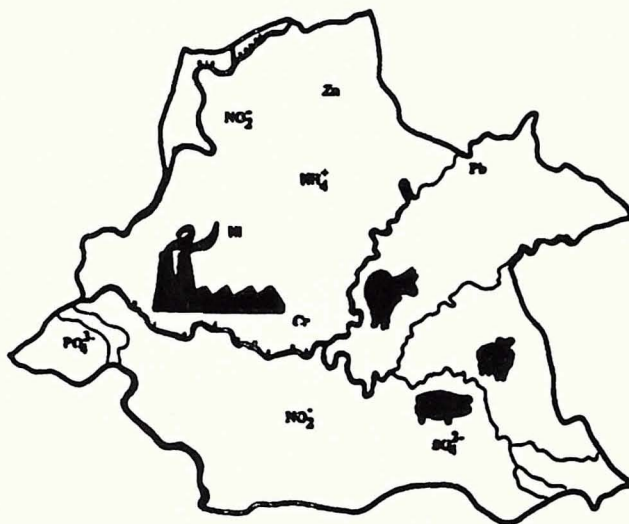


EDUARDO ANSELMO FERREIRA DA SILVA

GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAIORES E VESTIGIAIS EM SISTEMAS PERTURBADOS

CONTRIBUIÇÃO PARA A CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DO
CONCELHO DE ÁGUEDA UTILIZANDO MEIOS AMOSTRAIS
DIFERENCIADOS



*DISSERTAÇÃO APRESENTADA À UNIVERSIDADE DE
AVEIRO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
GEOCIÊNCIAS*

UNIVERSIDADE DE AVEIRO
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS

1995

INTRODUÇÃO	I
 CAPÍTULO 1 - ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E SÓCIO-ECONÓMICO	
1.1 - CONCELHO DE ÁGUEDA: BREVE CARACTERIZAÇÃO.....	3
1.2 - CARACTERIZAÇÃO GENÉRICA DO TECIDO EMPRESARIAL DO CONCELHO ..	8
1.2.1 - Perspectiva histórica.....	8
1.2.1 - A importância do sector metalomecânico.....	11
 CAPÍTULO 2 - GEOLOGIA, GEOMORFOLOGIA E PEDOLOGIA DO CONCELHO DE ÁGUEDA	
2.1 - GEOLOGIA.....	15
2.1.1 - Geologia regional (Bacia do Vouga).....	15
2.1.2 - Geologia local (Concelho de Águeda).....	15
2.1.2.1 - Ocorrências mineira na zona.....	22
2.2 - CARACTERIZAÇÃO GEOMORFOLÓGICA DO CONCELHO DE ÁGUEDA.....	26
2.2.1 - Zona Oeste.....	28
2.2.2 - Zona Este.....	31
2.3 - SOLOS DO CONCELHO DE ÁGUEDA.....	32
2.3.1 - Caracterização dos solos do Bloco do Vale do Águeda.....	35
 CAPÍTULO 3 - CLIMATOLOGIA E HIDROLOGIA DO CONCELHO DE ÁGUEDA	
3.1 - CARACTERIZAÇÃO CLIMÁTICA DO CONCELHO DE ÁGUEDA.....	42
3.1.1 - Precipitação.....	44
3.1.2 - Temperatura.....	47
3.1.3 - Humidade.....	49
3.1.4 - Insolação e Radiação Global.....	50
3.1.5 - Nebulosidade, Geada e Vento.....	52
3.1.6 - Evaporação.....	53
3.1.7 - Zonagem Climática.....	54
3.2 - BALANÇO HIDROLÓGICO SEQUENCIAL DE ÁGUA NO SOLO.....	56
3.3 - HIDROLOGIA.....	58

