial, (Carlou, 2007), indicando claramente que estas zonas necessitam de ser reabilitadas.

5.3.4 DEFINIÇÃO DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO DO SOLO

5.3.3.1 Índice de Contaminação (IC)

Nas figuras 5.31a e b apresenta-se a cartografia do índice de enriquecimento/contaminação considerando para o cálculo as variáveis Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cu, Fe, Mo, Pb, Sb, W e Zn, utilizando as 6 classes de IC. Para o cálculo utilizou-se como valor de fundo geoquímico (Mdn) o valor

apresentado no Quadro 4.4 (Figura 5.31a) assim como o valor de fundo calculado para os micaxistos e que é apresentado no Quadro 5.8 (Figura 5.31b).

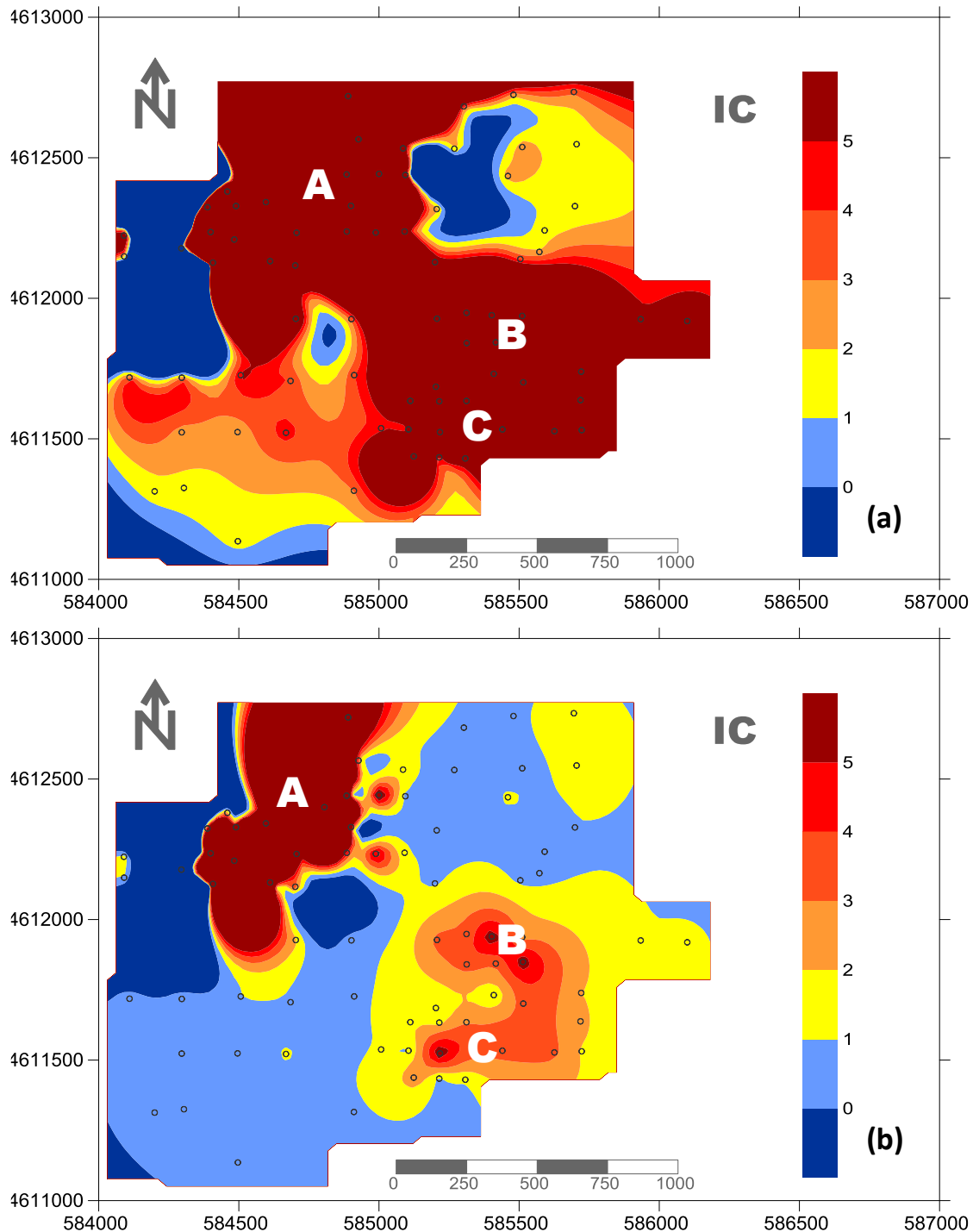


Figura 5.31. Cartografia do Índice de Contaminação utilizando nos cálculos (a) os dados geoquímicos de base dos solos de Portugal como valores de fundo geoquímico e (b) os valores de fundo geoquímico para os micaxistos (por ser a litologia dominante na zona em estudo).

No primeiro caso verifica-se que a primeira classe ($IC < 1$) engloba 0% das amostras. A segunda ($1 \leq IC < 2$), terceira ($2 \leq IC < 3$) e quarta classe ($3 \leq IC < 4$) englobam 7,8% (6 amostras), 13,0% (10 amostras) e 13,0% (10 amostras) do total das amostras, respectivamente. Estas classes

definem áreas enriquecidas nos elementos que integram o índice. A quinta classe ($4 \leq IC < 5$) com 5,2% e a sexta classe ($IC \geq 5$) com 54,5%, correspondendo a um total de 46 amostras são consideradas de valores extremos ou anómalos. No segundo caso verifica-se que houve uma subida significativa da percentagem de amostras na primeira classe ($IC < 1$) passando de 0% para 35,1%. A segunda ($1 \leq IC < 2$), terceira ($2 \leq IC < 3$) e quarta classe ($3 \leq IC < 4$) englobam 44,2% constatando-se apenas que 7,8 % das amostras apresentam valores extremos (que variam entre 5,0 a 447,7).

A cartografia do índice de enriquecimento/contaminação permite evidenciar, na zona estudada, que a área que apresenta um índice de enriquecimento próximo de 1 é a zona localizada no extremo W da zona de estudo. As zonas que apresentam valores de Índice de Contaminação mais elevados (superiores a 4) assinalam a degradação progressiva da qualidade dos solos nas zonas sob influência direta da escombreira de inertes e também da barragem de rejeitados, do talude das areias lavadas e do sotkwork.

A diferença observada nas duas figuras é explicada pelo facto de os valores determinados para os solos sob a influência dos micaxistos serem superiores aos dados geoquímicos de base para os solos de Portugal. Apesar da diferença entre as duas figuras ambas definem claramente as zonas fortemente contaminadas.

5.3.3.2 Índice de Poluição (PLI)

Nas figuras 5.32a e b apresenta-se a cartografia do Índice de Poluição (PLI) definido por Tomlinson et al. (1980).

Considerou-se para o cálculo as variáveis Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cu, Fe, Mo, Pb, Sb, W e Zn utilizando as 6 classes de PLI. Para o cálculo utilizou-se como valor de fundo geoquímico (Mdn) o valor apresentado no Quadro 4.4 (Figura 5.31a) assim como o valor de fundo calculado para os micaxistos e que é apresentado no Quadro 5.8 (Figura 5.31b).

No primeiro caso verifica-se que a primeira classe ($PLI < 1$) engloba apenas 19,5% das amostras (15 amostras) e corresponde às amostras do fundo geoquímico. A segunda ($1 \leq PLI < 2$), terceira ($2 \leq PLI < 3$) e quarta classe ($3 \leq PLI < 4$) englobam 37,6% (29 amostras), 18,2% (14 amostras) e 9,1% (22 amostras) do total das amostras, respectivamente. Estas classes definem áreas enriquecidas nos elementos que integram o índice. A quinta classe ($4 \leq PLI < 5$) com 5,2% e a sexta classe ($PLI \geq 5$) com 10,4%, correspondendo a um total de 12 amostras são consideradas de valores extremos ou anómalos. No segundo caso verifica-se que houve uma subida significativa da percentagem de amostras na primeira classe ($PLI < 1$) passando de 19,5% para 51,9%. A segunda ($1 \leq PLI < 2$), terceira ($2 \leq PLI < 3$) e quarta classe ($3 \leq PLI < 4$) englobam 42,9%

constatando-se apenas que 5,2 % das amostras apresentam valores extremos (que variam entre 6,0 a 65,2).

