



**Universidade de Aveiro**

**Ano 2015**

Departamento de Geociências

**Bruna Sofia  
Correia de  
Almeida**

**Impacte Ambiental da Viticultura do Douro na  
Qualidade dos Solos, Sedimentos e Águas**





**Bruna Sofia  
Correia de  
Almeida**

## **Impacte Ambiental da Viticultura do Douro na Qualidade dos Solos, Sedimentos e Águas**

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 da Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha, Técnica Superior do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e do Doutor Nuno Miguel dos Santos Durães, Bolseiro de Pós-Doutoramento (FCT) do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.



*'Todas as pessoas que chegaram onde estão tiveram de começar onde estavam.'*

Robert Louis Stevenson



## O júri

presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina

Professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha

Técnica Superior da Universidade de Aveiro (Orientadora)

Doutor Nuno Miguel Santos Durães

Bolseiro Pós-Doutoramento da Universidade de Aveiro (Co-orientador)

Doutora Teresa Cláudia Marchão Manso

Gestora de Ciência e Tecnologia, Plataformas Tecnológicas da Universidade de Aveiro





## **agradecimentos**

Em primeiro lugar agradeço à Doutora Carla Patinha pelo apoio e orientação prestados e ao Doutor Nuno Durães por toda a ajuda, dedicação e encorajamento ao longo de todo este percurso.

À Ana Cláudia Dias, muito obrigada por todo o auxílio e ensinamento, foi sem dúvida imprescindível.

Gostaria também de agradecer às pessoas do Departamento de Geociências que tiveram um papel importante na concretização deste trabalho, nomeadamente, ao Engenheiro João Ribeiro e à Engenheira Cristina Sequeira.

Um especial agradecimento à minha família, mãe, pai e irmã, pelo apoio incondicional, compreensão e paciência ao longo desta caminhada.

A todos os meus amigos, que sempre me acompanharam e motivaram, que me ouviram e aconselharam, um enorme obrigada.

Ao Marco, por todo o apoio, todas as críticas construtivas, toda a paciência e todos os mimos que são sempre necessários.

Este trabalho é financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito do projeto PTDC/CTE-GIX/112561/2009.



## palavras-chave

Solos Vinhateiros, Sedimentos, Águas Superficiais, Região Demarcada do Douro, Cobre, Macronutrientes, Mobilidade, Disponibilidade

## resumo

A atividade vitícola praticada na região do Douro é uma das mais importantes atividades agrícolas do país, não só devido a fatores socioculturais, como também pelo seu valor económico. A Região Demarcada do Douro (RDD) é uma das regiões vitícolas mais antiga do mundo, onde é produzido um dos vinhos generosos mais famosos do mundo, o Vinho do Porto. Contudo, no cultivo intensivo da vinha, o uso recorrente a pesticidas para o controlo de pragas das vinhas pode ter repercussões a nível da qualidade dos solos e dos cursos de água na envolvente às vinhas.

O presente estudo foi desenvolvido numa área-piloto da sub-região Baixo Corgo da RDD, com o intuito de averiguar os possíveis efeitos e estimar os prováveis riscos ambientais promovidos pela viticultura. Foram selecionadas três vinhas, com idades de plantação distintas, onde foram recolhidas amostras de solos à superfície, tendo-se ainda feito uma recolha de amostras de água, sedimentos e águas intersticiais dos rios e da barragem na envolvente da área de estudo. Diferentes parâmetros químicos e físico-químicos foram analisados para uma avaliação global da área e prováveis fontes dos elementos. Especial destaque foi dado ao Cu, C, P, N, NO<sub>3</sub> e S quer pelos teores anómalos e elevada variação espacial, quer pela sua importância como traçadores das atividades vitícolas e alguns como potenciais contaminantes.

O Cu é o elemento potencialmente contaminante com mais destaque, visto que os seus teores são consideravelmente elevados nos solos e, a par, o P e N tendem a apresentar teores mais elevados na vinha mais velha, o que pode indicar efeitos de acumulação. Já os nitratos são mais elevados na vinha mais nova, visto que os processos de acumulação são mais difíceis neste caso devido à sua alta solubilidade e mobilidade. Apesar da elevada aplicação de S nas vinhas, os teores nestes solos são mais baixos do que nos solos sem atividades vitícolas, o que pode dever-se à sua baixa temperatura de sublimação e migração para níveis mais profundos dos solos.

As baixas concentrações determinadas nos sedimentos e águas permitem concluir que as práticas vitícolas não parecem estar a interferir na qualidade dos mesmos. Contudo, novas campanhas de amostragem, abrangendo períodos sazonais distintos e próximos de épocas de aplicação de fertilizantes e pesticidas, deverão ser realizadas para validação temporal destes resultados.



**keywords**

Vineyards Soils, Stream Sediments, Surface Water, Demarcated Region of Douro, Copper, Macronutrients, Mobility, Availability

**abstract**

The grapevine cultivation practiced in the Douro region is one of the most important agricultural activities of the country, not only due to sociocultural factors but also for its economic value. The Demarcated Region of Douro (DRD) is one of the oldest grapevine cultivation areas of the world, where it is produced one of the most famous fortified wines, the Port wine. However, the frequent use of pesticides for vineyards' pests control may have implications on the quality of soil and in the surrounding watercourses of the vineyards.

This study was developed in a pilot area in the region of Baixo Corgo from DRD, in order to determine the possible effects and estimate the environmental hazards associated with viticulture. Superficial soils were collected from three vineyards with different ages along with water samples, sediments and interstitial waters from the rivers and the dam near the study area. Chemical and physicochemical parameters were determined in the samples for an overall assessment of the area and possible sources of the elements. A particular emphasis was given to Cu, C, P, N, S and NO<sub>3</sub>, either by their anomalous levels and high spatial variation, or by their importance as tracers of grapevine activities, and few as potential contaminants.

As a contaminating element, Cu is the most prominent since its levels are considerably higher in soils. In addition, P and N tend to have higher levels in the oldest vineyard, which may indicate effects of accumulation. On the other hand, nitrates are higher in younger vineyards as the accumulation process is more difficult due to its high solubility and mobility. Sulphur that is widely applied in vineyards shows lower concentrations in vineyard soils, which can be explained by the low temperature of sublimation and by its migration to deeper soil layers.

The results obtained indicate that grapevine practices do not seem to affect sediment and water quality. However, new sampling campaigns, covering different seasonal periods and closer to the periods of fertilizers and pesticides applications, should be performed to confirm if these results are similar over different seasons.





## Índice

1.	Introdução.....	1
2.	Caraterização da Área de Estudo .....	9
2.1.	Localização.....	9
2.2.	Clima .....	10
2.3.	Geomorfologia.....	13
2.4.	Geologia .....	15
2.4.1.	Geologia Local.....	17
2.5.	Solos .....	19
2.6.	Hidrogeologia .....	20
3.	Materiais e Métodos.....	23
3.1.	Amostragem .....	23
3.2.	Tratamento Laboratorial das Amostras .....	26
3.3.	Métodos de Análise .....	27
3.3.1.	Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos.....	28
3.3.2.	Análise Mineralógica.....	29
3.3.3.	Determinação da Matéria Orgânica (MO) .....	29
3.3.4.	Capacidade de Troca Catiónica (CTC) .....	29
3.3.5.	Análise Química .....	30
3.4.	Controlo de Qualidade Analítica .....	34
3.5.	Tratamento e Análise de Dados.....	35
3.5.1.	Estatística Univariada .....	35
3.5.2.	Estatística Bivariada .....	36
3.5.3.	Estatística Multivariada .....	36
4.	Resultados e Discussão.....	39
4.1.	Solos Vinhateiros.....	39
4.1.1.	Caraterização Mineralógica dos Solos.....	39



4.1.2.	Caraterização Geoquímica dos Solos.....	40
4.1.3.	Caraterização Geoquímica dos Cores dos Solos.....	65
4.1.4.	Distribuição das Fases de Suporte dos Elementos nos Solos .....	69
4.2.	Sedimentos Superficiais e Águas Intersticiais.....	72
4.2.1.	Caraterização geoquímica dos sedimentos superficiais.....	72
4.2.2.	Caraterização Geoquímica das Águas Intersticiais.....	74
4.2.3.	Caraterização Geoquímica dos Cores de Sedimentos.....	75
4.2.4.	Extração Química Seletiva Sequencial nos Sedimentos .....	77
4.3.	Águas Superficiais.....	79
4.3.1.	Caraterização Geoquímica das Águas Superficiais .....	79
5.	Conclusão.....	83
6.	Referências Bibliográficas.....	87
	Anexo I – Resultados da Análise de Solos das 3 Vinhas .....	97
	Anexo II – Resultados da Análise dos Cores de Solos e Sedimentos .....	101





## Índice de Figuras

Figura 2.1 Localização da Região Demarcada do Douro com a delimitação das suas sub-regiões (Adaptado de Andresen et al., 2004).....	10
Figura 2.2 Precipitação média anual na Região Demarcada do Douro entre 1950-2000 (Adaptado de Jones, 2013).....	11
Figura 2.3 Temperatura média anual na Região Demarcada do Douro entre 1950-2000 (Adaptado de Jones, 2013).....	12
Figura 2.4 Hipsometria da Região Demarcada do Douro (Adaptado de Bateira et al., 2011) .....	13
Figura 2.5 Declive (Graus) da Região Demarcada do Douro (Adaptado de Bateira et al., 2011) .....	14
Figura 2.6 Mapa altimétrico (a); e Unidades Geomorfológicas (b) do Concelho de Lamego (CML, 2010).....	15
Figura 2.7 Distribuição do Supergrupo Dúrico-Beirão: Grupo do Douro e Grupo das Beiras. Extraído de Dias et al. (2006) .....	16
Figura 2.8 Excerto da Carta Geológica de Portugal 1:50000 (Folhas 14-A e 10-C), com representação da área de estudo .....	17
Figura 2.9 Mapa com a distribuição da tipologia de solos da Região Demarcada do Douro; escala 1:130000 (Vicente, 2010) .....	19
Figura 2.10 Distribuição dos tipos solos do Concelho de Lamego (CML, 2010).....	20
Figura 2.11 Albufeira da barragem do Varosa (imagem retirada do Google Earth) .....	21
Figura 3.1 Localização das amostras de solos vinhateiros e dos perfis PA e PB.....	24
Figura 3.2 Localização das amostras dos sedimentos superficiais, cores dos sedimentos e águas superficiais .....	25
Figura 3.3 Amostrador Rhizon Mom .....	26
Figura 3.4 Fluxograma ilustrativo do tratamento laboratorial e metodologias analíticas aplicadas às amostras de solos, sedimentos e águas.....	28
Figura 4.1 Difractogramas de 3 amostras representativas das vinhas V1, V2 e V3 (C – caulinite; Cl – clorite; FK – feldspato potássico; M – moscovite; Pl – plagioclase; Q – quartzo) .....	40



Figura 4.2 Distribuição espacial dos teores de Cu .....	46
Figura 4.3 Distribuição espacial do $P_{total}$ e $P_{biodisponível}$ . .....	48
Figura 4.4 Distribuição espacial do N e $NO_3$ .....	50
Figura 4.5 Distribuição espacial da MO (%) calculada. A escala de valores está representada pelos seguintes percentis: 25; 50; 75; 80; 90; 95 .....	51
Figura 4.6 Distribuição espacial dos teores de MO no solo segundo as classes definidas por Sequi & De Nobili (2000) .....	53
Figura 4.7 Distribuição espacial dos valores da razão C/N e a relação da razão C/N com os teores em $NO_3$ . .....	54
Figura 4.8 Projeção das 22 variáveis e 49 indivíduos no primeiro plano fatorial.....	62
Figura 4.9 Distribuição espacial das amostras de acordo com os dados do Eixo 1.....	63
Figura 4.10 Distribuição espacial das amostras de acordo com os dados do Eixo 2.....	63
Figura 4.11 Análise de Clusters relativa às variáveis analisadas para as 3 vinhas .....	64
Figura 4.12 Distribuição em profundidade dos parâmetros físico-químicos e dos elementos analisados no Perfil A (Vinha V1).....	66
Figura 4.13 Distribuição em profundidade dos parâmetros físico-químicos e dos elementos analisados no Perfil B (Vinha V1).....	68
Figura 4.14 Correlação entre o Cu e o C, $P_{total}$ e N e os respetivos coeficientes de correlação dos solos dos perfis A e B.....	69
Figura 4.15 Distribuição percentual dos elementos Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn nas diferentes fases suporte para as 3 amostras de solos das vinhas .....	70
Figura 4.16 Relação entre a capacidade de troca catiónica e a perda ao rubro nos sedimentos recolhidos na Barragem do Varosa e afluentes.....	73
Figura 4.17 Distribuição em profundidade dos parâmetros físico-químicos e dos elementos selecionados nos cores de sedimentos estudados .....	77
Figura 4.18 Distribuição percentual dos elementos Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn nas diferentes fases suporte para as 2 amostras de sedimentos superficiais .....	78



## Índice de Tabelas

Tabela 4.1 Estatística descritiva do conjunto global de dados relativos às amostras de solo da vinha V1.....	42
Tabela 4.2 Estatística descritiva do conjunto global de dados relativos às amostras de solo da vinha V2.....	43
Tabela 4.3 Estatística descritiva do conjunto global de dados relativos às amostras de solo da vinha V3.....	44
Tabela 4.4 Avaliação da MO do solo segundo Sequi & De Nobili (2000) .....	52
Tabela 4.5 Matriz de correlação para os solos da vinha V1 utilizando o coeficiente de Spearman ( $\rho < 0.05$ ).....	56
Tabela 4.6 Matriz de correlação para os solos da vinha V2 utilizando o coeficiente de Spearman ( $\rho < 0.05$ ).....	57
Tabela 4.7 Matriz de correlação para os solos da vinha V3 utilizando o coeficiente de Spearman ( $\rho < 0.05$ ).....	58
Tabela 4.8 Valores próprios, variância explicada (% Exp) e variância acumulada (% Acum) para o conjunto de dados dos solos.....	59
Tabela 4.9 Coordenadas das 22 variáveis ativas nos 4 primeiros eixos.....	60
Tabela 4.10 Caracterização geoquímica dos sedimentos superficiais .....	72
Tabela 4.11 Caracterização geoquímica das águas intersticiais.....	75
Tabela 4.12 Caracterização geoquímica das águas superficiais.....	81





## Abreviaturas

AC – Análise de Clusters

ACP – Análise em Componentes Principais

CI – Carbono Inorgânico

CI – Cromatografia Iónica

CO – Carbono Orgânico

COT – Carbono Orgânico Total

CP – Componentes Principais

CTC – Capacidade de Troca Catiónica

CXG – Complexo Xisto-Grauváquico

DRX – Difração de Raio-X

EQSS – Extração Química Seletiva Sequencial

ETP – Elementos Potencialmente Tóxicos

ICP-MS – Espectrometria de Massa Acoplada e Plasma Induzido

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivo

IE – Índice de Enriquecimento

IR – Índice de Recuperação

MO – Matéria Orgânica

RDD – Região Demarcada do Douro

RSD – Desvio Padrão Relativo

ZCI – Zona Centro-Ibérica





## 1. INTRODUÇÃO

A atividade vitícola é uma das principais atividades agrícolas nacionais com elevado valor económico, nomeadamente na balança comercial das exportações, sendo ainda um setor de forte tradição cultural. Nas últimas décadas esta atividade tem experienciado crescente interesse, o que tem resultado num aumento da qualidade do produto produzido, repercutindo-se na atribuição de vários prémios internacionais, estando Portugal entre os países produtores de alguns dos melhores vinhos do mundo.

Foi através de Marquês de Pombal que a vinha adquiriu o seu grande estatuto em Portugal. Sob as suas ordens foi demarcada a região do Douro, em 1756, sendo também a primeira região vinícola demarcada do mundo e onde se criou a Companhia Geral de Agricultura das Vinhas do Alto Douro (IVDP, 2012). A Região Demarcada do Douro (RDD) possui uma área total de 250 000 hectares, dos quais 45 000 estão ocupados com vinha. É uma zona conhecida por produzir um dos vinhos mais famosos do mundo: o Vinho do Porto.

Apesar da intervenção humana ter um papel determinante na qualidade dos vinhos produzidos na RDD, nomeadamente no que respeita às técnicas de plantação, de condução da vinha e de vinificação, as quais experienciaram forte evolução nos últimos anos (Magalhães, 2012), tal não seria possível se também não estivessem satisfeitas condições naturais, nomeadamente, clima e a tipologia dos solos, que conjugadas contribuem para esta excelência. Nesta região específica, a viticultura desenrola-se em condições climatéricas particularmente rudes, em solos pedregosos, sem utilização alternativa (IVDP, 2012).

O solo corresponde à camada superior da superfície terrestre, situada entre o substrato rochoso e a atmosfera, e é constituído por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos (Batista, 2012). É um meio de extrema importância no suporte direto e indireto de várias formas de vida, com elevada participação na cadeia alimentar, nomeadamente na do Homem. Desempenha ainda um papel importante como suporte para o crescimento e desenvolvimento de plantas. (Foth, 1990). É, portanto, uma zona de intercâmbio, mas que dada a sua localização no ambiente terrestre, também é altamente vulnerável, sujeita a processos de contaminação ou a perdas dos seus constituintes, ambos causando desequilíbrios, cujas consequências podem ser graves.

Os elementos traço, assim designados por estarem presentes em quantidades diminutas em sistemas naturais e perturbados, englobam qualquer metal, semi-metal, ou mesmo metaloide, que seja caracterizado por ser potencialmente tóxico para o ambiente ou para



os organismos vivos (Montez, 2014). Apesar disso, estes podem também ser essenciais na nutrição dos organismos vivos, mas apenas em pequenas doses, visto que quando atingem determinadas concentrações tornam-se tóxicos para os mesmos (Adriano, 1986), sendo, por isso, classificados como elementos potencialmente tóxicos (EPT) (Martins et al., 2011). No caso das plantas, os elementos necessários em maior concentração – macronutrientes – para o seu crescimento e desenvolvimento são o Ca, K, Mg, N, P e S. Dos elementos requeridos em pequenas quantidades – micronutrientes – são exemplos o Cu, Fe, Zn, Mn e Ni (Martins et al, 2011).

Genericamente entende-se por solo contaminado, aquele que apresenta concentrações de determinada espécie química acima do esperado em condições naturais. Entre estes, os elementos considerados como principais poluentes ambientais são: o As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb e Zn, sendo o Cd, Cu, Pb e Zn os mais perigosos dada a sua toxicidade e potencial de bioacumulação (Tiller, 1989).

As principais vias para a entrada de EPT nos solos são a aérea (aerossóis, partículas em suspensão e poeiras transportadas pelo ar), a aquática (ex.: águas de irrigação) e sólida (material parental do solos, fertilizantes, pesticidas, resíduos sólidos, etc.), enquanto as vias de saída destes elementos podem ser representadas por perdas através das plantas, quando removidas dos seus locais de crescimento para alimentação ou manufaturação de produtos diversos, por lixiviação e erosão dos solos (Adriano, 1986).

No solo, os EPT podem ser encontrados nas seguintes formas: na solução do solo; adsorvidos electrostaticamente em locais de troca; incorporados à superfície da fase inorgânica, como óxidos de Al, Fe e de Mn; participando em reações de precipitação e dissolução e ligados a compostos orgânicos (Martins et al., 2011). Entende-se, por isso, que estes elementos não vão apresentar a mesma facilidade de mobilização e, por conseguinte, a mesma capacidade de serem assimilados pelos seres vivos, nomeadamente, pelas plantas. Assim, a determinação dos teores totais e da biodisponibilidade de um determinado elemento ou composto no solo são essenciais no diagnóstico da contaminação e na definição de estratégias de remediação (Accioly et al., 2000).

Os processos químicos mais importantes do ponto de vista da biodisponibilidade e comportamento dos elementos traço nos solos são aqueles que dizem respeito à sua adsorção, ou seja, a passagem do estado de solução para a retenção numa fase sólida (Silva, 2006). Muitos mecanismos podem estar envolvidos na adsorção de iões metálicos, entre eles a capacidade de troca catiónica (CTC) (adsorção não específica), a fixação





(adsorção específica), co-precipitação e formação de complexos orgânicos (Alloway, 1995).

Na adsorção não específica a maioria dos elementos encontra-se na solução do solo sob a forma de catiões e a adsorção dependerá da quantidade de cargas negativas presentes na superfície dos compostos sólidos (ex.: minerais, matéria orgânica, etc) do solo, através do estabelecimento de ligações covalentes dos catiões metálicos com superfícies ligantes (Keeney, 1979). Nos solos, os óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn são os constituintes com maior participação no processo de adsorção específica (Brummer, 1986). A co-precipitação é definida como a precipitação simultânea de um agente químico com outro, dos quais são exemplo a formação de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, minerais de argila e calcite que no decurso da sua precipitação podem reter iões metálicos na sua estrutura cristalina (Sposito, 1983). Quando as condições físico-químicas do solo se encontram favoráveis, e a concentração de determinados iões é suficientemente alta, ocorre a precipitação de elementos traço sob a forma de compostos insolúveis (formação de fases sólidas). A formação de complexos orgânicos envolve reações de troca catiónica, onde podem ser adsorvidos elementos traço (Chen et al., 1986). Todos estes processos controlam fortemente a solubilidade dos elementos traço na solução do solo e, conseqüentemente, a sua biodisponibilidade (Lindsay, 1979).

Em ecossistemas agrícolas a maioria dos elementos traço desloca-se ciclicamente e o percurso de transferência destes elementos no solo é diretamente influenciada pelo uso e ocupação do solo, pelo manuseamento do solo adotado em sistemas agrícolas e por fatores inerentes ao elemento químico, ao meio ambiente e às interações entre os elementos e o solo (Martins et al., 2011).

Apesar de a viticultura ser importante em muitos países, sobretudo a nível económico, as práticas agrícolas podem aumentar substancialmente a concentração de metais pesados nos solos através do uso de fertilizantes, adubos e pesticidas (Fernández-Calviño et al., 2008). A agricultura tem sido apontada como uma das principais atividades antrópicas causadora de contaminação dos solos (Valladares et al., 2009).

De facto, como resultado de práticas agrícolas intensivas, tem-se verificado uma acumulação de pesticidas e fertilizantes e, associado a estes, metais pesados e nutrientes, nas camadas superficiais dos solos das vinhas (Patinha et al., 2011). Segundo Patinha et al. (2011), os fertilizantes fosfatados podem conter elementos potencialmente tóxicos, tais como: As, Cd, Cr, Pd, Hg Ni e V. Já os pesticidas podem conter Cu e As na sua composição.



A contaminação dos solos com metais e poluentes orgânicos, aliada à erosão e às práticas agrícolas, torna-os deteriorados em termos de propriedades bioquímicas (Komárek et al, 2010), pondo em risco a sua capacidade produtiva e o equilíbrio dos ecossistemas (Valladares et al., 2009).

Uma vez nos solos, os metais são adsorvidos por alguns dos constituintes do solo (ex.: matéria orgânica, minerais de argila, entre outros). Como resultado de processos erosivos, as partículas dos solos são transportadas levando à migração dos metais para outros compartimentos ambientais, como águas e sedimentos (Komárek, et al., 2010; Patinha et al., 2011).

O Cu é um dos EPT que tem suscitado mais preocupação em zonas vinhateiras. O Cu residual, contido nos minerais constituintes do solo, é o mais dificilmente mobilizável e, por isso, apresenta menor perigo de contaminação (Fernández-Calviño et al., 2008). No entanto, desde o século XIX, os pesticidas, nomeadamente os fungicidas à base de Cu, têm sido utilizados mundialmente nas vinhas por forma a combater uma das principais doenças da videira - o Míldio. Na europa é sistematicamente utilizada a Calda Bordalesa ( $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CuSO}_4$ ) para controlar essa doença. Como consequência tem-se verificado a acumulação de Cu na superfície das camadas destes solos agrícolas. Estudos revelam que os valores de Cu presentes nos solos de vinhas podem exceder vinte vezes os valores Cu presentes em terra arável (Brun et al., 1998).

A biodisponibilidade de Cu nas vinhas pode ser definida como a capacidade deste ser transferido do solo para as raízes das plantas, o que depende das propriedades do solo, temperatura, humidade e espécie da planta em questão. O pH do solo é um fator determinante na disponibilidade de Cu, a qual aumenta à medida que o pH diminui. Já o aumento da CTC e da matéria orgânica (MO) provocam a diminuição da biodisponibilidade do Cu. Desta forma, a toxicidade do Cu é essencialmente observada em solos ácidos e em solos que exibem pequena CTC (Brun et al., 1998). Segundo Fernández-Calviño et al. (2008), o pH e a MO são as propriedades que mais influenciam a mobilidade do Cu. Outro fator com forte influência na toxicidade do Cu são as condições climáticas. Em zonas de clima temperado os teores deste elemento não são em regra muito elevadas, mas em zonas húmidas esses teores podem ser significativamente elevados, como os que são registados em áreas vitícolas do Brasil, onde os teores deste metal ascendem aos 3200 mg/Kg (Mirlean et al., 2007).

Para além da toxicidade que pode representar para as plantas, o Cu contido nas camadas superficiais de solo é suscetível tanto a fenómenos de erosão hídrica lateral no solo, como



à lixiviação até horizontes mais profundos (Mirlean et al., 2007).

Fernández-Calviño et al. (2008) explica que os rios que drenam solos vitícolas com elevados teores de Cu, tendem a aumentar a sua concentração neste metal. Devido ao efeito da erosão, o Cu pode ser arrastado juntamente com partículas constituintes dos solos e depositado em áreas de sedimentação. Este aspeto pode ser mais relevante em rios localizados em zona de montanha, uma vez que têm uma menor capacidade de armazenamento de água e uma resposta mais rápida a episódios de precipitação curta, conseguindo transportar cargas sedimentares significativas em curtos períodos de tempo (Reis et al., 2007). Por sua vez, os sedimentos ricos em Cu tendem a aumentar a concentração deste metal nas águas dos rios, e por isso, a sua toxicidade.

Segundo Komárek et al. (2010), durante as últimas décadas, alguns vinhedos europeus foram abandonados, principalmente os situados em encostas íngremes, o que levou à intensa erosão do solo e subsequente dispersão dos poluentes para o meio ambiente. Este aspeto é de particular relevância no caso da RDD, onde a atividade vitícola é desenvolvida nas encostas do rio Douro. De facto, apesar da atividade vitícola poder contribuir para o aumento da contaminação em alguns metais ou pesticidas, o seu abandono poderia ainda trazer complicações de natureza ambiental mais nefastas do que os que atualmente vigoram.

Por esta razão, a preocupação com a rápida degradação dos solos agrícolas no mundo, especialmente nas regiões tropicais e subtropicais, onde as elevadas temperaturas e índices de humidade propiciam o processo de intemperismo do solo, despertou grande interesse pela qualidade do solo e também pela sustentabilidade da exploração agrícola (Martins et al., 2011). A conservação do solo é, por conseguinte, fundamental para o desenvolvimento sustentável e para a preservação dos ecossistemas e da biodiversidade.

A zona de estudo deste trabalho corresponde a uma área piloto pertencente à RDD. Como já foi referido esta região tem características muito particulares que condicionam o modo de operação vitícola.

Um desses aspetos diz respeito à formas de condução da vinha, que é ajustada às necessidades da planta e aos objetivos de produção em relação à influência que o clima e o solo exercem na região. Assim, as formas de sistematização das encostas podem dividir-se em dois grandes grupos (Magalhães, 2012): as tradicionais não mecanizadas, onde o acesso é difícil e a inclinação lateral está associada a uma forte densidade de plantação, caracterizada pela construção de “calços” e “geias” pré-filoxéricos e os terraços, com muros de suporte em pedra seca; e as mecanizadas, mais recentes, são representadas



genericamente por patamares horizontais com talude em terra e pela vinha ao alto, onde as vinhas são plantadas segundo as linhas de maior declive do terreno (até 40%).

O Douro dispõe de um Manual de Boas Práticas para a produção de vinha, para tornar a viticultura mais rentável e eficiente, aumentar a qualidade dos vinhos e ajudar a prevenir desastres naturais (CONFAGRI, 2013), onde estão incluídas as formas mais corretas de aplicação das técnicas de cultivo numa perspetiva de viticultura sustentável (Magalhães, 2012).

Segundo as normas de Proteção Integrada (PRODI), para a manutenção do solo é interdita a utilização de herbicidas, exceto para casos específicos e de acordo com lista de herbicidas autorizada, tendo em conta a sua composição química (Magalhães, 2012). Existem duas técnicas que podem ser adotadas no que respeita ao combate de infestantes: mobilizações do solo e técnicas mistas. Na primeira alterna-se a lavoura (mecânica nas zonas onde tal é possível) com a aplicação de herbicidas. Quanto à última, são aplicados os herbicidas na linha e/ou talude e na entrelinha fazem mobilização do solo, concomitantemente (IVDP, 2012). Também a aplicação de produtos fitossanitários, tais como fungicidas e inseticidas, tem de respeitar uma lista de substâncias ativas autorizadas. Os fungicidas utilizados contêm substâncias químicas indicadas para o combate de fungos causadores de doenças como o Míldio, o Oídio e a Podridão Cinzenta. Quanto aos inseticidas, estes são indicados para o controlo de insetos nocivos como a Traça da Uva e a Cigarrinha Verde.

Outros químicos utilizados nas vinhas são os fertilizantes, com o objetivo de direta ou indiretamente manter ou melhorar a nutrição das plantas (Magalhães, 2012). Deste modo, as fertilizações permitem manter a produtividade do solo a níveis adequados, garantir um vigor das videiras equilibrado de modo a obter relações ótimas entre produtividade e qualidade das uvas e corrigir eventuais carências em determinados nutrientes. Para tal é necessário avaliar o estado de fertilização do solo e o da nutrição das videiras, recorrendo a análises periódicas de terra (geralmente de quatro em quatro anos) e foliares (geralmente de dois em dois anos), respetivamente, e cujos resultados fornecerão indicações para a realização das fertilizações e correções de solo por incorporação direta ou por fertirrigação. Em situações pontuais a fertilização pode ser executada por via foliar (Magalhães, 2012). Quer a análise, quer a fertilização são efetuadas de acordo com valores de referência dos níveis de nutrientes (Magalhães, 2012).

Para prevenção da erosão dos solos, além dos métodos de condução da vinha anteriormente enunciados, são evitadas as mobilizações do solo durante o período



invernal, até fins de Abril ou Maio. Recorrendo-se frequentemente à manutenção de um coberto herbáceo, semeado ou espontâneo, temporário ou permanente, ou mantendo o solo coberto com palhas (Magalhães, 2012). Por forma a combater a erosão do solo provocada pelas águas, respeitando as linhas de água, instalam-se redes de escoamento, abrindo caminhos junto às vinhas (IVDP, 2012), em função da topografia do terreno e da forma de sistematização do solo proposta, indicando as linhas de água e o seu local ou locais de descarga (Almeida, 2010).

Atendendo à importância económica e patrimonial da RDD, às particularidades dos terrenos e dos solos desta região e às principais práticas de cultivo, adubação e combate de infestantes, o objetivo principal deste trabalho consistiu em avaliar o impacte ambiental que a viticultura intensiva tem na composição dos solos das vinhas e nos sedimentos e água da barragem do rio Varosa, na região de Lamego. Dado que esta é uma das regiões vitícolas mais antigas do mundo, cujas técnicas de viticultura sofreram forte evolução, mas onde ainda se encontram diferenças significativas na forma de condução da vinha, foi também objetivo tentar compreender estes impactes a nível temporal, utilizando para isso 3 vinhas com idades e métodos de cultivo distintos.

Assim, determinaram-se as concentrações de metais nos solos das vinhas e a sua relação com os teores dos elementos nos sedimentos e águas da barragem. A elaboração de cores de solos permitiu averiguar a mobilização e acumulação dos metais em profundidade, enquanto a análise de cores de sedimentos permitiu avaliar no tempo a influência da evolução das práticas vitícolas no aporte de metais. A integração de todos estes dados dos vários compartimentos amostrais permitiu avaliar a dispersão e mobilidade dos elementos e inferir-se acerca das possíveis implicações ambientais relacionadas com as práticas vitícolas.

Para a consecução deste estudo o trabalho foi repartido em seis fases essenciais:

- A primeira consistiu na recolha de dados disponíveis através de uma pesquisa bibliográfica, análises de mapas topográficos e geológicos e na recolha de informação específica da área;
- Na segunda fase definiu-se a área de amostragem e efetuou-se a colheita dos solos das vinhas de três idades diferentes, dos sedimentos e das águas superficiais;
- Na terceira fase fez-se a caracterização geoquímica e mineralógica dos vários meios amostrais recolhidos;
- Na fase seguinte investigaram-se os mecanismos de distribuição e mobilidade dos metais nos solos das vinhas e sedimentos, através do método de extração química



seletiva sequencial (EQSS);

- Seguidamente fez-se a integração de todos os dados analíticos, com recurso a métodos estatísticos e a interpretação dos mesmos;
- A última fase consistiu na redação da dissertação.

Este trabalho de investigação foi desenvolvido no âmbito do projeto de I&D - DVINE (PTDC/CTE-GIX/112821/2009), financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia.



## 2. CARATERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

### 2.1. LOCALIZAÇÃO

O local de estudo deste trabalho corresponde a uma área piloto, junto da barragem do Varosa (Lamego) em plena Região Demarcada do Douro (RDD).

A RDD estende-se por uma área total de cerca de 250.000 hectares, onde cerca de 48.000 são de vinhas implantadas ao longo do rio Douro e seus afluentes, abrangendo 21 concelhos dos distritos de Bragança, Vila Real, Guarda e Viseu (Bateira et al., 2011). Esta região estende-se desde as serras do Marão e Montemuro, na povoação de Barqueiros, a oeste, até Barca de Alva, na fronteira com a Espanha, a este. A norte e a sul a delimitação da região é definida por cotas de 500 a 600 m de altitude, uma vez que para altitudes superiores as temperaturas não permitem obter maturações com qualidade suficiente para a produção de vinhos. Além disto, a tipologia dos solos, pontualmente representada por inclusões de formações geológicas graníticas, também constitui um fator limitativo na obtenção de vinhos com as qualidades desejadas (Magalhães, 2012).

Em virtude da elevada extensão da RDD, a acidentada e irregular orografia, as distintas unidades mesoclimáticas, e também devido a fatores sócio-económicos, foram definidas três sub-regiões principais (Figura 2.1): Baixo Corgo que ocupa 18%, Cima Corgo que abrange 38%, e Douro Superior que representa 44% da área total da região (IVDP, 2010).

O Baixo Corgo, na qual está inserida a zona de estudo, está compreendido entre Barqueiros, na margem norte, e Barrô, na margem sul, até à confluência dos rios Corgo e Ribeiro de Temilobos com o Douro (Magalhães, 2012). Possui uma área total de 45000 ha e detém a maior concentração de vinha (35% da região ocupada com vinha). Corresponde à região mais fértil devido à elevada precipitação bem como à natureza da rocha-mãe, que permite criar solos mais profundos (Barbosa, 2006), sendo a sub-região mais antiga em termos do cultivo da vinha (Magalhães, 2012).