3.3.1 - Caracterização morfológica da bacia do Águeda	59
CAPÍTULO 4 - AMOSTRAGEM E TÉCNICAS DE ANÁLISE	
4.1 - COLHEITA E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	65
4.1.1 - Sedimentos de linhas de água, solos e sondagens verticais	65
4.1.2 - Águas superficiais e subterrâneas	67
4.2 - TÉCNICAS ANALÍTICAS	69
4.2.1 - Sedimentos de linhas de água, solos e sondagens verticais	69
4.2.1.1 - Determinação dos teores de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr por Espectrofotometria de Absorção Atômica	69
4.2.1.1.1 - Modo Operatório	70
4.2.1.1.2 - Gama de Padrões	70
4.2.1.2 - Determinação dos teores de As e Se pela técnica de Geração de Hidretos	72
4.2.1.2.1 - Descrição do sistema	72
4.2.1.2.2 - Preparação e decomposição das amostras	73
4.2.1.2.3 - Programa analítico	74
4.2.1.2.4 - Soluções e reagentes	75
4.2.1.3 - Determinação de Si, Mg, Ca, Mg, Ti e Al por Fluorescência de RX	77
4.2.1.3.1 - Preparação do disco fundido	77
4.2.1.3.2 - Análise do disco fundido	77
4.2.1.4 - Determinação de Na e K por Fotometria de Chama	78
4.2.1.4.1 - Modo Operatório	78
4.2.1.4.2 - Gama de Padrões	78
4.2.2 - Águas superficiais e subterrâneas	79
4.2.2.1 - Determinação dos parâmetros físico-químicos e das espécies carbonatadas	79
4.2.2.1.1 - Condutividade, pH, temperatura e potencial redox	79
4.2.2.1.2 - Determinação das espécies carbonatadas (HCO_3^- e CO_3^{2-})	79
• Modo Operatório	80
• Soluções e Reagentes	80
• Cálculo das espécies carbonatadas	80
4.2.2.1.3 - Determinação da matéria orgânica ao permanganato de potássio	81
• Modo Operatório	81
• Soluções e Reagentes	82

• Cálculo	82
4.2.2.2 - Análise dos elementos maiores e vestigiais	82
4.2.2.2.1 - Determinação de F ⁻ , Cl ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ e SO ₄ ²⁻ por Cromatografia Iónica	84
• Princípio do método	85
• Configuração do Sistema e programa Analítico	87
• Soluções e Reagentes	88
• Gama de Padrões	88
4.2.2.2.2 - Determinação de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, Al, Na, K, Mg e Ca	89
• Modo Operatório	91
• Gama de Padrões	91
4.2.2.2.3 - Determinação da Componente Particulada	93
4.2.2.3 - Determinação Espectrofotométrica de NO ₂ ⁻ , SiO ₂ , NH ₄ ⁺ e CN ⁻	94
4.2.2.3.1 - Determinação de Nitritos (NO ₂ ⁻)	94
• Modo Operatório	95
• Soluções e Reagentes	96
• Gama de Padrões	97
4.2.2.3.2 - Determinação da Sílica (SiO ₂)	97
• Modo Operatório	97
• Soluções e Reagentes	98
• Gama de Padrões	98
4.2.2.3.3 - Determinação do Amónio (NH ₄ ⁺)	99
• Modo Operatório	100
• Soluções e Reagentes	100
• Gama de Padrões	101
4.2.2.3.4 - Determinação dos Cianetos (CN ⁻)	101
4.3 - EXTRACÇÃO SELECTIVA	103
4.3.1 - Procedimento	105
4.3.1.1 - Extracção com Água	105
4.3.1.1.1 - Modo Operatório	105
4.3.1.1.2 - Soluções e Reagentes	105
4.3.1.1.3 - Gama de padrões	105

4.3.1.2 - Extração com Acetato de Amónio 1M a pH 4.5.....	106
4.3.1.2.1 - Modo Operatório	106
4.3.1.2.2 - Soluções e Reagentes.....	106
4.3.1.2.3 - Gama de padrões.....	106
4.3.1.3 - Extração com Hidroxilamina Hidroclórica.....	107
4.3.1.3.1 - Modo Operatório	107
4.3.1.3.2 - Soluções e Reagentes.....	108
4.3.1.3.3 - Gama de padrões.....	108
4.3.1.4 - Extração com Reagente de Tamm na Obscuridade.....	109
4.3.1.4.1 - Modo Operatório	109
4.3.1.4.2 - Soluções e Reagentes.....	109
4.3.1.4.3 - Gama de padrões.....	109
4.3.1.5 - Extração com Peróxido de Hidrogénio a 130 volumes.....	110
4.3.1.5.1 - Modo Operatório	110
4.3.1.5.2 - Soluções e Reagentes.....	111
4.3.1.5.3 - Gama de padrões.....	111
4.3.1.6 - Extração com Reagente de Tamm sob radiação UV.....	112
4.3.1.6.1 - Modo Operatório	112
4.3.1.6.2 - Soluções e Reagentes.....	112
4.3.1.6.3 - Gama de padrões.....	112
4.3.1.7 - Ataque Triácido.....	113
4.4 - CONTROLE ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS	113