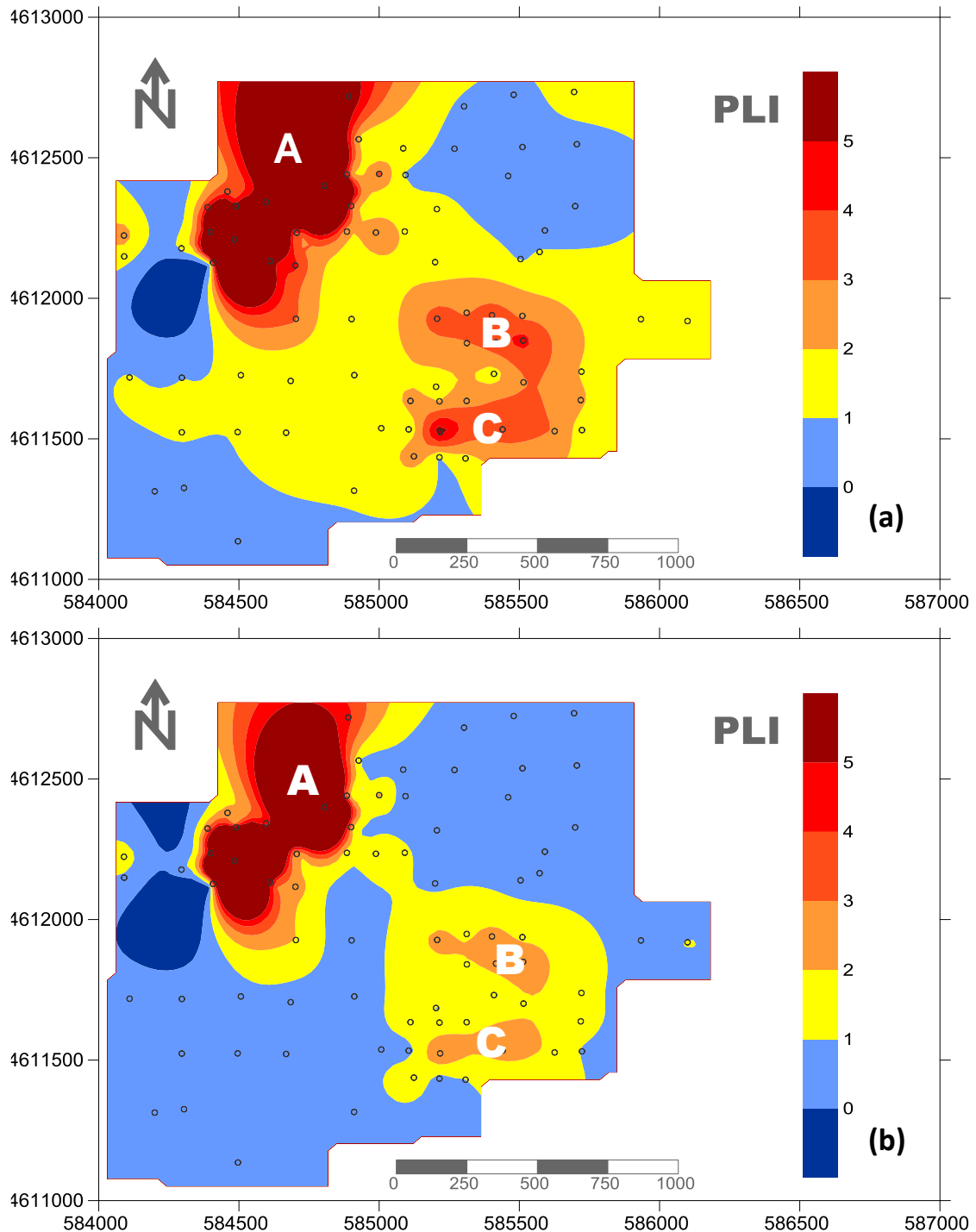


Figura 5.32. Cartografia do Índice de Contaminação utilizando nos cálculos (a) os dados geoquímicos de base dos solos de Portugal como valores de fundo geoquímico e (b) os valores de fundo geoquímico para os micaxistos (por ser a litologia dominante na zona em estudo).

Da análise da figura constata-se que à semelhança da figura anterior a zona A é definida como estando extremamente poluída enquanto a zona B e C são definidas muito a altamente poluídas. Ambos os índices definem claramente as zonas que necessitam de ser reabilitadas e

indicam que são necessários estudos adicionais nas zonas envolventes de forma a identificar o grau de disponibilidae dos metais nos solos.

6 CONCLUSÕES

O intuito deste estudo passou pela aprendizagem da metodologia a adotar num estudo de Geoquímica Ambiental englobando várias etapas como a amostragem, a análise de laboratório e a interpretação de resultados. O estudo teve como objetivo principal avaliar o impacto da atividade mineira na qualidade dos solos da zona envolvente à mina da Borralha e perceber qual ou quais as vias de mobilização mais importantes.

Devido à intensa atividade mineira na área da Borralha existem escombrelas de grandes dimensões. O relevo da região assim como a escorrência e infiltração das águas das chuvas promovem dispersão mecânica e química e a consequente contaminação do solo. Durante os trabalhos de levantamento, desenvolvidos no âmbito deste projeto, foi evidente a ausência de medidas eficazes que possam evitar a erosão das escombrelas.

Para a caracterização geoquímica desta área foram colhidas, um total de 77 amostras de solo assim como amostras de escombrelas e resíduos mineiros colhidos junto da Lavaria Velha e Lavaria Nova que foram analisadas por ICP-MS e os dados obtidos tratados por métodos estatísticos univariados, bivariados e multivariados.

Os resultados permitiram a identificação de associações de elementos e a sua ligação com a componente geogénica (associada às diferentes formações geológicas) ou com a componente antropogénica (impacte resultante da atividade mineira que decorreu deste 1902 até 1986).

De acordo com os resultados obtidos, pela análise conjunta dos mapas de teores, podemos concluir que os solos da zona envolvente à mina da Borralha apresentam concentrações acima dos valores de referência, sendo os elementos Ag, As, Au, Ba, Bi, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Pb, W e Zn os mais problemáticos não só pelas concentrações extremamente elevadas como também por serem elementos extremamente nocivos para o ambiente e para a saúde humana.

A análise em componentes principais permitiu identificar cinco grupos de associações de elementos, que destacam a zona de escombrela, evidenciando uma forte ligação com os depósitos de sulfuretos típicos da área em estudo, os elementos que demonstram uma forte ligação à geologia típica da zona, e os que indicam associações com ligação estreita aos resíduos sólidos da atividade mineira.

Considerando presença de núcleos urbanos nas imediações da área mineira é do interesse geral que se continue a aprofundar o estudo em questão uma vez que as concentrações em metais é extremamente elevada e os metais identificados são na maioria dos casos nocivos para a saúde humana.

6.1. PLANO DE AÇÃO PARA A ZONA EM ESTUDO

O plano que se apresenta descreve as relações entre os diferentes componentes de uma cadeia de riscos, sendo eles: fontes potenciais de contaminação, vias de exposição e recetores.

Este plano pretende integrar a informação obtida neste trabalho após a recolha e análise das amostras de solos na área envolvente à mina da Borralha. O Quadro 6.1 apresenta um resumo dos principais aspetos a ter em consideração em trabalhos futuros.

Quadro 6.1. Plano de ação para a área numa perspetiva de estudos futuros a realizar.

Aspetos	Descrição	Ações futuras
Características do meio físico	Uso futuro do solo	Identificação das concentrações dos elementos nocivos identificados neste estudo e avaliação do potencial uso (agrícola, residencial, industrial)
	Litologia	Estudo detalhado das mineralizações associadas a micaxistos e granitos intrusivos.
Fontes potenciais de contaminação	Zona de paragénese rica em metais; Zona da antiga exploração mineira; Resíduos do tratamento mineral na Ribeira de Amiar; Resíduos de atividades mineiras; Barragens de lamas; Escombrecas ao ar livre e poeiras	Definição do grau de contaminação e da disponibilidade dos metais; Determinar as concentrações dos elementos nocivos nas poeiras principalmente nas zonas urbanas
	Escorrências superficiais contendo substâncias perigosas dissolvidas	Avaliação do grau de contaminação nas linhas de águas
Identificação das vias de exposição, mobilização e recetores	Vias de mobilização	Transporte de contaminante com a direção do fluxo da água; avaliação do grau de lixiviação dos resíduos sólidos resultantes da atividade mineira; Identificar a quantidade de material transportado via eólica e por dispersão mecânica;
	Mecanismos de exposição	Inalação de poeiras; Ingestão por cultivo em solos contaminados.
	Recetores	Na envolvente à zona mineira avaliar o impacto nos residentes.