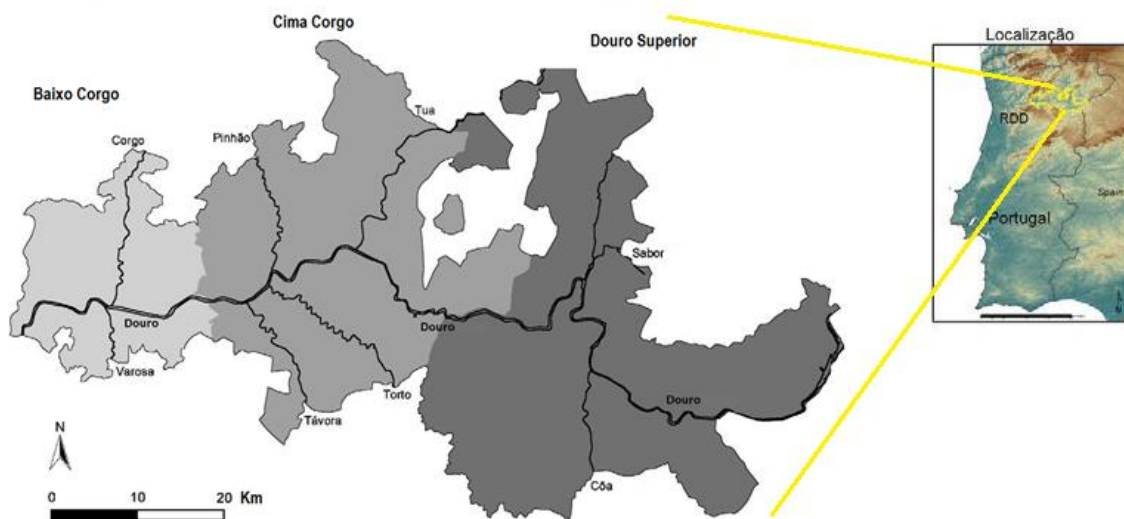


Figura 2.1 Localização da Região Demarcada do Douro com a delimitação das suas sub-regiões (Adaptado de Andresen et al., 2004)

## 2.2. CLIMA

A individualidade da RDD deve-se à sua localização em vales profundos, protegidos por montanhas, exercendo grande influência as serras do Marão e de Montemuro que servem como barreira à penetração dos ventos húmidos de oeste. Estas condicionantes conferem a esta região a ocorrência de invernos muito frios e verões muito quentes e secos (IVDP, 2010), com elevada secura, nomeadamente nos vales encaixados do Douro e dos seus afluentes e nas depressões (Bateira et al., 2011).

As três sub-regiões diferem substancialmente em termos climáticos, com alguma influência atlântica no Baixo Corgo que tende a tornar-se mais mediterrânico no sentido do Douro-Superior. Assim, o Baixo Corgo apresenta clima húmido, com grande deficiência de água no Verão e, por isso, com nula ou pequena concentração de eficiência térmica na estação quente. No Cima Corgo predomina um clima sub-húmido a seco, com moderado excesso de água no inverno e moderada concentração de eficiência térmica na estação quente. O Douro Superior apresenta clima semi-árido, com moderado excesso de água no inverno e nula ou pequena concentração de eficiência térmica na estação quente (IVDP, 2010).

A precipitação, distribuída assimetricamente, varia com regularidade ao longo do ano apresentando uma mediana de precipitação anual de 950 mm (Jones, 2013). Os valores mais elevados registam-se em dezembro e janeiro (em alguns locais em março), e os valores mais baixos em julho ou agosto (IVDP, 2010). A quantidade de precipitação entre novembro e março é de aproximadamente 60-65% do total anual (Jones, 2013) e decresce





de Barqueiros, região correspondente ao Baixo Corgo, até à fronteira espanhola (IVDP, 2010; Jones, 2013) (Figura 2.2).

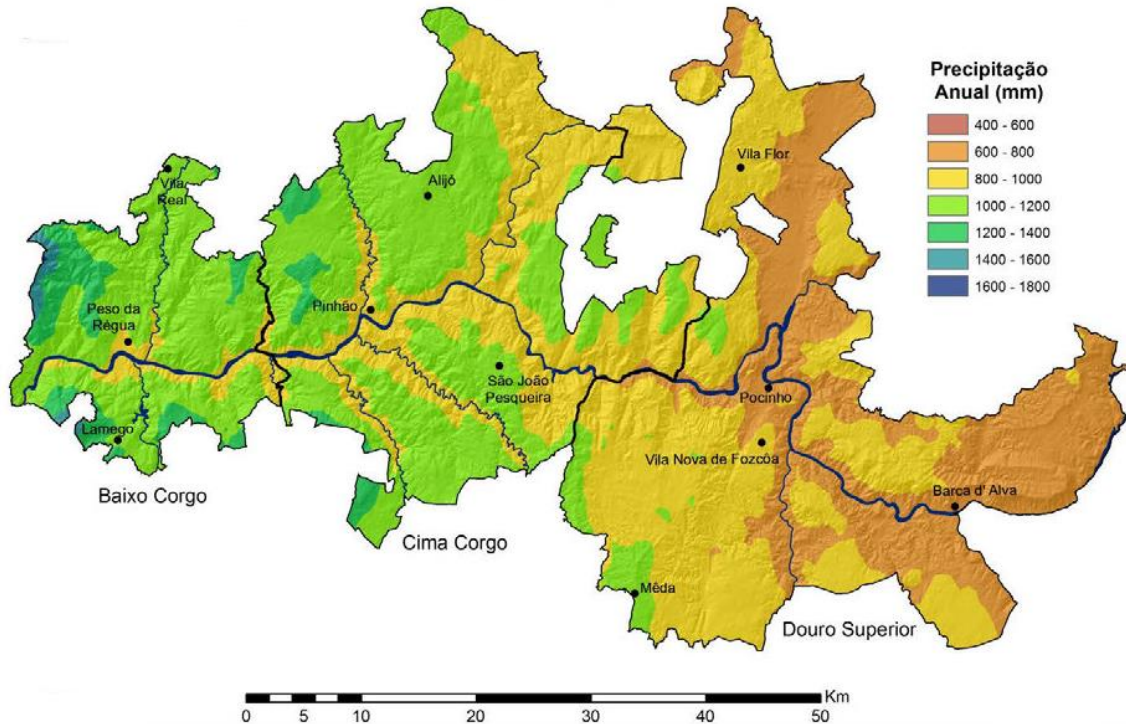


Figura 2.2 Precipitação média anual na Região Demarcada do Douro entre 1950-2000 (Adaptado de Jones, 2013)

Em termos anuais a RDD regista uma média de 13.7°C com valores mais elevados nas cotas mais baixas e em direção a leste, e valores mais reduzidos nas cotas mais altas da região (Figura 2.3). As regiões mais próximas do vale do Douro e dos seus afluentes são aquelas que aquecem primeiro e/ou se mantêm amenas durante mais tempo.

As médias anuais das temperaturas entre cada uma das sub-regiões do Douro não variam muito (13.5-13.8°C), mas existe uma variação relativamente grande ao longo das estações. As temperaturas máximas médias mensais mostram que durante o inverno as sub-regiões apresentam valores semelhantes de 12.2°C, enquanto as temperaturas mínimas rodam os 3.9°C (Jones, 2013). No verão o Douro Superior apresenta uma área de temperaturas máximas superiores às das outras duas sub-regiões. Durante o inverno o Baixo Corgo tende a ser ligeiramente mais ameno devido à sua proximidade com a costa, mas as zonas desta sub-região localizadas a cotas mais elevadas são das mais frias de toda a RDD (Jones, 2013).

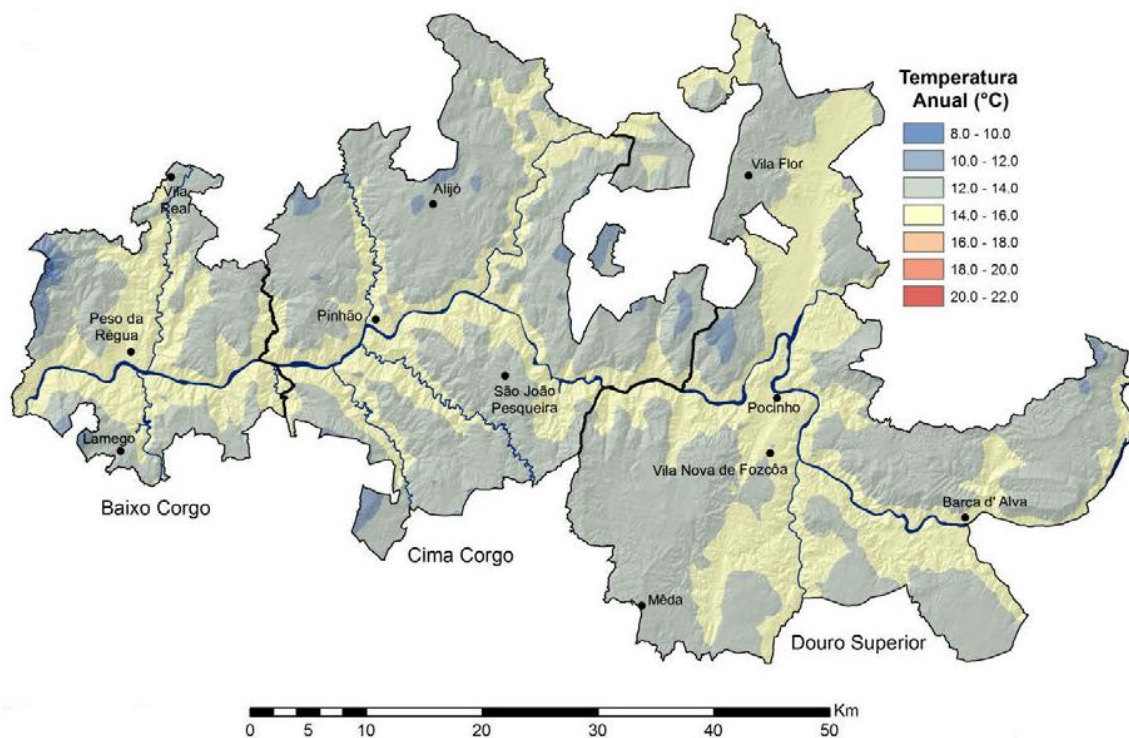


Figura 2.3 Temperatura média anual na Região Demarcada do Douro entre 1950-2000 (Adaptado de Jones, 2013)

Na região de Lamego, especificamente, o aumento da altitude provoca uma variação das condições climáticas locais, de tal forma que estas se destacam das zonas circundantes por serem mais chuvosas, com mais invernos rigorosos e verões mais suaves.

As zonas montanhosas localizadas a oeste apresentam um clima húmido, influenciado pelo Atlântico, caracterizado pela dureza e duração do inverno, que advém da altitude e da exposição aos ventos frios, e pela relativa amenidade dos verões. À medida que a altitude diminui há uma diminuição progressiva dos valores de precipitação. A zona norte do concelho, com níveis de altitude inferior a 400m, sofre uma maior influência do microclima do vale do Douro, apresentando condições climáticas de carácter mais mediterrânico. A implantação da albufeira do Varosa nesta zona criou um microclima, ao qual se associa uma suavização geral do clima na sua área influência (CML, 2010).



### 2.3. GEOMORFOLOGIA

Em termos geomorfológicos a RDD caracteriza-se por declives acentuados e vales encaixados, por onde circulam o rio Douro e os seus afluentes. O relevo tende a diminuir de ocidente para oriente (Figura 2.4), onde as cotas mais baixas se evidenciam nas zonas próximas do rio Douro e dos seus afluentes, enquanto os valores mais elevados de altimetria se localizam na serra do Marão (Barbosa, 2006).

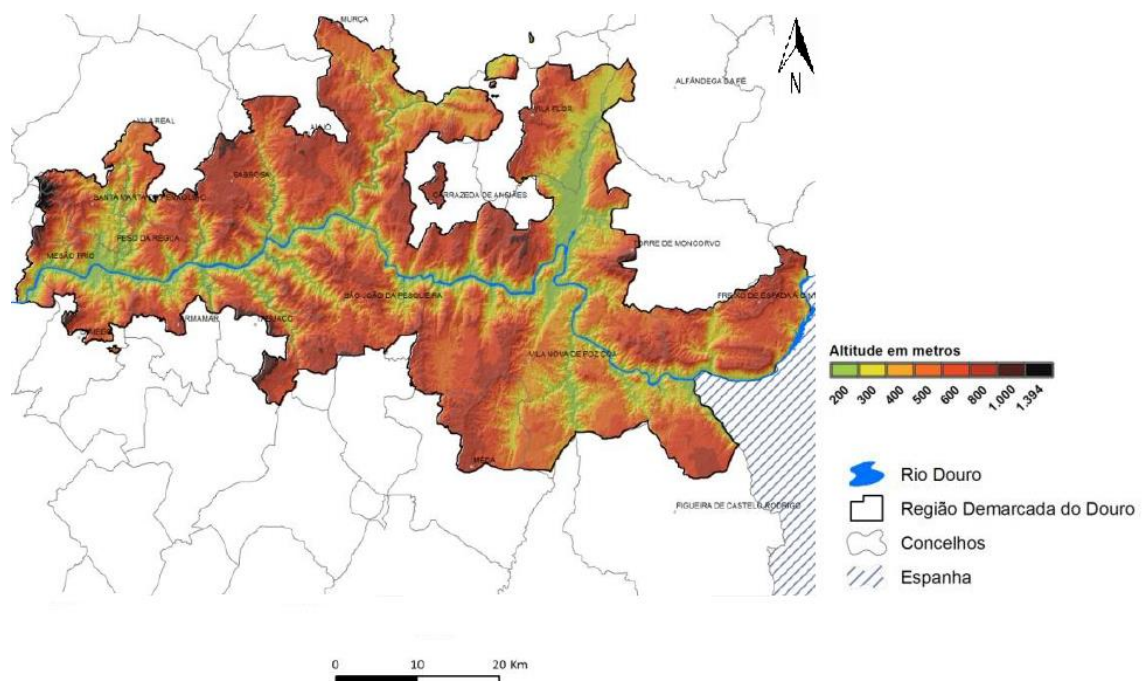


Figura 2.4 Hipsometria da Região Demarcada do Douro (Adaptado de Bateira et al., 2011)

Na área ocidental da RDD (Baixo Corgo) ocorrem as maiores altitudes, chegando a atingir no limite oeste altitudes de 1400 metros (Almeida, 2011), estando principalmente associadas a rochas metamórficas do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG). As vertentes que ladeiam quer o Douro, quer os dois importantes afluentes Corgo e Varosa, a norte e a sul, respetivamente, são bastante declivosas.

No Cima Corgo o relevo é coberto por formações xistentas de cumes ligeiramente mais baixos. Nesta área as superfícies são menos declivosas (4 a 8%) sobretudo entre Sabrosa e Alijó (Almeida, 2011).

Na área mais oriental da RDD (Douro Superior) existe uma plataforma inclinada para o Douro, com alternância de rochas ígneas e metamórficas, onde as altitudes raramente



ultrapassam os 800m. No entanto, a paisagem evidencia formas bastante irregulares onde os rios tanto se encaixam em verdadeiros canhões ladeados por vertentes, como se alongam em leitos divididos em graben, quase perfeitos (Almeida, 2011).

O Baixo e Cima Corgo são as sub-regiões que apresentam declives mais acentuados. Contudo, no Cima Corgo e Douro Superior as regiões mais declivosas encontram-se junto ao rio Douro, contrariamente ao que acontece no Baixo Corgo (Figura 2.5).

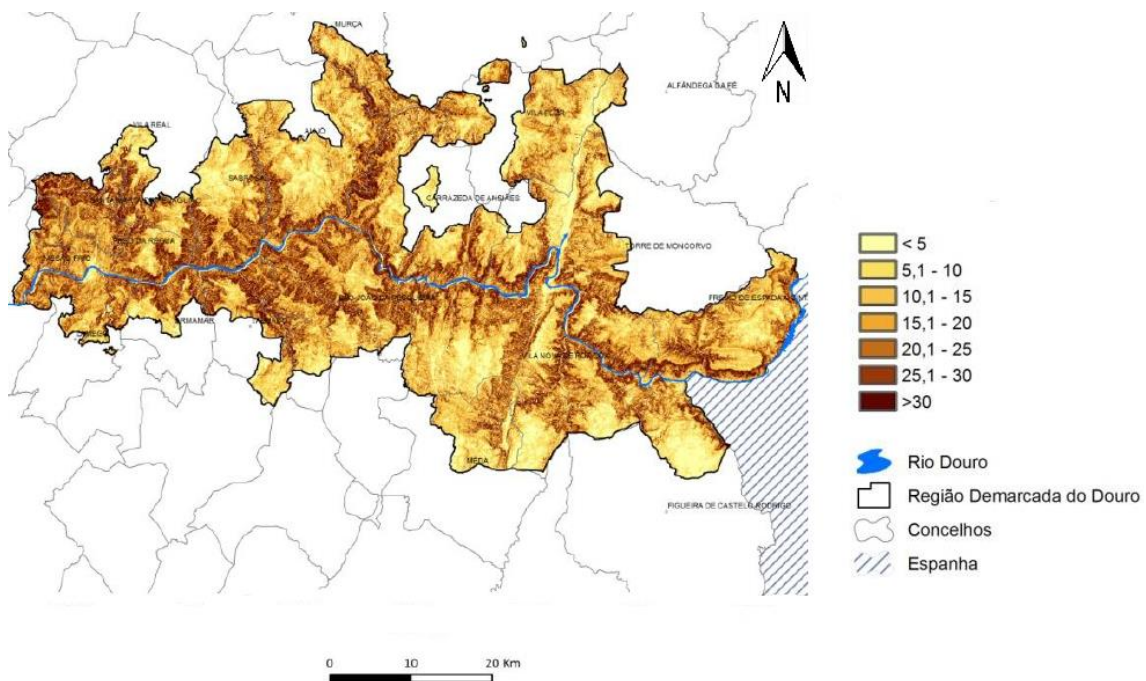


Figura 2.5 Declive (Graus) da Região Demarcada do Douro (Adaptado de Bateira et al., 2011)

O concelho de Lamego está morfologicamente inserido numa região montanhosa e acidentada, com altitudes médias de 850 m, com as zonas mais planas localizadas no fundo dos vales (Figura 2.6a), o que permitiu a subdivisão em duas unidades geomorfológicas com características distintas: O Bloco Montanhoso e o Vale do Douro e Afluentes (Figura 2.6b).

A primeira unidade caracteriza-se por sistemas montanhosos com altitudes superiores a 900-950 metros, resultantes do levantamento de blocos por ação tectónica. A sua natureza, maioritariamente granítica, confere-lhe uma maior resistência à erosão o que leva à formação de relevos ondulados e pouco acidentados, com exceção dos vales dos rios onde a erosão hídrica dá origem a linhas de relevo irregulares e mais acidentadas. A segunda formação é dominada por formações xistentas, menos resistentes à erosão, caracterizada





por áreas mais declivosas e escarpadas que se desenvolveram ao longo do vale do rio Douro e seus afluentes (rio Balsemão e ribeira de Tarouca) em altitudes inferiores a 700m (CML, 2010).

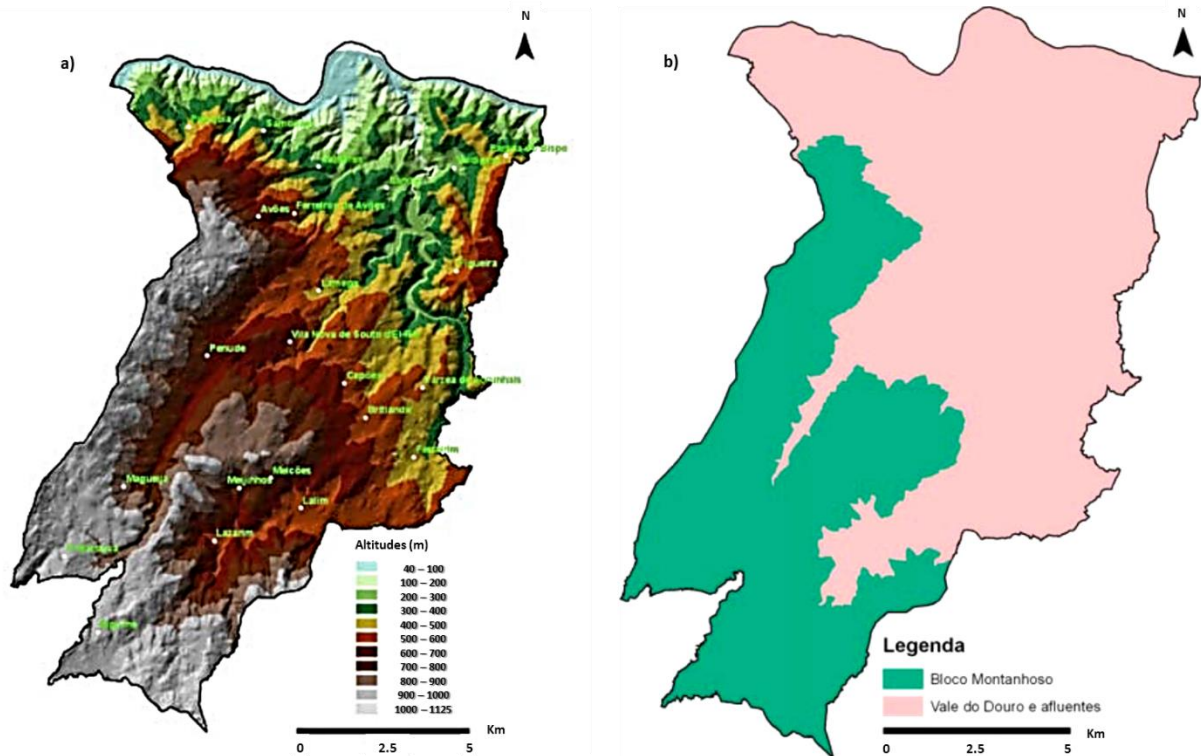


Figura 2.6 Mapa altimétrico (a); e Unidades Geomorfológicas (b) do Concelho de Lamego (CML, 2010)

## 2.4. GEOLOGIA

Em termos geológicos, a área de estudo situa-se na Zona Centro-Ibérica (ZCI), uma das zonas geotectónicas do Maciço Ibérico, que abrange vários tipos de litologias de idade Paleozóica e ante-Ordovícica, variavelmente deformadas e metamorizadas durante a orogenia Varisca e intruídas por enormes volumes de magmas graníticos, resultado deste episódio orogénico.

Tendo em conta as diferentes características estratigráficas das formações daquelas idades, Martínez-Catalán et al. (2004) subdividiram a ZCI em dois domínios: o domínio do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG), também designado por Supergrupo Dúrico Beirão e o domínio do Olho-de-Sapo. Dado que este último ocupa a parte nordeste da ZCI, para Portugal interessa o CXG, o qual ocupa a área maior da ZCI, incluindo a zona do Douro e quase toda a parte central do país. Este domínio é constituído por uma série detrítica muito



espessa e está subdividido em dois grupos (Figura 2.7): o Grupo do Douro (Sousa, 1982) e o Grupo das Beiras (Silva et al., 1988; Oliveira et al., 1992).

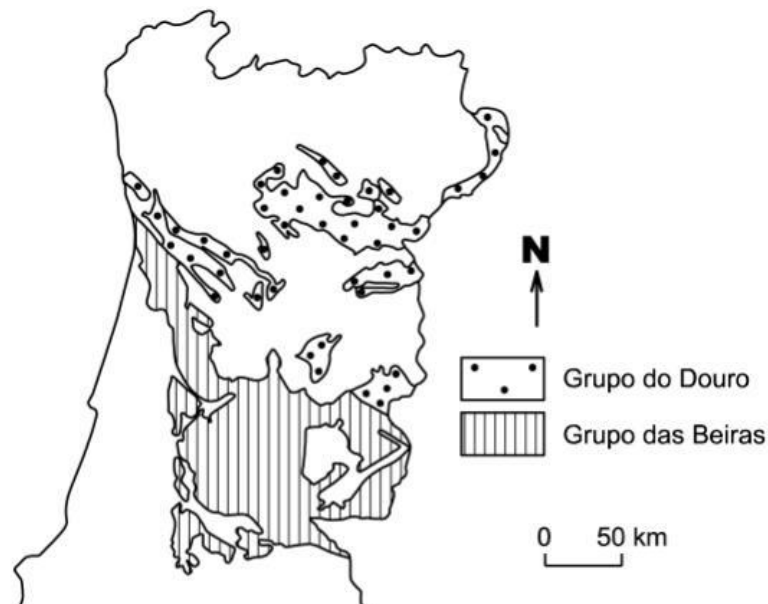


Figura 2.7 Distribuição do Supergrupo Dúrico-Beirão: Grupo do Douro e Grupo das Beiras. Extraído de Dias et al. (2006)

No Grupo do Douro a sequência litoestratigráfica, de idade Câmbria inferior, é constituída por rochas metassedimentares, nomeadamente grauvaques a metagrauvaques, xistos, filitos, alguns conglomerados e arenitos, por vezes metamorfizados, sendo também comuns algumas ocorrências de níveis calcários. Este grupo foi dividido em seis formações (Sousa, 1982): Bateiras, Ervedosa do Douro, Rio Pinhão, Pinhão, Desejosa e S. Domingos. Mais tarde Silva & Ribeiro (1985) constataram que a individualização de muitas destas formações poderia ser o resultado de duplicações como consequência da existência de carreamentos sin-sedimentares, de idade Sarda. Assim, foi considerada a existência de apenas dois grupos: um autóctone (Formação de Bateiras e Formação de Ervedosa do Douro) e outro alóctone (Formação de Rio Pinhão, Formação de Pinhão, Formação de Desejosa e Formação de São Domingos). Estes dois grupos encontram-se separados pelo carreamento da Senhora do Viso (Custóias), onde mais recentemente foi proposto que a Formação de S. Domingos poderá corresponder a um depósito contemporâneo deste carreamento (Romão et al. 2005).



### 2.4.1. Geologia Local

A área de estudo deste trabalho situa-se numa zona constituída por rochas do CXG (Grupo do Douro), intensamente metamorizadas por intrusões graníticas (ex.: granito de Valdigem), que constituem as séries metamórficas derivadas e ainda a ocorrência de vários filões de quartzo e aplito-pegmatíticos (Figura 2.8) (Teixeira et al., 1967). Uma descrição mais detalhada das litologias dominantes nesta área é apresentada seguidamente.

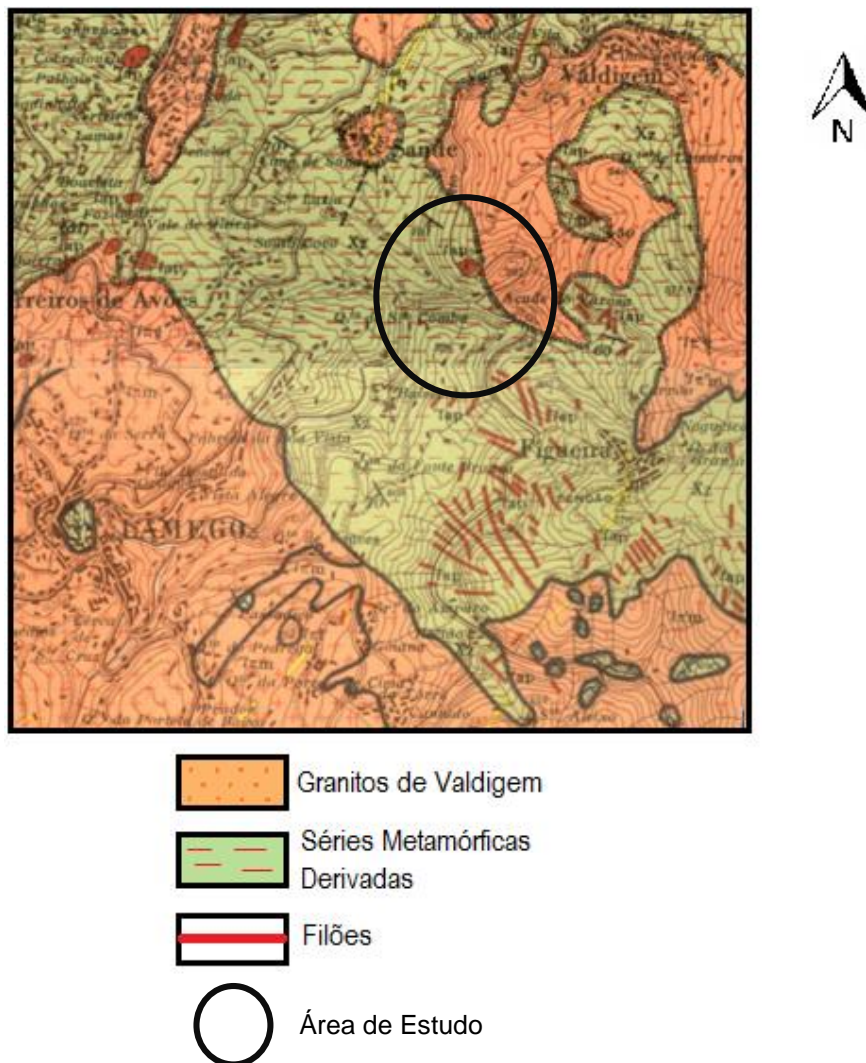


Figura 2.8 Excerto da Carta Geológica de Portugal 1:50000 (Folhas 14-A e 10-C), com representação da área de estudo

### Séries Metamórficas Derivadas

Segundo Teixeira et al. (1967), as rochas correspondentes a este grupo são corneanas. Amostras procedentes das zonas próximas da central do Varosa revelaram matriz granoblástica, bastante regular, quartzo-feldspática, com concentração de silicatos



alumino-cálcicos. O quartzo é o mineral dominante, enquanto o feldspato é indeterminável em virtude da intensa caulinização que o afeta.

### **Granito de Valdigem**

A mancha de Valdigem prolonga-se para leste, pelo monte de S. Domingos. É um granito leucocrático, de grão médio, moscovítico, de textura porfiróide, com megacristais de feldspato, pouco desenvolvidos, alongados, por vezes com aspeto zonado. Às vezes contém enclaves das rochas encaixantes xisto-grauváquicas, que aparecem transformadas em corneanas mosqueadas, andaluzíticas. O contacto do granito com as rochas do CXG é brusco, com formação de corneanas mosqueadas, o qual pode ser observado no açude do Varosa, assim como no próprio leito do rio Varosa (Teixeira et al., 1967).

De uma forma geral, o granito de Valdigem correspondente à zona de estudo está localizado a norte de Figueira, e é um granito de grão médio, moscovítico, com biotite rara e turmalina. Em regra, está bastante alterado, sendo comuns as diferenciações pegmatíticas (Teixeira et al., 1969).

### **Filão Aplito-Granítico**

Além dos granitos, são também comuns as intrusões de filões de aplítos, aplito-pegmatitos que apenas diferem dos granitos pela granularidade, e que se encontram encaixados ou a cortar os xistos e grauvaques ao longo da estrada que liga Valdigem a Figueira (Teixeira et al., 1967).

Perto da central do Varosa existe um grande filão aplito-granítico, inclinado para norte, intercalado nas rochas xisto-grauváquicas metamorfizadas (Teixeira et al., 1967). A composição mineralógica é a de granitos alcalinos, moscovíticos. A granularidade, embora variável, mostra-se predominantemente grosseira, por vezes porfiróide a subporfiróide com megacristais de microclina, notando-se também grandes cristais de albite. Um filão da mesma natureza encontra-se um pouco mais a montante.

A ocidente do Fundo de Vila e de Valdigem encontra-se também um filão aplítico que corta o meandro formado pelo rio Varosa.





## 2.5. SOLOS

Segundo o IVDP (2010), o material originário dos solos, na maior parte da RDD, em particular ao longo do vale do Douro e seus afluentes, pertence à formação geológica do CXG, com algumas inclusões geológicas de natureza granítica. Apesar desta natureza originária comum, é possível distinguir-se dois grupos principais de solos nesta região. O primeiro corresponde aos solos onde a influência do homem foi muito marcada, resultado dos trabalhos de arroteamento e terraceamento que antecede a plantação da vinha, e designam-se por antrossolos. O segundo grupo corresponde aos solos onde a ação antrópica foi pouco significativa, conservando o seu perfil original, com modificações apenas nas camadas superficiais. Este último grupo divide-se em: leptossolos, tendo como principal característica a presença de rocha dura a menos de 30 cm de profundidade; cambissolos, quando o solo tem espessura superior a 30 cm; e fluviossolos que correspondem aos solos derivados de depósitos aluvionares recentes (Figura 2.9).

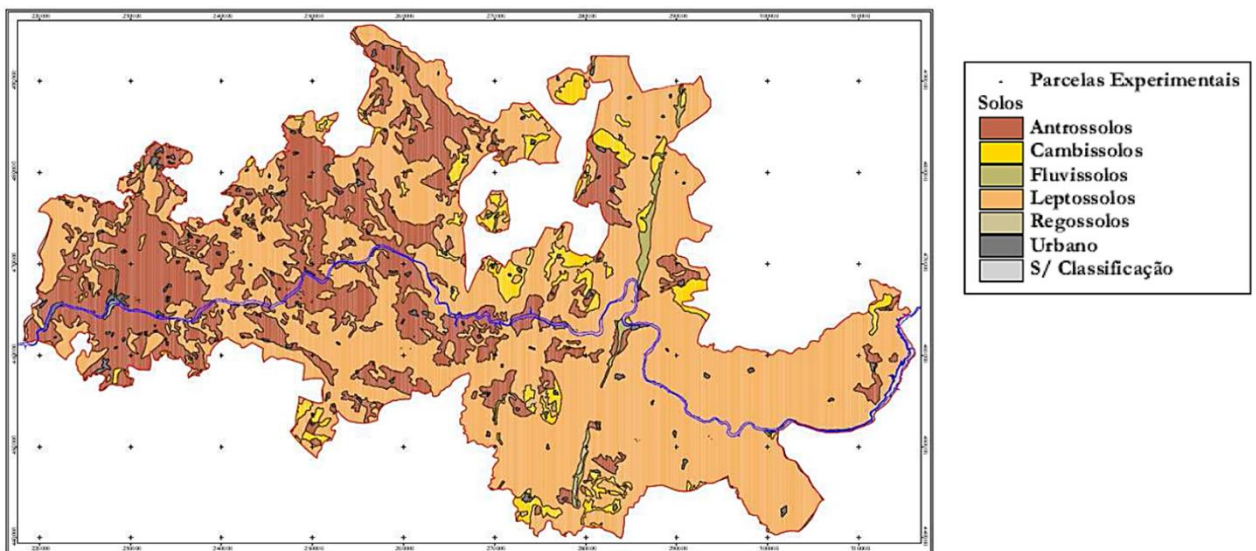


Figura 2.9 Mapa com a distribuição da tipologia de solos da Região Demarcada do Douro; escala 1:130000 (Vicente, 2010)

Relativamente às texturas, nesta região dominam os solos franco-arenosos finos e os franco-limosos com elevada pedregosidade à superfície e em profundidade. Estes solos são pobres em matéria orgânica (<1,5%), com uma gama de pH ácida (4,6 a 5,5) ou, menos frequentemente, pouco ácida (5,6 a 6,5) (Vicente, 2010).

No concelho de Lamego os leptossolos são característicos de zonas de altitudes elevadas



e de climas frios e húmidos, enquanto em áreas com relevo ligeiramente ondulado e em áreas planas ou plano-côncavas formaram-se os cambissolos. Os fluvisolos têm reduzida expressão no concelho e distribuem-se em pequenas manchas que ladeiam as margens do rio Douro e da ribeira de Tarouca. Os antrossolos são os que têm maior expressão, sobretudo nas encostas do Douro, apresentando uma ocupação maioritariamente agrícola (Figura 2.10) (CML, 2010).