CAPÍTULO 5 - ESTUDO DOS MECANISMOS DE DISPERSÃO DE ELEMENTOS VESTIGIAIS UTILIZANDO DIFERENTES MEIOS AMOSTRAIS

5.1 - CARACTERIZAÇÃO GLOBAL DO CONCELHO UTILIZANDO OS SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA COMO MEIO AMOSTRAL	119
5.1.1 - Principais entradas de poluentes	120
5.1.2 - Utilização da estatística univariada e multivariada.....	122
5.1.2.1 - <u>Estatística univariada</u>	122
5.1.2.2 - <u>Estatística multivariada</u> : aplicação da análise factorial.....	124
5.1.2.2.1 - Análise dos resultados obtidos a partir da cartografia dos factores <i>scores</i>	126

5.1.2.2.2 - Aplicação da filtragem linear na melhoria das imagens	131
5.1.3 - Síntese Interpretativa	139
5.2 - ESTUDO NO PERÍMETRO DE ÁGUEDA DE ZONAS SELECCIONADAS UTILIZANDO OS SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA COMO MEIO AMOSTRAL	
5.2.1 - Caracterização dos principais processos de tratamento e seus impactos.....	143
5.2.2 - Aplicação da Análise em Componentes Principais.....	146
5.2.2.1 - A Análise em Componentes Principais baseado Coeficiente de Correlação de Spearman	148
5.2.2.2 - Resultados e sua discussão	150
5.2.3 - Quantificação do impacto ambiental	161
5.2.4 - Síntese Interpretativa	184
5.3 - IDENTIFICAÇÃO DAS FASES-SUPORTE DO Cu, Pb, Zn, Cd, Ni e Cr EM DIFERENTES ÁREAS NO PERÍMETRO DE ÁGUEDA	185
5.3.1 - Fases-suporte do Cu, Pb, Zn, Ni e Cr em amostras de sedimentos	186
5.3.2 - Fases-suporte do Cu, Pb, Zn, Ni e Cr em amostras de solos	190
5.3.3 - Síntese Interpretativa	193
5.4 - ESTUDO DA DISPERSÃO HORIZONTAL DE ELEMENTOS VESTIGIAIS UTILIZANDO OS SOLOS COMO MEIO AMOSTRAL	194
5.4.1 - Estudo do comportamento do Cu, Pb, Zn, Cd, Ni e Cr em diferentes áreas no perímetro de Águeda	195
5.4.2 - Síntese Interpretativa	216
5.5 - ESTUDO DA DISPERSÃO VERTICAL DE ELEMENTOS VESTIGIAIS UTILIZANDO OS SOLOS COMO MEIO AMOSTRAL	219
5.5.1 - Apresentação de resultados	219
5.5.2 - Síntese Interpretativa	225
CAPÍTULO 6 - AS COMPONENTES DISSOLVIDA E PARTICULADA DE AMOSTRAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS E A SUA IMPORTÂNCIA NO COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS VESTIGIAIS NO BINÓMIO ÁGUA-SEDIMENTO	
6.1 - INTRODUÇÃO	229
6.2 - AS COMPONENTES DISSOLVIDA E PARTICULADA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS	232
6.2.1 - Mina das Talhadas	232

6.2.1.1 - Componente dissolvida	233
6.2.1.2 - Componente particulada	239
6.2.2 - Vale de Erva	241
6.2.2.1 - Componente dissolvida	243
6.2.2.2 - Componente particulada	254
6.2.3 - Mourisca	259
6.2.3.1 - Componente dissolvida	260
6.2.3.2 - Componente particulada	266
6.3 - A COMPONENTE DISSOLVIDA EM AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	269
6.4 - SÍNTESE INTERPRETATIVA	283
6.5 - COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS VESTIGIAIS NO BINÓMIO	
ÁGUA-SEDIMENTO	286
6.5.1 - Introdução	286
6.5.2 - Mecanismos de adsorção/dessorção em sedimentos de linhas de água.....	288
6.5.2.1 - Comportamento de uma amostra de sedimento em presença de uma amostra oriunda de uma descarga industrial	289
6.5.2.2 - Comportamento de uma amostra de sedimento em presença de uma amostra de água não contaminada.....	294
6.5.2.3 - Ensaio de adsorção selectiva num meio não contaminado	296
6.5.3 - Síntese interpretativa	304
7 - CONCLUSÕES	309
8 - BIBLIOGRAFIA	317
ANEXO I	335
ANEXO II	359
ANEXO III	363
ANEXO IV	371
ANEXO V	381

INTRODUÇÃO

O concelho de Águeda, situada numa zona tradicionalmente agro-florestal, sofreu nas últimas décadas um crescimento industrial, acelerado e não planeado que transformou a zona ribeirinha numa zona com problemas ambientais.