7 BIBLIOGRAFIA

- Alberta (2010) Alberta Tier 1 soil and groundwater remediation guidelines. Air, Land and Waste Policy Branch, Government of Alberta, 204 pp
- ACME (2014) *Acme Labs Schedule of Services and Fees*.
- Anderberg, M. (1973) Cluster analysis for applications. Volume 19 de Probability and mathematical statistics Quantum Electronics-Principles and Applications. Academic Press, 359 pp.
- Andrade, C. (S/D) Minas da Borralha – Montalegre. Projeto museológico.
- Araújo, J. (2012) Caminhos do PCI na comunidade das Minas da Borralha. Asensio, Pol, Asenjo & Castro (Eds.) (2012) SIAM. Series Iberoamericanas de Museología, 4. Versão digital disponível em: <http://www.uam.es/mikel.asensio>
- Azevedo, M.R.; Nolan, J. (1998) Hercynian late-post-tectonic granitic rocks from the Fornos de Algodres area (Northern Central Portugal). *Lithos*, 44: 1-20.
- Azevedo, M.R.; Valle Aguado, B. (2006) Origem e instalação de granitóides variscos na Zona Centro-Ibérica. In: *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*. Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P. e Kullberg, J.C. (Eds.). Univ. de Évora, ISBN: 972-778-094-6, 107-121.
- Baptista, J.D. (1989) Os castros do concelho de Montalegre, *Revista Aquae Flaviae*, (2), Chaves, pp. 111-124
- Baptista, J.D. (1999) As cistas de Vila da Ponte, *Revista Aquae Flaviae*, (21), Chaves, pp. 333-352.
- Borges F.S.; Noronha F.; Pereira E.; Ribeiro A. (1979) Ocorrência de filões aplíticos deformados, com mineralização estanífera (Nota prévia). *Memórias do Museu Laboratório de Mineralogia e Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*, 91 (4), pp 223-229.
- Candeias, C.M.L. (2008) Caracterização ambiental da zona envolvente à área mineira de Aljustrel. Tese de Mestrado em Engenharia Geológica, Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.
- Cardoso, J.C. (1995) Utilização da análise em componentes principais, variografia e krigagem factorial na identificação de anomalias geoquímicas, empregando sedimentos de linhas de água como meio amostral; Tese de Doutoramento em Geociências, Universidade de Aveiro.
- Cardoso, J.C.; Bessa, M.T.; Marado, M.B. (1971) Carta de Solos do serviço de reconhecimento e de ordenamento agrário; escala 1:100000; Comissão Nacional do Ambiente, Lisboa.
- Cardoso, J.C.; Bessa, M.T.; Marado, M.B. (1973) Carta de Solos de Portugal; escala 1:1000000; Agronomia Lusitana, Lisboa.
- Carlson C. (2007) Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. Directorate-General Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability ISBN: 978-92-79-05238-5, 320 pp.
- Carriço, M.C.A. (1999) Aplicação de métodos geomatemáticos no tratamento de dados geoquímicos de sedimentos de linhas de água na zona compreendida entre Moimenta da Beira e Armamar, tese de mestrado, Universidade de Aveiro.
- Chon, H.T.; Cho, C.H.; Kim, K.W.; Moon, H.S. 1996. The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea'. *Applied Geochemistry*, 11, 69-76.
- Davies J.C. (1986) *Statistics and data analysis in geology*. John Wiley & Sons Inc., New York, 2nd Ed.
- Direção de Geral dos Recursos e Aproveitamentos Hidráulicos (DGRAH,1985)

Dold B.; Fontboté L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyric copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. Special Issue: Geochemical Studies of Mining and the Environment, Journal of Geochemical Exploration 74 (1-3), 3-55

Doni, M.V. (2004) Análise de *cluster*: métodos hierárquicos e de particionamento. Tese para obtenção do grau de Bacharel na Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 93 pp

Emsley J. (1991) in The Elements - Molybdenum - Clarendon Press, Oxford, 118-119.

Farias, P.; Gallastegui, G.; Gonzalez Lodeiro, F.; Marquinez, J.; Martín Parra, L.M.; Martínez Catálan, J.R.; Pablo Macia, J.G.; Rodriguez Fernandez, L.R. (1987) Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central; in: IX Reunión sobre a Geologia do Oeste Peninsular; Memórias Mus. Lab. Miner. Geol. Fac. Ciências da Universidade do Porto.

Ferreira, M.M.S.I. (2004). Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade. Tese de Doutoramento da Universidade de Aveiro.

Fiúza, A. M. (2009) Impacte Ambiental Mineiro. Texto de apoio pedagógico para alunos do Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Recursos.

Fonseca, F.N. (1982) Poluição do Rio Caniçó e Borralha. Couto Mineiro da Borralha.

Galan, E.; Gonzáles I.; Fernández-Caliani J.C. (2008) Residual pollution load of soils impacted by the Aznalcóllar (Spain) mining spill after clean-up operations. The Science of the Total Environment 286:167-179.

Glanzman, R.K.; Closs, L.G. (1993): Quality assurance and control guidelines for exploration and environmental geochemistry investigation; Explore

Gomes, C.S.F. (1988) Argilas, o que são e para que servem; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Gonçalo, L.M.B., 2013 A atividade mineira na região transfronteiriça da Serra do Gerês - Xurés (Trás-os-Montes - Minho-Galiza): influenciadas Minas dos Carris e Mina Las Sombras nos sistemas naturais e humanizados. Dissertação de Mestrado em Ordenamento e Valorização de Recursos Geológicos, Universidade do Minho

Gonçalo, L.; Leal Gomes, C.A. (2013) Património Edificado da Mina dos Carris (Parque Nacional da Peneda-Gerês, Portugal). Libro de Atas del III Congreso Internacional de Geología y Minería Ambiental para el Ordenamiento Territorial y el Desarrollo. Cardona, Catalunha, I.S.B.N.: 978-99920-1-769-2, p. 311-324

González, J.; Campo, E. (2008) Minería, Medio Ambiente y Gestión del Territorio. Gráficas Monterreina.

H.D G. (1985) Poluição do rio Borralha pelos efluentes das Minas da Borralha. Porto.

Hoskin A. (2000) Mine Closure – The 21st Century Approach. I Jornadas Iberoamericanas sobre Cierre de Minas. Universidad Internacional de Andalucía, La Rábida, Huelva. Módulo III, 11-16

Hsu, L. C.; Galli, P. E. (1973) Origin of the scheelite-powellite series of minerals. Economic Geology, 68, 681-696

Instituto do Ambiente (1980) Portugal: Atlas do Ambiente: Acidez e alcalinidade dos Solos (classes de pH – em água): 1:1.000.000 (edição do Atlas do Ambiente Digital)

Instituto do Ambiente (1982) Portugal: Atlas do Ambiente: Carta Hipsométrica (Hipsometria): 1:1.000.000 (edição do Atlas do Ambiente Digital) Instituto do ambiente (1982) - Portugal: Atlas do Ambiente: Carta da capacidade de uso de solo (classes de capacidade de uso de solo): 1:1.000.000 (edição do Atlas do Ambiente Digital).

JOCE (Jornal Oficial das Comunidades Europeias (1986) Directiva do Conselho de 12 de Junho de 1986 relativa à protecção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração (86/278/CEE), 4.7.86, L 181/6 a L 181/12.