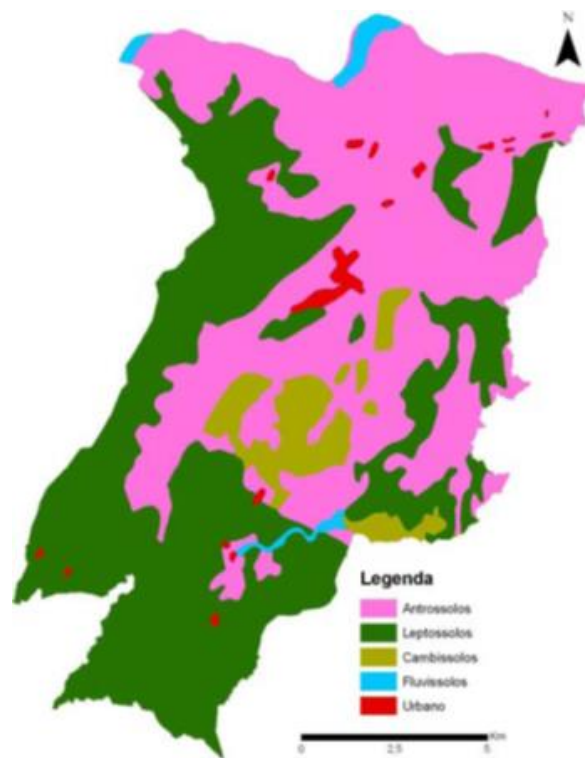


Figura 2.10 Distribuição dos tipos solos do Concelho de Lamego (CML, 2010)

## 2.6. HIDROGEOLOGIA

Em termos hidrográficos a RDD é dominada pela bacia hidrográfica do Douro, constituída por um conjunto extenso de cursos de água, na sua maioria correndo de sul para norte, sendo alguns dos mais importantes afluentes os rios Torto, Távora, Tedo, Varosa, Paiva, Balsemão, Cabrum e Bestança, aos quais se associa um extenso conjunto de ribeiras e cursos de água menores.

Na região de Lamego, as precipitações elevadas, aliadas à fraca permeabilidade do solo, criaram uma rede hidrográfica constituída por diversas linhas de água que formaram os rios (rio Varosa, rio Balsemão, rio Pedras, rio do Santo, rio dos Cubos) e ribeiras (ribeira



de Tarouca, ribeira do Neto, ribeira do Cairrão) que confluem para o rio Douro (CML, 2010). Na área de estudo o rio Varosa é o principal curso de água. Este nasce na serra da Nave, no concelho de Moimenta da Beira, tem um percurso de 45 km e desagua na margem esquerda do rio Douro. Tem um escoamento anual médio de 260,4 hm<sup>3</sup> (Moreira, 2009). Na zona de confluência do rio Varosa com o rio Balsemão, foi construída a barragem do Varosa, em 1976 (Figura 2.11), que tem 76 metros de altura e elevada importância a nível regional, sendo aproveitada para a produção de energia elétrica.



Figura 2.11 Albufeira da barragem do Varosa (imagem retirada do Google Earth)





### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. AMOSTRAGEM

Neste trabalho foram selecionados e recolhidos diferentes meios amostrais (solos, sedimentos e águas), para a caracterização geoquímica da área de estudo, com vista à avaliação do possível impacte ambiental causado pela atividade vinhateira praticada nesta região.

A campanha de amostragem foi realizada no mês de Setembro do ano 2012, antes do início da concretização desta dissertação.

No total foram recolhidas 50 amostras de solos, 2 cores de solos (PA e PB), 5 amostras de sedimentos superficiais e respetiva água intersticial, 4 cores de sedimentos (P1, P2, P3 e P4) e 5 amostras de águas superficiais. Para cada amostra recolhida foram tiradas as coordenadas com o auxílio de um recetor de sinal de GPS.

Os solos constituem um meio amostral de extrema importância, pois dão boas indicações sobre o tipo de rocha-mãe, permitindo ainda definir e localizar focos de poluição presentes na área amostrada.

As 50 amostras de solo da camada superficial (0-15 cm) foram recolhidas em três vinhas com idades distintas: uma vinha recentemente plantada, com menos de 15 anos (V1), outra com mais de 15 anos (V2) e a vinha mais antiga, com mais de 50 anos (V3). A vinha V1 tem uma altitude média de aproximadamente 289 metros, a vinha V2 tem uma altitude média de 280 metros e a vinha V3 é a que se encontra a maior altitude, a 380 metros. As amostras de solo foram recolhidas com auxílio de uma pá, sendo cada uma composta de duas sub-amostras: uma recolhida na parte mais interna do terraço (junto à videira) e outra na zona mais externa (junto da berma desse terraço).

Para a realização dos perfis verticais de solos selecionaram-se primeiramente 2 patamares distintos da vinha 1. O perfil PA foi realizado num patamar a menor altitude enquanto o perfil PB a maior altitude. Depois de removida a camada superficial da manta-morta, foi efetuada a amostragem com um trado manual e separadas individualmente as secções do solo das diferentes profundidades. O perfil PA, com 100 cm de profundidade, foi dividido em 6 secções (0-10 cm, e as restantes correspondendo a secções de 20 cm cada). O perfil PB (200 cm) foi dividido em 7 secções (0-1 cm, 1-20 cm, 20-50 cm, 50-110 cm, 110-140 cm, 140-170 cm e 170-200 cm).

Recolheu-se ainda mais uma amostra de solo, sem a influência do cultivo da vinha, para



determinação dos teores de fundo geoquímico (*background*) dos solos desta área e a sua comparação com os teores dos solos vinhateiros.

Todas as amostras de solos foram guardadas em sacos plásticos, devidamente selados e identificados e transportadas até ao laboratório numa arca térmica, devidamente refrigerada.

A localização das 50 amostras de solos de superfície e dos 2 perfis verticais é apresentada na Figura 3.1.

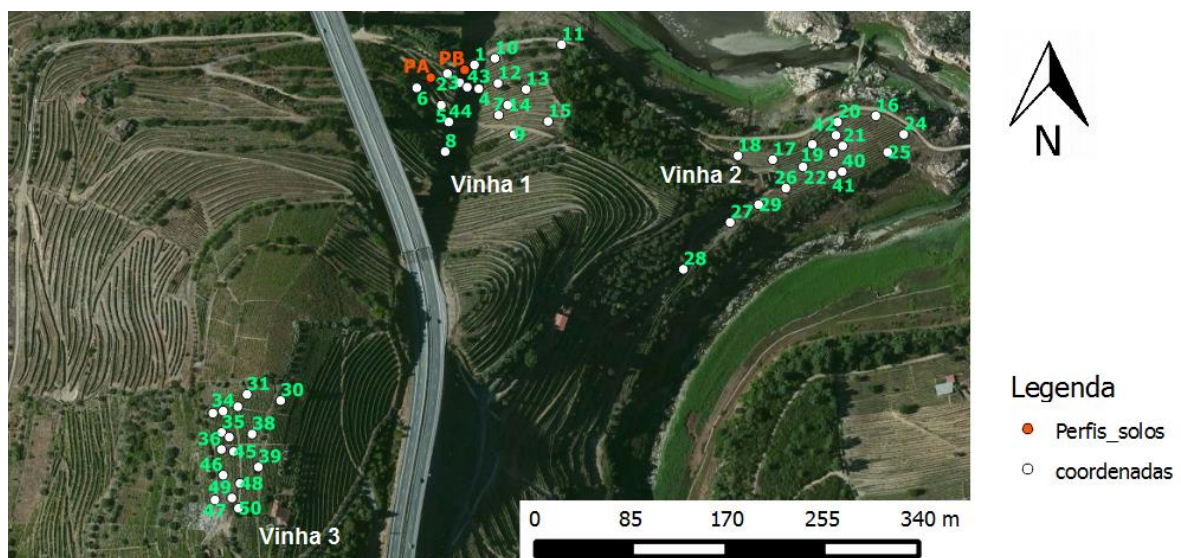


Figura 3.1 Localização das amostras de solos vinhateiros e dos perfis PA e PB

A amostragem das águas e dos sedimentos foi realizada para avaliar a influência dos solos e das atividades antrópicas na sua qualidade ambiental.

Os sedimentos superficiais (Figura 3.2), ou seja sedimentos de corrente de rio, foram amostrados com uma draga Shipeck.

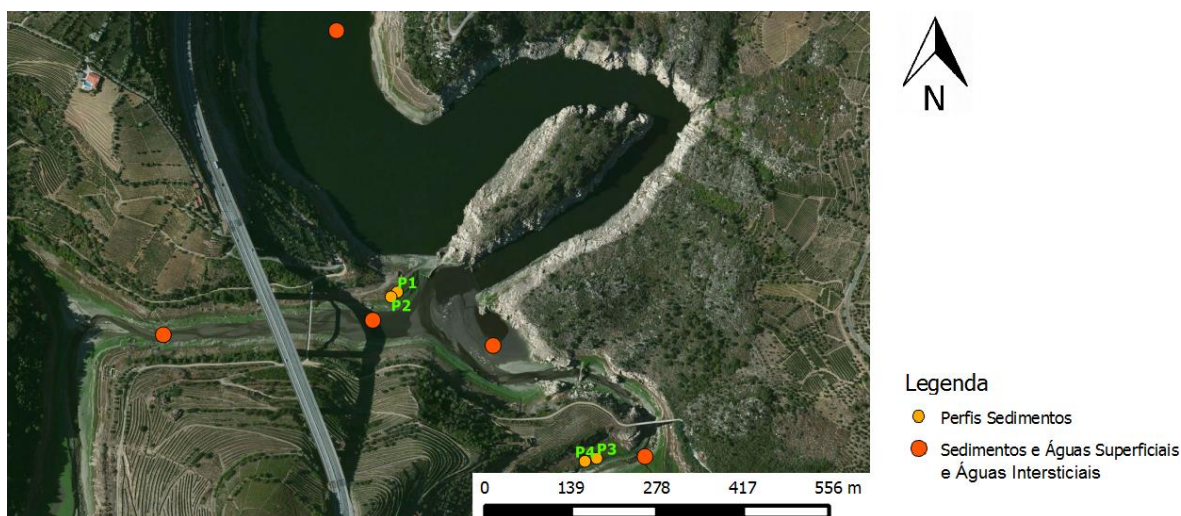
Os cores P1 e P2 foram recolhidos na barragem do Varosa e os restantes (P3 e P4) no rio Varosa (Figura 3.2), tendo sido realizados com um amostrador Agriseach Equipment, da Eijkelkamp. Este método consiste em cravar um tubo rígido na coluna de sedimentos, com a ajuda de um martelo, obrigando ao deslocamento da amostra para o interior do tubo, sem perturbação da mesma. Posteriormente, cada um dos cores foi seccionado da seguinte forma: o primeiro core, com 16 cm de profundidade, foi subdividido em 3 subamostras (0-5 cm, 5-10 cm e 10-16 cm); o segundo core, com 15 cm de profundidade, foi igualmente





subdividido em 3 subamostras (0-5 cm, 5-10 cm e 10-15 cm); o core P3, com 27 cm de profundidade, foi subdividido em 5 subamostras (0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15-20 cm e 20-27 cm); o core P4, com 19 cm de profundidade, foi subdividido em 4 subamostras (0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm e 15-19 cm).

À semelhança das amostras de solos, todas as amostras de sedimentos foram guardadas em sacos plásticos, devidamente selados e identificados e transportadas até ao laboratório numa arca térmica, devidamente refrigerada.



As águas intersticiais foram extraídas em laboratório dos sedimentos superficiais com o amostrador Rhizon Mom (Figura 3.3). O método de extração consiste em introduzir a extremidade porosa (branca) do Rhizon Mom na amostra (sedimentos superficiais), em que a água intersticial é extraída utilizando uma seringa sob vácuo.



Figura 3.3 Amostrador Rhizon Mom

As amostras das águas superficiais foram recolhidas nos mesmos locais onde foram amostrados os sedimentos superficiais (Figura 3.2). A amostragem das águas foi efetuada em garrafas de teflon previamente lavadas com um ácido nítrico diluído e depois com água destilada. No momento da recolha foram ainda enxaguadas com a água a amostrar, a qual foi rejeitada e só depois se procedeu ao seu enchimento completo para reduzir ao máximo a quantidade de ar dentro da garrafa e a conseqüente dissolução de substâncias gasosas que pudessem alterar as propriedades físico-químicas da água. Depois de identificadas foram guardadas ao abrigo da luz solar direta a uma temperatura constante de 4°C (dentro de uma arca frigorífica). Ainda em campo foi determinada a temperatura, pH e condutividade elétrica.

### 3.2. TRATAMENTO LABORATORIAL DAS AMOSTRAS

No laboratório as amostras de solos e sedimentos foram colocadas numa estufa a secar a uma temperatura não superior a 40 °C até não haver variação de massa. Depois cada amostra foi devidamente homogeneizada e quarteada até se obter duas amostras representativas da amostra inicial. Uma dessas amostras foi guardada tal e qual enquanto a outra foi peneirada e separada na fração <2 mm e <1 mm para os solos e sedimentos, respetivamente.

Seguidamente, uma porção de amostra foi moída com um almofariz de ágata, para análise química e análise mineralógica, enquanto da fração não moída foram separadas pequenas porções para determinações do pH, capacidade de troca catiónica (CTC) e bases de troca, matéria orgânica (MO), análise elementar de C, S e N, análise de nitratos e fósforo total e para a extração química seletiva sequencial (EQSS).





As amostras de águas intersticiais e superficiais foram filtradas com recurso a unidades de filtração Sterifil com filtros Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade. Seguidamente, uma porção de cada amostra (50 mL) foi acidificada com  $\text{HNO}_3$  para posterior análise dos catiões, enquanto na amostra não acidificada foram analisados os aniões (apenas nas águas superficiais foi feita esta análise).

### **3.3. MÉTODOS DE ANÁLISE**

Na análise de solos e sedimentos foram utilizados os seguintes métodos de análise: espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS) (análise de elementos metálicos); análise elementar (C, N e S); perda ao rubro (teor de MO); colorimetria (fósforo), extração química seletiva sequencial; difração de raio-x (análise mineralógica) e espectrometria de absorção atómica (análise das bases de troca). Nos solos e sedimentos foram ainda determinados o pH e a capacidade de troca catiónica (CTC).

Os métodos de análise utilizados para a análise das águas superficiais foram a cromatografia iónica (CI) e a análise química por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivo (ICP-OES). Também foram determinados os seguintes parâmetros: pH, temperatura e condutividade elétrica. Nas águas intersticiais apenas foi feita a análise química por ICP-OES.

Uma síntese dos procedimentos laboratoriais e das técnicas de análise utilizadas para cada meio amostras encontra-se representado através de um fluxograma na Figura 3.4.

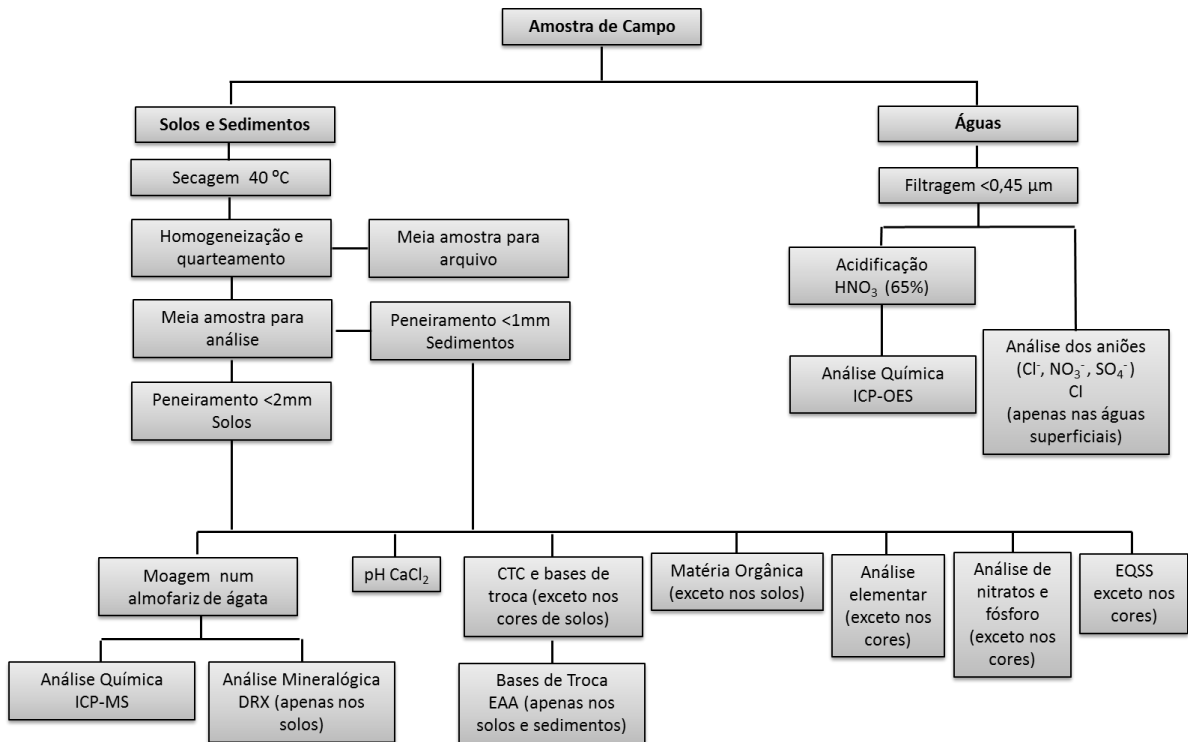


Figura 3.4 Fluxograma ilustrativo do tratamento laboratorial e metodologias analíticas aplicadas às amostras de solos, sedimentos e águas

### 3.3.1. Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos

O pH das amostras de solos e sedimentos foi determinado numa solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ), de acordo com a norma ISO 10390:1994. O procedimento consistiu na preparação de uma solução de  $\text{CaCl}_2$  (0.01 mol/L), a qual foi adicionada numa proporção 5 vezes superior à massa de solo/sedimento (5 g de amostra seca) num tubo de centrífuga. Posteriormente esta mistura foi agitada durante 5 minutos num agitador mecânico. Foram efetuadas duas medições do pH, passadas 2 h e 24 h de repouso após o período de agitação. Antes de cada medição a mistura foi agitada vigorosamente e o pH foi medido na suspensão de decantação.

As medições de pH, temperatura e condutividade elétrica das águas superficiais foram efetuadas *in situ* e confirmadas em laboratório.

Assim a medição dos valores de pH foi realizada com um medidor HI 8014 da HANNA Instruments, previamente calibrado com soluções padrão de valores de pH 4,0 e 7,2, ao qual se encontra associado uma sonda de temperatura. Para determinação da condutividade elétrica utilizou-se um condutímetro Cole-Parmer (Modelo 1481-50), após calibração com uma solução padronizada de KCl com uma condutividade de  $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$



<sup>1</sup> (25 °C).

### 3.3.2. Análise Mineralógica

A mineralogia dos solos foi caracterizada por DRX, em cerca de 1 g de amostra (análise de agregados não orientados) da fração <2 mm, previamente moída num almofariz de ágata para se obter uma fração mais fina e homogénea.

A análise foi efetuada num difratómetro Philips X'Pert, equipado com um feixe automático de divergência, com radiação (20mA, 40kV) de incidência do tipo  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) e com filtro de Ni. Os difratogramas foram obtidos para um intervalo de  $4 - 70^\circ$  ( $2\theta^\circ$ ), com um tempo de contagem de 0,5 s para cada  $0,02^\circ$  ( $2\theta^\circ$ ).

### 3.3.3. Determinação da Matéria Orgânica (MO)

A percentagem de MO total foi estimada por perda de massa após combustão (perda ao rubro), a  $430 \text{ }^\circ\text{C}$  de acordo com Schumacher (2002). Cerca de 5 g de cada amostra, crivadas a <2 mm, foram secas a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  durante quatro horas para remover a água residual. As amostras foram depois calcinadas a  $430 \text{ }^\circ\text{C}$  até não ocorrer variação da massa (cerca de 16 horas), e deixadas num exsiccador até arrefecerem. As amostras foram pesadas antes e depois de serem calcinadas e a perda de massa foi calculada e expressa como percentagem de peso.

### 3.3.4. Capacidade de Troca Catiónica (CTC)

A CTC e os catiões de troca foram determinados numa solução de cloreto de bário tamponizada a pH 8,1, usando trietanolamina, com base na norma ISO 13536:1995. Este método consiste na saturação de uma porção de amostra com a solução de cloreto de bário tamponizada, seguida pela adição de um excesso de sulfato de magnésio que precipita com o Ba existente (em solução e adsorvido na forma de sulfato de bário muito insolúvel), o que leva a que o Mg ocupe o lugar dos iões de troca. O excesso de Mg é depois determinado por titulação e o Na, K, Ca e Mg são determinados no extrato de cloreto de bário (bases de troca).

O procedimento consiste na pesagem de 2 g de solo (fração <2 mm) num tubo de centrífuga ao qual se adicionam 25 ml de solução de extração. Esta solução é obtida pela dissolução



de 100 g de cloreto de bário hidratado ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) em cerca de 800 ml de água destilada, à qual se adicionam mais 22.5 ml de trietanolamina ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2$ ) 3N. O pH é ajustado a  $8.1 \pm 0.1$  com HCl (1:1 v/v) e afere-se a 1000 ml. A amostra é agitada durante cerca de 3 minutos, repousa durante 5 minutos e é novamente agitada durante 3 minutos. Depois de centrifugada (3000rpmX5min), o sobrenadante é transferido para um balão volumétrico, aferido a 100 ml com a solução de extração. Esta solução é depois filtrada e o precipitado reservado para a análise dos catiões de troca ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ ).

Posteriormente, o precipitado é lavado com 25 ml de água destilada, centrifugado e, após a decantação do sobrenadante, pesa-se o precipitado de forma a conhecer a quantidade de água presente no solo. Posteriormente, adicionam-se 25 ml de  $\text{MgSO}_4$  0.1M ao precipitado anterior, agita-se durante 5 minutos e, após centrifugação (3000rpmX5min), o sobrenadante é filtrado. Este preparado é de seguida titulado com EDTA 0.05N. Para isto, transferem-se 10 ml de extrato para um Erlenmeyer e adicionam-se cerca de 10 ml de uma solução tampão  $\text{NH}_3\text{aq}/\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH=10) e 20 ml de água destilada. O indicador utilizado foi o Eriochrome Black T, adicionado em quantidade suficiente para se obter uma cor púrpura. A titulação com EDTA é feita até se obter uma cor azul clara. Para se determinar os valores de CTC de cada amostra foi aplicada a seguinte fórmula:

$$CTC = \frac{1}{m_{amostra}} \times \left( 250 - 10 \times \frac{N}{M} \times (25 + B - A) \right)$$

onde:

CTC =  $\text{cmol}^+/\text{kg}$

$m_{amostra}$  = massa do solo (g)

N = ml de EDTA utilizado na titulação

M = ml de EDTA utilizado no branco

B-A = quantidade de água na amostra de solo

### 3.3.5. Análise Química

#### 3.3.5.1. Análise Elementar

Nas amostras de solos e sedimentos foi determinado, por análise elementar, o conteúdo total (%) dos C, N e S. Para tal, foi utilizado um analisador elementar EuroVector, modelo EuroEA 3000, que opera com base na combustão dinâmica da amostra. Como materiais de referência certificados foram usados o High Organic Content Sediment, B2150 e o



Medium Organic Content Soil Standard, B2178, ambos da Elemental Microanalysis Limited.

### 3.3.5.2. Determinação dos Nitratos e do Fósforo

Os nitratos foram determinados pelo método de elétrico seletivo combinado.

O fósforo foi determinado por métodos espectrocolorimétricos com utilização do complexo ácido ascórbico – molibdato de amónio, tendo-se extraído e analisado duas frações: o fósforo total que representa todas as formas orgânicas e inorgânicas de fósforo, extraídas após mineralização das complexas moléculas orgânicas por incineração a 550 °C durante aproximadamente 2h, tendo a extração sido feita com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N; e o fósforo biodisponível que representa as formas mais reativas e mais disponíveis para as plantas do P nos sedimentos e solos, tendo a extração sido feita com cloreto de amónio 1 M por agitação das amostras durante 2 h.

### 3.3.5.3. Determinação dos Cátions de Troca

As bases de troca (Ca, K, Mg e Na), extraídas pela aplicação da metodologia de avaliação da CTC, foram determinadas com base na norma ISO 13536:1995, na solução de cloreto de bário acidificada por espectrometria de absorção atómica (GBC Sigma Avanta – Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro). A calibração foi feita com uma série de padrões entre 1 a 20 mg /l para o Ca, 0.1 a 3 mg/l para o K, 0.1 a 4 para o Mg e 0.1 a 2 mg/l para o Na. Adicionaram-se 2 ml do filtrado obtido, 1 ml de HCl 1mol/L e 7 ml de água para um frasco e agitou-se. O mesmo processo foi realizado para os brancos.

Os cálculos foram efetuados de acordo com as fórmulas:

$$[Exch] = \frac{([Exch_{amostra}] - [Exch_{branco}]) \times V_{amostra}}{m_{amostra}}$$

$$[Na_{Exch}] = \frac{0,435 \times ([Na_{amostra}] - [Na_{branco}])}{m_{amostra}}$$

$$[Ca_{Exch}] = \frac{0,499 \times ([Ca_{amostra}] - [Ca_{branco}])}{m_{amostra}}$$

$$[K_{Exch}] = \frac{0,256 \times ([K_{amostra}] - [K_{branco}])}{m_{amostra}}$$

$$[Mg_{Exch}] = \frac{0,823 \times ([Mg_{amostra}] - [Mg_{branco}])}{m_{amostra}}$$



onde:

$[Na_{Exch}], [K_{Exch}], [Ca_{Exch}], [Mg_{Exch}] = \text{cmol}^+ / \text{kg}$

$[Na_{amostra}], [K_{amostra}], [Ca_{amostra}], [Mg_{amostra}] = \text{concentração de elementos na amostra (mg/L)}$

$[Na_{branco}], [K_{branco}], [Ca_{branco}], [Mg_{branco}] = \text{concentração de elementos no branco (mg/L)}$

$m_{amostra} = \text{peso do solo (g)}$

#### **3.3.5.4. Análise dos Elementos Maiores, Menores e Traço**

A análise química das amostras de solos e sedimentos (51 elementos químicos) foi efetuada no laboratório acreditado ACME Labs por ICP-MS. A decomposição das amostras consistiu num ataque ácido de 0.5 g de cada amostra em *aqua regia* a 95 °C.

A análise química das amostras das águas intersticiais e superficiais foi igualmente elaborada no laboratório ACME Labs por ICP-OES, tendo sido analisados 36 elementos químicos.

#### **3.3.5.5. Extração Química Seletiva Sequencial (EQSS)**

Na EQSS os reagentes químicos são aplicados sequencialmente, onde cada passo da sequência se torna quimicamente mais agressivo do que o anterior. Em cada etapa são dissolvidos seletivamente os constituintes mineralógicos das amostras (Silva, et al., 2000).

A técnica de extração utilizada neste estudo foi desenvolvida por Cardoso Fonseca (1981), Cardoso Fonseca & Martin (1986) e otimizado por Patinha et al. (2004).

Os reagentes empregados foram os seguintes: acetato de amónio 1 M (pH 4.5), cloridrato de hidroxilamina 0.1 M numa solução de HNO<sub>3</sub> 0.026 M (pH 2.0), Tamm no escuro (pH 3.3), peróxido de hidrogénio, Tamm sob radiação UV (pH 3.3) e mistura de ácidos (*aqua regia*). Cada um deles é responsável pela extração das seguintes fases mineralógicas, respetivamente: catiões de troca e ligado a carbonatos, óxidos de manganês, óxidos de ferro amorfos, matéria orgânica e sulfuretos, óxidos de ferro cristalinos e óxidos e sulfuretos resistentes (parcialmente alguns silicatos).

As soluções resultantes de cada fase da EQSS foram enviados para laboratório acreditado (ACME Labs) para análise dos vários elementos por ICP-MS.

#### **3.3.5.6. Análise dos Aniões das Águas**

A Cromatografia Iónica (CI) é uma variante da cromatografia líquida utilizada para a análise



de iões inorgânicos (aniões tais como cloreto, fluoreto, nitrito, nitrato e sulfato; catiões como lítio, cálcio, amónia, magnésio, potássio e sódio) em várias matrizes. A grande vantagem desta técnica prende-se com a simplificação na determinação de espécies iónicas em simultâneo.

Este processo é utilizado exclusivamente para a separação de amostras iónicas ou ionizáveis (iões atómicos ou moleculares) e a separação é baseada na polaridade da amostra, com recurso a resinas de troca iónica. A separação dos analitos por cromatografia de troca iónica é baseada na incorporação de grupos funcionais na coluna de cromatografia de cargas opostas às cargas a separar, de forma que os componentes são seletivamente adsorvidos da fase móvel. Designa-se cromatografia de troca catiónica, quando se separam compostos de carga positiva e, cromatografia aniónica quando os compostos a separar são de carga negativa. Os componentes são depois eluídos por deslocamento de outros iões com o mesmo tipo de carga, mas com maior força de interação com a fase estacionária. Esta afinidade entre a fase móvel com a matriz pode ser controlada pelo pH, força iónica, temperatura ou concentração dos compostos (Ferro, 2010).

Esta técnica foi aplicada para determinar as concentrações dos aniões presentes nas águas superficiais, tendo-se utilizado um cromatógrafo DIONEX 2000i com um “loop” de 100 µL e um integrador CHROMJET.



### 3.4. CONTROLO DE QUALIDADE ANALÍTICA

O controlo de qualidade analítica interno permite ao laboratório controlar a precisão dos resultados (Magalhães de Carvalho, 2007). A precisão avalia a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas (Guia RELACRE nº13, 2000). Normalmente a precisão é calculada através da repetibilidade e reprodutibilidade. A repetibilidade é o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de uma mesma amostra (ou padrão), efetuadas sob as mesmas condições de medição, tal como, mesmo procedimento de medição, mesmo analista, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local e repetições num pequeno intervalo de tempo (Guia RELACRE nº13, 2000). O limite de repetibilidade dá-nos a capacidade para decidir se a diferença entre duplicados de uma amostra, é significativa (Guia RELACRE nº13, 2000). A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, ou padrão, efetuada sob condições variadas de medição, tais como, diferentes laboratórios, diferentes operadores, diferentes equipamentos e/ou épocas diferentes. O limite de reprodutibilidade dá-nos a capacidade para decidir se a diferença entre duplicados de uma amostra é significativa (Guia RELACRE nº13, 2000).

Neste trabalho o controlo de qualidade dos dados foi determinado através da análise de réplicas laboratoriais, duplicados de amostra e materiais de referência certificados (MR-NCS ZC e BGS).

Os valores do desvio padrão relativo a valores de RSD superiores a 20% não foram utilizados neste trabalho, tendo sido calculados através da seguinte fórmula:

$$RSD (\%) = \frac{stdev}{mean} \times 100$$

onde:

*stdev* – desvio padrão dos resultados dos duplicados de amostras

*mean* - média dos resultados dos duplicados de amostras

Nos resultados obtidos por ICP-MS, para os solos, verificou-se que o RSD nos duplicados das amostras é inferior a 10%, com exceção do Na que apresenta em duas amostras com valores de 17%. Nos cores de solos esses valores foram abaixo dos 10%.

Em relação aos materiais de referência, verifica-se que o Índice de Recuperação (IR) varia entre, aproximadamente, 61 e 119% para o material MR-NCS ZC. Quanto ao material BGS,





o IR varia entre 85 e 117%, com exceção do K, Na e Al, que apresentam valores mais elevados, acima dos 120%.

A fórmula utilizada para calcular o IR foi a seguinte:

$$IR (\%) = \frac{V_{analisado}}{V_{certificado}} \times 100$$

Onde:

*V<sub>analisado</sub>* – valor analisado

*V<sub>certificado</sub>* – valor certificado

Os valores de pH e matéria orgânica (MO) apresentam valores de RSD <10%.

Os resultados da capacidade de troca catiónica (CTC) e respetivos catiões de troca para os solos apresentam valores de RSD muito elevados, pelo que não foram utilizados. Isto deve-se provavelmente ao facto dos valores obtidos de CTC serem muito baixos, próximos do limite de quantificação do método. Pelas mesmas razões os valores de CTC dos cores de solos também não foram utilizados no trabalho.

Quanto aos sedimentos superficiais, os resultados da CTC e respetivos catiões de troca apresentam valores de RSD aceitáveis, a variar entre 0.5 e 16%, com exceção de uma amostra com 35%. Os resultados de CTC dos cores de sedimentos apresentavam valores de RSD inferiores a 10%.

### **3.5. TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS**

Os mapas da localização das amostras foram elaborados com o auxílio do *Software QGis* (versão 2.0.1) e os mapas georreferenciados de distribuição espacial foram elaborados com o auxílio do *Software Arcmap* (versão 10.2).

Para o tratamento dos dados obtidos em laboratório foram utilizados três métodos de cálculo: métodos univariados, bivariados e multivariados.

#### **3.5.1. Estatística Univariada**

A estatística univariada desenvolveu um conjunto de medidas de síntese e representações gráficas para resumir um conjunto de dados quantitativos e identificar anomalias (Sousa, 1999). Das medidas de síntese usadas para caracterizar os dados destacam-se: as medidas



de tendência central (média, mediana, mínimo e máximo) e as medidas de dispersão (neste trabalho apenas o desvio padrão foi utilizado).

O *software* utilizado para a análise estatística univariada foi o *Microsoft Excel*.

### **3.5.2. Estatística Bivariada**

Com a análise bivariada de dados, pretende-se apurar a correlação que existe entre duas variáveis analisadas. A correlação de um par de dados pode variar entre -1.0 e +1.0. O primeiro valor representa uma correlação negativa perfeita, enquanto o segundo representa uma correlação positiva perfeita. Os valores de correlação acima de -0.5 e abaixo de +0.5 representam dados não correlacionados (Davis, 1986).

Recorreu-se ao cálculo dos coeficientes Spearman para apresentar a correlação entre as diferentes variáveis. 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 (Davis, 1986).

O *software* utilizado para a análise estatística bivariada foi o *Andad* (Versão 7.12).

### **3.5.3. Estatística Multivariada**

#### **3.5.3.1. Análise em Componentes Principais**

Em diferentes domínios do conhecimento surgem frequentemente quadros multidimensionais onde estão presentes valores numéricos como resultado de um conjunto de medidas. Este é o tipo de quadro *input* característico de um método fatorial de análise de dados designado por Análise em Componentes Principais (ACP). Como *output* da ACP obtêm-se as relações entre as variáveis analisadas, bem como o sistema de semelhanças e oposições entre as amostras.

Na ACP a ideia básica é projetar indivíduos e propriedades em gráficos planos (de duas dimensões) definidos por um pequeno número de eixos, minimizando a perda de informação. Para reduzir a dimensionalidade do espaço, a ideia de base dos métodos fatoriais é pesquisar o conjunto de retas (vetores) do espaço da amostra que melhor se ajusta à nuvem de pontos inicial, de acordo com um certo critério de distância. A primeira reta, que melhor representa a nuvem inicial de pontos, chama-se 1º eixo fatorial e passa pelo centro de gravidade da nuvem e dá a sua direção de máximo alongamento. Prosseguindo com o mesmo algoritmo, procura-se um espaço ortogonal ao 1º eixo,



pesquisa-se a direção de maior alongamento e obtém-se o 2º eixo fatorial que dá a direção de alongamento de 2ª ordem. Continuando com o processo, poderão obter-se tantos eixos fatoriais quantas as variáveis presentes, e estes são classificados por ordem decrescente da sua importância na explicação da forma da nuvem inicial (Carriço, 1999).

Desta forma, os eixos fatoriais resultantes da ACP constituem uma base hierarquizada do espaço, onde cada eixo é responsável por uma determinada percentagem da inércia da nuvem. Os pontos representativos das variáveis são projetados numa esfera de raio unitário e a análise das proximidades ou oposições entre as variáveis é feita em termos de correlações, permitindo a visualização da explicação de cada uma ou de várias em conjunto com comportamento semelhante (Carriço, 1999).