- Julivert, M.; Fontboté, J.M.; Ribeiro, A.; Conde, L.E.N. (1972) Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Ed. Inst. Geol. Min. España, escala 1:1.000.000
- Julivert, M.; Fontbote, J.M.j Ribeiro, A. & Conde,L. (1974) - Memória explicativa delivlapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Instituto Geológico y Minero de Espanha. Madrid.
- Lima A., Martins T., Romeu Vieira R., Noronha, F. (2014) Jazigos de metais críticos (W, Li) relacionados com os granitos Variscos (Montalegre e Boticas). Memórias Nº 20. IX Congresso Nacional de Geologia / 2º Congresso de Geologia dos Países de Língua Portuguesa, 23-32.
- MAP Ministério da Agricultura e Pescas. 1980a. Carta dos Solos de Portugal, 20-D, 1:50000. Direcção Geral de hidráulica e engenharia agrícola.
- MAP Ministério da Agricultura e Pescas. 1980b. Carta de capacidade de uso de solos, 20-D, 1:50000. Direcção Geral de hidráulica e engenharia agrícola.
- McBride, M.; Sauve, S.; Hendershot, W. (1997) Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*. 48, 337-346.
- McBride, MB., 1994. *Environmental chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- Moreno, F.S.B.A., 2000. Estudo dos mecanismos de dispersão de elementos vestigiais em sedimentos de corrente e água superficial da bacia hidrográfica do rio Antuã. Avaliação de riscos e classificação de vulnerabilidade. Tese de Doutoramento em Geociências da Universidade de Aveiro: 243pp
- Moreira, F.R., Moreira, J.C., (2004) Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Rev Panam Salud Publica*, 15(2):119-129
- Neiva, J.M.C., 1944 Jazigos portugueses de cassiterite e volframite. *Comum. Serv. Geol. de Portugal*. XXV, Mem. Serviços Geológicos de Portugal 68, 37-46.
- Noronha, F. (1983) Estudo metalogénico da área tungstífera da Borralha. Tese de doutoramento, Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, Porto
- Noronha, F. (1984) Mineralizações espacial e geneticamente associadas ao maciço granítico da Serra do Gerês. Um exemplo de zonalidade. *Cuadernos Xeolóxicos de Laxe*, 7, p. 87-99
- Noronha, F.; Saavedra, J. (1975) Estudo petrológico e tectónico da área tungstífera da Borralha (Norte de Portugal). *Congr. Ibero-Amer. Geol. Econ.* (2º
- Nunes, P.A.S.F. (2010) Proposta de reabilitação de locais de armazenamento de resíduos mineiros da antiga mina da Borralha". Tese de Mestrado em Engenharia de Minas e geo-Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 165pp
- Pereira H.G.; Sousa A.J. (1988) Análise de Dados para o tratamento de quadros multidimensionais. Texto de apoio ao Curso Intensivo de Análise de Dados (1988-2002). Centro de Geo-Sistemas., Lisboa, Instituto Superior Técnico.
- Pereira e., et al. (2006) Carta Geológica de Portugal 1/200.000. Notícia explicativa da Folha 2,Trás-os-Montes. Serviços Geológicos de Portugal, 83 p.
- Pereira P. (2000) Aspectos Geomorfológicos da Vertente Norte do Maciço Culminante da Serra da Cabreira. Secção de Geografia. Universidade do Minho, Guimarães.
- Pereira, S. (2009) Perigosidade a movimentos de vertente na região Norte de Portugal Porto, Universidade do Porto. Dissertação de Doutoramento em Geografia Física apresentada na Faculdade de Letras da Universidade do Porto: 354.
- Pereira, J.J.A, (1974) A Fabricação de Ferro-Tungsténio nas Minas da Borralha, in *Boletim de Minas* nº 11 (3) Jul/Set de 1974, pp. 121-134.

- Pereira, J.J.A. (1984) Riquezas Mineralógicas de Barroso e sua História. Montalegre: Ed. da Câmara Municipal de Montalegre.
- Quental, L., (2008) Riscos tecnológicos associados à extracção mineira/SIGs: Análise via Detecção Remota. geobiblio. ineti.
- Radojevic, M., Bashkin, V.N. (2006) Practical environmental analysis. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Reeuwijk, L.P.V. (2002) Procedures for Soil Analysis. 6th ed. Technical Paper/International Soil Reference and Information Centre, Wageningen, The Netherlands.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G. (2005) Background and threshold: critical comparison of methods of determination. Science of the Total Environment 346:1–16
- Ribeiro, A. (1974) Contribution à l'étude tectonique de Trás-os-Montes Oriental. Memória n.º 24 (Nova Série), Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 168 p
- Ribeiro, A. (1968) "Controle" estrutural da mineralização de estanho e volfrâmio em Trás-os-Montes oriental. Boi.Min. (Lisboa) 4 (4) i 306-307.
- Ribeiro, A.; Antunes, M.T.; Ferreira, M.P.; Rocha, R.B.; Soares, A.P.; Zbyszewski, G.; Moitinho de Almeida, P.; Carvalho, D.; Monteiro, J.H. (1979) Introduction à la géologie générale du Portugal. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa.
- Ribeiro, A.; Medeiros, A.; Rebelo, J.A. (1966) Estado actual dos conhecimentos sobre a geologia de Trás-os-Montes Oriental. Boletim da Sociedade Geológica de Portugal, 16(1-2), pp. 93-110
- Ribeiro, J.I.V. (2010) Levantamento do estado de contaminação de solos e águas superficiais da antiga mina da Borralha". Tese de Mestrado em Engenharia de Minas e geo-Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 83pp.
- Ribeiro, M.L. (1978) Algumas observações sobre o metamorfismo na região de Tourém (N de Portugal). Comun. Serv. Geol. Portugal.(Lisboa), 151-169
- Schnitzer, M., Khan S.U. 1972. Substances in the environment. New York: Marcel Dekker.
- Sousa, J.F. (2010) Reabilitação das instalações industriais da antiga mina da Borralha. Tese de Mestrado em Engenharia de Minas e geo-Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 88pp
- Sousa J. (2010) Exposição a metais pesados no ambiente de trabalho: estabelecimento de bioindicadores de exposição a poluentes; Mestrado em Biologia Humana e Ambiente, Universidade de Lisboa.
- Sousa, M.B. (1981) Skarns e rochas calcossilicatadas do Complexo xisto grauváquico do Douro (NE Portugal) seu enquadramento litoestratigráfico. Comun. Serv. Geol. Portg. (Lisboa) 61 (2): 169-172.
- Stevenson, F.J. (1982) Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. Wiley and Sons, New York, pp. 36-42.
- Thadeu, D. (1965) Carta Mineira de Portugal. Notícia Explicativa. Serv. Geol. Portugal, 1-46.
- Thadeu, D. (1973) Les gisements stannico-wolframitiques du Portugal. Ann. Soc. Géol. Bel., vol. 79, pp. 5-
- Tomlinson DL, Wilson JG, Harris CR, Jeffrey DW. 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. Helgoland Marine Research 33(1-4):566–575.
- Tuckey, J.W., (1977) Exploratory Data Analysis. Addison Wesley.
- Turner, A.P. (1994) The responses of plants to heavy metals. In 'Toxic Metals in Soil-Plant Systems'. Ross SM.

Valente, T. (2004) Modelos de caracterização de impacte ambiental para escombreliras reativas – equilíbrio e evolução de resíduos de atividade extrativa. Tese apresentada à Universidade do Minho para obtenção do grau de Doutor em Ciências, p.301

Vera, J.A.; Abad, I.; Abati, J.; Almodóvar, G.R.; Olazábal, A.A.; Álvarez-Marrón, J.; Andonaegui, P.; Aramburu, C.; Arbizu, M.; Arenas, R.; Ayarza, P.; Azor, A.; Bahamonde, J.R.; Barba, P.; Barbero, L.; Lorenzo, J.C.B.; Bastida, F.; Bea, F.; Bellido, F.; Bulnes, M.; Carbonell, R.; Carracedo, M.; Casquet, C.; Castiñeiras, P.; Castro, A.; Colmenero, J. R.; Corretgé, L. G.; Crespo-Blanc, A.; Cuesta, A.; De la Rosa, J.D.; García, F.D.; Balda, M.A.D.; Montes, A.D.; Donaire, T.; Viruete, J.E.; Expósito, I.; Farias, P.; Rodríguez, C. F.; Fernández, F.J.; Fernández, L.P.; Fernández-Suárez, J.; Floor, P.; Galán, G.; Galindo, C.; Gallastegui, G.; Vintaned, J.A.G.; García-López, S.; García-Moreno, O.; 154 Ibarguchi, J.I.G.; Barreiro, J.G.; González, F.; Casado, J.M.G.; González del Tánago, J.; Clavijo, E.G.; Cuadra, P.G.; Lodeiro, F.G.; Menéndez, L.G.; Gutiérrez-Alonso, G.; Gutiérrez-Marco, J.C.; Hacar, M.P.; Heredia, N.; Huertas, M.J.; Pedro, R.J.S.; Larrea, F.J.; Liñan, E.; Llana-Fúnez, S.; Díaz, F.L.; Moro, F.J.L.; López-Plaza, M.; Macaya, J.; Marcos, A.; Martínez, F.J.; Catalán, J.R.M.; Poyatos, D.M.; Méndez-Bedia, I.; Mendía, M.; Merino-Tomé, O.; Montero, P.; Moreno, C.; Moreno, F.; MorenoEiris, E.; Motis, K.; Navidad, M.; Nieto, F.; Orejana, D.; Alonso, M.V.P.; Pascual, E.; Perejón, A.; Pérez-Estaún, A.; Pieren, A.; Pulgar, J.A.; Quesada, C.; Rábano, I.; Orellana, J.A. R.; Robardet, M.; Alonso, M.D.R.; Rodríguez-Fernández, L.R.; Pascual, F.J.R.; Sáez, R.; Salvador, C.; Sánchez de Posada, L.C.; Martínez, S.S.; Santos-Zalduegui, J.F.; Sarmiento, G.; Scarrow, J.; Sierra, S.; Simancas, J.F.; Suárez, O.; Valenzuela, A.; Vegas, R.; Velilla, N.; Villa, E.; Villar, P.; Villaseca, C. (2004) – Geología de España. Sociedad Geológica de España. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid, p. 884

Yin, Y., Allen, H.E., Huang, C.P., Sparks, D.L., Sanders, P.F. (1997) Kinetics of mercury II. adsorption and desorption on soil. *Environ Sci Technol* 31:496–503.