Para encontrar o número de eixos a reter, foi aplicado neste trabalho o seguinte critério: escolher o número de eixos necessários para explicar pelo menos 70% da inércia da amostra (Davis, 1986).

Para esta análise utilizou-se o *software Andad* (Versão 7.12).

### 3.5.3.2. Análise de Clusters

Dado um conjunto de  $n$  indivíduos o objetivo é agrupá-los em classes ou subgrupos, de forma que cada subgrupo seja constituído por indivíduos com características semelhantes e que os vários subgrupos sejam todos dissemelhantes entre si. O principal problema consiste em identificar quais e quantas são as diferentes classes de indivíduos existentes nos dados disponíveis. A Análise de Clusters (AC) permite determinar esses subgrupos. Neste trabalho utilizou-se o método Hierárquico, onde o agrupamento por classes se procede por etapas, determinando-se a partir de  $n$  subgrupos, de um único indivíduo cada, sucessivas combinações de subgrupos considerados mais semelhantes. Assim, cada fusão reduz o número de subgrupos em uma unidade. O resultado deste método traduz-se num dendrograma (Halkidi, M. et al., 2001).

O *software* usado nesta análise foi o *Statistica* (Versão 8.0).





## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. SOLOS VINHATEIROS

A par de outras regiões vinhateiras, os solos da RDD são relativamente pobres, inóspitos para a maioria das práticas agrícolas, mas perfeitamente adaptados ao cultivo da vinha.

Esta escassez nutricional dos solos promove um grande desenvolvimento do sistema radicular em consequência da procura de nutrientes e de água em zonas mais profundas, o que confere às videiras uma grande estabilidade e resistência. A par, as condições climáticas muito particulares e a acidentada orografia contribuem para um *Terroir* que justifica a excelência dos vinhos produzidos nesta região.

#### 4.1.1. Caracterização Mineralógica dos Solos

A análise mineralógica dos solos permitiu verificar que os solos das três vinhas são constituídos essencialmente por quartzo, feldspato potássico, plagioclase, clorite, moscovite e caulinite (Figura 4.1). Em algumas amostras foram ainda detetadas quantidades acessórias de ilite, esmectite, goethite e calcite.

Em regra nos solos da vinha V1 ocorre uma maior quantidade de minerais acessórios comparativamente às outras vinhas, onde apenas em amostras pontuais foram identificados esses minerais. A percentagem de clorite é mais elevada nos solos das vinhas V1 e V2 do que na vinha V3. Este aspeto pode ser associado ao facto da vinha V3 estar localizada a maior altitude, estando por isso mais suscetível à erosão e meteorização das camadas superficiais, o que potencia a alteração mineral, nomeadamente da clorite que é um mineral facilmente alterável.

A calcite foi apenas identificada na amostra 50 (vinha V3). Provavelmente a presença de calcite pode estar associada à adição de corretivos nos solos ou, muito provavelmente, a uma zona de preparação de caldas para tratamentos das vinhas, como por exemplo, aquelas à base de calcário para a correção do pH do solo (SUVIDUR, 2012), visto que este caso está restrito a uma zona pontual.

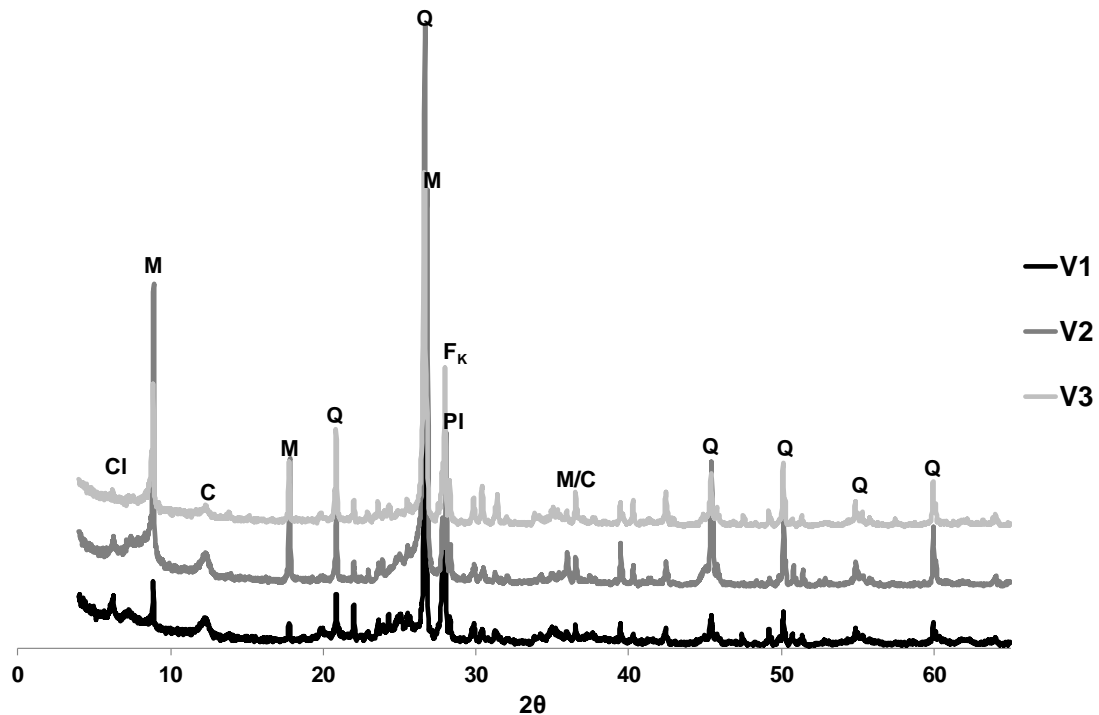


Figura 4.1 Difractogramas de 3 amostras representativas das vinhas V1, V2 e V3 (C – caulinite; Cl – clorite; FK – feldspato potássico; M – moscovite; Pl – plagioclase; Q – quartzo)

#### 4.1.2. Caracterização Geoquímica dos Solos

As Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os parâmetros estatísticos calculados a partir dos teores *quasi-totais* de Al, As, Ba, C, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn,  $P_{\text{bi biodisponível}}$ ,  $\text{NO}_3$  e pH nos solos das três vinhas amostradas (V1, V2 e V3, respetivamente).

De modo a avaliar o enriquecimento ou empobrecimento nos teores dos elementos químicos estudados nos solos das vinhas, calculou-se o índice de enriquecimento (IE), baseado nos conceitos inerentes ao índice proposto por Chon et al. (1996). Assim, o IE é a razão entre o teor de um dado elemento no solo da vinha e o teor desse mesmo elemento no solo sem influência das vinhas, amostrado para estimação dos teores de fundo geoquímico. Os valores inferiores ou iguais a 1 indicam que os elementos químicos se encontram em níveis abaixo ou considerados de fundo geoquímico da região, respetivamente, enquanto valores superiores a 1 revelam um enriquecimento desses elementos nos solos por fontes antrópicas ou geogénicas. Os teores dos elementos estudados nos solos das vinhas foram ainda comparados com valores típicos definidos na literatura (Kabata-Pendias, 2001; Kilby, 1998; Ontário Guidelines, 2011; Reimann & de



Caritat, 1998) (Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3). Os valores de Ontário Guidelines (2011) são os valores de fundo geoquímico estabelecidos para solos não contaminados para uso agrícola. Kabata-Pendias (2001) apresenta os valores de concentração média calculados considerando os teores determinados nos solos a nível mundial (CMS), enquanto Reimann & de Caritat, (1998) e Kilby, (1998) apresentam as concentrações medianas da camada superficial dos solos agrícolas de Inglaterra e do País de Gales.

Da análise da Tabela 4.1 verifica-se que os teores de  $\text{NO}_3$ , o Mn e o  $\text{P}_{\text{biodisponível}}$  apresentam grande amplitude e a existência de valores anómalos como indica a análise comparativa da média e da mediana. Os valores médios do IE indicam um enriquecimento para o  $\text{P}_{\text{biodisponível}}$  10 vezes superior e para o Cu e  $\text{NO}_3$  3 vezes superiores ao valor de fundo geoquímico. Os restantes elementos apresentam valores do IE muito próximos de 1, exceto os teores de C, N e S que são muito inferiores a 1, evidenciando um empobrecimento dos solos da vinha V1 em matéria orgânica. Os valores de pH do solo são ácidos e o valor médio é inferior ao valor de fundo geoquímico.

Os teores médios dos solos da vinha V1 estão abaixo dos valores definidos pelas normas de Ontário (Ontário Guidelines, 2011), enquanto os valores medianos de Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg e Ni são superiores aos valores medianos dos solos de Inglaterra e País de Gales (Reimann & de Caritat, 1998). Com exceção do Cu, os teores medianos mais elevados devem-se provavelmente às diferentes litologias que condicionam a tipologia dos solos. Os teores mais elevados de Cu têm, muito provavelmente uma origem antropogénica, ou seja, relacionado com as atividades vitícolas.



Tabela 4.1 Estatística descritiva do conjunto global de dados relativos às amostras de solo da vinha V1

		Média ± devp	Med.	Máx	Mín	V <sub>f</sub>	IE	Ontário	CMS	VNC
Al	%	3.95±0.41	4.01	4.48	3.18	3.39	1.27	-	-	2.79
As	mg/kg	11.51±2.40	11.4	15.7	5.9	28	0.41	11	-	-
Ba	mg/kg	153.24±25.47	157	206	107	134	1.14	210	-	121
C	%	0.69±0.33	0.6	1.67	0.23	4.57	0.15	-	-	-
Ca	%	0.11±0.02	0.11	0.14	0.08	0.21	0.52	-	-	.33
Ce	mg/kg	97.69±11.03	98.1	119	78.8	72.9	1.34	-	-	-
Co	mg/kg	15.52±0.97	15.8	16.8	12.9	13.1	1.18	19	7.9	9.8
Cr	mg/kg	50.04±3.78	50.8	56.3	42.8	45	1.11	67	-	39.3
Cu	mg/kg	62.05±21.43	58.4	109	37.4	16.6	3.74	62	-	18.1
Fe	%	3.73±0.23	3.69	4.1	3.3	2.99	1.25	-	-	2.68
K	%	0.66±0.16	0.65	0.93	0.34	0.61	1.08	-	-	0.46
La	mg/kg	47.95±5.31	48.5	56	37.4	30.1	1.59	-	-	-
Mg	%	1.07±0.08	1.06	1.24	0.92	0.84	1.27	-	-	0.30
Mn	mg/kg	525.1±136.3	483	823	368	751	0.70	-	437	577
N	%	0.06±0.02	0.06	0.08	0.02	0.308	0.19	-	-	-
Na	%	0.01±0.00	0.013	0.025	0.01	0.025	0.53	-	-	0.02
Ni	mg/kg	31.52±2.20	32	34.6	27.7	28.3	1.11	37	22	22.6
P	%	0.05±0.02	0.05	0.09	0.03	0.05	1.08	-	-	-
Pb	mg/kg	18.7±1.9	18.8	22	15.7	15.1	1.23	45	25	40
S	%	0.03±0.01	0.03	0.06	0.02	0.18	0.12	-	-	-
V	mg/kg	50.3±4.5	51	59	39	47	1.07	86	-	-
Zn	mg/kg	83.8±6.7	84.5	99	73.4	77	1.09	290	64	82
P Biodisp	mg/kg	9.7±11.4	4.96	34.76	0	0.9	10.8	-	-	-
NO <sub>3</sub>	mg/kg	449.9±557.6	213.0	2128.1	12.24	131.6	3.4	-	-	-
pH (CaCl <sub>2</sub> )	-	4.58±0.43	4.66	5.11	3.18	4.91	-	-	-	-

Devp – desvio padrão; Med. – mediana; Máx – máximo; Mín – mínimo; V<sub>f</sub> - Valor de fundo geoquímico; IE - Índice de Enriquecimento; Ontário Guidelines – Soil Groundwater and Sediment Standards for the Use Under Part XV.1; CMS – Concentração média nos solos a nível mundial (Kabata-Pendias, 2001); VNC – Valores normais de concentração (Kilby, 1998; Reimann & de Caritat, 1998)

Na vinha V2 (Tabela 4.2) os teores Cu, o NO<sub>3</sub>, o Mn e o P<sub>biodisponível</sub> apresentam grande variação, evidenciando-se alguns valores anómalos. Os valores médios do IE indicam um enriquecimento mais significativo do Cu e do P<sub>biodisponível</sub> relativamente ao valor de fundo geoquímico. Verifica-se ainda que os valores de C, S e N são muito baixos e que o pH dos solos é ácido.

Comparando os teores dos componentes analisados com os valores da literatura verifica-se que estes se encontram de um modo geral abaixo dos valores de referência para solos (Kabata-Pendias, 2001; Kilby, 1998; Ontário Guidelines, 2011; Reimann & de Caritat, 1998).





Tabela 4.2 Estatística descritiva do conjunto global de dados relativos às amostras de solo da vinha V2

		Média ± devp	Med.	Máx	Mín	V <sub>f</sub>	IE	Ontário	CMS	VNC
Al	%	3.95±0.42	4.01	4.8	3.26	3.39	1.17	-	-	2.79
As	mg/kg	10.8±4.4	8.6	22.2	6.9	28	0.39	11	-	-
Ba	mg/kg	156.8±28.8	164	207	88.1	134	1.17	210	-	121
C	%	1.01±0.51	1.01	2.04	0.19	4.57	0.22	-	-	-
Ca	%	0.10±0.04	0.11	0.17	0.04	0.21	0.50	-	-	.33
Ce	mg/kg	32.9±11.6	90.5	114	75	72.9	1.27	-	-	-
Co	mg/kg	15.6±1.6	15	19	13.8	13.1	1.19	19	7.9	9.8
Cr	mg/kg	51.6±4.4	51.5	64.6	46.3	45	1.15	67	-	39.3
Cu	mg/kg	35.4±30.4	28.1	150	17.8	16.6	2.13	62	-	18.1
Fe	%	3.74±0.22	3.78	4	3.38	2.99	1.25	-	-	2.68
K	%	0.97±0.21	1.01	1.27	0.4	0.61	1.59	-	-	0.46
La	mg/kg	45.42±5.42	44.3	56.3	39.6	30.1	1.51	-	-	-
Mg	%	1.12±0.08	1.13	1.27	1.01	0.84	1.33	-	-	0.30
Mn	mg/kg	419.00±68.35	388	594	351	751	0.56	-	437	577
N	%	0.09±0.04	0.09	0.16	0.02	0.308	0.29	-	-	-
Na	%	0.02±0.00	0.016	0.022	0.012	0.025	0.64	-	-	0.02
Ni	mg/kg	31.23±2.27	31.1	36.3	27.3	28.3	1.10	37	22	22.6
P	%	0.05±0.01	0.05	0.07	0.03	0.05	0.99	-	-	-
Pb	mg/kg	17.24±2.31	16.8	22.7	13.7	15.1	1.14	45	25	40
S	%	0.03±0.01	0.02	0.04	0.02	0.18	0.11	-	-	-
V	mg/kg	51.82±4.52	53	65	44	47	1.10	86	-	-
Zn	mg/kg	84.26±5.46	84	95.5	72.5	77	1.09	290	64	82
P Biodisp	mg/kg	3.62±5.22	1.7	20.86	0.22	0.9	4.02	-	-	-
NO <sub>3</sub>	mg/kg	66.85±75.36	36.22	303.69	2.25	131.6	0.51	-	-	-
pH (CaCl <sub>2</sub> )	-	4.31±0.30	4.23	5.06	3.93	4.91	-	-	-	-

Devp – desvio padrão; Med. – mediana; Máx – máximo; Mín – mínimo; V<sub>f</sub> - Valor de fundo geoquímico; IE - Índice de Enriquecimento; Ontário Guidelines – Soil Groundwater and Sediment Standards for the Use Under Part XV.1; CMS – Concentração média nos solos a nível mundial (Kabata-Pendias, 2001); VNC – Valores normais de concentração (Kilby, 1998; Reimann & de Caritat, 1998)

Na vinha V3 (Tabela 4.3) o NO<sub>3</sub> e o Mn são as variáveis que apresentam maior amplitude dos resultados, contrariamente aos restantes elementos onde as diferenças dos valores da média e da mediana são pouco significativos. O IE mostra um enriquecimento muito significativo do P<sub>biodisponível</sub> (cerca de 17 vezes) e do Cu (cerca de 8.7 vezes) relativamente aos valores de fundo geoquímico. À semelhança do verificado para as vinhas V1 e V2 os teores de C, N e S são baixos, comparativamente aos valores de fundo geoquímico, embora ligeiramente mais elevados que nestas duas vinhas. Os valores de pH também são ácidos.

As restantes variáveis apresentam valores similares aos das outras vinhas (V1 e V2) e abaixo ou próximo dos valores de referência para solos não contaminados (Kabata-Pendias, 2001; Kilby, 1998; Ontário Guidelines, 2011; Reimann & de Caritat, 1998).



Tabela 4.3 Estatística descritiva do conjunto global de dados relativos às amostras de solo da vinha V3

		Média ± devp	Med.	Máx	Mín	V <sub>f</sub>	IE	Ontário	CMS	VNC
Al	%	3.93±0.26	3.9	4.29	3.26	3.39	1.16	-	-	2.79
As	mg/kg	9.88±2.57	8.8	14.3	7.3	28	0.35	11	-	-
Ba	mg/kg	169.75±29.93	169	262	122	134	1.27	210	-	121
C	%	1.49±1.23	1.09	5.32	0.66	4.57	0.33	-	-	-
Ca	%	0.13±0.20	0.08	0.86	0.03	0.21	0.60	-	-	.33
Ce	mg/kg	88.42±7.40	87.5	108	80	72.9	1.21	-	-	-
Co	mg/kg	14.60±1.41	15.15	17.2	12.4	13.1	1.11	19	7.9	9.8
Cr	mg/kg	53.85±4.73	53.6	65.4	45	45	1.20	67	-	39.3
Cu	mg/kg	144.49±41.26	142	211	23.9	16.6	8.7	62	-	18.1
Fe	%	3.96±0.28	4.01	4.4	3.37	2.99	1.32	-	-	2.68
K	%	1.19±0.16	1.24	1.39	0.88	0.61	1.95	-	-	0.46
La	mg/kg	45.11±2.87	45.75	50.9	40.3	30.1	1.50	-	-	-
Mg	%	1.25±0.10	1.26	1.43	1.01	0.84	1.48	-	-	0.30
Mn	mg/kg	423.00±89.09	408.5	712	311	751	0.56	-	437	577
N	%	0.14±0.07	0.11	0.35	0.06	0.308	0.45	-	-	-
Na	%	0.02±0.00	0.019	0.024	0.013	0.025	0.77	-	-	0.02
Ni	mg/kg	31.73±2.21	31.45	35.2	26.5	28.3	1.12	37	22	22.6
P	%	0.07±0.04	0.06	0.22	0.03	0.05	1.42	-	-	-
Pb	mg/kg	17.22±3.05	16.3	25.4	14.3	15.1	1.14	45	25	40
S	%	0.03±0.01	0.03	0.05	0.02	0.18	0.15	-	-	-
V	mg/kg	52.63±3.58	53	58	45	47	1.12	86	-	-
Zn	mg/kg	99.08±26.17	93.95	195	83.7	77	1.29	290	64	82
P <sub>biodisp</sub>	mg/kg	15.45±7.90	15.21	32.12	1.53	0.9	17.16	-	-	-
NO <sub>3</sub>	mg/kg	119.6±266.2	38.56	1079.4	10.74	131.6	0.91	-	-	-
pH (CaCl <sub>2</sub> )	-	4.34±0.64	4.23	6.56	3.71	4.91	-	-	-	-

Devp – desvio padrão; Med. – mediana; Máx – máximo; Mín – mínimo; V<sub>f</sub> - Valor de fundo geoquímico; IE - Índice de Enriquecimento; Ontário Guidelines – Soil Groundwater and Sediment Standards for the Use Under Part XV.1; CMS – Concentração média nos solos a nível mundial (Kabata-Pendias, 2001); VNC – Valores normais de concentração (Kilby, 1998; Reimann & de Caritat, 1998)

O pH influencia fortemente os fatores abióticos do solo, tal como a disponibilidade do C e outros nutrientes (Andersson et al., 2000; Kemmitt et al., 2005; Kemmitt et al., 2006), assim como a solubilidade dos metais (Firestone et al., 1983; Flis et al., 1993). Em solos vinhateiros, os principais processos responsáveis pela acidificação dos solos são: a lixiviação das bases (Na<sup>+</sup>; Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>), a remoção das bases pelas videiras, a aplicação repetida de fertilizantes acidificadores, tais como os que contêm amónio (sulfato de amónio, ureia, etc), a aplicação de enxofre, entre outros.

De facto, apesar dos solos da região de estudo serem ácidos, os solos sob influência das atividades vinhateiras apresentam valores de pH tendencialmente mais baixos do que os solos sem influência da vinha, embora a idade da vinha não pareça ter influência na acidificação dos solos (Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3).



Hinckley et al. (2011) conclui que a aplicação de enxofre elementar nas vinhas em doses baixas e com relativa frequência resulta na oxidação rápida do S na camada superficial do solo, gerando  $\text{SO}_4^{2-}$  e um ligeiro aumento da acidez. Por outro lado, é de conhecimento geral que as aplicações do S nas vinhas são prática recorrente e, por vezes, em quantidades muito superiores ao necessário. Apesar disso, os teores de S nas três vinhas são muito semelhantes e inferiores ao valor de fundo geoquímico, o que indica a baixa capacidade de fixação deste elemento no solo (Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3). Provenzano (2011) concluiu que as condições de calor e humidade poderão causar a rápida decomposição da matéria orgânica e a subsequente absorção do enxofre (na forma de sulfato) pela planta e/ou o seu decréscimo por processos de volatilização e de lixiviação.

Os elementos As, Ba, Co, Cr, La, Ni, Pb, S, V e Zn apresentam valores médios muito idênticos nas 3 vinhas e semelhantes ao valor de fundo geoquímico, com exceção do As e S (teores mais baixos) e do La para o qual ocorre enriquecimento. Estes elementos parecem indicar a componente geogénica dos solos.

As concentrações médias do C, Fe, K, Mg e N são menores na vinha nova (V1) e maiores na vinha velha (V3), indiciando uma correlação positiva com a idade das vinhas.

Neste trabalho será focado em maior detalhe os seguintes componentes: Cu,  $P_{\text{total}}$  e  $P_{\text{biodisponível}}$ , C, N e  $\text{NO}_3$ , quer pela sua importância como nutrientes essenciais, quer pela sua relevância como potenciais contaminantes quando presentes em concentrações elevadas (caso do Cu, P e  $\text{NO}_3$ ).

O Cu é um nutriente essencial, mas em excesso no solo torna-se tóxico para as plantas e alguns microrganismos, perturbando o ciclo dos nutrientes e inibindo a mineralização dos nutrientes essenciais, tais como o N e P (Romić et al., 2014). A concentração de Cu nos solos vinhateiros depende grandemente da quantidade introduzida no agroecossistema, a qual está relacionada com a idade da vinha e o número de tratamentos anuais. Trabalhos anteriores demonstraram que solos de regiões mais húmidas apresentam teores de Cu mais elevados (Delusia et al., 1996; Brun et al., 1998; Mirlean et al., 2007), o que está relacionado com a maior aplicação de fungicidas à base de Cu. Para além da quantidade aplicada de fungicidas, o teor de Cu depende igualmente do tipo de solo, uma vez que condiciona a sua mobilidade.

Os teores de Cu em V1 variam entre 37–109 mg/kg, com um valor médio de 62 mg/kg, em V2 entre 18–150 mg/kg e média de 35 mg/kg, enquanto em V3 entre 121–211 mg/kg com uma média de 153 mg/kg. Como se pode observar na Figura 4.2, existe uma grande heterogeneidade nos teores de Cu entre vinhas, e mesmo para cada vinha. Esta



heterogeneidade pode estar relacionada com aplicações de pesticidas com frequências e dosagens distintas e com a idade da vinha por efeitos de acumulação do Cu, onde também as novas plantações, estabelecidas em locais onde no passado existiriam antigas vinhas, podem evidenciar estes processos de acumulação do Cu. Isto está de acordo com os resultados obtidos, que mostram teores de Cu muito mais elevados na vinha mais antiga (V3). Por outro lado, a vinha V1, apesar de mais recente, tem teores mais elevados que a vinha V2, o que se pode explicar pelo facto de ter sido replantada num local onde anteriormente existiria uma vinha antiga. A remobilização de camadas sub-superficiais do solo (até cerca de 1 m), onde ocorrem muitas vezes horizontes de acumulação, podem ajudar a explicar os teores mais elevados de Cu nos solos à superfície desta vinha.

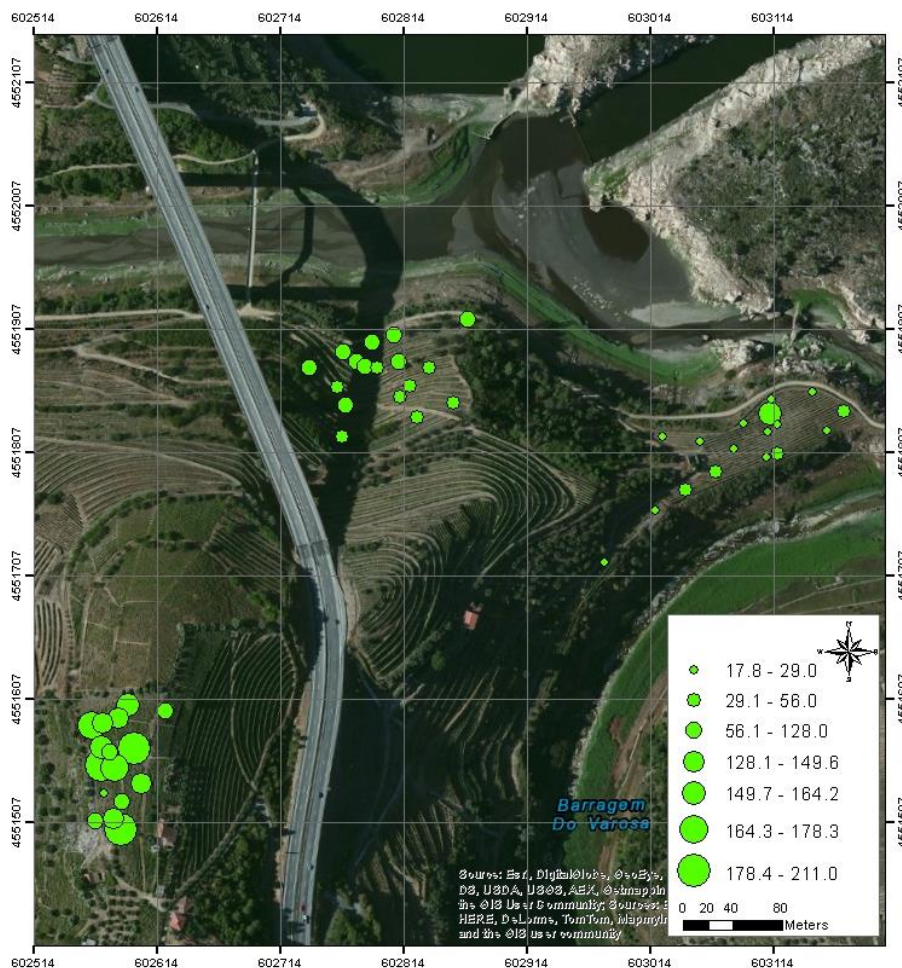


Figura 4.2 Distribuição espacial dos teores de Cu

Quase metade das amostras de solos vinhateiros recolhidas têm teores acima de 60 mg/kg de Cu, que representa a concentração crítica a partir da qual é possível haver efeitos de



toxicidade para as plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Pietrzak & McPhail, 2004; Rusjan et al., 2007). Na vinha V3, com exceção de uma, todas as restantes tem concentrações acima deste valor crítico. Por outro lado, se atendermos ao valor de fundo geoquímico da região (16 mg/kg) pode-se concluir que há um considerável enriquecimento de Cu nos solos vinhateiros, o que confirma uma origem antrópica.

O P é um elemento essencial no desenvolvimento das plantas, podendo a sua disponibilidade nos solos ser afetada por uma série de reações físicas, químicas e bioquímicas (Duda et al., 2013). O  $P_{total}$  nos solos é em regra baixo variando entre 50 e 1100 mg/kg (Varenes, 2003), sendo o valor de fundo geoquímico da região em estudo de 500 mg/kg. Na vinha V1 o P varia entre 300 e 900 mg/kg, na vinha V2 varia entre 300 e 700 mg/kg e na vinha V3 entre 300 e 2200 mg/kg.

Um outro problema, a par das baixas concentrações de P nos solos, diz respeito à baixa disponibilidade para as plantas, visto que o P encontra-se essencialmente na forma adsorvida ou precipitada. Com a adição continuada de fertilizantes fosfatados, ocorre a acumulação de P em formas inorgânicas e orgânicas e, embora a acumulação seja mais pronunciada nas formas inorgânicas, ambas têm capacidade semelhante de fornecer P às plantas através do aumento da quantidade de P solúvel (Gatiboni et al., 2007). O esperado é que se a quantidade de fertilizantes fosfatados aplicados é elevada, o teor de  $P_{biodisponível}$  também o seja. No entanto, do P adicionado no solo apenas 10-20% é absorvido pelas plantas, o que leva os agricultores a aplicar grandes quantidades de fertilizantes fosfatados. Solos deficientes em P e com pH ácido necessitam de grandes quantidades de P, de modo a atingir-se a saturação da capacidade de adsorção do solo, permitindo que o excedente de P fique disponível para as videiras. Assim, a quantidade de fósforo em solução irá depender da capacidade de retenção solo, a qual depende de vários fatores como: quantidade e tipo de argila, reatividade do solo, quantidade de matéria orgânica e o potencial redox do solo (Varenes, 2003). Contudo, o aumento de P em formas mais solúveis poderá facilitar a sua transferência para as águas superficiais e/ou subterrâneas (Ceretta et al. 2010; Pingjin et al. 2010), o que pode representar riscos ambientais através da promoção de processos de eutrofização.

Os resultados mostram que a vinha V1 tem teores de  $P_{biodisponível}$  a variar entre 0 e 34.76 mg/kg e um valor médio de 9.7 mg/kg, a vinha V2 de 0.22 a 20.86 mg/kg, sendo o valor médio de 3.62 mg/kg e a vinha V3 apresenta teores que variam de 1.53 a 32.1 mg/kg, com uma média de 15.45 mg/kg. A análise da Figura 4.3 mostra que a distribuição do  $P_{total}$  e do  $P_{biodisponível}$  nos solos é distinta entre as diferentes vinhas, sendo também muito variável em





cada uma das vinhas. Na vinha velha (V3) os teores de  $P_{total}$  e  $P_{biodisponível}$  são muito mais elevados do que nas restantes o que poderá estar relacionado com efeitos de acumulação ao longo do tempo. No entanto, a vinha média (V2) tem teores mais baixos do que a vinha mais recente (V1). Esta situação pode estar relacionada com o processo de replantação da vinha em V1, com a consequente remobilização dos horizontes de acumulação do solo, tal como explicado anteriormente, ou também com o tipo de fertilizante fosfatado utilizado.

Os fertilizantes fosfatados estão normalmente disponíveis em três formas: solúvel em água, solúvel em citrato e insolúvel em citrato. Os solúveis em água e, em menor extensão, as formas solúveis em citrato apresentam uma mais rápida disponibilidade do P para as plantas, enquanto a forma insolúvel em citrato (ex.: rocha fosfatada) atua como uma fonte de libertação lenta do P e pode levar anos a tornar-se biodisponível para as videiras, dependendo do pH do solo. Contudo, quanto maior for a percentagem de P solúvel mais caros se tornam os fertilizantes, daí um número elevado de agricultores utilizarem fertilizantes de baixa solubilidade em água.

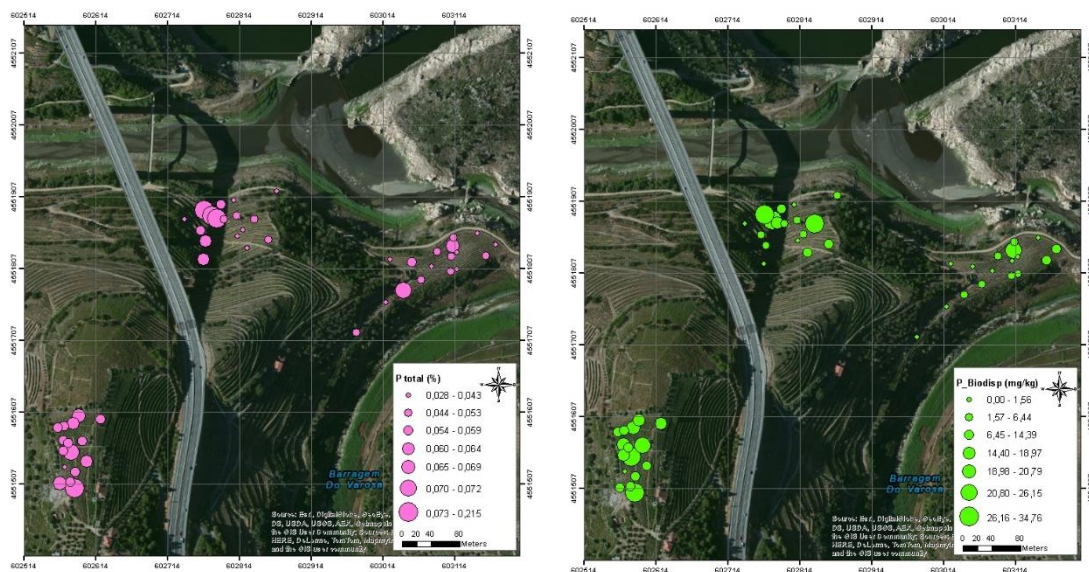


Figura 4.3 Distribuição espacial do  $P_{total}$  e  $P_{biodisponível}$ .

O N no solo poderá ter várias proveniências: fixação biológica do azoto atmosférico, deposição a partir da atmosfera, águas de rega e aplicação de fertilizantes, onde pode ser encontrado sob diferentes formas químicas, nomeadamente, sob forma nítrica, amoniacal e inorgânica (Varenes, 2003). Mais de 95% do N encontra-se nos solos em formas orgânicas, e apenas 1 a 3% deste N é mineralizado em cada ano. A mineralização a partir da matéria orgânica leva à formação do ião amónio ( $NH_4^+$ ) ou pode ser introduzido nos



solos na forma de fertilizantes. O  $\text{NH}_4^+$  poderá ser oxidado por bactérias autotróficas levando à formação do ião nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). As plantas usam como fonte de azoto quer o  $\text{NH}_4^+$ , quer o  $\text{NO}_3^-$ . O  $\text{NH}_4^+$  pode ficar retido por adsorção no complexo de troca, ficando biodisponível para as plantas e parcialmente protegido de ser lixiviado. O  $\text{NO}_3^-$  é muito mais móvel nos solos e não tende a ser adsorvido na matriz do solo, isto é, não forma compostos insolúveis. Por conseguinte, é muito biodisponível, mas também pode ser facilmente perdido por lixiviação e por desnitrificação (Varenes, 2003), levando à contaminação das águas superficiais e subterrâneas. A perda do  $\text{NO}_3^-$  causa impactos económicos e ambientais, pelo que a redução das perdas de nitratos do solo contribui para um melhor aproveitamento do N pelas culturas e, conseqüentemente, um aumento da produtividade dos solos. Assim, haverá uma maior rendibilidade económica na aplicação mais regrada de fertilizantes e de outros fatores de produção e uma diminuição na quantidade de nitratos lixiviados para as águas onde podem causar processos de eutrofização.