Younger, P.; Banwart, S.A.; Hedin, R.S. (2002) *Mine Water. Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 441

Zbyszewski, G.; Moitinho de Almeida, P.; Carvalho, D., Monteiro, J.H. (1979) *Introduction à la géologie générale du Portugal*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

Zhang, C.X., Qiao, Q.Q., Piper, J.D.A. & Huang, B.C. (2011) Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods, *Environ. Pollut.*, 159, 3057–3070.

Sites consultados pela autora:

<http://4.bp.blogspot.com>

<http://acmelab.com/>, 2014

<http://geoportal.ineg.pt/geoportal/mapas/index.html>, 2014

<http://patrimonio-turismo.com/>, 2014

<http://pt.wikipedia.org/>, 2014

<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/5367/3/Patrim%c3%b3nios.pdf>, 2014

<http://revista.apnep.pt/index.php/accordion-a/artigos/zinco-fisiopatologia-clinica-e-nutricao>, 2014

<http://routesofwolfram.eu/pt/patrimonio-industrial/borralha.html>, 2014

<http://snirh.pt/>, 2014

<http://viveraterra.blogspot.pt/2012/05/impacte-ambiental-das-minas-abandonadas.html>, 2014

<http://www.aeportugal.pt>, 2014

<http://www.alentejolitoral.pt/PortalAmbiente/RiscosAmbientais/Riscosgeologicos/Paginas/Riscosgeoquimicosemminasabandonadas.aspx>, 2014

http://www.cm-montalegre.pt_ 2014

<http://www.google.com/imgres?um=1&hl=pt>, 2014

http://www.guiageo-portugal.pt_ 2014

http://www.iambiente.pt/IPAMB_DPP/docs/RNT1228.pdf, 2014

<http://www.igeo.pt/>, 2014

<http://www.ine.pt>, 2014

<http://www.ipma.pt>, 2014

<http://www.lneg.pt>, 2014

8 ANEXOS

Anexo I – Resultados de pH e MO realizados no laboratório.

ID	pH (2h)	pH (24h)	SOM %	ID	pH (2h)	pH (24h)	SOM (%)
A1	3,34	3,47	3,65%	A39	1,94	2,03	3,18%
A2	3,85	3,89	12,70%	A40	4,38	4,34	13,40%
A3	4,15	4,3	5,34%	A41	3,69	3,82	12,57%
A4	3,09	3,09	11,11%	A42	4,86	5,05	9,37%
A5	3,11	3,18	6,07%	A43	4,12	4,28	14,11%
A6	2,66	2,58	12,98%	A44	4,62	4,78	5,77%
A7	3,27	3,34	11,40%	A45	4,66	4,81	10,08%
A8	3,12	3,15	10,85%	A46	4,87	5,29	6,12%
A9	3,45	3,44	10,81%	A47	3,39	3,5	8,79%
A10	3,63	3,6	15,24%	A48	4,45	4,6	6,59%
A11	3,48	3,54	2,80%	A49	3,67	3,72	9,29%
A12	3,65	3,62	12,31%	A50	2,57	2,7	18,82%
A13	3,13	3,24	0,97%	A51	4,23	4,3	2,21%
A14	3,88	3,86	3,01%	A52	3,52	3,65	5,98%
A15	3,24	3,24	4,36%	A53	3,22	3,31	5,79%
A16	3,03	2,97	10,83%	A54	3,95	3,98	5,72%
A17	3,25	3,3	0,52%	A55	3,51	3,56	7,64%
A18a	3,89	3,92	2,73%	A56	3,49	3,55	12,13%
A18b	3,38	4,48	3,45%	A57	3,79	3,88	6,04%
A19	3,37	3,3	1,79%	A58	5,27	5,45	15,94%
A20	3,30	3,4	1,21%	A59	4,12	4,17	5,31%
A21	3,21	3,24	0,78%	A60	5,23	5,42	4,17%
A22	3,41	3,5	2,88%	A61	2,78	2,86	4,67%
A23	3,48	3,43	2,28%	A62	3,27	3,34	1,73%
A24	3,1	3,21	2,96%	A63	3,11	3,2	3,52%
A25	3,16	3,25	9,57%	A64	2,95	3,03	1,37%
A26	3,08	3,2	4,78%	A65	3,36	3,54	16,36%
A27	3,37	3,39	2,73%	A66	2,88	2,9	14,13%
A28	2,74	2,69	16,10%	A67	3,39	3,45	12,99%
A29	2,91	3,04	9,42%	A68	2,94	3,12	9,00%
A30	3,25	3,4	13,94%	A69	3,21	3,09	23,04%
A31	3,74	3,94	7,13%	A70	3,37	3,34	11,62%
A32	3,39	3,64	12,32%	A71	3,35	3,46	9,01%
A33	3,20	3,17	9,73%	A72	3,03	3,19	7,71%
A34	3,62	3,56	6,99%	A73	2,75	2,74	17,31%
A35	3,01	2,99	25,41%	A74	3,59	3,66	12,35%
A36	3,15	3,28	1,72%	A75	5,64	5,86	10,71%
A37	3,34	3,5	2,45%	A76	2,59	2,67	15,45%
A38	4,39	4,53	7,21%				

Anexo II – Resultados das análises químicas das amostras de solo obtidos por ICP-MS