A Figura 4.4 mostra a distribuição espacial do N e do  $\text{NO}_3^-$  nas três vinhas amostradas. Os teores de N correlacionam-se com a idade das vinhas, sendo mais elevados na vinha V3 e mais baixos na vinha V1. No entanto, o mesmo não se verifica para o  $\text{NO}_3^-$ , onde a vinha V1 tem teores muito elevados (12.2–2128 mg/kg) em relação às outras duas vinhas. Na vinha V3, o  $\text{NO}_3^-$  varia entre 10.7 e 1079 mg/kg, com um valor médio de 120 mg/kg (o valor máximo deve-se à amostra 50 que tem teores muito elevados e anómalos em vários elementos, provavelmente devido à preparação de caldas de corretivos, fertilizantes ou pesticidas para aplicação na vinha), enquanto a vinha V2 apresenta teores muito mais baixos, variando entre 2.2 e 304 mg/kg.

As diferenças entre os teores de N e  $\text{NO}_3^-$  nas vinhas, cujo comportamento é praticamente inverso, podem estar relacionadas com distintos factores como: processos de mineralização/imobilização do N, lixiviação do  $\text{NO}_3^-$ , ou com a quantidade, regularidade e tipologia dos fertilizantes usados em cada caso. De facto, na vinha velha (V3) parecem estar favorecidos processos de imobilização do N, pela sua conversão em formas orgânicas, enquanto na vinha nova (V1) os processos de nitrificação podem ser favorecidos pela remobilização dos solos ou, muito provavelmente, por uma maior adição de fertilizantes enriquecidos em nitratos. Outro aspecto que não é de menosprezar é a influência que a topografia pode ter nos processos de lixiviação. A vinha V3 é aquela que se apresenta a maior cota, pelo que pode ser favorecida a lixiviação do  $\text{NO}_3^-$ , enquanto na vinha V1 a cota é mais baixa, podendo mesmo ocorrer processos de acumulação por lixiviação das vinhas localizadas em cotas superiores. Contudo, uma maior avaliação destes processos poderá ser facilitada pela comparação com dados de C, matéria orgânica



e razões C:N, que se apresentam de seguida.

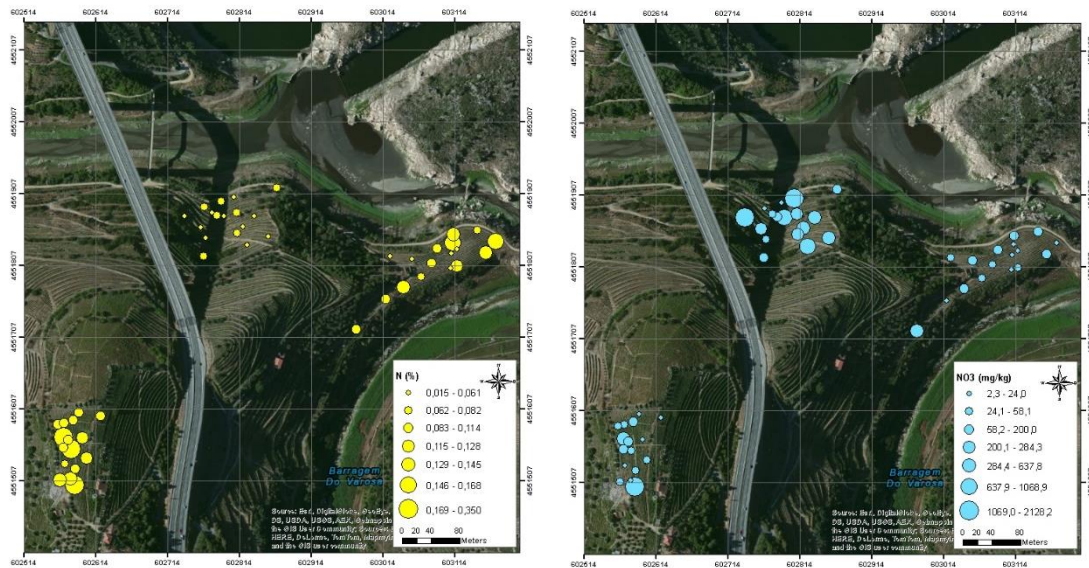


Figura 4.4 Distribuição espacial do N e NO<sub>3</sub>

As principais características da matéria orgânica (MO) são: a capacidade de formar complexos solúveis e insolúveis em água com os iões metálicos e óxi-hidróxidos; interagir com os minerais argilosos e fixar partículas; a sorção e dessorção de componentes orgânicos de fontes naturais ou antrópicas; a adsorção e libertação dos nutrientes para as plantas; e armazenar água no solo. Em virtude destas características, a determinação do carbono orgânico total - COT (medida de uma das componentes químicas da MO que é usada frequentemente como um indicador da sua presença nos solos e sedimentos) é essencial na caracterização dos solos e sedimentos, já que a sua presença ou ausência pode grandemente influenciar o modo como os elementos químicos poderão interagir nestes ambientes (Schumacher, 2002).

Nos solos e sedimentos, o C pode estar presente sob três formas principais: elementar (C), inorgânico (CI) e orgânico (CO). Nos solos agrícolas, o CO é um importante indicador da qualidade do solo (Gregorich et al., 1994), com um papel muito relevante na produtividade dos solos, devido aos benefícios que confere ao solo, tais como: o aumento da estrutura do solo através da agregação; o melhoramento na capacidade de retenção da água; e o aumento da capacidade de troca catiónica (Piccini et al., 2014).

Neste trabalho foi analisado o teor COT, considerando que este representa o somatório das frações de CI e CO. O teor CO pode ser medido diretamente ou, então, calculado pela





diferença do COT e do CI caso este tenham sido determinados. Se os solos ou sedimentos não contiverem formas de CI, como são exemplo os minerais carbonatados, pode-se assumir que o conteúdo em COT é igual ao CO. Esta assunção foi considerada para as amostras de solos recolhidas visto que, com exceção da amostra 50 que representa uma caso anómalo pelas razões já apontadas, não foram mineralogicamente identificados carbonatados e, por conseguinte o teor em CO foi assumido como igual ao COT.

De acordo com Jackson (1965), a concentração de MO pode ser avaliada a partir do CO usando a seguinte equação:

$$MO = CO \times 1.724$$

A distribuição dos teores de MO, estimados a partir do CO (Figura 4.5), mostram que existe uma grande variabilidade dos teores de MO para cada uma das vinhas. A vinha V1 mostra, de um modo geral, os teores mais baixos de MO (valor médio de 1.19%), a vinha V2 tem um valor médio de MO de 1.89% e a vinha V3 um valor médio de MO de 2.57%. Aparentemente a idade da vinha tem influência no teor de MO, visto que há um enriquecimento nos teores de MO com o aumento da idade da vinha.

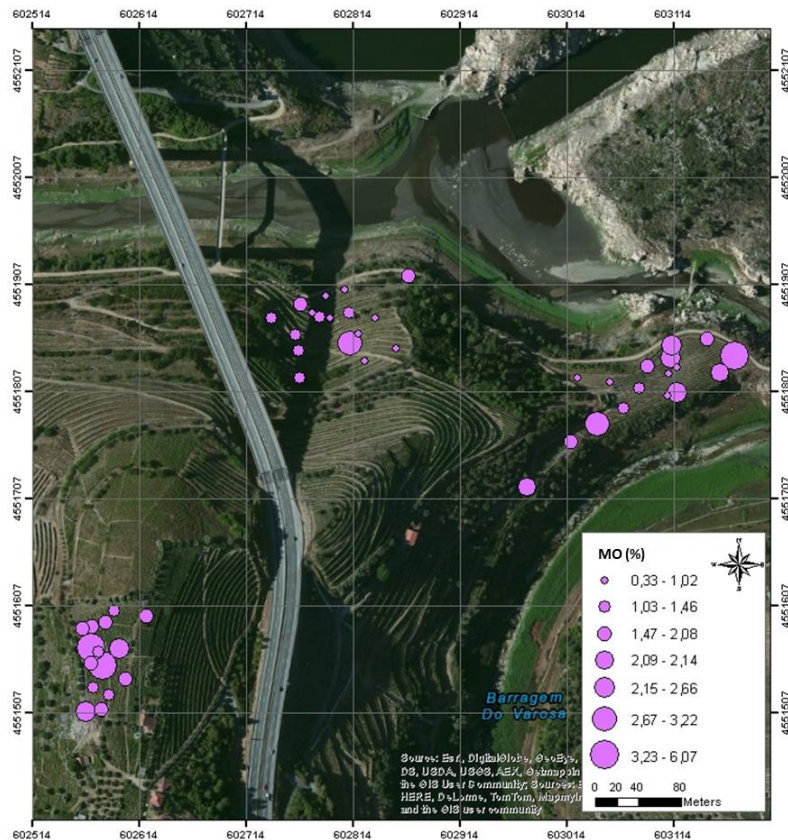


Figura 4.5 Distribuição espacial da MO (%) calculada. A escala de valores está representada pelos seguintes percentis: 25; 50; 75; 80; 90; 95



Os solos da RDD podem-se caracterizar, sob o ponto de vista físico, por elevada pedregosidade e por texturas predominantes entre o franco-arenosa fino e o franco-limosa e limosas (SUVIDUR, 2009). Considerando três classes de textura da USDA mais de acordo com estes tipos de solos e quatro classes de conteúdo em MO (Tabela 4.4), podemos verificar que os teores médios de MO variam de baixos (V1) a médios (V2 e V3). A Figura 4.6 mostra a distribuição espacial da MO considerando as 4 classes definidas na Tabela 4.4. Amostras pontuais evidenciam teores muito elevados de MO, especialmente na vinha V2. Na vinha V1 verifica-se que das 15 amostras recolhidas apenas 3 tem teores superiores a 1%, enquanto nas vinhas V2 e V3 os teores de MO são superiores 1%.

Tabela 4.4 Avaliação da MO do solo segundo Sequi & De Nobili (2000)

Textura			
Classes (USDA)	Areia	Franca	Muito argilosa
	Areia franca Franca arenosa	Argila-arenosa Franco-argilo-arenosa Franco-limosa Limosa	Argilosa Argilosa-limosa Franco-argilosa-limosa
Matéria orgânica do solo (%)			
Muito baixo	<0.8	<1.0	<2.0
Baixo	0.8-1.4	1.0-1.8	1.2-2.2
Médio	1.5-2.0	1.9-2.5	2.3-3.0
Alto	>2.0	>2.5	>3.0

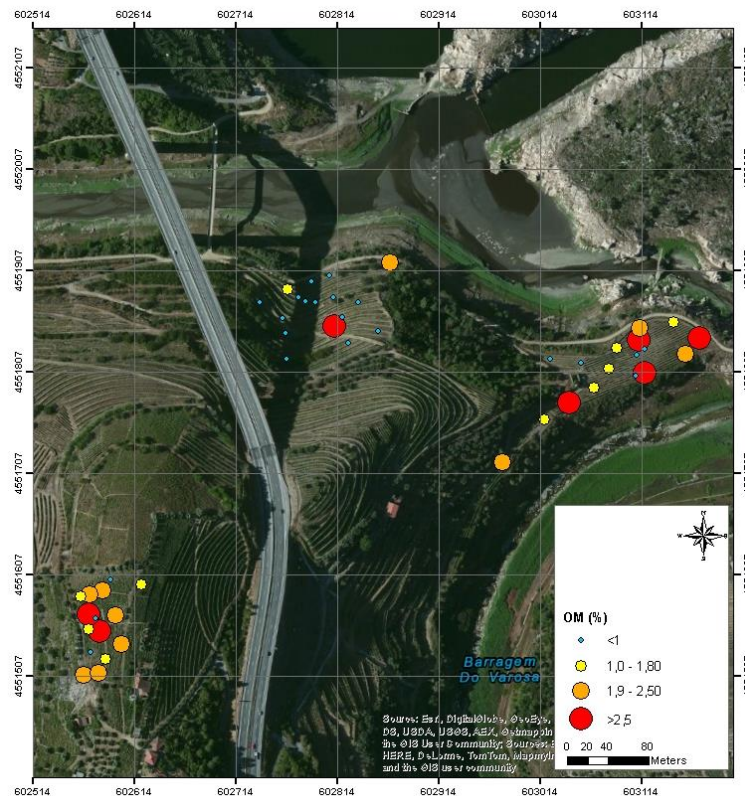


Figura 4.6 Distribuição espacial dos teores de MO no solo segundo as classes definidas por Sequi & De Nobili (2000)

A razão C/N é um indicador sensível da qualidade dos solos, muitas vezes considerada como um indicador da capacidade de mineralização do N no solo. Razões C/N elevadas podem indicar taxas de decomposição da MO e do N orgânico baixas pela limitação da atividade microbiana do solo, enquanto razões C/N baixas indicam condições que favorecem o processo da decomposição microbiana da MO e do N orgânico, o que não é propício ao sequestro do C (Wu et al., 2001).

A taxa de decomposição da MO e a quantidade de húmus formados estão relacionadas com a razão C/N dos resíduos orgânicos. Na fase inicial da decomposição, há tendência a um desaparecimento rápido do C em comparação com o N (Olson, 1963). Contudo, a razão C/N começa a decair com o avanço do processo de decomposição. Quando se atinge a fase em que a decomposição se torna lenta, a razão C/N está estabilizada entre 10:1 e 15:1. Razões C/N elevadas denotam a presença de uma grande quantidade de MO parcialmente decomposta ou não decomposta, enquanto valores da razão C/N inferiores a 10:1 poderão indicar grande nitrificação do solo (Osman, 2013) ou a introdução de N por via da adição de fertilizantes. A maioria dos solos apresenta uma razão C/N próxima de 10, como é o caso de solos aráveis com valores de C/N usualmente entre 10:1 e 12:1. Estes



valores indicam que o N está disponível para as plantas. Nos solos das vinhas estudadas as razões C/N têm uma grande variabilidade de amostra para amostra (Figura 4.7): a razão C/N média é de 12 para a vinha V1, para a vinha V2 é de 11 e para a vinha V3 é de 10. Estes valores podem ser considerados normais para solos aráveis, ainda que na vinha V3, 7 das 16 amostras apresentam valores inferiores a 10. Aparentemente a idade da vinha parece ter influência na razão C/N, diminuindo esta razão com o aumento da idade da vinha. Os resultados mostram ainda, que não existe relação entre a razão C/N e os teores de nitratos nos solos.

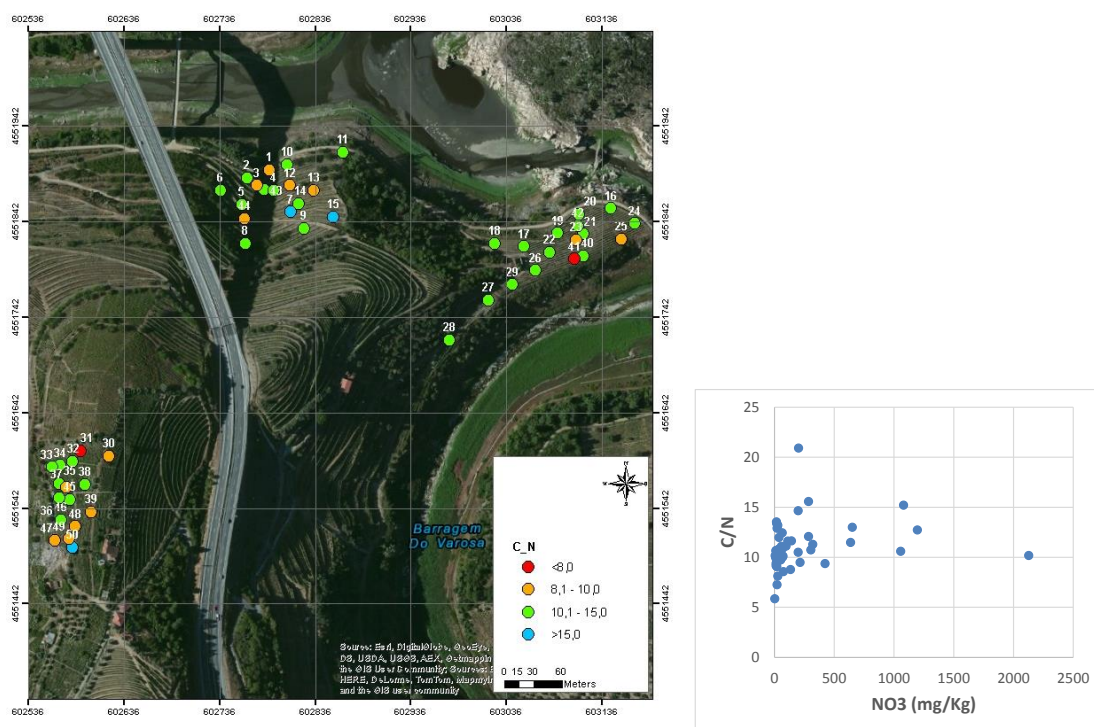


Figura 4.7 Distribuição espacial dos valores da razão C/N e a relação da razão C/N com os teores em NO<sub>3</sub>.



#### 4.1.2.1. Análise da Correlação Entre os Elementos

A análise de correlação bivariada é um método estatístico utilizado para medir o grau de associação entre duas variáveis. Os valores dos coeficientes de correlação poderão ser úteis na formulação de hipóteses sobre fontes ou comportamentos ambientais e químicos dos elementos num determinado ambiente, como é o caso dos solos. Nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 são apresentadas as matrizes de correlação para as vinhas V1, V2 e V3, respectivamente, onde se verificam fortes correlações positivas para os seguintes elementos:

*Vinha V1:* Cr-V (0.93), C-N (0.90), Ce-La (0.90), Fe-Zn (0.89), Al-Cr (0.87), Al-V (0.84), Ba-Cr (0.82) e Mg-Pb (0.81);

*Vinha V2:* C-N (0.95), Ce-La (0.87), Cr-Mg (0.87), Fe-Ni (0.84), Mg-V (0.84), C-S (0.84), Cr-K (0.83), Na-Zn (0.82) e N-S (0.81);

*Vinha V3:* Fe-Ni (0.94), Cr-V (0.94), C-N (0.88), Mg-V (0.86), Ce-La (0.83), K-Mg (0.82) e N-P (0.80);

Com exceção das associações C-N, C-S, N-S e N-P, as quais estarão relacionadas com a matéria orgânica e processos de adubação, todas as restantes associações retratam a componente geogénica. Por conseguinte, é possível estabelecer as seguintes associações de elementos, indicativas da sua provável proveniência:

*Vinha V1:* Al-V-Cr-Co-Pb-Fe-Zn-Ba (origem geogénica); P-Ca (fertilizantes e/ou corretivos do pH);

*Vinha V2:* Al-V-Na-Mg-K-Cr-Fe-Zn-Ba (origem geogénica); Cu-S-N-C (Cu associado à matéria orgânica);

*Vinha V3:* Al-Mg-K-V-Cr-Fe-Ni (origem geogénica); P-N-C; S-N-C; Cu-C (atividades vitícolas).

Verifica-se que o Cu nas vinhas V2 e V3 parece estar associado à componente da MO, enquanto na vinha V1, não existe correlação de nenhuma variável com o Cu. Este aspeto pode indicar a existência de processos de acumulação do Cu com a componente da MO nas vinhas mais velhas, enquanto na mais recente o Cu poderá estar associado a outras formas.

Em todas as vinhas evidencia-se uma correlação positiva entre as variáveis pH e Ca, isto é, quando maior o pH, maior será a concentração deste elemento o que pode indicar a proveniência do Ca a partir da adição de corretivos (CaOH ou CaCO<sub>3</sub>).





Tabela 4.5 Matriz de correlação para os solos da vinha V1 utilizando o coeficiente de Spearman ( $\rho < 0.05$ )

	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ba	La	Ce	Pb	P	S	N	C	pH	
Na	1	0.44	0.23	0.16	0.25	0.23	0.27	0.00	0.32	0.39	0.38	0.33	0.24	-0.27	-0.03	-0.11	-0.05	0.27	-0.07	-0.14	0.12	0.10	0.42	
Mg		1	0.78	0.34	0.01	0.69	0.73	-0.06	0.48	0.64	0.25	0.29	0.46	0.06	0.48	0.57	0.46	0.81	-0.19	-0.36	0.16	0.20	0.04	
Al			1	0.46	-0.25	0.84	0.87	-0.08	0.55	0.59	0.19	0.28	0.54	0.07	0.69	0.60	0.43	0.79	-0.26	0.10	0.15	0.18	-0.27	
K				1	0.13	0.63	0.50	-0.09	0.50	0.18	0.17	0.46	0.37	0.12	0.62	0.01	-0.19	0.27	0.01	0.26	0.29	0.40	-0.10	
Ca					1	-0.23	-0.29	0.35	0.04	-0.33	-0.03	0.37	0.09	-0.32	-0.18	-0.35	-0.23	0.00	0.73	-0.14	0.12	0.21	0.56	
V						1	0.93	-0.11	0.67	0.54	0.38	0.41	0.64	0.15	0.79	0.46	0.26	0.73	-0.29	0.16	-0.02	-0.01	-0.22	
Cr							1	-0.01	0.65	0.56	0.40	0.22	0.66	0.01	0.82	0.48	0.33	0.72	-0.31	0.05	-0.06	-0.06	-0.17	
Mn								1	0.59	-0.01	0.60	0.13	0.53	-0.45	0.19	-0.47	-0.51	0.12	0.36	0.06	0.15	0.27	0.31	
Fe									1	0.46	0.79	0.48	0.89	-0.25	0.72	-0.10	-0.32	0.61	-0.02	0.22	0.21	0.34	0.11	
Co										1	0.44	0.17	0.27	0.20	0.33	0.42	0.22	0.49	-0.72	-0.24	-0.05	0.07	0.03	
Ni											1	0.21	0.59	-0.22	0.35	-0.29	-0.40	0.27	-0.15	0.19	-0.09	0.04	0.31	
Cu												1	0.40	-0.15	0.33	-0.23	-0.37	0.48	0.32	0.41	0.27	0.22	-0.09	
Zn													1	-0.43	0.77	0.06	-0.17	0.64	0.11	0.12	0.23	0.28	0.20	
As														1	-0.08	0.48	0.45	0.11	-0.32	-0.14	-0.19	-0.15	-0.43	
Ba															1	0.26	0.03	0.61	-0.07	0.22	0.13	0.19	-0.16	
La																1	0.90	0.54	-0.39	-0.42	-0.09	-0.11	-0.17	
Ce																	1	0.40	-0.23	-0.47	-0.33	-0.34	-0.11	
Pb																		1	0.02	-0.08	0.10	0.11	-0.12	
P																			1	0.22	0.19	0.17	0.20	
S																				1	0.00	-0.02	-0.37	
N																					1	0.90	-0.05	
C																						1	0.13	
pH																								1



Tabela 4.6 Matriz de correlação para os solos da vinha V2 utilizando o coeficiente de Spearman ( $p < 0.05$ )

	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ba	La	Ce	Pb	P	S	N	C	pH
Na	1	0.68	0.59	0.74	0.10	0.74	0.75	0.22	0.68	0.30	0.55	0.23	0.82	-0.09	0.52	0.04	-0.13	-0.18	-0.20	0.09	0.00	0.10	-0.34
Mg		1	0.49	0.78	0.12	0.84	0.87	0.07	0.71	0.17	0.42	0.18	0.57	-0.21	0.56	0.17	0.06	-0.49	0.09	0.08	-0.02	-0.04	-0.38
Al			1	0.32	-0.24	0.59	0.52	-0.15	0.52	-0.09	0.19	0.22	0.40	0.32	0.08	0.12	-0.02	0.17	-0.37	0.14	0.21	0.19	-0.50
K				1	0.11	0.74	0.83	0.22	0.60	0.13	0.58	0.21	0.67	-0.29	0.74	-0.26	-0.35	-0.61	0.09	0.11	0.05	0.05	-0.36
Ca					1	-0.03	0.07	0.38	-0.03	0.68	0.13	-0.59	0.05	-0.44	0.11	0.23	0.44	-0.41	0.36	-0.53	-0.60	-0.63	0.63
V						1	0.94	0.03	0.59	0.20	0.35	0.27	0.69	-0.26	0.57	0.06	-0.07	-0.40	-0.30	0.08	0.05	0.05	-0.47
Cr							1	0.26	0.70	0.27	0.54	0.29	0.74	-0.38	0.58	0.17	0.02	-0.49	-0.10	0.16	0.03	0.02	-0.43
Mn								1	0.51	0.52	0.70	0.32	0.51	-0.51	-0.03	0.38	0.34	-0.07	0.35	0.25	0.06	0.13	0.18
Fe									1	0.30	0.84	0.54	0.78	-0.17	0.21	0.36	0.22	-0.07	0.14	0.23	0.14	0.19	-0.45
Co										1	0.49	-0.29	0.46	-0.43	0.08	0.45	0.67	-0.20	-0.03	-0.49	-0.65	-0.54	0.36
Ni											1	0.41	0.76	-0.35	0.18	0.29	0.21	-0.20	0.25	0.08	-0.06	0.01	-0.22
Cu												1	0.48	-0.07	-0.13	0.10	-0.21	0.36	0.05	0.64	0.59	0.65	-0.38
Zn													1	-0.32	0.46	0.19	0.04	-0.08	-0.11	0.21	0.10	0.22	-0.32
As														1	-0.24	-0.29	-0.23	0.55	-0.37	0.01	0.10	0.17	-0.23
Ba															1	-0.33	-0.39	-0.56	-0.17	0.02	0.02	0.04	-0.36
La																1	0.87	0.15	0.17	0.00	-0.24	-0.22	0.10
Ce																	1	0.09	0.14	-0.29	-0.50	-0.48	0.30
Pb																		1	-0.30	0.16	0.21	0.31	0.02
P																			1	0.16	0.09	-0.02	0.32
S																				1	0.81	0.84	-0.44
N																					1	0.95	-0.43
C																						1	-0.42
pH																							1



Tabela 4.7 Matriz de correlação para os solos da vinha V3 utilizando o coeficiente de Spearman ( $p < 0.05$ )

	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ba	La	Ce	Pb	P	S	N	C	pH
Na	1	0.31	0.05	0.48	-0.22	0.19	0.35	0.19	0.36	0.16	0.46	0.18	0.43	-0.53	0.37	-0.23	-0.29	-0.03	0.34	0.18	0.27	0.13	-0.22
Mg		1	0.61	0.82	-0.02	0.86	0.75	0.28	0.73	0.20	0.75	-0.28	0.19	-0.24	0.50	-0.30	-0.26	-0.27	0.27	-0.07	0.14	-0.19	-0.32
Al			1	0.38	-0.47	0.70	0.60	-0.02	0.59	0.24	0.58	-0.41	0.27	0.02	0.58	-0.04	0.06	0.19	-0.36	-0.12	-0.20	-0.31	-0.32
K				1	0.10	0.66	0.68	0.46	0.77	0.19	0.79	-0.15	0.37	-0.39	0.54	-0.60	-0.45	-0.17	0.31	0.09	0.21	-0.12	-0.35
Ca					1	0.06	0.10	0.41	-0.34	0.22	-0.31	-0.05	-0.14	0.07	0.05	-0.28	-0.25	-0.02	0.41	-0.04	0.22	0.17	0.61
V						1	0.94	0.36	0.53	0.22	0.57	-0.40	0.14	-0.16	0.71	-0.26	-0.20	0.00	0.10	0.06	0.14	-0.07	-0.20
Cr							1	0.46	0.51	0.31	0.60	-0.28	0.30	-0.18	0.79	-0.33	-0.32	0.19	0.21	0.25	0.27	0.07	-0.10
Mn								1	0.36	0.43	0.40	-0.07	0.29	-0.06	0.23	-0.43	-0.23	0.23	0.02	0.24	0.06	-0.09	0.15
Fe									1	0.26	0.94	-0.28	0.46	-0.08	0.28	-0.34	-0.19	0.02	0.01	0.06	-0.05	-0.33	-0.41
Co										1	0.39	-0.19	0.68	-0.11	0.46	0.06	0.06	0.60	-0.13	-0.17	-0.26	-0.45	0.46
Ni											1	-0.18	0.61	-0.18	0.47	-0.23	-0.18	0.15	0.04	0.08	-0.09	-0.36	-0.32
Cu												1	-0.05	0.08	-0.18	-0.03	-0.31	-0.03	0.28	0.36	0.36	0.50	0.02
Zn													1	-0.23	0.47	-0.13	-0.23	0.63	-0.11	0.01	-0.20	-0.35	0.08
As														1	-0.31	0.16	0.00	0.34	-0.08	0.09	-0.11	0.18	0.44
Ba															1	-0.12	-0.14	0.39	-0.04	0.04	-0.02	-0.13	0.01
La																1	0.83	0.19	-0.25	-0.15	-0.41	-0.21	0.26
Ce																	1	0.05	-0.47	-0.22	-0.50	-0.38	0.11
Pb																		1	-0.30	0.23	-0.23	-0.08	0.46
P																			1	0.47	0.80	0.64	0.00
S																				1	0.74	0.74	-0.25
N																					1	0.88	-0.23
C																						1	-0.03
pH																							1





#### 4.1.2.2. Análise Multivariada

A Análise de Componentes Principais (ACP) permite a redução de quadros de dados de grande dimensão, cruzando um certo número de indivíduos com variáveis quantitativas que os caracterizam, isto é, permite a redução do número de variáveis, que são representadas da maneira mais simples possível, sem irrelevar informações menores mas com papel importante e tornando as interpretações mais simples (Ferreira, 1996). As novas variáveis designam-se por Componentes Principais (CP), fatores ou ainda eixos, e podem ser usadas posteriormente como “novas variáveis” que resumem a informação disponível nas variáveis originais (Maroco, 2007). Os fatores permitem explicar as similitudes e oposições entre indivíduos e variáveis. Esses fatores, hierarquizados por ordem decrescente da sua importância para a explicação do quadro de partida, constituem um sistema de eixos ortogonais onde é possível visualizar, sob forma gráfica, as projeções dos constituintes da matriz de dados.

A ACP foi aplicada a uma matriz de 50 amostras (amostras das vinhas V1, V2 e V3) e 21 variáveis ativas (Al, Ba, C, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, S, V e Zn), com o objetivo de reduzir a dimensionalidade da matriz inicial e separar as diferentes fontes dos elementos selecionados, nomeadamente para distinguir a componente geogénica da componente antropogénica. A amostra 50 foi colocada como suplementar, visto representar um *outlier*, ou seja, uma amostra anómala comparativamente aos teores das restantes amostras.

Na Tabela 4.8 apresentam-se os valores próprios, a variância explicada por cada eixo (% Exp) e a respetiva variância acumulada (% Acum) obtidos pela aplicação da ACP. Os eixos que se devem reter correspondem àqueles que explicam pelo menos 70% da inércia total da amostra (Davis, 1986). Da análise da Tabela 4.8 constata-se que os 4 primeiros eixos explicam 72% da inércia total.

Tabela 4.8 Valores próprios, variância explicada (% Exp) e variância acumulada (% Acum) para o conjunto de dados dos solos

	Valor Próprio	% Exp	% Acum
1	6,7	32,1	32,1
2	4,2	20,0	52,2
3	2,2	10,5	62,6
4	1,9	9,2	71,8



Da análise da Tabela 4.9 verifica-se que as variáveis com valores superiores a 0.5 (em valor absoluto) estão distribuídas por 4 eixos da seguinte forma:

Eixo 1: Mg-K-Fe-Cr-Na-Zn-V-Ba-Cu-Al-N-Ni;

Eixo 2: Co-Ce-La em oposição às variáveis N-C;

Eixo 3: Mn-P;

Eixo 4: Pb-S.

O eixo 1 explica 11 das 21 variáveis ativas, com uma percentagem de variância de 32.1%. O eixo 2 explica 5 das 21 variáveis ativas, tendo uma variância de 20%. O eixo 3 explica 2 variáveis ativas, com 10.5% de variância. O eixo 4 explica 2 variáveis ativas, possuindo 9.2% de variância. De salientar que o elemento Ca não é explicado por nenhum dos 4 eixos.

Tabela 4.9 Coordenadas das 22 variáveis ativas nos 4 primeiros eixos

	F1	F2	F3	F4
<b>Na</b>	<b>0.781</b>	0.009	-0.110	-0.160
<b>Mg</b>	<b>0.875</b>	0.090	-0.075	-0.078
<b>Al</b>	<b>0.538</b>	0.532	-0.273	0.338
<b>K</b>	<b>0.867</b>	-0.161	-0.107	-0.380
<b>Ca</b>	-0.417	0.411	0.334	-0.315
<b>V</b>	<b>0.719</b>	0.488	-0.235	-0.078
<b>Cr</b>	<b>0.803</b>	0.475	-0.140	0.009
<b>Mn</b>	-0.230	0.283	<b>0.818</b>	0.233
<b>Fe</b>	<b>0.813</b>	0.212	0.377	0.197
<b>Co</b>	-0.083	<b>0.845</b>	0.069	-0.163
<b>Ni</b>	<b>0.509</b>	0.390	0.569	0.047
<b>Cu</b>	<b>0.571</b>	-0.468	0.177	0.148
<b>Zn</b>	<b>0.751</b>	0.186	0.333	0.097
<b>P</b>	0.179	-0.363	<b>0.604</b>	0.194
<b>S</b>	0.135	-0.414	0.109	0.450
<b>Pb</b>	-0.200	0.396	-0.006	0.662
<b>N</b>	0.525	<b>-0.640</b>	-0.172	0.334
<b>C</b>	0,413	<b>-0,574</b>	-0,222	0,417
<b>La</b>	-0,146	<b>0,594</b>	-0,309	0,496
<b>Ce</b>	-0,335	<b>0,633</b>	-0,270	0,332
<b>Ba</b>	<b>0,676</b>	0,253	-0,030	-0,251



A Figura 4.8 mostra a projeção das variáveis nos 2 primeiros planos fatoriais (Eixo 1/Eixo 2). As variáveis projetadas na proximidade da circunferência de raio unitário, centrada nos eixos do plano fatorial são as que estão melhor correlacionadas com o plano fatorial e quanto mais próximas estiverem, melhor correlacionadas estão entre si.

Da análise do primeiro plano fatorial (Figura 4.8) é possível distinguir 3 grupos: Mg-Fe-Cr-Na-Zn-V-Ba-Al-Ni; Cu-N-C; e Co-Ce-La. O grupo Cu-N-C está em oposição ao grupo Co-Ce-La. O K não se associa a nenhum destes grupos. Comparando estes três grupos com a projeção dos indivíduos no primeiro plano fatorial (Figura 4.8) e a cartografia do eixo 1 (Figura 4.9), verifica-se que o grupo Mg-Fe-Cr-Na-Zn-V-Ba-Al-Ni é explicado pelos solos das 3 vinhas (associação geogénica), enquanto associação Cu-N-C é explicada essencialmente pelas amostras da vinha velha (V3), já o grupo Co-Ce-La (eixo2) parece estar associado principalmente à vinha nova (V1) (Figura 4.10), o que pode estar associado à influência de diferentes litologias, ou seja, o grupo Mg-Fe-Cr-Na-Zn-V-Ba-Al-Ni pode ser explicado pelos xistos, enquanto os solos da vinha V1 podem também estar sob alguma influência dos granitos, o que ajuda a explicar os teores mais elevados em Co-Ce-La. Por outro lado, os teores mais baixos de Cu-N-C na vinha V1 são explicados, como já anteriormente foi referido, pelos processos de acumulação mais expressivos nas vinhas mais velhas.

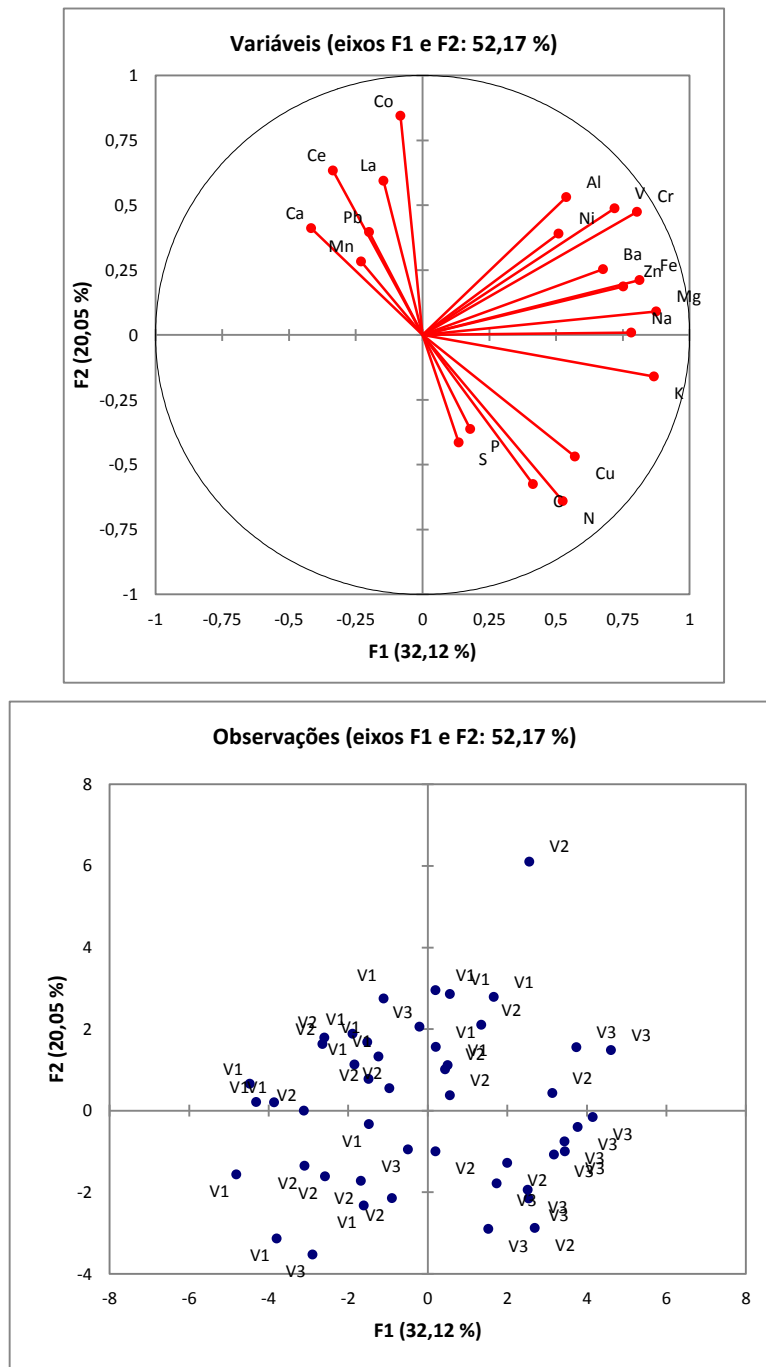


Figura 4.8 Projeção das 22 variáveis e 49 indivíduos no primeiro plano fatorial.

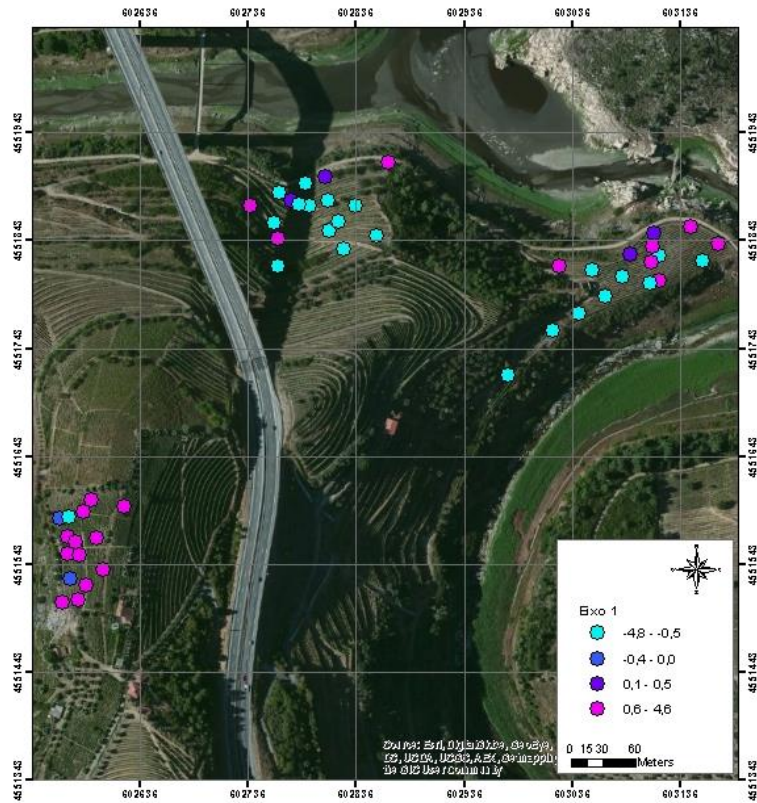


Figura 4.9 Distribuição espacial das amostras de acordo com os dados do Eixo 1

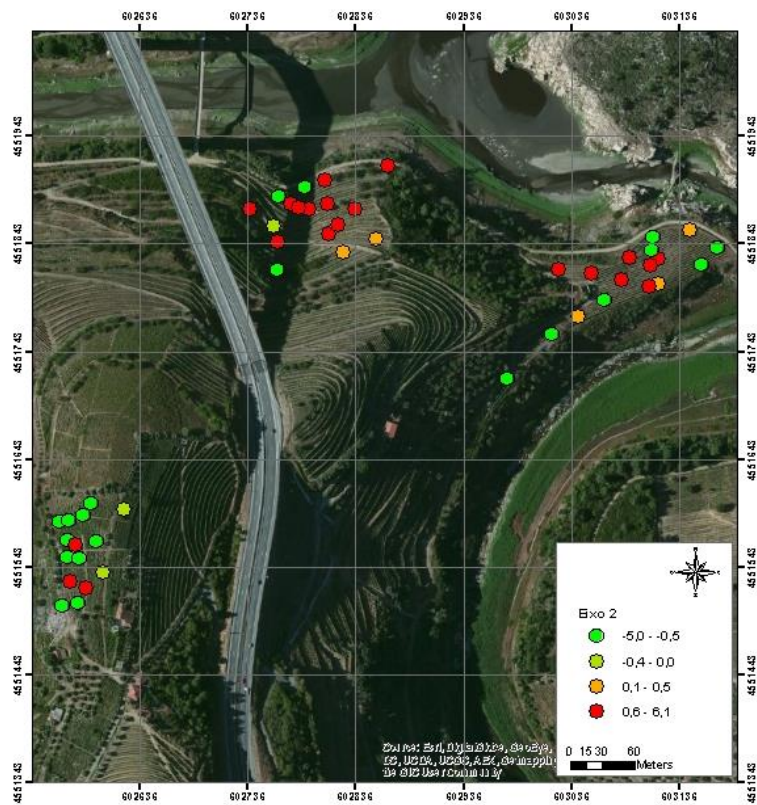


Figura 4.10 Distribuição espacial das amostras de acordo com os dados do Eixo 2



A Análise de Clusters (AC) permite formar grupos ou clusters de tal forma que os objetos dentro do mesmo grupo são mais semelhantes do que objetos situados em grupos diferentes (Branco, 2004). Sendo estes grupos homogêneos ou compactos relativamente a uma ou mais características comuns (Maroco, 2007).

A Figura 4.11 mostra os resultados obtidos pela AC. Estes resultados são muito semelhantes aos obtidos pela ACP, ainda que para algumas associações de elementos seja agora mais evidente do que na ACP. Assim, os 3 grupos são definidos da seguinte forma: Grupo I: Pb -La-Ce -Mn-Ca Co; o Grupo II: Zn-Fe-Ni-Na-Mg-K-Ba-Al-V-Cr. Grupo III: Cu-P-S-N-C (muito mais próximo do Grupo II do que do Grupo I). Comparando este 3 grupos com os resultados obtidos na ACP podemos verificar que o Grupo I está essencialmente associado à vinha V1, provavelmente influenciado pela existência de granitos, o Grupo II está representado por amostras das três vinhas, pode-se considerar uma associação de origem geogénica (Complexo Xistograuváquico), e o Grupo III está claramente associado à vinha 3 e às práticas vitícolas intensivas ao longo de muito tempo.

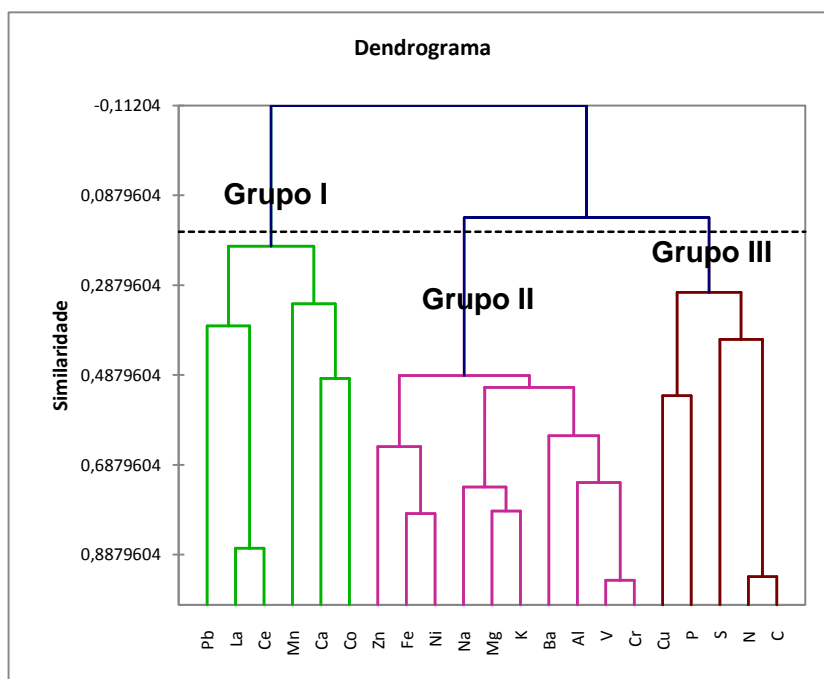


Figura 4.11 Análise de Clusters relativa às variáveis analisadas para as 3 vinhas



### 4.1.3. Caraterização Geoquímica dos Cores dos Solos

A análise química dos cores de solos, efetuados na vinha 1, permitiu avaliar o perfil de distribuição dos elementos químicos em profundidade. Foram analisados os parâmetros pH e MO, bem como os teores totais dos seguintes elementos químicos: Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, V e Zn (Figuras 4.12 e 4.13).

No perfil A os valores de pH mais elevados foram verificados nas camadas intermédias, enquanto nas camadas mais superficiais tendem a ser mais ácidos (Figura 4.12a). A percentagem de MO é mais elevada nas camadas superficiais do que nas camadas mais profundas (Figura 4.12b).

Os elementos químicos, no perfil A mostram o seguinte comportamento (Figura 4.12c,d,e,f): a concentração do P diminui com a profundidade; a concentração do S nos primeiros 20 cm é constante, mas a partir daí sofre um aumento brusco com o aumento da profundidade; já o Ca tem um comportamento oposto ao S, isto é a concentração de Ca aumenta significativamente até aos 20 cm de profundidade, dos 20 aos 40cm uma diminuição, mantendo-se mais ou menos constante a partir dessa profundidade; os teores de Na, K, Mg V, Cr, Co, Ni, As, La, Ce, Pb, Zn e Ba mantêm-se constantes ao longo do perfil; enquanto o Al, o Fe e o Mn apresentam ligeiras variações ao longo do perfil; o Cu sofre uma diminuição brusca de concentração até aos 10 cm, mantendo mais ou menos esse valor ao longo do perfil. De modo geral, o S, o Ca e o Cu são os elementos que apresentam um comportamento mais diferenciado ao longo do perfil.

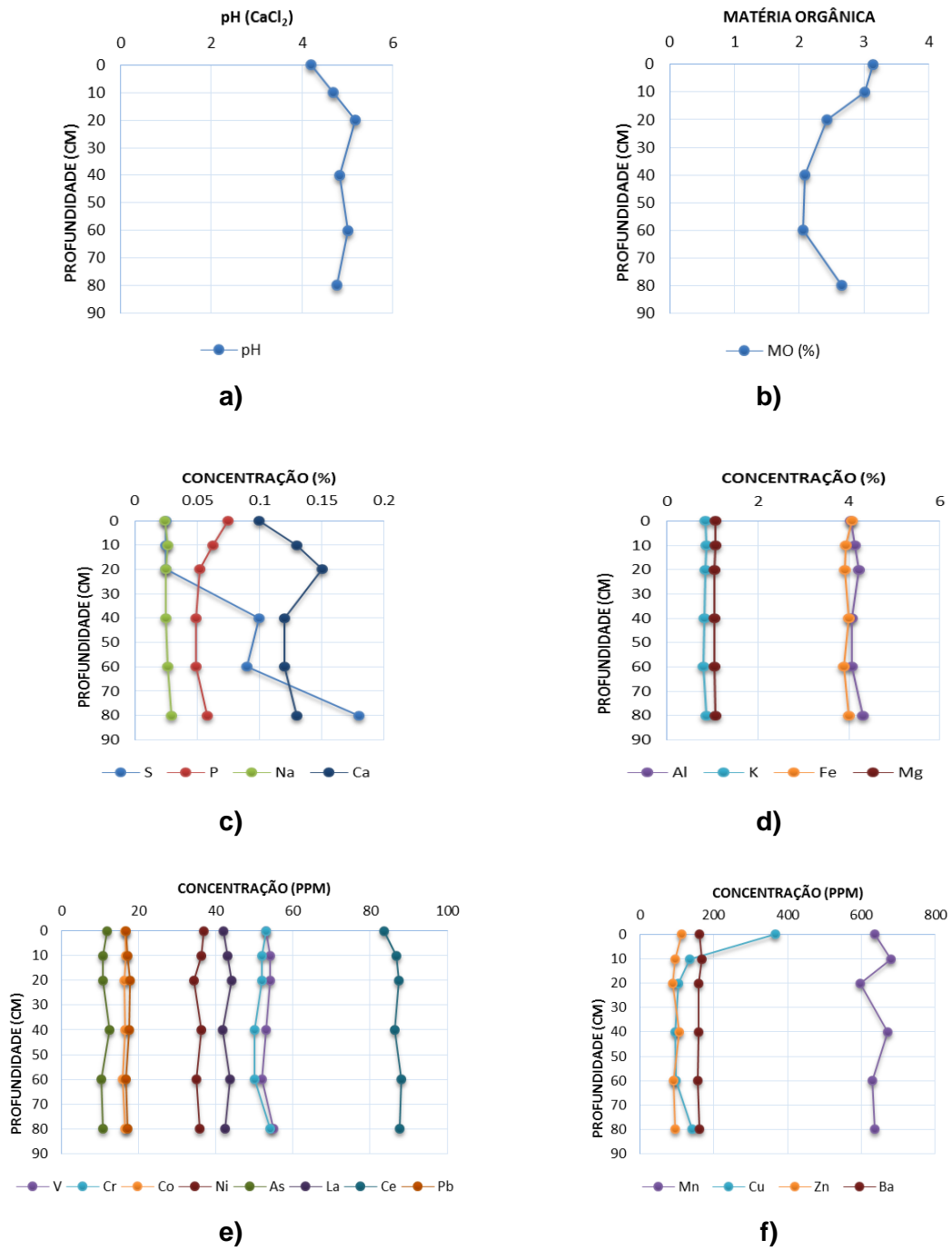


Figura 4.12 Distribuição em profundidade dos parâmetros físico-químicos e dos elementos analisados no Perfil A (Vinha V1).





No perfil B (Figura 4.13) os valores de pH variam ao longo do perfil, com tendência a um ligeiro aumento na camada superficial e mantendo-se mais ou menos constante em profundidade (Figura 4.13a). Os valores de MO são mais elevados na camada mais superficial e entre os 140-170 cm (Figura 4.13b).

O S, o Ca, o P, o Ce, o Cu e o Mn são os elementos que mais variam em função da profundidade, os restantes elementos (Na, K, Mg, V, Cr, Co, Ni, As, La, Ce, Pb, Zn e Ba) são mais ou constantes ao longo do perfil (Figura 4.13c,d,e,f). Até aos 110 cm de profundidade o P não mostra grandes variações de concentração, sofrendo um aumento significativo de concentração entre os 110-140 cm, seguido de uma diminuição da concentração; o Ca apresenta variações ao longo do perfil, no entanto não são tão significativas como aquelas verificadas para o S, que até aos 50 cm aumenta bruscamente, voltando a diminuir entre os 50-110 cm, ao qual se segue um aumento brusco de concentração entre os 110-140 cm (Figura 4.13c). O K e o Mg mantêm um comportamento relativamente constante com o aumento da profundidade, enquanto o Fe e o Al registam uma variação pouco significativa nas camadas mais profundas (Figura 4.13d). Os teores de Cu diminuem na camada mais superficial, mantendo-se constantes até aos 110 cm. A partir daí sofrem novamente um aumento, seguido de uma diminuição. Os teores de Mn são mais elevados nas camadas mais superficiais e nas mais profundas (Figura 4.13f).

Considerando que os perfis A e B foram realizados na mesma vinha (V1) mas em patamares localizados a diferentes altitudes, ajuda a explicar as diferenças observadas entre ambos. O Cu acumula-se preferencialmente nos horizontes mais superficiais (Figuras 4.12f e 4.13f), o que pode afetar o desenvolvimento de novos rebentos de videiras a partir das raízes que crescem nas camadas mais superficiais do solo (Coic & Coppenet, 1989). O perfil A, amostrado num patamar inferior tem teores de um modo geral mais elevados à superfície do que o Perfil B, com destaque para o Cu e o P. Estes resultados mostram que estes elementos podem facilmente serem acumulados em patamares a mais baixas altitudes por processo de erosão e/ou erosão.

A Figura 4.14 mostra a correlação do Cu com o C,  $P_{total}$  e o N. Estes resultados mostram que no perfil superior (B) o Cu tem uma correlação positiva com o C,  $P_{total}$  e N, enquanto no perfil A o Cu apenas está associado ao P. Este comportamento sugere que o Cu nos solos a maiores altitudes e que não foi lixiviado poderá estar associado à matéria orgânica, isto é, associado a fases menos solúveis.

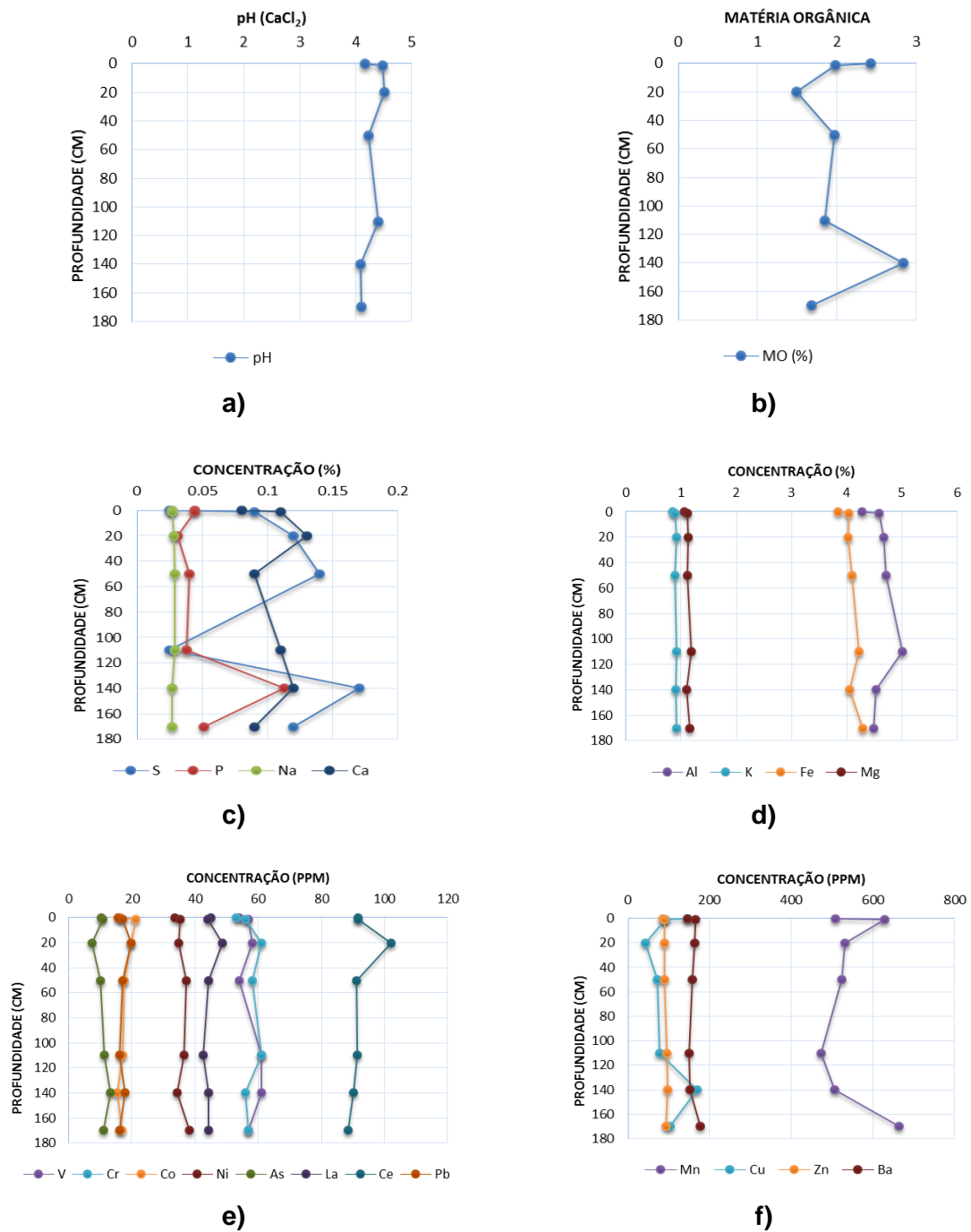


Figura 4.13 Distribuição em profundidade dos parâmetros físico-químicos e dos elementos analisados no Perfil B (Vinha V1).

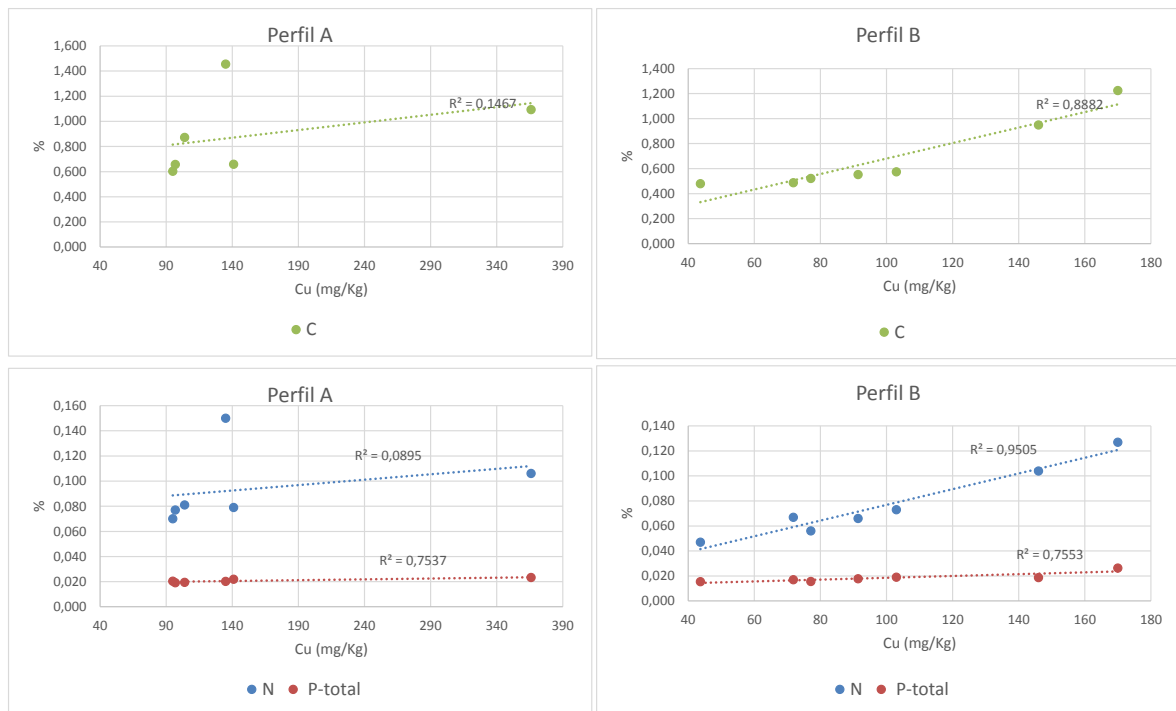


Figura 4.14 Correlação entre o Cu e o C, Ptotal e N e os respectivos coeficientes de correlação dos solos dos perfis A e B

#### 4.1.4. Distribuição das Fases de Suporte dos Elementos nos Solos

Nos solos, os elementos químicos existem sob diversas formas e podem estar associados a diversas fases suporte. O estudo das formas físico-químicas dos elementos é essencial para compreender o seu comportamento no ambiente (mobilidade, biodisponibilidade, etc).

Selecionaram-se 3 amostras de solos, uma amostra por vinha (amostra 4-vinha nova; amostra 22-vinha média; amostra 33-vinha velha). Foram selecionados os elementos Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn, em virtude de alguns serem micronutrientes para as plantas mas também serem tóxicos quando presentes em concentrações elevadas nos solos. Na Figura 4.15 apresenta-se a percentagem extraída para cada elemento estudado a partir de cada fase suporte.

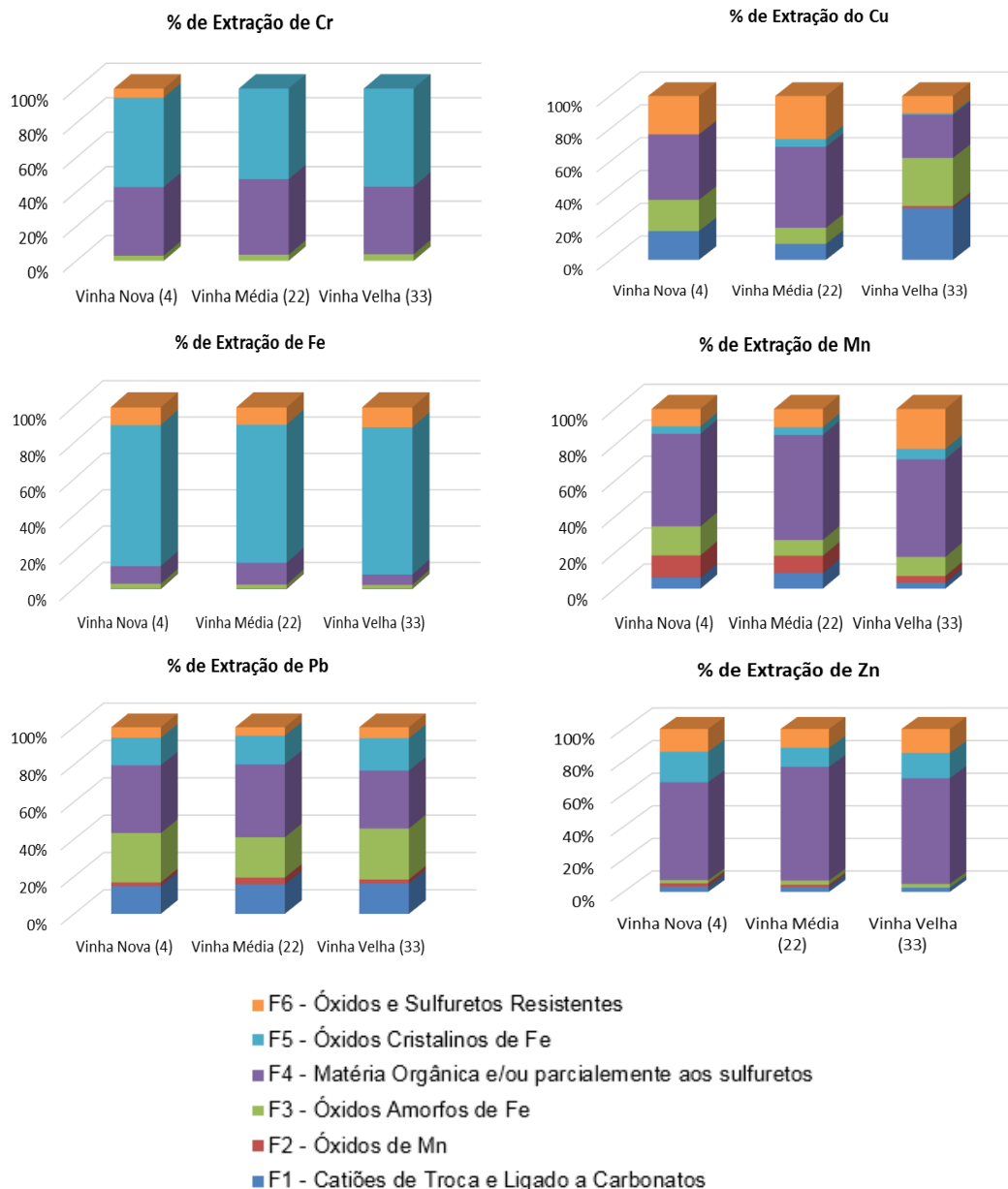


Figura 4.15 Distribuição percentual dos elementos Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn nas diferentes fases suporte para as 3 amostras de solos das vinhas

De modo geral, as fases suportes de cada elemento são muito semelhantes nos solos das três vinhas. A principal fase suporte do Fe é óxidos de Fe cristalinos. A MO é a fase suporte mais importante do Mn e Zn, enquanto para o Cr, além da MO, os óxidos de Fe cristalinos também têm um papel importante. No caso do Pb, a MO também é uma fase suporte principal, embora os óxidos amorfos de Fe também sejam uma fase suporte significativa, sobretudo na vinha velha.

Dados os teores mais elevados de Cu nos solos, importa analisar com mais detalhe as fases suporte deste elemento. Assim, nas vinhas V1 e V2 a MO seguida pelos óxidos



amorfos de Fe são as principais fases suporte, enquanto na vinha velha (V3) as principais fases são: os catiões de troca e carbonatos, MO e os óxidos amorfos de Fe. A vinha V3 apresenta cerca de 30% do Cu associado aos catiões de troca e carbonatos, o que representa uma proporção significativa de Cu que facilmente poderá passar para a solução do solo, o que potencia consideravelmente a sua toxicidade. O teor de Cu ligado à MO varia entre 10 e 48 mg/kg nas 3 vinhas e de acordo com a mesma sequência que o teor de Cu total: vinha velha (V3) > vinha nova (V1) > vinha média (V2). A afinidade da MO com o Cu em solos vinhateiros é também referenciado por outros autores. Fernandez-Calvino et al. (2008) conclui que o Cu associado à MO e aos óxidos amorfos (Fe e Al) tem uma correlação forte com o Cu total, quer em vinhas antigas, quer em vinhas abandonadas, sendo estes os componentes mais ativos dos solos em termos de retenção de Cu.



## 4.2. SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E ÁGUAS INTERSTICIAIS

### 4.2.1. Caracterização Geoquímica dos Sedimentos Superficiais

Na Tabela 4.10 são apresentados os dados de 27 variáveis determinadas nos sedimentos de corrente: Al, As, Ba, C, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, S, V e Zn, o pH, a MO, a CTC e os respetivos catiões de troca, o  $\text{NO}_3$  e o  $\text{P}_{\text{biодisponível}}$ . As amostras 2 e 5 foram recolhidas no Rio Varosa, as amostras 3 e 4 no Rio Balsemão e a amostra 1 na Barragem.

Tabela 4.10 Caracterização geoquímica dos sedimentos superficiais

Variáveis	Unidades	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5
pH $\text{CaCl}_2$	-	4.59	4.99	4.96	5.24	4.97
MO	(%)	9.74	8.99	3.18	1.54	11.09
K exch	$\text{cmol}^+/\text{kg}$	0.25	0.16	0.14	0.14	0.20
Na exch	$\text{cmol}^+/\text{kg}$	0.83	0.49	0.34	1.66	1.27
Mg exch	$\text{cmol}^+/\text{kg}$	0.88	1.49	0.72	0.56	1.99
Ca exch	$\text{cmol}^+/\text{kg}$	4.73	7.99	3.41	2.64	7.81
CTC	$\text{cmol}^+/\text{kg}$	23.54	32.42	8.72	4.40	23.11
( $\text{NO}_3$ )	$\text{mg}/\text{Kg}$	0	0	118.97	49.56	0
Al	%	4.29	3.58	3.29	2.72	3.54
As	$\text{mg}/\text{kg}$	36.65	18.50	13.00	12.00	13.70
Ba	$\text{mg}/\text{kg}$	158.50	133.00	159.00	142.00	149.00
C	%	5.66	5.23	1.85	0.89	6.45
Ca	%	0.17	0.28	0.25	0.21	0.35
Ce	$\text{mg}/\text{kg}$	139.50	111.00	103.00	86.90	104.00
Co	$\text{mg}/\text{kg}$	8.20	7.80	8.10	7.90	8.10
Cr	$\text{mg}/\text{kg}$	23.20	22.80	19.40	19.50	23.50
Cu	$\text{mg}/\text{kg}$	32.55	25.10	20.80	19.40	26.30
Fe	%	2.80	2.38	2.76	2.43	2.47
K	%	0.39	0.42	0.71	0.60	0.48
La	$\text{mg}/\text{kg}$	70.60	55.80	53.40	45.10	52.40
Mg	%	0.61	0.64	0.94	0.79	0.69
Mn	$\text{mg}/\text{kg}$	319.00	246.00	299.00	265.00	238.00
N	(%)	0.54	0.41	0.22	0.09	0.50
Na	%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04
Ni	$\text{mg}/\text{kg}$	12.05	12.20	8.50	9.50	12.50
P	%	0.26	0.17	0.14	0.11	0.17
Pb	$\text{mg}/\text{kg}$	39.35	28.30	26.70	25.10	25.90
S	%	0.13	0.11	0.06	0.05	0.18
V	$\text{mg}/\text{kg}$	41.50	38.00	54.00	43.00	38.00
Zn	$\text{mg}/\text{kg}$	108.80	105.00	112.00	91.20	120.00
P Biodisp	$\text{mg}/\text{Kg}$	0.83	0.84	0.80	0.79	1.04

Os valores de pH nestas amostras de sedimentos são ligeiramente ácidos e não divergem muito entre amostras. Já a percentagem de MO e o S são mais variáveis, sendo as amostras 5, 1 e 2 as que apresentam maior quantidade, seguido das amostras 3 e 4.