ID	Ag	Al	As	Au	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
A1	3373,0	0,9	36,1	6,8	38,0	133,3	0,2	0,4	4,7	10,2	741,2	1,9
A2	1106	1,7	24,8	1,7	81,1	35,48	0,2	1,16	6	14,4	291,09	2,3
A3	73	3,72	20,7	2,5	37,9	6,22	0,1	0,09	5	7,9	269,28	1,26
A4	96	3,63	17,7	1,3	60,1	5,33	0,03	0,13	4,4	14,2	173,36	2,36
A5	103	4,95	31	0,5	142,8	3,32	0,02	0,09	12,6	33,8	108,82	3,92
A6	83	2,4	20,6	0,7	69	3,4	0,01	0,63	4,5	22,9	79,16	2,86
A7	166	1,89	18,6	1	24,2	13,05	0,04	0,11	2,3	6,7	43,29	1,26
A8	314	1,84	11,3	3,7	32,7	4,9	0,07	0,15	3	7,4	41,52	1,44
A9	69	3,64	7,8	0,1	85,5	2,26	0,06	0,32	7,8	8,8	61,2	2,41
A10	498	2,88	45,3	0,1	61,2	4,19	0,02	2,45	29,6	14	708,99	2,63
A11	550,0	1,3	12,8	0,1	56,5	49,3	0,0	0,3	4,3	9,5	849,2	1,5
A12	390	2,99	23,6	0,1	71,1	4,76	0,02	0,64	3,4	12,9	2110,3	1,75
A13	2238,0	1,0	25,3	4,3	47,3	89,9	0,1	0,2	5,4	13,7	201,1	2,2
A14	1135	0,63	21,8	5,7	29,9	53,63	0,11	0,26	3,7	10,1	362,36	1,5
A15	2954	1,08	24,2	10,5	47,9	191,01	0,03	0,19	11,9	13,7	370,33	2,66
A16	836	1,58	52	15,1	54,9	74,03	0,04	0,64	6,8	35,1	472,8	2,87
A17	1585	1,03	20,4	1,9	44,2	82,86	0,14	0,28	5	13,6	244,5	2,14
A18a	2020	0,79	19,6	4,2	41,8	79,54	0,16	0,48	5	10,9	493,27	2,1
A18b	2208	1,35	50,4	1,5	54,8	122,65	0,04	0,28	11,3	15,1	576,82	2,51
A19	1489,0	1,5	12,8	17,0	35,1	106,3	0,1	0,5	5,1	8,2	255,4	1,4
A20	562	1,34	9,4	0,1	61,3	20,84	0,03	0,21	8,8	7,2	384,98	1,26
A21	1804,0	1,1	24,3	0,6	48,3	76,2	0,1	0,2	5,5	17,4	170,4	2,4
A22	235	2,65	14,3	2,7	164,1	19,99	0,03	0,49	7,3	42,8	884,32	2,52
A23	562	0,92	12,7	0,1	37,8	25,34	0,11	0,18	7	7,7	192,82	1,08
A24	905,0	1,2	23,1	3,4	50,6	51,4	0,1	0,2	5,5	15,5	205,6	2,1
A25	61	3,64	29,1	0,4	129,9	2,99	0,02	0,09	8,4	25,2	59,37	2,71
A26	915,0	2,2	15,4	0,3	164,6	38,9	0,1	0,2	9,3	52,6	225,6	2,6
A27	72	2,86	5	0,1	106,7	4,67	0,01	0,12	9,1	23,4	261,66	1,9
A28	179	1,35	33,7	1	34,9	17,2	0,02	0,1	3,5	17,1	149,63	2,17
A29	181	2,63	19,6	4	178,2	6,48	0,06	0,14	7,6	35,7	66,89	2,46
A30	132	2,45	8,8	3	105,1	5,11	0,07	0,24	3,9	14,5	42,09	1,81
A31	223	2,43	16	1	31,4	14,85	0,12	0,24	4,9	9,5	86,24	1,74
A32	111	2,46	11	16,9	58,9	3,33	0,12	0,3	6,1	152,4	42	1,8
A33	77	1,76	20,9	0,7	11,9	2,33	0,02	0,08	1,7	4,3	15,5	0,77
A34	55	3,67	35,8	0,1	13,1	2,69	0,01	0,09	1,5	7,3	17,38	1,43
A35	123	0,84	9,2	0,5	11,5	2,42	0,03	0,11	0,7	3	15,13	0,56
A36	2633,0	0,6	20,0	9,5	29,8	81,8	0,1	0,3	2,2	7,4	555,2	1,5
A37	1069	0,74	15,3	2,9	31,6	124,11	0,1	0,21	3,7	10,2	337,8	1,56
A38	1443	1,32	19,6	13,6	72,8	62,45	0,3	1,18	7,3	17,6	492,29	2,1
A39	73642	0,75	156,4	36,2	22,1	1719,3	0,12	36,72	51,7	11,8	80544,8	17,84
A40	477	2,67	91,4	2,7	112,8	14,29	0,29	0,22	23,4	40,3	104,91	3,88
A41	98	2,01	64,4	0,5	49,2	8,28	0,07	0,11	6,7	24,3	40,36	2,86
A42	2529	1,92	47,1	0,25	99,7	72,35	2,86	1,01	15,5	19,9	903,85	2,37
A43	155	2,01	28,5	0,25	62,1	16,47	0,33	0,26	20,4	30,2	114,85	3,72
A44	204	0,97	31,1	0,25	81	9,35	0,55	0,45	4,2	17,3	86,65	2,31
A45	378	1,14	38,6	13,1	153	19,75	0,28	0,52	6,4	15,9	158,34	2,32
A46	260,0	1,4	32,1	72,2	135,8	14,8	1,3	1,2	5,8	18,9	195,4	2,5
A47	120	1,52	58,3	4,3	49,7	6,03	0,06	0,57	3,9	21,3	122,65	2,86
A48	250	1,28	27,7	0,1	39,8	5,99	0,16	0,15	3,1	12,7	77,58	2,26
A49	109	2,09	58,8	1,9	54,1	3,28	0,07	0,14	16	34,6	62,96	3,83
A50	55	0,76	54,3	0,8	21,8	2,63	0,07	0,04	0,9	14,9	26,08	2,18

A51	132	2,79	18,3	0,1	44,8	11,04	0,05	0,23	7,2	7,3	95,66	1,34
A52	352	1,18	61,4	2	37,4	14,5	0,08	0,22	6,9	11,4	98,25	1,94
A53	1034	1,05	63,8	2	18	11,81	0,11	0,09	3,4	7,5	56,81	1,17
A54	115	3,94	15,8	0,9	87,5	3,74	0,14	0,37	10,5	14,4	96,37	2,98
A55	205	2,17	14	1	34,2	16,5	0,05	0,3	5,2	7,9	196,82	1,51
A56	264	2,96	8	1	44,9	32,77	0,07	0,29	8,3	7,6	169,4	1,99
A57	880	1,47	16,6	0,8	39	45,35	0,17	0,55	4,5	8,2	240,62	1,7
A58	1322,0	1,1	19,5	29,5	93,7	82,6	1,0	2,5	11,6	15,6	903,2	2,2
A59	180100	0,85	643,3	132,1	53	5838	0,26	17,51	4,3	15,7	22313	16,18
A60	1875	1,44	55,1	0,25	81,4	64,46	0,63	1,67	10,8	18,8	601,73	2,95
A61	1593	1,7	31,9	15	114,4	168,23	0,05	0,33	6,2	19,4	624,57	2,97
A62	8547	1,26	62,1	4,8	62,2	309,81	0,35	0,7	3,9	13,1	1197,68	3,27
A63	3075	1,73	30,3	3,1	72,9	109,38	0,16	0,59	5,9	14,3	965,46	2,84
A64	3223,0	1,3	34,4	18,8	60,3	126,0	0,2	0,4	5,2	13,1	419,6	2,7
A65	1560	2,22	307,2	0,3	47,4	1,03	0,03	0,24	16,7	29,1	48,41	3,53
A66	42	0,99	171,5	0,1	27,8	0,89	0,01	0,03	1,4	15,1	14,56	2,24
A67	81	1,3	47,5	2	32,8	5,13	0,08	1,38	3,9	18,1	30,26	2,63
A68	37	0,91	49	0,1	32,2	1,17	0,02	0,04	1,7	13,4	11,7	2,06
A69	61	2,74	104,1	0,1	27,9	0,8	0,02	0,06	6,1	35	17,7	3,02
A70	40	2,01	69,3	0,5	34,4	1,51	0,03	0,07	7,3	29,8	19,17	3
A71	69	2,89	111,6	0,1	39,2	1,02	0,03	0,07	4,1	34,1	21,35	2,58
A72	44	0,5	37,1	1,1	22,8	0,92	0,02	0,05	3,3	7,5	12,05	1,12
A73	34	1,21	109,7	0,1	26,1	1,17	0,02	0,08	4,5	13,6	19,23	2,67
A74	67	1,33	90,6	0,1	34,3	1,13	0,03	0,1	8,7	17,1	20,25	1,93
A75	270,0	2,0	57,2	0,25	108,9	6,1	1,3	1,7	12,7	22,7	333,3	2,6
A76	57	1,5	44,7	0,5	26,1	2,4	0,04	0,13	4,7	13,5	18,78	1,77

Risco associado à exposição a teores elevados de metais na área mineira da Borralha