Nas amostras de sedimentos o valor de CTC variam ente 4.4 e 32.4 cmol/kg, sendo a amostra 2 a que apresenta maior capacidade de troca catiónica, seguido das amostras 1 e 5, com valores muito semelhantes entre si. As amostras 3 e 4 são as que têm valores de CTC mais baixos e mais discrepantes relativamente aos anteriores, o que pode estar relacionado com a baixa percentagem de MO nestas amostras. De facto, a capacidade de troca catónica (CTC) dos sedimentos depende da quantidade e tipo de material argiloso e da MO. A CTC refere-se à quantidade de cargas negativas do solo existentes na superfície das argilas e da matéria orgânica (Camberato, 2001) e à capacidade dos solos para absorver e trocar catiões (Radojevic & Bashkin, 2007), o que é influenciado pelas características de cada catião. Apesar da quantidade de catiões de troca não ser muitas vezes equivalente à quantidade absorvida, a capacidade do sedimento para adsorver catiões é frequentemente medido pela CTC, o que permite relacionar com o potencial de migração dos metais no solo. A concentração e distribuição dos catiões de troca no sedimento pode também ser usado como a medida da taxa e grau de lixiviação e meteorização.

No presente caso, os valores de CTC parecem aumentar com o aumenta da MO. A percentagem de MO no sedimento está correlacionada positivamente com o CTC (Figura 4.16), facto que também é apontado por outros autores (Orlov, 1992; Shafie et al., 2013). Orlov (1992) conclui ainda que a distribuição granulométrica é um factor preponderante no que respeita à CTC.

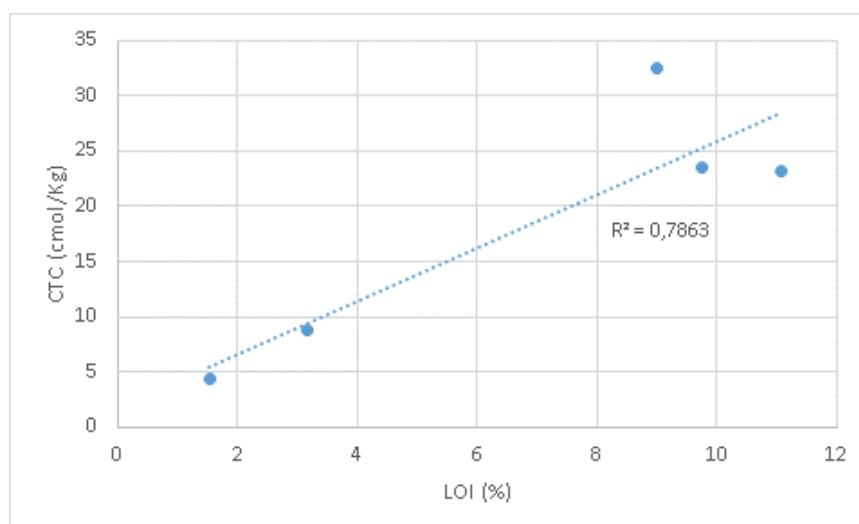


Figura 4.16 Relação entre a capacidade de troca catiónica e a perda ao rubro nos sedimentos recolhidos na Barragem do Varosa e afluentes.



O  $\text{Ca}^{2+}$  foi identificado como o principal catião de troca nos sedimentos (Tabela 4.10), o que pode ser devido à sua elevada carga elétrica, mais propenso para ser adsorvido em primeiro, seguido do  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ . Exceção verifica-se para a amostra 4, cuja sequência de troca é:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ .

De modo geral, os teores dos elementos estudados são semelhante nas 5 amostras de sedimentos. A amostra 1 tem teores de Cu, As e Pb ligeiramente mais elevados que as restantes amostras, embora os teores de Cu sejam muito inferiores aos determinados nos solos. A presença de  $\text{NO}_3$  foi apenas detetada nas amostras 3 e 4, sendo mais elevada na amostra 3 e aproximadamente metade desse valor na amostra 4. O  $\text{P}_{\text{biodisponível}}$  apresenta valores muito baixos e muito idênticos entre si para todas as amostras.

#### **4.2.2. Caracterização Geoquímica das Águas Intersticiais**

Na Tabela 4.11 observa-se que nas águas intersticiais o Ce, o Cr e o V apresentam teores abaixo dos limites de deteção. Apenas em algumas amostras se detetou teores baixos de As, Cu, Ni e Pb. Os elementos Ca, o Fe, o Na, o K, o Mg, o Mn, o S e o Zn. apresentam teores baixos, ainda que na amostra 5 o Zn apresente um teor de 2210  $\mu\text{g/L}$ . Comparando estes resultados com os sedimentos verifica-se que os metais que estão ligados aos sedimentos não passam facilmente para a água, isto é, os sedimentos poderão ser fonte de metais mas também podem actuar na sua retenção.





Tabela 4.11 Caracterização geoquímica das águas intersticiais

	Variáveis	Unidades	V1AI	V2AI	V3AI	V4AI	V5AI
Águas Intersticiais	Al	mg/L	0.4	0.4	0.9	0.5	0.3
	As	µg/L	60	60	40	60	<LDE
	Ba	µg/L	290	160	230	310	170
	Ca	mg/L	15.9	16.5	40.6	6.6	4
	Ce	µg/L			<LDE		
	Co	µg/L	6	5	4	<LDE	2
	Cr	µg/L			<LDE		
	Cu	µg/L	10	<LDE	2	<LDE	2
	Fe	mg/L	26.2	16.6	19.6	0.87	0.88
	K	mg/L	5.9	5.2	9.5	4.9	3.3
	Mg	mg/L	3.8	3.9	8.8	1.6	1.1
	Mn	mg/L	1.69	1.24	0.93	0.12	0.06
	Na	mg/L	35	14.3	19.6	18.6	31.4
	Ni	µg/L	5	6	<LDE	<LDE	6
	P	mg/L	0.19	0.28	0.7	0.21	0.43
	Pb	µg/L	30	<LDE	10	<LDE	<LDE
	S	mg/L	2	3	1	3	2
	V	µg/L			<LDE		
Zn	µg/L	228	375	226	53	2210	

<LED- Valor inferior ao limite de deteção do equipamento

#### 4.2.3. Caracterização Geoquímica dos Cores de Sedimentos

Foram realizados 4 cores, dois na barragem do Varosa (P1 e P2) e dois no rio Varosa (P3 e P4). Os cores P1 e P2 foram recolhidos na mesma zona da barragem, distanciados de cerca de dois metros. Enquanto os cores P3 e P4 foram amostrados na mesma zona do rio Varosa, sendo o core P3 junto à margem e o P4 distanciando cerca de 40 cm da margem.

Na Figura 4.17 apresenta-se a distribuição vertical do pH, MO, CTC, Al, Cu, Fe, P e S nos 4 perfis realizados. Os restantes elementos apresentam uma distribuição similar ao Al, Cu e Fe, pelo que não são apresentados os respetivos gráficos.

Os valores de pH nestes sedimentos são inferiores a 5, embora evidenciando valores mais baixos os perfis P1 e P2 do que os P3 e P4. Os valores de pH nos 4 perfis diminuem nos primeiros 10 cm e no perfil P3 (mais profundo) há uma tendência para o aumento do pH a partir dos 10 cm.

O conteúdo em MO nos primeiros 5 cm é muito variável nos 4 perfis. No perfil P1 e P2 a percentagem de MO diminuindo em profundidade. Esta diminuição também se verifica no



perfil P4, mas apenas nos primeiros 5 cm, enquanto a partir dos 15 cm há um aumento do teor em MO. No perfil P3 a percentagem de MO aumenta nos primeiros 5 cm, mantendo-se mais ou menos contante ao longo do restante perfil, com ligeiro aumento entre os 10 e os 15 cm.

A variação da MO e da CTC em profundidade é muito semelhante, com exceção do perfil P3, no qual a CTC tem distribuição oposta à MO até aos 10 cm e a partir dessa profundidade têm comportamentos similares.

A variação dos teores do Al, Cu, Fe, P e S é muito semelhante. Nos perfis P1 e P2 os teores mantêm-se mais ou menos constantes ao longo do perfil. No perfil P3 os teores dos elementos estudados aumentam em profundidade, enquanto no perfil P4 diminui em profundidade com ligeiro aumento a partir dos 15 cm. Os perfis P3 e P4 apresentam uma distribuição destes elementos consideravelmente oposta, ou seja, enquanto que os teores de Al, Cu, Fe, P e S são mais elevados à superfície, diminuindo em profundidade, para P4 ocorre a situação inversa.

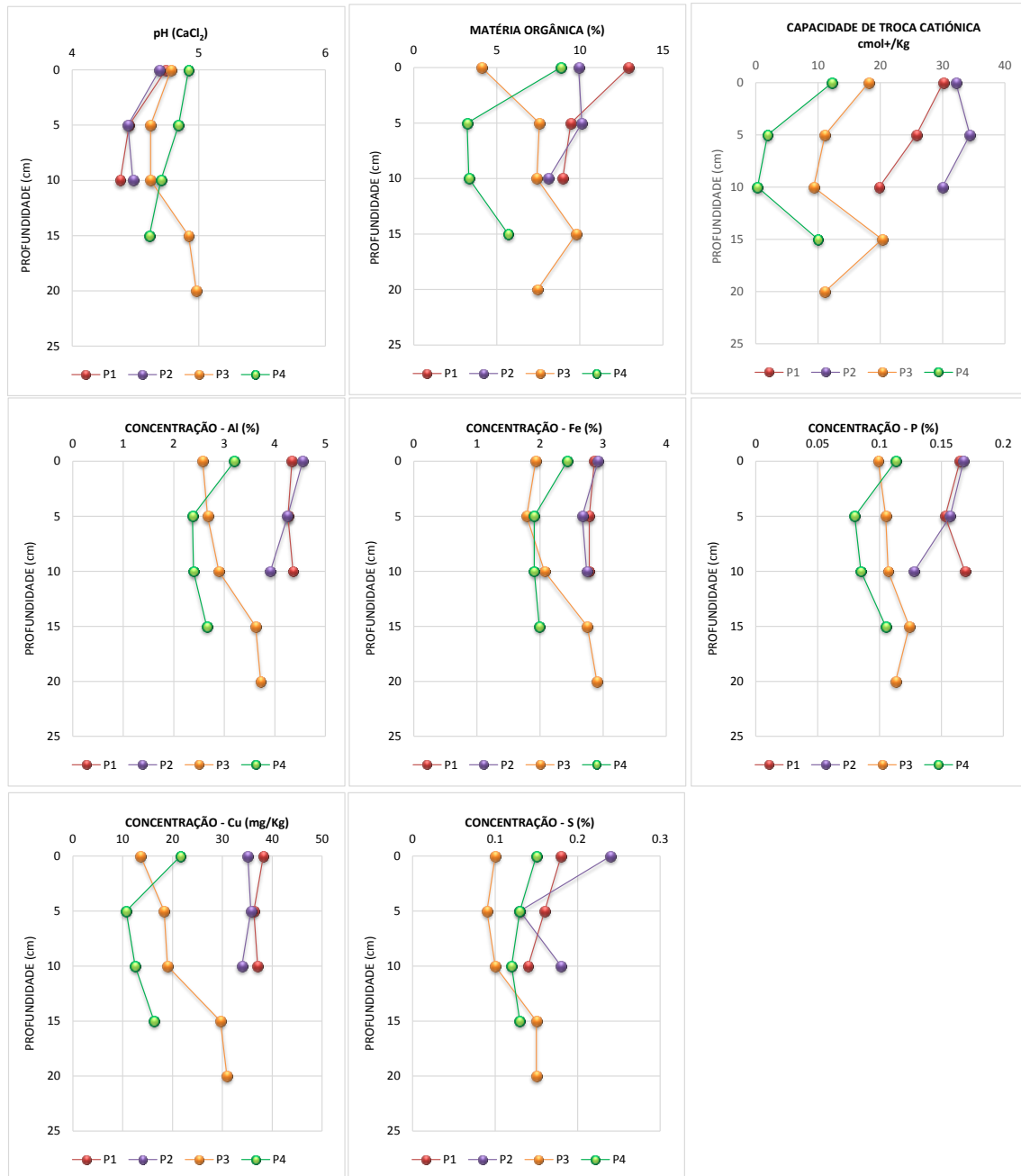


Figura 4.17 Distribuição em profundidade dos parâmetros físico-químicos e dos elementos selecionados nos cores de sedimentos estudados

#### 4.2.4. Extração Química Seletiva Sequencial nos Sedimentos

Com o objetivo de se estudar as principais fases suporte de alguns elementos químicos nos sedimentos, foram selecionadas 2 amostras dos sedimentos superficiais, uma recolhida no rio Varosa (amostra 4) e outra no rio Balsemão (amostra 5).



A Figura 4.18 mostra a distribuição percentual para cada um dos elementos analisados nas respectivas fases suporte.

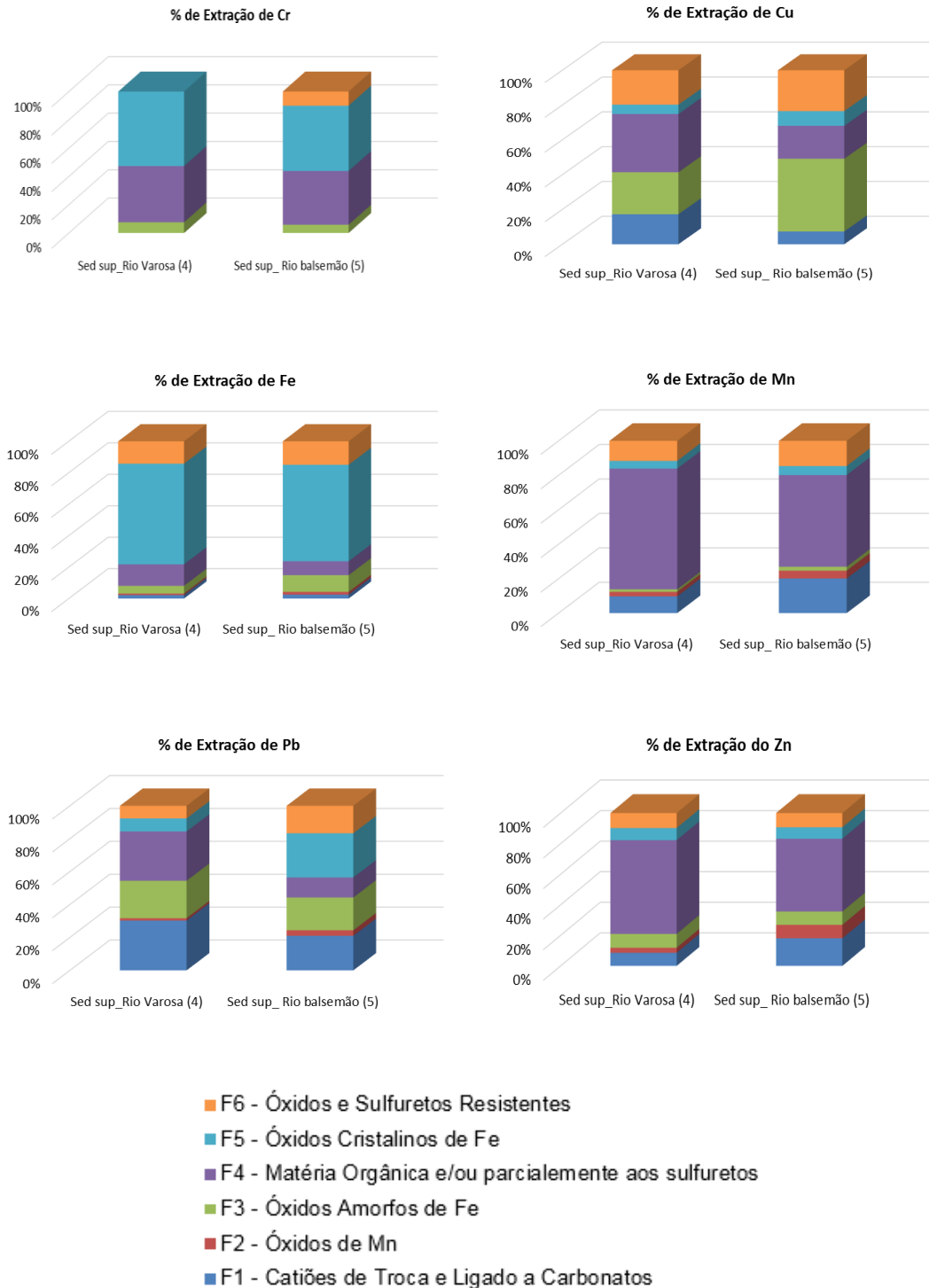


Figura 4.18 Distribuição percentual dos elementos Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn nas diferentes fases suporte para as 2 amostras de sedimentos superficiais



Para ambas as amostras de sedimentos não existem diferenças significativas na distribuição das fases suporte de cada elemento. Os óxidos de Fe cristalinos são o principal suporte do Fe e do Cr (embora a MO também constitua uma fase suporte importante para este elemento), enquanto para o Mn e Zn é a MO. Em relação ao Cu, verifica-se que no sedimento do Varosa as principais fases são a MO e os óxidos amorfos de Fe, enquanto na amostra do rio Balsemão a fases mais importantes são os óxidos amorfos de Fe. O Pb está essencialmente associado aos catiões de troca em ambos sedimentos, mas a MO no rio Varosa e os óxidos de Fe cristalinos no rio Balsemão têm também um papel importante como fases suporte do Pb.

### **4.3. ÁGUAS SUPERFICIAIS**

#### **4.3.1. Caracterização Geoquímica das Águas Superficiais**

Na Tabela 4.12 apresentam-se os dados relativos às seguintes variáveis: Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn, Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, pH, condutividade e temperatura.

Com exceção da amostra 1 que apresenta um pH sensivelmente neutro, os valores de pH das restantes amostras de águas superficiais é alcalino. Relativamente à condutividade, verifica-se que as amostras 1, 2 e 3 apresentam valores mais baixos relativamente às amostras 4 e 5, as quais apresentavam temperaturas mais altas, o que pode facilitar uma maior liberdade de movimento dos iões.

A concentração de cloretos é idêntica nas amostras 1, 2, 3 e 4, sendo mais elevada na amostra 5. Os nitratos exibem valores muito baixos em todas as amostras, sendo a amostra 5 aquela com o valor mais elevado. Este facto indica que não está a ocorrer lixiviação dos nitratos dos solos para as águas. Os sulfatos mostram valores de concentração baixos e muito semelhantes entre as amostras. De uma forma geral, as concentrações destes aniões não apresentam risco de contaminação para as águas (Decreto-Lei nº236/98).

No que diz respeito à concentração dos outros elementos químicos, verifica-se que o Al, o As, o Ba, o Ce, o Co, o Cr, o Mn, o Ni, o Pb e o V não têm expressão em nenhuma das amostras, estando a sua concentração abaixo do limite de deteção da técnica analítica utilizada. Os teores de Ca são muito semelhantes em todas as amostras. O Cu só é detetável nas amostras 4 e 5. Os teores de Fe, K, Mg, Na e S apresentam poucas diferenças entre as amostras. O P foi detetável apenas na amostra 5. Os teores de Zn foram detetáveis apenas nas amostras 2, 4 e 5. A concentração destes elementos químicos



aponta igualmente para a não existência de risco de contaminação das águas (Decreto-Lei nº236/98).

Por conseguinte, os dados químicos das águas apontam, pelo menos no momento da amostragem, que não estava a ocorrer influência das práticas vitícolas para as águas superficiais dos rios estudados. Contudo, é importante ter em consideração que os elevados valores de pH destas águas podem favorecer a precipitação de potenciais contaminantes (ex.: metais). No entanto, este aspeto não está correlacionado com os teores encontrados nas amostras de sedimentos superficiais, que para além disso também são genericamente baixos.

Apesar dos indícios obtidos por estes resultados preliminares, que apontam para a não contaminação e muito fraca influência das práticas vitícolas nas águas e sedimentos dos cursos de água amostrados, outras campanhas de amostragem em períodos distintos, principalmente após a adição dos fertilizantes/pesticidas e após as primeiras chuvadas, seriam importantes realizar para a suportar estas conclusões.



Tabela 4.12 Caracterização geoquímica das águas superficiais

	Variáveis	Unidades	1 sup	2 sup	3 sup	4 sup	5 sup
Águas Superficiais	pH	-	7.73	8.81	8.81	9.28	8.51
	Cond	µS/cm	132.6	143	123.9	167.2	191.6
	Temp	°C	22.3	23	23	25.9	25.8
	Cl	mg/L	12.9	14.0	14.2	14.9	20.9
	NO <sub>3</sub>	mg/L	2.0	1.8	3.1	1.4	5.5
	SO <sub>4</sub>	mg/L	9.2	9.5	9.8	10.3	9.2
	Al	mg/L			<LDE		
	As	µg/L			<LDE		
	Ba	µg/L			<LDE		
	Ca	mg/L	4.9	4.9	5	5.1	5.9
	Ce	µg/L			<LDE		
	Co	µg/L			<LDE		
	Cr	µg/L			<LDE		
	Cu	µg/L		<LDE		2	2
	Fe	mg/L	0.05	0.05	0.06	0.09	0.05
	K	mg/L	2.4	2.5	2.5	2.7	2.6
	Mg	mg/L	1.5	1.5	1.5	1.6	1.9
	Mn	mg/L			<LDE		
	Na	mg/L	12.2	12.6	12.7	13.6	15.8
	Ni	µg/L			<LDE		
	P	mg/L			<LDE		0.13
	Pb	µg/L			<LDE		
	S	mg/L	3	3	3	4	3
	V	µg/L			<LDE		
	Zn	µg/L	<LDE	5	<LDE	10	9

<LED- Valor abaixo do limite de deteção do equipamento







## 5. CONCLUSÃO

O principal objetivo deste trabalho consistiu na avaliação da influência da atividade vitícola na qualidade dos solos, sedimentos e águas, numa área piloto da RDD.

Apesar de os solos da RDD serem tipicamente ácidos, os solos vinhateiros amostrados apresentam valores de pH consideravelmente mais ácidos. De modo geral, os parâmetros estudados nas vinhas apresentam concentrações semelhantes ou mais baixos que os solos sem influência das vinhas e abaixo dos limites máximos para os elementos considerados tóxicos. Exceção verifica-se para o Cu e o  $P_{\text{biodisponível}}$  que apresentam um enriquecimento nestas vinhas, e que está associado às práticas vitícolas. Outros elementos relevantes são o C, N e S que apresentam um empobrecimento relativamente aos solos de fundo geoquímico, provavelmente relacionados com os baixos teores em MO, típicos dos solos desta região.

Dos elementos potencialmente contaminantes estudados, o Cu é aquele que suscita maior atenção, dado que aproximadamente metade das amostras de solos têm teores acima de 60 mg/kg de Cu, concentração crítica a partir da qual é possível haver efeitos de toxicidade para as plantas, o que está relacionado com a aplicação de fungicidas. Na vinha V3, praticamente todas as amostras têm concentrações acima deste valor crítico.

Tendencialmente os valores de Cu aumentam com a idade da vinha, no entanto, valores superiores foram encontrados na vinha V1 em comparação com a vinha V2, o que pode ser devido a uma replantação recente da vinha V1. Nas vinhas V1 e V2 o Cu está essencialmente associado à MO e aos óxidos de Fe amorfos, enquanto na vinha V3, apesar de uma fração significativa do Cu estar associado à MO, há uma maior percentagem de Cu associado a fases mais solúveis. O facto do Cu na vinha V3, onde as suas concentrações são as mais elevadas, estar significativamente associado a fases solúveis, pode potenciar a sua migração para as águas e facilitar a sua absorção pelas plantas.

A análise dos cores de solos (vinha V1) mostra que Cu acumula-se essencialmente nas camadas superficiais. O perfil realizado a mais baixa altitude apresenta teores de Cu mais elevados do que o perfil a maior altitude, o que poderá indicar processos de erosão e/ou lixiviação.

Apesar dos teores de Cu nos solos serem considerados elevados, os teores de Cu nos sedimentos e águas superficiais são baixos, o que indica uma baixa mobilização do Cu dos solos para os sedimentos e águas superficiais. Nos sedimentos as principais fases-suporte do Cu são os óxidos de Fe amorfos e a MO.



O  $P_{\text{total}}$  nos solos da região é, regra geral, baixo. Verifica-se que os teores de  $P_{\text{total}}$  e  $P_{\text{bi biodisponível}}$  variam significativamente entre as vinhas, sendo na vinha V3 que os teores de  $P_{\text{bi biodisponível}}$  são mais elevados, indicando provavelmente processos de acumulação pela aplicação continuada de fertilizantes. O P não parece ser mobilizado para os sedimentos e águas onde os teores são muito baixos.

Os teores de N aumentam com a idade da vinha. No entanto, o mesmo não se verifica para o  $\text{NO}_3^-$ , sendo na vinha nova (V1) onde se determinaram os teores mais elevados. Os nitratos são altamente solúveis na água, pelo que estes teores elevados de  $\text{NO}_3^-$  poderão promover processos de eutrofização nas águas aquando da sua lixiviação a partir dos solos. Contudo, a análise das águas superficiais mostram teores baixos de  $\text{NO}_3^-$ . Este aspeto pode estar relacionado com o período de amostragem das águas, ou seja, no mês de Setembro, antes das primeiras chuvadas, o que revela a necessidade da realização de mais campanhas de amostragem em períodos sazonais distintos. Apesar dos baixos teores de  $\text{NO}_3^-$  nas águas, as amostras de sedimentos do rio Varosa, apresentam teores mais elevados em  $\text{NO}_3^-$ .

Os teores de S são considerados baixos nos solos das vinhas quando comparados com o solo do fundo geoquímico. Este facto é interessante, visto que o S é grandemente utilizado como fungicida, o que indica a sua não fixação nos solos vinhateiros. Isto pode ser em parte explicado pela baixa temperatura de sublimação deste elemento, mas também pela tendência de acumulação em profundidade, como mostram os resultados obtidos nos cores de solos. Os sedimentos superficiais têm teores mais elevados em S do que os solos, provavelmente devido aos teores mais elevados de MO nos sedimentos. Já as águas superficiais têm teores baixos de  $\text{SO}_4$ .

Os resultados da ACP e da AC mostram que os elementos estudados podem ser agrupados em três grupos distintos: o Grupo I (Pb-La-Ce-Mn-Ca-Co); o Grupo II (Zn-Fe-Ni-Na-Mg-K-Ba-Al-V-Cr); e o Grupo III (Cu-P-S-N-C). O Grupo I está essencialmente associado às amostras da vinha V1, indicando uma influência mais expressiva das rochas graníticas que ocorrem próximo destas vinhas. O Grupo II está representado por amostras das três vinhas, podendo-se considerar uma associação de origem geogénica (Complexo *Xisto-Grauváquico*). O Grupo 3 está claramente associado à vinha V3 e expressa a influência das práticas vitícolas intensivas ao longo de muito tempo.

Genericamente, nos solos e sedimentos, os elementos químicos estão ligados a fases relativamente pouco solúveis, refletindo a sua fraca mobilidade para as águas. Assim, pelas baixas concentrações determinadas nos sedimentos e águas, pode-se concluir que as



práticas vitícolas não estão a interferir na qualidade dos mesmos.

Dadas as condições geomorfológicas da RDD e o facto dos processos de sorção e acumulação serem fortemente influenciados pelas condições climatéricas, seria pertinente a realização de novas campanhas de amostragem em diferentes alturas do ano, sobretudo após a adição de fertilizantes e pesticidas, e antes e após períodos mais intensos de pluviosidade, de forma a suportar as conclusões obtidas por este trabalho.





## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Accioly, A. M. A. & Siqueira, J. O. (2000).** Contaminação Química e Biorremediação do Solo. Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa, 1, 299-351.

**Adriano, D. C. (1986).** Trace Elements in the Terrestrial Environment, Springer-Verlag New York Inc. 533 p.

**Alloway, B. J. (1995).** Heavy Metals in Soils. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional. 368 p.

**Almeida, C. (2011).** História do Douro e do Vinho do Porto. História Antiga da Região Duriense Vol 1. Edições Afrontamento, Porto. 422 p.

**Almeida, F. (2010).** Intervenções nas Áreas de Mancha Património Mundial (Alto Douro Vinhateiro) e /ou REN. ADVID Web Site. Acedido Agosto 12, 2014, em <http://www.advid.pt/imagens/boletins/13470140662263.pdf>.

**Andersson, S., Nilsson, I. & Saetre, P. (2000).** Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in moor humus as affected by temperature and pH. Soil Biol. Biochem. 32, 1–10.

**Andresen, T., Bianchi de Aguiar, F. & Curado, M. J. (2004).** The Alto Douro Wine Region greenway. Elsevier, 68, 289 - 303.

**Barbosa, D. F. (2006).** O Sistema de Informação Geográfica e a Atribuição do Benefício. A Vinha na Região Demarcada do Douro. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Estatística e Gestão de Informação. Universidade Nova de Lisboa.

**Bateira, C., Martins, L., Santos, M. & Pereira, S. (2011).** Cartografia da Susceptibilidade a Movimentos de Vertente na Região Demarcada do Douro. Universidade Lusófona do Porto.

**Batista, M. J. (2012).** Geoquímica de Solos e Sedimentos: Aplicação em Estudos Geoambientais. VI Encontro de Professores de Geociências do Alentejo e Algarve. Lneg. Associação DPGA Web Site. Acedido, Maio 4, 2014, em [http://www.associacaodpga.org/vi\\_alen\\_alg\\_moura\\_files/Geoquimica-solos\\_sedimentos\\_MJBatista\\_apres.pdf](http://www.associacaodpga.org/vi_alen_alg_moura_files/Geoquimica-solos_sedimentos_MJBatista_apres.pdf).

**Branco J. (2004).** Uma Introdução à Análise de Clusters. 1ª Edição. Lisboa: Sociedade Portuguesa de Estatística.



**Brummer, G. W. (1986).** Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. In: Brinckamn, F.E. & Sadler, P.J. (Ed.) The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes. Berlin: Springer-Verlag, 169-192.

**Brun, L. A., Maillet, J., Richarte, J., Herrmann, P. & Remy, J. C. (1998).** Relationships Between Extractable Copper, Soil Properties and Copper Uptake by Wild Plants in Vineyard Soils. Elsevier, 102, 151-161.

**Câmara Municipal de Lamego (CML) (2010).** Estudos de Caracterização do Território Municipal. Volume I - 2. Estudos de Caracterização do Território Municipal. Revisão do Plano Director Municipal.

**Camberato J. (2001).** Cation exchange capacity-everything you want to know and much more. S.C. Turfgrass Found. News Oct–Dec 2001.

**Cardoso Fonseca E. (1981).** Géochimie de surface de mineralizations sulfurées en milieux silico-alumineux et carbonaté (Portugal). Contribution á l'étude des mécanismes de dispersion du Pb et du Zn par voie chimique sélective. Tese de Doutoramento, Univesidade de Lovaina.

**Cariço, 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. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geociências. Universidade de Aveiro.

**Ceretta, C. A., Lorensini, F., Brunetto, G., Giroto, E., Gatiboni, L. C., Lourenzi, C. R., Tiecher, T. L., Conti, L., Trentin, G. & Miotto A. (2010).** Frações de fósforo no solo após sucessivas aplicações de dejetos de suínos em plantio direto. Pesquisa Agropecuária Brasileira 45, 593 – 602.

**Chen, Y. & Stevenson, F. J. (1986).** The Role of Organic Matter in Modern Agriculture. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 73-112.

**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. Appl. Geochem. 11, 69–76.

**Coic, Y. & Coppenet, M. (1989).** Les Oligoéléments en Agriculture et Élevage. Incidences sûr la Nutrition Humaine, INRA: Paris.

**CONFRAGI (2013).** Douro Dispõe de Manual de Boas Práticas Vitícolas. CONFRAGI Web Site. Acedido, Maio 13, 2014, em <http://www.confagri.pt/Noticias/Pages/noticia45727.aspx>.



**Davis, J. C. (1986).** Statistics and data analysis in geology, John Wiley & Sons Inc., New York, 2nd Ed. 646 p.

**Decreto-Lei nº 236/98, D.R. I Série A. 176 (98-8-01) 3676.** Estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

**Delusia, A., Giandon, P., Aichner, M., Bortolami, P., Bruna, L., Lupetti, A., Nardelli, F. & Stringari, G. (1996).** Copper pollution in Italian vineyard soils. *Communication in Soil Science and Plant Analyses* 27, 1537-1548.

**Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J. C. (Ads) (2006)** – Geologia de Portugal no contexto da Ibéria. 418 p.

**Duda, G. P., Guerra, J. G. M., Pereira, M. G., Cunha dos Anjos, L. H. & Ribeiro, M. R. (2013).** Avaliação da Biodisponibilidade de Fósforo em Diferentes Classes de Solos do Brasil. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, 34 (4), 1563-1576. doi: 10.5433/1679-0359.2013v34n4p1563.

**Especialização em Produção Enológica (2008).** História do Vinho e Vinha. Especialização em Produção Enológica (AESBUC) Web Site. Acedido, Maio 4, 2014, em <http://www.aesbuc.pt/twt/ETGI/MyFiles/MeusSites/Enologia/historia.html>.

**Fernandez-Calviño, D., Rodriguez-Suarez, J. A., Lopez-Periago, E., Arias-Estevez, M. & Simal-Gandara, J. (2008).** Copper content of soils and river sediments in a winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components. *Geoderma*, 145: 91-97.

**Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J. C., López-Periago, E. & Arias-Estévez, M. (2008).** Changes in Copper Content and Distribution in Young, Old and Abandoned Vineyard Acid Soils Due To Land Use Changes. *Land Degradation & Development*, 19, 165-177.

**Ferreira D. (1996).** Análise Multivariada. 1ª Edição. Lavras: Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Exactas.

**Ferro, S.A. (2010).** Validação de Métodos Cromatográficos Para a Análise de Medicamentos. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química. Universidade de Aveiro.

**Firestone, M. K., Killham, K. & McColl, J. G. (1983).** Fungal toxicity of mobilized soil aluminum and manganese. *Appl. Environ. Microbiol.* 46, 758– 761.



**Flis, S. E., Glenn A. R. & Dilworth, M. J. (1993).** The interaction between aluminium and root nodule bacteria. *Soil Biol. Biochem.* 25, 403–417.

**Fonseca, E. C. & Martin, H. (1986).** The selective extraction of Pb and Zn in selected mineral and soil samples, application in geochemical exploration (Portugal). *Journal of Geochemical Exploration*, 26(3), 231–248.

**Foth, H.D. (1990).** *Fundamentals of soil science.* John Wiley and Sons, 8<sup>th</sup> Edition, 360 p.

**Gatiboni L. C., Kaminski, J., Rheinheimer, D. S. & Flores, J. P. C. (2007).** Biodisponibilidade de Formas de Fósforo Acumuladas em Solo Sob Sistema Plantio Direto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31 (4), 691-699. Acedido, Dezembro 2, 2014, em [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832007000400010](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832007000400010).

**Gregorich, E. G., Carter, M. R., Angers, D. A., Monreal, C. M. & Ellert, B. H. (1994).** Toward minimum data set to assess soil organic-matter quality in agricultural soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 74, 885–901.

**Guia RELACRE nº13 (2000).** Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química, RELACRE, Lisboa, RELACRE (ISBN 972-8504-02-9).

**Halkidi, M., Batistakis, Y., Vazirgiannis, M. (2001).** On clustering validation techniques. *J. Intell. Inf. Syst.* 17 (2-3), 107-145.

**Hinckley, E.-L.S., Fendorf, S. & P. Matson. (2011).** Short-term fates of high sulfur inputs in Northern California vineyard soils. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 89, 135–142. Doi: 10.1007/s10705-010-9383-3.

**Instituto dos Vinhos do Douro e Porto (IVDP) (2010).** Região. Instituto dos Vinhos do Douro e Porto (IVDP) Web Site. Acedido, Junho 7, 2014, em <https://www.ivdp.pt/pagina.asp?codPag=16#a>.

**Instituto dos Vinhos do Douro e Porto (IVDP) (2012).** Cultura da Vinha. Instituto dos Vinhos do Douro e Porto (IVDP) Web Site. Acedido, Junho 7, 2014, em <https://www.ivdp.pt/pagina.asp?codPag=17&codSeccao=4&idioma=0>.

**Instituto dos Vinhos do Douro e Porto (IVDP) (2012).** História. Porto: um vinho com história. Instituto dos Vinhos do Douro e Porto (IVDP) Web Site. Acedido, Junho 4, 2014, em <http://www.ivdp.pt/pagina.asp?codPag=9&codSeccao=1&idioma=0>.

**Jackson, M. L. (1965).** Free oxides, hydroxides and amorphous aluminosilicates. In: *Methods of soil Analysis, Part I*, ed. By C. A. Black. American Society of Agronomy, Madison Wisconsin.





**Jackson, M. L. (1965).** Soil Chemical Analysis. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, USA.

**Jones, G. (2013).** Uma Avaliação do Clima para a Região Demarcada do Douro: Uma análise das condições climáticas do passado, presente e futuro para a produção de vinho. ADVID - Associação para o Desenvolvimento da Viticultura Duriense.

**Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2001).** Trace Elements in Soils and Plants, trd edition, CRC Press LLC. 413 p.

**Keeney, D. R. (1979).** Encyclopedia of Soil Science. Stroudsburg Pa.: Hutchinson and Ross, 8-9.

**Kemmitt, S. J., Wright D., Goulding K. W. T. & Jones, D. L. (2006).** pH regulation of carbon and nitrogen dynamics in two agricultural soils. Soil Biol. Biochem. 38, 898–911.

**Kemmitt, S. J., Wright, D. & Jones, D. L. (2005).** Soil acidification used as a management strategy to reduce nitrate losses from agricultural land. Soil Biol. Biochem. 37, 867–875.

**Kilby, M. (1998).** Nutritional Status of Wine Grapes Cultivars Grown in Southern Arizona. Citrus and Deciduous Fruit and Nut Research Report, College of Agriculture, The University of Arizona, Tucson, Arizona. Acedido Novembro 9, 2014, em <http://ag.arizona.edu/pubs/crops/az1051/az105117.html>.

**Kómarek, M., Cadková, E., Chrastný, V., Bordas, F & Bollinger, Jean-Claude (2010).** Contamination of Vineyards Soils with Fungicides: A Review of Environmental and Toxicological Aspects. Elsevier, 36, 138-151.

**Lindsay, W. L. (1979).** Chemical Equilibrium in Soils. New York: Jonh Wiley. 449 p.

**Magalhães de Carvalho, L. D. (2007).** Validação de Métodos de Análise de Águas Por ICP-AES. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química. Universidade de Aveiro.

**Magalhães, N. (2012).** Manual de Boas Práticas Vitícolas na Região Demarcada do Douro. Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto. Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte (CCDR-N).

**Maroco J. (2007).** Análise Estatística com utilização do SPSS.3ª Edição. Lisboa: Edições Sílabo.

**Martínez Catalán, J.R., Martínez Poyatos, D. & Bea, F. (2004).** Zona Centroibérica: Introducción. In: Vera, J.A. (Eds.). Geología de España. SGE-IGME, Madrid, 68-69.

**Martins, C. A., Nogueira, N. O., Ribeiro, P. H., Rigo, M. M. & Candido, A. O. (2011).** A Dinâmica de Metais-traço no Solo. R. Bras. Agrocência, Pelotas, 17 (3-4), 383-391.



**Ministry of the Environment (2011).** Soil, GroundWater and Sediment Standards for the Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act. Ontario.

**Mirlean, N., Roisenberg, A & Chies, J. O. (2007).** Metal contamination of Vineyard Soils in Wet Subtropics (Southern Brazil). Elsevier, 149, 10-17.

**Montez, A. C. M. (2014).** Exposição e Acumulação de Elementos Potencialmente Tóxicos em Manjeriço (*Ocimum basilicum*). Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa.

**Moreira, R. A. (2009).** Potencial Hidroeléctrico Português Desaproveitado. Dissertação de Mestrado. Faculdade da Engenharia da Universidade do Porto.

**Oliveira, J. T., Pereira, E., Piçarra, J. Young, T. & Romano, M. (1992).** O Paleozóico inferior de Portugal: síntese da estratigrafia e da evolução paleogeográfica. In: Gutiérrez-Marco, J. C., Saavedra, J. & Rábano, J. (Eds). Paleozóico Inferior de Ibero-América. Univ. Extremadura, 359-375.

**Olson, J.S. (1963).** Energy storage and balance of producers and decomposer in ecological systems. Ecology 44, 322–331.

**Orlov, D. S. (1992).** Soil Chemistry, p.213-300. (Oxford and IBH Publishing Co, New Delhi).

**Osman, K. T. (2013).** Soils: Principles, Properties and Management. Springer, Dodrecht, The Netherlands.

**Patinha, C., Ferreira da Silva, E. & Cardoso Fonseca, E. (2004).** Mobilisation of arsenic at the Talhadas old mining area — Central Portugal. Journal of Geochemical Exploration, 84 (3), 167 – 180.

**Patinha, C., Reis, A. P., Ferreira da Silva, E., Cachada, A., Sousa, A. J., Terroso, D., Rocha, F., Vidinha, J., Almeida, M., Sequeira, C., Martins, P. & Fonseca, R. (2011).** Dvine - The Douro Vineyards, World Heritage Patrimony: Assessing the Impact of an Ancient Activity in the Quality of Sediment and Water in Douro. VIII Congresso Ibérico de Geoquímica - XVII Semana da Geoquímica, 135-138.

**Piccini, C., Marchetti, A. & Francaviglia, R. (2014).** Estimation of soil organic matter by geostatistical methods: use of auxiliary information in agricultural and environmental assessment. Ecol. Indic., 36, 301–314

**Pietrzak, U. & McPhail, D. C. (2004).** Copper accumulation, distribution and fractionation



in vineyard soils of Victoria, Australia. *Geoderma* 122, 151-166.

**Pingjin, J., Xu, D., Wang, S. & Zhang, T. (2010).** Phosphorus loss by surface runoff plots with different cropping system. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 90, 23–32.

**Provenzano, M. R., El Bilabi, H., Simeone, V., Mondelli, D., & Baser, N. (2011).** Total sulphur contents over a three-year period in different organic vineyards of Apulia region, South-Eastern Italy. *Italian Journal of Agronomy*, 6 (3), 171-175.

**Radojević, M. & Bashkin, V.N. (2007).** Practical environmental analysis. Royal Society of Chemistry, UK.

**Reiman, C. & Caritat, P. (1998).** Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemical and Environment Scientist. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 398 p.

**Reis, A. P., Menezes de Almeida, L., Ferreira da Silva, E., Sousa, A. J., Patinha, C. & Fonseca, E.C. (2007).** Assessing the Geochemical Inherent Quality of Natural Soils in the Douro River Basin for Grapevine Cultivation Using Data Analysis and Geostatistics. Elsevier, 141, 370-383.

**Romão, J. Coke, C. Dias, R. & Ribeiro, R. (2005).** Transient inversion during the opening stage of the Wilson cycle «sardic phase» in the iberian variscides – stratigraphic and tectonic record. *Geodinamica Acta* 18/2.

**Romić, M., Matijević, L., Bakić, H. & Romić, D. (2014).** Copper Accumulation in Vineyard Soils: Distribution, Fractionation and Bioavailability Assessment, Environmental Risk Assessment of Soil Contamination, Dr. Maria C. Hernandez Soriano (Ed.), ISBN: 978-953-51-1235-8, InTech, DOI: 10.5772/57266. Acedido em: <http://www.intechopen.com/books/environmental-risk-assessment-of-soil-contamination/copper-accumulation-in-vineyard-soils-distribution-fractionation-and-bioavailability-assessment>

**Rusjan, D., Strlič, M., Pucko, D. & Korošec-Koruza, Z. (2007).** Copper accumulation regarding the soil characteristics in Sub-Mediterranean vineyards of Slovenian. *Geoderma* 141, 111-118.

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



- Sequi, P. & De Nobili, M. (2000).** Carbonio organico. In: Metodi di analisi chimica del suolo (Coordinatore P. Violante). Collana di metodi analitici per l'agricoltura diretta da P. Sequi. Franco Angeli, Milano, Capitolo VII, 1-5.
- Shafie, N.A., Aris, A. Z., Zakaria, M.P., Haris, H., Lim, W. Y., Isa N. M. (2013).** Application of geoaccumulation index and enrichment factors on the assessment of heavy metal pollution in the sediments. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 48, n. 2, p. 182–190, 2013.
- Silva, A. & Ribeiro, A. (1985).** Thrust tectonics of Sardinian Age in the Alto Douro Region (Northeastern Portugal) *Comun. Serv. Geol. Portugal* 71, 151-157.
- Silva, A. F., Romão, J. M. C., Sequeira, A. J. D. & Ribeiro, M. L. (1988).** Geotransversal no Grupo das Beiras (Complexo Xisto-Grauváquico) entre os sinclínios de Mação e Penha Garcia (Centro Leste de Portugal). Resumo de comunicação apresentado na X Reunião sobre a Geologia do Oeste Peninsular, Bragança, Set/1988.
- Silva, E. F., Oliveira, S. M. B., Patinha, C. & Fonseca, E. C. (2000).** Extração Química Seletiva Sequencial no Estudo da Distribuição do Cobalto, Crómio, Zinco e Níquel em Amostras da Jazida de Punta Gorda-Cuba. *Geochimica Brasiliensis*, 14 (1), 041-050. Acedido, Agosto 11, 2014, em <http://www.geobrasiliensis.org.br/ojs/index.php/geobrasiliensis/article/viewFile/167/pdf>
- Silva, M. L. (2006).** Avaliação do Comportamento de Elementos Traço Essenciais e Não Essenciais em Solo Contaminado Sob Cultivo de Plantas. Tese de Doutoramento. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de S. Paulo.
- Sousa, M. Bernardo de (1982).** Litostratigrafia e estrutura do "Complexo xisto-graúvácico ante-ordovícico"- grupo do Douro (Nordeste de Portugal): estudo no sector geográfico de Pinhão - S. João da Pesqueira-Tabuaço-Paredes da Beira. Coimbra, ed. aut., 222 p.
- Sposito, G. (1983).** *Applied Environmental Geochemistry*. London: Ed. Thomson, I. Academic Press, 123-170.
- SUVIDUR (2009).** Manual de Boas Práticas Vitícolas na Região Demarcada do Douro. Programa Operacional de Cooperação Transfronteiriça Espanha – Portugal, Régua.
- SUVIDUR (2012).** Manual de Boas Práticas Vitícolas na Região Demarcada do Douro. Programa Operacional de Cooperação Transfronteiriça Espanha – Portugal 2007-2013.



**Teixeira, C., Cândido de Medeiros, A. & Peinador Fernandes, A. (1969).** Carta Geológica Folha de Portugal à escala 1:50000, Folha 14-A Lamego. Notícia explicativa. Lisboa. Serviços Geológicos de Portugal.

**Teixeira, C., Peinador Fernandes, A. & Peres, A. (1967).** Carta Geológica Folha de Portugal à escala 1:50000, Folha 10-C Peso da Régua. Notícia explicativa. Lisboa. Serviços Geológicos de Portugal.

**Tiller, K. G. (1989).** Heavy Metals in Soils and Their Environmental Significance. *Advances in Soil Science*, New York, 9, 113-142.

**Valladares, G. S., Camargo, O. A., Carvalho, J. R. & Silva, A. M, (2009).** Assessment of Heavy Metals in Soils of a Vineyard Region with the Use of Principal Component Analysis. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)*, 66 (3), 361-367.

**Varenes, A. (2003).** Produtividade dos Solos e Ambiente. Escolar Editora, Lisboa.

**Vicente, R. S. (2010).** Avaliação da Sustentabilidade ao Nível da Exploração Agrícola. Aplicação do Modelo RISE na Região Demarcada do Douro. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa.

**Wu, H. B., Guo, Z. T. & Peng, C. H. (2001).** Changes in Terrestrial Carbon Storage with Global Climate Changes since the Last Interglacial, *Quaternary Sciences*, Vol. 21 (4), 366-376.





## **ANEXO I – RESULTADOS DA ANÁLISE DOS SOLOS DAS 3 VINHAS**



	Amostra (real)	Na %	Mg %	Al %	K %	Ca %	V ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe %	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm
Vinha 1 (Nova)	1	0.01	0.97	3.54	0.59	0.1	46	45.6	418	3.37	12.9	27.7	75.4	76.9
	2	0.01	0.98	3.7	0.8	0.13	50	46.9	518	3.76	14.6	31.4	95.9	81.6
	3	0.014	1.09	3.98	0.77	0.14	53	51.9	686	3.99	15.2	33.1	109	99
	4	0.012	1.07	4.48	0.73	0.1	54	53.2	444	3.81	15.4	30.7	49	85.7
	5	0.013	1	3.76	0.76	0.12	48	48	739	3.88	15.4	33.1	53.5	85.3
	6	0.025	1.1	4.13	0.87	0.12	53	50.9	434	3.9	16.7	34	98.8	84.5
	7	0.014	1.11	4.03	0.65	0.09	51	50.1	442	3.69	16.2	32	51.3	82.9
	8	0.009	0.92	3.18	0.34	0.12	39	42.8	823	3.69	14.5	33	40.3	85.4
	9	0.011	1.02	3.49	0.38	0.1	46	47.1	506	3.61	15.8	33.4	37.4	73.4
	10	0.011	1.06	4.45	0.63	0.08	59	56	496	3.96	16.8	34	67.8	87.4
	11	0.014	1.15	10	0.93	0.09	55	56.3	497	4	16.4	32.7	58.4	88.9
	12	0.016	1.08	4.11	0.66	0.13	51	51.7	465	3.65	15.9	30.5	59.3	85.1
	13	0.013	1.06	4.18	0.74	0.08	52	52.2	368	3.56	15.1	29.2	45	79.1
	14	0.011	1.05	3.75	0.48	0.1	46	46.1	461	3.47	16.2	28.4	49.3	75.6
	15	0.013	1.05	3.46	0.63	0.12	49	47.3	396	3.3	14.8	29	39.2	76.4
	43	0.013	1.16	4.47	0.63	0.14	51	50.8	483	3.64	15.8	29.1	62.8	82.5
44	0.015	1.24	4.45	0.62	0.11	52	53.7	750	4.1	16.1	34.6	62.4	95	
Vinha 2 (Média +15 anos)	16	0.018	1.08	4.34	1.01	0.05	53	51.5	364	3.84	15.1	31.5	28.8	88.4
	17	0.016	1.06	3.42	1.14	0.16	49	49.2	513	3.74	16.5	34.5	26.3	87.2
	18	0.021	1.2	4.8	1.08	0.17	65	64.6	526	4	19	33.9	28.9	95.5
	19	0.016	1.14	4.03	1.04	0.11	53	53.1	458	3.94	16.9	32.8	28.1	87.4
	20	0.016	1.13	3.86	0.98	0.1	53	52.6	388	3.68	14.8	29.9	27.8	83.4
	21	0.014	1.13	3.26	0.92	0.15	53	50.3	368	3.38	18.9	27.3	17.8	82.4
	22	0.014	1.05	4.04	0.9	0.11	52	51.8	400	3.58	16.4	30.7	25.1	81.6
	23	0.017	1.21	3.75	1.2	0.13	53	54	458	3.96	17.1	36.3	25.2	87.8
	24	0.017	1.15	4.26	1.08	0.06	55	53.2	379	3.89	14.3	31.4	38.8	88.5
	25	0.014	1.07	4.04	1.01	0.11	49	48.8	366	3.46	13.8	29.4	23.9	79.7
	26	0.012	1.02	3.48	0.71	0.08	48	47.8	382	3.44	14.1	29.5	29.1	79.3
	27	0.013	1.02	3.86	0.86	0.04	49	47.4	376	3.65	14.1	29.9	28.7	79.2
	28	0.016	1.01	3.82	0.8	0.12	47	46.3	398	3.41	15	28.7	25.2	80.2
	29	0.013	1.04	3.51	0.4	0.1	44	47.2	594	3.89	16.1	32.4	49.2	84.3
	40	0.022	1.27	4.67	1.19	0.08	54	55.4	417	4	15	31.9	30.4	91.1
	41	0.015	1.18	4.05	0.86	0.12	50	48.9	351	3.78	15	29.7	19	72.5
42	0.016	1.26	4.01	1.27	0.08	54	54.9	385	3.87	13.8	31.1	150	84	
Vinha 3 (Velha + 50 anos)	30	0.022	1.24	4.09	1.26	0.03	53	55.2	478	4.4	15	34.9	123	101
	31	0.022	1.31	3.77	1.36	0.09	51	51.3	439	4.21	15.4	34.2	155	100
	32	0.02	1.2	3.75	1.23	0.07	48	49.8	340	4.04	14.2	31.5	142	96.4
	33	0.015	1.13	3.73	0.88	0.09	49	49	457	3.71	15.3	30.7	170	88.6
	34	0.013	1.01	3.26	0.89	0.1	45	45	400	3.37	12.6	26.5	142	83.7
	35	0.016	1.21	4.19	1.04	0.07	51	52.3	384	4.01	15.3	31.2	161	94.9
	36	0.019	1.27	4.22	1.25	0.04	53	53.3	352	4.04	14	32.6	186	98.5
	37	0.021	1.34	4.28	1.23	0.07	57	56.9	410	4.13	15.8	33.5	121	97.2
	38	0.024	1.18	3.79	1.16	0.07	50	50	390	3.63	13	29.1	181	86.2
	39	0.019	1.33	4.06	1.33	0.1	57	58.4	446	4.21	15.3	32.5	139	87.1
	45	0.02	1.26	3.88	1.14	0.05	53	53.9	311	3.87	12.4	31.1	169	85.7
	46	0.017	1.15	3.96	0.98	0.09	52	52.5	376	3.52	17.2	29.9	23.9	97.4
	47	0.019	1.3	3.92	1.31	0.11	56	55.8	425	4.01	13.6	31.4	122	92
	48	0.019	1.43	4.29	1.39	0.07	58	58.5	441	4.3	15.3	35.2	128	93
49	0.017	1.3	3.88	1.24	0.09	55	54.3	407	3.93	12.9	31	138	88.5	
50	0.024	1.26	3.76	1.3	0.86	54	65.4	712	3.92	16.3	32.3	211	195	
Branco Xisto	S14	0.025	0.84	3.39	0.61	0.21	47	45	751	2.99	13.1	28.3	16.6	77





	Amostra (real)	As ppm	Ba ppm	La ppm	Ce ppm	Pb ppm	P %	N (%)	C (%)	S (%)	P Biodisp mg/Kg	(NO3) mg/Kg	pH (CaCl <sub>2</sub> ) -
Vinha 1 (Nova)	1	9.9	132	41.5	86.2	17	0.055	0.064	0.586	0.033	14.36	12.24	3.18
	2	14.8	156	37.4	78.8	17.9	0.088	0.075	1.004	0.033	31.92	17.72	4.19
	3	10.8	178	47.9	91.5	21.4	0.088	0.055	0.542	0.015	34.76	29.97	4.84
	4	13.7	167	56	119	21.2	0.05	0.056	0.593	0.027	6.44	1056.11	4.56
	5	8.5	172	41	85.1	16.9	0.058	0.061	0.736	0.015	4.96	284.16	4.78
	6	11.4	143	45.8	90.5	18.8	0.043	0.061	0.621	0.015	0.00	2128.19	4.84
	7	15.7	159	53.8	103	19.6	0.036	0.08	1.673	0.015	0.87	200.62	4.64
	8	5.9	117	42.3	86.1	16	0.061	0.07	0.735	0.015	0.16	198.27	5.11
	9	12.1	107	43.4	95.7	16.4	0.037	0.018	0.234	0.015	6.95	650.93	4.71
	10	11.6	180	50.7	98.1	19.6	0.029	0.033	0.42	0.055	0.34	1195.95	4.45
	11	10.7	206	50.3	90.9	19.3	0.028	0.078	1.143	0.015	2.95	196.87	4.33
	12	10.7	157	50.5	102	18.9	0.049	0.065	0.616	0.015	1.66	213.04	4.88
	13	12.5	159	53	111	18	0.045	0.057	0.534	0.021	26.36	422.04	4.49
	14	14.7	117	52.5	107	18.1	0.037	0.05	0.574	0.015	1.89	636.31	4.61
	15	11.5	143	48.5	105	15.7	0.045	0.03	0.467	0.010	10.31	285.11	4.96
43	11.3	146	53.1	112	20.2	0.074	0.064	0.697	0.018	16.81	67.86	4.66	
44	9.9	166	47.5	98.8	22	0.06	0.061	0.601	0.02	4.09	52.61	4.66	
Vinha 2 (Média +15 anos)	16	11.6	164	44	87.4	18.9	0.033	0.076	0.884	0.015	0.72	140.78	4.16
	17	8.1	169	41.9	86.9	15	0.058	0.047	0.585	0.015	0.40	63.47	4.6
	18	6.9	159	55.9	109	17.2	0.043	0.056	0.575	0.015	0.80	39.43	4.45
	19	8.4	158	44.3	99.6	16	0.049	0.091	1.012	0.022	2.21	95.72	4.05
	20	7.1	172	45.8	90.5	14.9	0.046	0.131	1.325	0.017	3.62	71.39	4.04
	21	7.6	176	43.7	96.5	15.4	0.037	0.015	0.203	0.010	0.47	16.39	4.83
	22	8.6	145	45.5	103	16.2	0.042	0.084	0.848	0.015	0.47	27.07	4.5
	23	7.2	207	45.3	92.6	13.7	0.053	0.048	0.477	0.010	1.15	9.74	4.41
	24	13.7	172	42.6	82.8	18.3	0.042	0.158	2.038	0.015	10.12	20.10	4.09
	25	10.3	176	39.6	81.5	16.6	0.05	0.139	1.219	0.010	7.85	133.36	4.14
	26	9.7	129	45.5	91.9	19.9	0.048	0.077	0.833	0.032	3.60	36.22	4.09
	27	13.9	145	39.7	83.2	18.5	0.031	0.102	1.035	0.023	0.22	5.32	4.11
	28	13.7	133	41.8	83.9	19.4	0.044	0.114	1.223	0.022	0.80	303.69	5.06
	29	8	88.1	56.3	114	22.7	0.072	0.145	1.685	0.034	3.26	111.55	4.35
40	19.1	191	44.9	87.7	18.8	0.036	0.126	1.51	0.035	3.38	36.10	3.93	
41	22.2	115	55.6	114	16.8	0.053	0.033	0.193	0.015	1.70	2.25	4.29	
42	7.5	166	39.8	75	14.7	0.069	0.148	1.482	0.024	20.86	23.89	4.23	
Vinha 3 (Velha + 50 anos)	30	8.4	172	41.8	84	19.4	0.055	0.103	0.967	0.018	17.51	13.09	3.72
	31	7.3	161	41.9	81.2	14.6	0.068	0.107	0.777	0.024	16.84	20.88	4.32
	32	9.2	142	46.5	90.4	16.5	0.063	0.113	1.133	0.031	19.30	67.26	4.257
	33	11.9	139	49	96	17.5	0.056	0.098	1.023	0.026	9.71	50.37	4.21
	34	14.2	122	46.1	89.9	15.5	0.058	0.095	1.054	0.027	9.55	56.94	4.52
	35	14.3	160	45.7	86.3	18.3	0.059	0.177	1.997	0.041	20.73	319.04	4.15
	36	11.2	178	45.8	83.8	17.4	0.055	0.085	0.861	0.021	18.94	59.30	4.2
	37	10.6	174	50.9	95.7	17.1	0.058	0.092	0.788	0.017	13.18	74.46	4.57
	38	7.6	163	44.9	89.2	14.6	0.058	0.128	1.365	0.032	25.30	10.74	4.26
	39	14.2	174	40.3	80.6	15.7	0.06	0.118	1.129	0.029	7.81	24.35	4.21
	45	8.2	166	47.4	88.7	14.9	0.07	0.267	3.519	0.049	26.86	26.74	3.71
	46	7.8	182	46.5	93.8	22.6	0.03	0.062	0.658	0.015	1.53	13.48	4.46
	47	9.9	178	44.3	86.3	16.1	0.068	0.13	1.266	0.027	13.58	51.53	4.24
	48	7.4	185	46.1	108	15.6	0.057	0.104	0.845	0.024	9.05	26.61	3.98
49	7.8	158	41.3	80.8	14.3	0.059	0.133	1.204	0.02	13.15	19.80	4.14	
50	8	262	43.3	80	25.4	0.215	0.35	5.323	0.037	32.12	1079.40	6.56	
Branco Xisto	S14	28	134	30.1	72.9	15.1	0.048	-	-	0.18	-	-	4.91





## **ANEXO II – RESULTADOS DA ANÁLISE DOS CORES DE SOLOS E SEDIMENTOS**



## Perfil A

Variáveis	Unidades	Perfil A					
		0-10	10-20	20-40	40-60	60-80	80-100
Profundidades	(cm)						
Amostras	-	S1	S2	S3	S4	S5	S6
pH (CaCl <sub>2</sub> )	-	4.2	4.69	5.16	4.83	5.01	4.76
Mo	(%)	3.15	3.01	2.43	2.09	2.06	2.66
Al	%	4.04	4.14	4.21	4.07	4.06	4.3
As	ppm	11.8	10.8	10.8	12.4	10.4	10.8
Ba	ppm	161	167	159	158	157	162
Ca	%	0.1	0.13	0.15	0.12	0.12	0.13
Ce	ppm	83.6	86.9	87.5	86.4	88.1	87.7
Co	ppm	16.4	16.6	16.2	16.5	15.9	16.4
Cr	ppm	53	52	52	50	50	54
Cu	ppm	366	135	104	95	96.9	141
Fe	%	4.07	3.93	3.92	4	3.88	3.99
K	%	0.85	0.87	0.85	0.81	0.8	0.87
La	ppm	41.9	43	44	41.7	43.7	42.3
Mg	%	1.07	1.06	1.04	1.04	1.05	1.07
Mn	ppm	636	681	596	671	630	636
Na	%	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Ni	ppm	36.9	36.3	34.3	36.2	35	35.8
P	%	0.08	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06
Pb	ppm	16.7	17.1	17.7	17.5	16.7	17.1
S	%	0.03	0.03	0.03	0.10	0.09	0.18
V	ppm	53	54	54	53	52	55
Zn	ppm	112	94.8	89.4	106	91.6	95.1



## Perfil B

Variáveis	Unidades	Perfil B						
		0-1	1-20	20-50	50-110	110-140	140-170	170-200
Profundidades	(cm)							
Amostras	-	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
pH (CaCl <sub>2</sub> )	-	4.17	4.48	4.51	4.23	4.4	4.09	4.11
Mo	(%)	2.43	1.98	1.49	1.97	1.84	2.84	1.68
Al	%	4.28	4.59	4.68	4.71	5.01	4.53	4.49
As	ppm	10.3	10.8	7.5	10.1	11.2	13.3	11
Ba	ppm	147	166	163	158	150	152	178
Ca	%	0.08	0.11	0.13	0.09	0.11	0.12	0.09
Ce	ppm	91.5	91.6	102	91.2	91.4	90.2	88.5
Co	ppm	16.3	21.2	19.7	17.5	17.2	15.4	16.9
Cr	ppm	53	56	61	58	61	56	57
Cu	ppm	146	91.4	43.7	71.8	77.1	170	103
Fe	%	3.84	4.04	4.02	4.09	4.23	4.05	4.3
K	%	0.85	0.89	0.92	0.89	0.92	0.9	0.92
La	ppm	44.9	44	48.6	44.2	42.6	44.3	44.3
Mg	%	1.05	1.11	1.13	1.12	1.18	1.1	1.15
Mn	ppm	508	629	532	524	474	506	665
Na	%	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Ni	ppm	33.5	35.3	34.9	37.3	36.4	34.3	38.2
P	%	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.11	0.05
Pb	ppm	15.7	17.2	19.8	17	16.1	17.8	16.1
S	%	0.03	0.09	0.12	0.14	0.03	0.17	0.12
V	ppm	54	57	58	54	61	61	57
Zn	ppm	85.8	88.9	89.7	89.6	94.7	97.3	93.4



## Perfil P1

Variáveis	Unidades	P1 (Barragem)		
		0-5	5-10	10-16
<b>Profundidades</b>	<b>(cm)</b>			
<b>Amostras</b>	<b>-</b>	<b>P1.1</b>	<b>P1.2</b>	<b>P1.3</b>
<b>CTC</b>	<b>cmol<sup>+</sup>/kg</b>	30.09	25.77	19.82
<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>-</b>	4.74	4.45	4.38
<b>Mo</b>	<b>(%)</b>	12.95	9.46	8.97
<b>Al</b>	<b>%</b>	4.34	4.26	4.36
<b>As</b>	<b>ppm</b>	17.3	14.8	17.8
<b>Ba</b>	<b>ppm</b>	161	147	141
<b>Ca</b>	<b>%</b>	0.28	0.21	0.17
<b>Ce</b>	<b>ppm</b>	137	138	130
<b>Co</b>	<b>ppm</b>	10.3	9.8	9.6
<b>Cr</b>	<b>ppm</b>	28	28	29
<b>Cu</b>	<b>ppm</b>	38.2	36.3	37.1
<b>Fe</b>	<b>%</b>	2.86	2.78	2.78
<b>K</b>	<b>%</b>	0.42	0.39	0.41
<b>La</b>	<b>ppm</b>	69.5	69.3	65.7
<b>Mg</b>	<b>%</b>	0.62	0.62	0.63
<b>Mn</b>	<b>ppm</b>	335	301	282
<b>Na</b>	<b>%</b>	0.03	0.03	0.03
<b>Ni</b>	<b>ppm</b>	17.4	17	18.5
<b>P</b>	<b>%</b>	0.17	0.15	0.17
<b>Pb</b>	<b>ppm</b>	35	35.3	38.2
<b>S</b>	<b>%</b>	0.18	0.16	0.14
<b>V</b>	<b>ppm</b>	43	42	43
<b>Zn</b>	<b>ppm</b>	131	129	125



## Perfil P2

Variáveis	Unidades	P2 (Barragem)		
		0-5	5-10	10-15
Profundidades	(cm)			
Amostras	-	P2.1	P2.2	P2.3
CTC	cmol <sup>+</sup> /kg	32.12	34.39	29.94
pH (CaCl <sub>2</sub> )	-	4.69	4.44	4.48
Mo	(%)	9.92	10.12	8.11
Al	%	4.55	4.25	3.91
As	ppm	16.4	15	12.3
Ba	ppm	151	145	130
Ca	%	0.24	0.18	0.15
Ce	ppm	148	140	114
Co	ppm	9.8	9.1	10
Cr	ppm	28	27	31
Cu	ppm	35.1	35.7	33.9
Fe	%	2.92	2.67	2.74
K	%	0.43	0.38	0.43
La	ppm	75.2	71.1	57.9
Mg	%	0.64	0.59	0.66
Mn	ppm	302	274	271
Na	%	0.04	0.03	0.03
Ni	ppm	17.2	16.3	19.4
P	%	0.17	0.16	0.13
Pb	ppm	34.9	36.9	32.4
S	%	0.24	0.13	0.18
V	ppm	46	42	40
Zn	ppm	126	126	117



## Perfil P3

Variáveis	Unidades	P3 (Rio Varosa)				
		0-5	5-10	10-15	15-20	20-27
<b>Profundidades</b>	<b>(cm)</b>					
<b>Amostras</b>	<b>-</b>	<b>P3.1</b>	<b>P3.2</b>	<b>P3.3</b>	<b>P3.4</b>	<b>P3.5</b>
<b>CTC</b>	<b>cmol<sup>+</sup>/kg</b>	18.11	11.13	9.3	20.28	11.13
<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>-</b>	4.78	4.62	4.62	4.92	4.98
<b>Mo</b>	<b>(%)</b>	4.09	7.56	7.41	9.78	7.45
<b>Al</b>	<b>%</b>	2.57	2.67	2.89	3.62	3.72
<b>As</b>	<b>ppm</b>	11	11.2	12.5	22.6	20.4
<b>Ba</b>	<b>ppm</b>	86.3	97.3	106	138	145
<b>Ca</b>	<b>%</b>	0.17	0.18	0.19	0.23	0.25
<b>Ce</b>	<b>ppm</b>	84.2	90.7	94.2	110	122
<b>Co</b>	<b>ppm</b>	6.2	6.3	7.2	9.7	10.2
<b>Cr</b>	<b>ppm</b>	17	17	20	29	30
<b>Cu</b>	<b>ppm</b>	13.6	18.3	19	29.6	30.9
<b>Fe</b>	<b>%</b>	1.93	1.79	2.07	2.75	2.9
<b>K</b>	<b>%</b>	0.4	0.36	0.42	0.49	0.52
<b>La</b>	<b>ppm</b>	44.7	46.7	48.1	56.9	62.6
<b>Mg</b>	<b>%</b>	0.52	0.47	0.55	0.64	0.69
<b>Mn</b>	<b>ppm</b>	234	230	255	363	395
<b>Na</b>	<b>%</b>	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03
<b>Ni</b>	<b>ppm</b>	10.1	9.8	11.5	16.5	16.7
<b>P</b>	<b>%</b>	0.10	0.11	0.11	0.12	0.11
<b>Pb</b>	<b>ppm</b>	15.4	17.3	18.4	24.8	23.4
<b>S</b>	<b>%</b>	0.1	0.09	0.1	0.15	0.15
<b>V</b>	<b>ppm</b>	34	32	37	43	47
<b>Zn</b>	<b>ppm</b>	80.1	83.2	89.4	104	103





## Perfil P4

Variáveis	Unidades	P4 (Rio Varosa)			
		0-5	5-10	10-15	15-19
<b>Profundidades</b>	<b>(cm)</b>				
<b>Amostras</b>	<b>-</b>	<b>P4.1</b>	<b>P4.2</b>	<b>P4.3</b>	<b>P4.4</b>
<b>CTC</b>	<b>cmol<sup>+</sup>/kg</b>	12.28	1.9	0.29	9.99
<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>-</b>	4.92	4.84	4.7	4.61
<b>Mo</b>	<b>(%)</b>	8.84	3.21	3.32	5.69
<b>Al</b>	<b>%</b>	3.2	2.37	2.39	2.65
<b>As</b>	<b>ppm</b>	13.2	10.6	11.1	13
<b>Ba</b>	<b>ppm</b>	110	78.6	86.1	98.5
<b>Ca</b>	<b>%</b>	0.22	0.14	0.14	0.17
<b>Ce</b>	<b>ppm</b>	97.8	76.2	85.2	89.9
<b>Co</b>	<b>ppm</b>	7.9	6.1	6.1	6.8
<b>Cr</b>	<b>ppm</b>	25	17	16	17
<b>Cu</b>	<b>ppm</b>	21.6	10.7	12.5	16.3
<b>Fe</b>	<b>%</b>	2.43	1.91	1.91	1.99
<b>K</b>	<b>%</b>	0.45	0.41	0.41	0.41
<b>La</b>	<b>ppm</b>	48.9	40.5	42.4	46.3
<b>Mg</b>	<b>%</b>	0.59	0.53	0.52	0.53
<b>Mn</b>	<b>ppm</b>	299	236	228	251
<b>Na</b>	<b>%</b>	0.03	0.02	0.03	0.03
<b>Ni</b>	<b>ppm</b>	15.7	9.9	9	10.2
<b>P</b>	<b>%</b>	0.11	0.08	0.09	0.11
<b>Pb</b>	<b>ppm</b>	19.4	13.3	14.2	16.9
<b>S</b>	<b>%</b>	0.15	0.13	0.12	0.13
<b>V</b>	<b>ppm</b>	39	34	35	36
<b>Zn</b>	<b>ppm</b>	99.8	75.5	78.7	87.8