ID	Ga	Hg	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb
A1	3,5	2,5	0,2	17,6	0,2	481,0	54,3	0,0	7,4	0,1	102,6	0,1	0,2
A2	6,9	69	0,22	26,9	0,3	850	7,7	0,005	10,5	0,139	48,49	0,04	0,25
A3	8,8	26	0,1	19,4	0,13	338	1,71	0,003	14,2	0,063	32,99	0,01	0,03
A4	11,3	99	0,41	32,8	0,47	312	1,23	0,007	6,8	0,113	32,06	0,04	0,11
A5	13,6	17	0,83	31,1	0,67	636	0,6	0,007	14	0,079	26,99	0,01	0,05
A6	8,3	52	0,41	23,8	0,33	200	0,76	0,006	9,3	0,08	31,39	0,05	0,1
A7	6,2	49	0,26	26,9	0,22	188	0,78	0,006	3,1	0,079	23,2	0,03	0,14
A8	7,1	53	0,26	31,4	0,28	227	1,42	0,007	3,8	0,098	25,48	0,05	0,14
A9	12,4	18	0,59	59,1	0,53	425	0,47	0,006	5,1	0,105	26,1	0,03	0,05
A10	7,9	91	0,17	26,3	0,16	1139	1,16	0,004	12,5	0,079	26,83	0,05	0,07
A11	4,7	2,5	0,2	35,3	0,3	272,0	3,2	0,0	5,7	0,0	27,4	0,0	0,0
A12	9,2	21	0,23	39,3	0,29	113	0,61	0,005	7,5	0,061	28,9	0,03	0,03
A13	4,2	2,5	0,3	20,7	0,3	384,0	26,3	0,0	8,9	0,1	39,6	0,0	0,1
A14	2,6	2,5	0,12	14,7	0,18	270	19,71	0,004	6,6	0,077	30,62	0,02	0,2
A15	4,4	2,5	0,17	22	0,19	472	28,52	0,003	9,2	0,079	143,5	0,01	0,22
A16	5,7	15	0,2	13,3	0,17	313	8,55	0,004	10,4	0,129	38,87	0,04	0,25
A17	4,4	2,5	0,28	25,8	0,33	381	36,48	0,005	9,6	0,086	30,91	0,01	0,08
A18a	3,7	2,5	0,18	17,8	0,22	351	14,14	0,004	10,7	0,085	37,44	0,12	0,25
A18b	5,6	*	0,17	26,1	0,2	460	13,22	0,003	9,1	0,075	64,64	0,01	0,13
A19	5,4	2,5	0,2	19,8	0,2	333,0	12,1	0,0	7,1	0,1	30,8	0,0	0,0
A20	5,3	2,5	0,19	22,6	0,16	398	3,44	0,003	5	0,039	22,04	0,01	0,02
A21	4,4	2,5	0,3	20,9	0,4	395,0	30,1	0,0	11,3	0,1	39,7	0,0	0,1
A22	8,7	11	0,53	39,6	0,73	258	2,94	0,007	20,5	0,06	24,79	0,01	0,04
A23	3,3	2,5	0,12	18,2	0,12	434	5,56	0,003	5,7	0,071	21,2	0,01	0,05
A24	4,5	2,5	0,3	19,4	0,3	302,0	12,2	0,0	10,1	0,1	33,2	0,0	0,1
A25	11,3	29	0,69	36,8	0,65	341	0,88	0,007	20,1	0,067	31,66	0,02	0,07
A26	6,8	2,5	0,5	50,5	0,8	455,0	20,6	0,0	24,4	0,1	28,5	0,0	0,1
A27	10,1	8	0,3	40,3	0,51	316	1,55	0,003	21,8	0,042	25,51	0,01	0,01
A28	5,3	54	0,15	17,3	0,14	111	5,85	0,004	7,9	0,054	25,87	0,05	0,14
A29	9,7	57	0,59	76,1	0,74	353	1,34	0,007	16,6	0,138	43,35	0,04	0,1
A30	9	48	0,39	63,9	0,44	267	0,88	0,006	6,6	0,085	46,28	0,06	0,11
A31	7,2	7	0,13	30,3	0,3	375	3,71	0,006	5,6	0,174	30,11	0,03	0,2
A32	9	75	0,4	37	0,38	396	0,94	0,009	44	0,143	32,98	0,05	0,1
A33	4,3	38	0,09	14,5	0,08	116	0,57	0,005	2,5	0,062	24,84	0,03	0,07
A34	8,2	51	0,14	24	0,13	146	0,46	0,004	5,1	0,072	35,54	0,01	0,04
A35	2,9	35	0,09	10,6	0,05	80	0,33	0,003	1,8	0,054	23,18	0,04	0,07
A36	2,5	2,5	0,2	15,9	0,2	191,0	94,2	0,0	5,1	0,1	28,8	0,1	0,3
A37	3	2,5	0,17	15,6	0,22	322	26,84	0,007	6,9	0,063	44,36	0,03	0,24
A38	4,5	2,5	0,24	17,5	0,32	1061	26,04	0,014	13,5	0,125	80,33	0,06	0,23
A39	3,3	2,5	0,12	4	0,1	1416	2752,7	0,004	34,3	0,039	1300,8	10	1,51
A40	8,5	2,5	0,38	19,8	0,48	2525	4,15	0,008	32,1	0,058	24,66	0,04	0,14
A41	5,6	2,5	0,27	22,5	0,36	1353	1,64	0,007	16,4	0,042	20,84	0,03	0,33
A42	3,7	2,5	0,14	38,5	0,25	15911,7	49,24	0,009	13,7	0,061	39,1	0,12	0,42
A43	6,8	2,5	0,21	27,8	0,39	4710	3,14	0,007	31,7	0,062	42,06	0,04	0,21
A44	4	2,5	0,09	18,4	0,08	4932	2,56	0,006	9,5	0,152	21,82	0,03	0,17
A45	3,8	*	0,15	15,3	0,16	575	2,53	0,008	11,2	0,141	55,63	0,05	0,3
A46	4,0	2,5	0,2	22,6	0,2	6392,0	2,4	0,0	10,0	0,1	41,8	0,1	0,2
A47	5,2	52	0,17	15	0,22	279	2,31	0,007	11,7	0,06	28,99	0,02	0,22
A48	4,6	2,5	0,14	11,8	0,13	297	3,13	0,003	9,6	0,038	14,32	0,01	0,08
A49	7,5	69	0,27	19,4	0,29	580	1,57	0,005	24,9	0,067	23,3	0,03	0,15
A50	4,2	90	0,06	12,2	0,04	48	4,22	0,005	4,1	0,033	25,6	0,04	0,22
A51	8,1	5	0,25	23	0,17	434	0,76	0,004	7,6	0,032	27	0,01	0,06
A52	3,9	8	0,14	18,1	0,19	347	3,27	0,004	11,8	0,058	20,08	0,01	0,12

A53	4,7	43	0,08	7,1	0,03	229	4,87	0,006	5,6	0,035	16,31	0,01	0,08
A54	13,5	21	0,92	50,3	0,75	722	2,08	0,012	8,5	0,124	19,77	0,01	0,05
A55	6	27	0,21	29	0,22	450	4,79	0,006	4,7	0,073	28,99	0,02	0,09
A56	9,2	53	0,1	94,6	0,29	999	7,54	0,006	4	0,267	25,74	0,02	0,05
A57	5	2,5	0,16	22,4	0,22	332	11,87	0,006	6,6	0,084	62,64	0,04	0,08
A58	4,1	*	0,2	16,7	0,3	1494,0	17,1	0,0	19,2	0,2	94,9	0,1	0,4
A59	5	2,5	0,29	9,4	0,27	371	9884	0,016	8,6	0,077	940,49	3,39	5,93
A60	4,8	2,5	0,28	30,9	0,35	4041	18,06	0,008	16,2	0,091	43,61	0,03	0,12
A61	6	2,5	0,35	41,2	0,43	336	28,7	0,006	10,4	0,073	65,21	0,01	0,41
A62	6,1	2,5	0,31	36,4	0,4	504	183,72	0,011	7,9	0,179	77,3	0,18	0,28
A63	7,1	2,5	0,37	37,8	0,46	441	39,15	0,007	9,1	0,112	44,09	0,03	0,1
A64	5,8	*	0,3	36,3	0,4	433,0	40,5	0,0	8,5	0,1	53,2	0,0	0,1
A65	6,5	52	0,27	15,2	0,4	694	3,01	0,008	25	0,085	13,78	0,04	0,13
A66	4,5	48	0,09	16,8	0,12	71	1,33	0,005	7,2	0,026	13,6	0,03	0,19
A67	4,3	39	0,21	21,2	0,21	230	1,01	0,005	17,3	0,056	47,3	0,05	0,58
A68	3,9	36	0,22	32,1	0,18	92	0,41	0,008	5,7	0,027	14,46	0,01	1,14
A69	8,2	82	0,1	12,5	0,17	193	0,58	0,006	11,5	0,033	16,4	0,05	0,19
A70	6,4	32	0,17	19,7	0,24	386	0,59	0,008	14,1	0,035	20,57	0,01	0,23
A71	7,6	53	0,14	15,5	0,26	198	0,43	0,005	10	0,034	20,4	0,04	0,17
A72	1,9	21	0,05	16,1	0,03	146	0,43	0,101	5,4	0,02	11,42	0,01	1,04
A73	4,7	12	0,18	11,2	0,21	144	0,47	0,001	11,8	0,036	14,07	0,02	0,21
A74	3,4	45	0,14	12,6	0,16	299	0,54	0,003	14,3	0,028	13,56	0,01	0,76
A75	6,0	*	0,2	26,4	0,3	7223,0	1,6	0,0	21,4	0,1	28,5	0,1	0,4
A76	4,9	49	0,19	16,8	0,15	274	0,64	0,002	6,7	0,035	19,15	0,01	0,18

Risco associado à exposição a teores elevados de metais na área mineira da Borralha

ID	Sc	Se	Sr	Te	Th	Ti	Tl	U	V	W	Zn
A1	0,1	1,3	7,3	0,4	5,8	0,0	0,4	4,7	14,0	512,0	49,1
A2	1,7	0,5	13,7	0,15	3,9	0,039	0,52	5,71	20	66,79	119,2
A3	2,4	0,3	11,2	0,02	9,3	0,012	0,41	14,67	8	12,4	50,9
A4	3,8	0,4	8,1	0,01	6,7	0,084	0,66	8,49	28	26,78	76,2
A5	10,3	0,3	7,6	0,01	9,9	0,166	1,39	6,79	52	25,02	98,3
A6	4,2	0,5	5,1	0,02	3,6	0,088	0,73	4,24	32	46,85	65,6
A7	1	0,6	4,8	0,01	2,2	0,042	0,48	6,7	11	43,68	66,4
A8	0,9	0,3	5,1	0,01	2,4	0,037	0,47	7,49	12	17,23	85,2
A9	5,1	0,3	11,3	0,01	10,8	0,14	0,83	8,54	30	31,54	165,1
A10	1,4	1	5,1	0,01	1,4	0,017	0,88	14,81	20	9,63	91,1
A11	1,5	0,4	6,0	0,1	5,7	0,0	0,6	9,8	18,0	275,3	53,9
A12	1,6	1	6,1	0,01	1,6	0,033	0,75	12,97	21	9,41	63,5
A13	1,3	0,6	7,4	0,3	7,9	0,0	0,6	4,4	17,0	185,6	46,8
A14	0,6	0,5	4,9	0,19	3,6	0,018	0,3	3,39	12	209,2	51
A15	0,5	0,8	10	0,74	4,1	0,019	0,79	7,48	16	561	62,6
A16	1,8	0,7	7,6	0,38	1,1	0,023	0,67	5,81	25	302,6	94,7
A17	1,2	0,6	7,1	0,18	9,9	0,039	0,49	5,58	17	253,8	55,3
A18a	1	0,7	6,4	0,22	8,1	0,031	0,5	5,73	14	276,4	86,3
A18b	1,3	0,7	11,2	0,5	7,6	0,028	0,8	8,86	18	274,7	62,4
A19	1,0	0,3	6,7	0,7	8,0	0,0	0,5	6,4	9,0	263,3	93,8
A20	2,3	0,1	14	0,17	10,3	0,038	1,13	6,2	12	22,29	55
A21	1,3	0,6	7,4	0,2	8,7	0,0	0,6	4,8	19,0	266,6	51,4
A22	4,7	0,3	12	0,07	11	0,135	0,63	21,75	41	29,86	95,1
A23	1,1	0,2	5,4	0,12	6,3	0,014	1,04	6,64	8	43,33	55,2
A24	1,7	0,4	5,4	0,2	6,1	0,0	0,4	3,3	19,0	138,9	50,9
A25	6,7	0,3	15,4	0,01	8,9	0,168	0,85	6,22	42	16,46	89,9
A26	4,0	0,4	14,1	0,1	9,0	0,1	0,6	5,4	35,0	260,1	67,4
A27	4,2	0,2	22	0,01	16,1	0,089	0,45	15,68	24	7,98	83,4
A28	1,5	0,5	5,4	0,05	2,3	0,024	0,34	4,29	21	70,12	33,9
A29	3,7	0,2	13,4	0,01	8,5	0,133	0,77	5,84	36	29,88	85,6
A30	2	0,4	13,7	0,01	2,6	0,069	0,72	6,41	22	17,13	75,2
A31	1,4	0,2	7,3	0,05	8	0,022	0,3	10,5	13	34,27	134,4
A32	2	0,3	8,9	0,01	2,3	0,059	0,66	8,26	20	14,83	84,9
A33	0,4	0,4	2,4	0,01	2,9	0,006	0,23	7,66	4	13,05	51,9
A34	0,7	0,5	4,1	0,01	12,3	0,012	0,42	13,76	9	10,94	98,2
A35	0,3	0,5	3,6	0,01	0,8	0,008	0,28	4,77	3	12,47	46,1
A36	0,3	1,0	4,9	0,2	7,1	0,0	0,3	2,9	10,0	249,5	40,1
A37	0,6	0,4	5,2	0,18	5,9	0,025	0,35	3,83	13	170,3	45,5
A38	0,7	0,8	9,7	0,18	3,1	0,036	0,52	5,05	27	446,8	151,6
A39	0,05	34,1	5,8	2,34	3,4	0,023	1,45	2,29	16	>100,00	1968
A40	4,7	0,7	10,8	0,11	4,8	0,08	0,8	4,35	78	692,8	86,4
A41	1,9	0,4	5,1	0,03	6,6	0,064	0,39	2,97	25	299,9	64,6
A42	0,05	0,9	81,2	0,17	9,6	0,123	0,56	23,11	21	3399,2	84,9
A43	1,5	0,6	13,4	0,08	5,6	0,098	0,64	11,92	34	1253,2	84,4
A44	0,05	0,3	20,3	0,05	4,1	0,031	0,25	9,21	17	1059	113,8
A45	0,8	0,3	13,3	0,06	1,5	0,023	0,38	3,07	17	333,3	178
A46	0,1	0,4	32,9	0,0	4,5	0,1	0,3	11,3	19,0	1744,2	151,4
A47	2,1	0,4	5,9	0,01	3,9	0,023	0,34	2,04	20	59,23	94,7
A48	1,7	0,4	6,1	0,04	4,9	0,029	0,36	2,24	17	68,49	52,8
A49	4,3	0,8	5,2	0,14	5,4	0,062	0,37	2,15	54	16,12	85,5
A50	1	0,6	5,5	0,05	3,7	0,01	0,16	1,5	33	27,33	17,1
A51	2	0,05	8,3	0,06	10,2	0,038	1,05	9,01	9	7,42	86,7
A52	1,5	0,3	7,7	0,05	4,7	0,014	0,42	3,21	13	57,68	57,5

A53	0,5	0,8	10,1	0,01	1,6	0,007	0,43	5,54	7	38,61	18,3
A54	6,5	0,3	10,3	0,03	19,7	0,198	1,2	11,02	40	5,37	111,6
A55	0,9	0,4	8,3	0,09	3,5	0,02	0,58	9,57	10	15,34	90,7
A56	1,4	0,6	9,9	0,08	4,9	0,009	0,61	18,89	16	7,88	71,1
A57	0,9	0,5	9,2	0,16	3,4	0,018	0,38	9,46	12	82,5	76,1
A58	0,2	0,8	22,0	0,2	1,2	0,0	0,4	5,5	16,0	525,3	250,0
A59	0,05	67,6	31,1	8,76	3,5	0,015	1,58	1,4	24	6012,2	725,7
A60	0,4	0,6	23,3	0,11	9,9	0,06	0,79	11,42	24	1136,7	107,7
A61	1,6	0,6	19,9	0,48	13,7	0,057	0,76	7,58	27	700,8	86,4
A62	0,05	2,8	13,5	0,73	11,8	0,037	0,54	5,32	21	2132,1	88,6
A63	1,9	0,9	10,3	0,29	11,8	0,052	0,58	22,83	24	315,2	91,9
A64	1,3	0,9	11,0	0,3	13,5	0,0	0,5	9,6	20,0	318,5	69,6
A65	2,4	0,7	4,8	0,05	2,1	0,044	0,53	4,53	39	15,39	69
A66	1,2	0,6	3,9	0,03	4,8	0,046	0,21	1,55	21	6,58	17,9
A67	1,4	0,6	4,5	0,03	4,1	0,039	0,32	1,91	19	12,78	62,6
A68	1,3	0,3	3,4	0,01	9	0,047	0,44	1,4	18	13,23	25,4
A69	5,6	0,9	2,2	0,03	2,9	0,044	0,29	1,26	58	19,9	21,9
A70	4,1	0,4	4,8	0,04	6,7	0,056	0,28	1,57	36	22,11	39,2
A71	5,9	0,6	3,8	0,01	4,4	0,055	0,27	1,57	51	19,15	29,2
A72	0,8	0,1	4,3	0,01	5,6	0,016	0,16	0,99	9	10,61	17
A73	2,2	0,8	4,5	0,01	5,6	0,061	0,48	1,89	20	5,5	51,6
A74	2,6	0,1	5	0,01	3,6	0,042	0,29	1,12	26	18,13	36,9
A75	3,3	1,3	38,7	0,0	5,9	0,1	0,4	9,1	22,0	2146,3	222,9
A76	1,5	0,2	3,6	0,01	6,2	0,042	0,43	3,75	14	27,17	61,9

Anexo III – Espectros relativos às amostras pertencentes aos diferentes Clusters