Aparecem com frequência nos órgãos de comunicação social notícias alusivas a estes problemas trazendo assim, para a actualidade, um tema bastante preocupante como o da poluição do ambiente em que vivemos. Seleccionamos algumas notícias em que o concelho de Águeda é posto em destaque relativamente a problemas de índole ambiental:

“O rio Águeda no seu troço superior apresenta as águas não poluídas (...), mas a partir da zona de Águeda fica poluído (...) em consequência da descarga dos esgotos domésticos e industriais. Os principais focos poluidores industriais nesta zona, são os seguintes: lagares de azeite, matadouros, lanifícios e galvanoplastias. Estas indústrias de galvanoplastias contaminam as águas com algumas substâncias químicas tóxicas, como cianetos e crómio” (Primeiro de Janeiro, 1987);

“Dada a grande concentração industrial existente no Concelho de Águeda, era frequente durante a estiagem verificar-se a morte de peixe no rio (...) a poluição tóxica era proveniente das unidades industriais com tratamento de superfícies, que existem em elevada concentração na zona” (GRIA, 1988);

“O subsolo do Concelho de Águeda está contaminado por muitas dezenas de toneladas de cianetos e metais pesados (crómio, níquel e zinco) (...). O Centro de Saúde de Águeda comprovou recentemente, a existência de « valores de crómio superiores ao admissível » em duas fontes públicas da freguesia da Borralha (...). O milho da região apresentou « teores inaceitáveis de crómio » segundo análises feitas em França (Expresso, 1991);

“(...) Águeda figura entre os quatro concelhos do país onde a água é imprópria para consumo. Segundo um estudo efectuado (...) a água bebida neste concelho terá níveis de nitratos que, a longo prazo, poderão provocar o cancro” (Diário Regional de Aveiro e Viseu, 1993);

“Águas de má qualidade: Águeda (turvação, óleos, nitratos e crómio) (...). Teores de nitratos acima do valor máximo admissível (VMA) foram detectados em Águeda. (...) em contrapartida confirmam-se as suspeitas relativamente a Águeda. Nesta cidade detectaram-se na rede pública concentrações de crómio praticamente iguais ao VMA. Isto significa que as empresas metalúrgicas da região continuam a não tratar devidamente os seus efluentes, situação que, como não podia deixar de ser, se acaba por reflectir nas captações municipais de água (Expresso, 1993).

Assim o nome de Águeda passou a ser associado à poluição. Poluição predominantemente tóxica, resultante de uma elevada concentração de unidades industriais com tratamentos de superfície, localizadas num raio de 5 Km a partir do centro da cidade.

A metalomecânica ligeira é, de longe, o sector mais representado, com particular destaque para os veículos de duas rodas e ferragens. Em Águeda localizam-se algumas das maiores unidades nacionais deste ramo de actividade.

A sua implantação nas imediações do rio Águeda contribui para que o rio actue como veículo de diluição de poluentes das descargas de efluentes industriais.

Segundo G.M.I.E. (1988) a situação não tem atingido maior gravidade, devido ao facto de mais de 80% das fábricas (em que estão incluídas todas as maiores) infiltrarem os efluentes, sem qualquer tratamento no solo. Se tal facto contribui para evitar uma maior degradação do rio Águeda por outro lado pode provocar problemas

INTRODUÇÃO

muito graves e difíceis de resolver ao nível das águas subterrâneas. Mais grave, se torna quando as captações de água para abastecimento se situam junto das várias fábricas e quando essa água é utilizada no processo produtivo e consumo humano.

A água encontra-se em alguns locais química e microbiologicamente poluída. Qualquer destas formas, tem origem em fontes específicas e é de tipo antropogénica. A poluição química provem sobretudo dos efluentes das indústrias. Estas consoante as suas actividades, lançam nos cursos de água, resíduos de origem mineral (metálicos e não metálicos), vegetal, animal ou outras (plásticos, borracha, alcatrão, etc.).

O principal problema da poluição hídrica resultante fundamentalmente da actividade dos tratamentos de superfície é a toxicidade, causada sobretudo pela presença de metais pesados e cianetos (Janeiro, 1987).

Como fontes inespecíficas temos as domésticas (detergentes, óleos, sabões) e agrícolas (pesticidas e componentes azotados) que por serem mais dispersas são mais difíceis de controlar.

O tema proposto tem como objectivo central a análise dos principais problemas do tipo ambiental que se colocam num Concelho com um elevado grau de industrialização. Pretendem-se estudar os mecanismos de dispersão dos metais poluentes tendo em conta a origem da fonte poluidora. Por outro lado, tem-se em atenção a acção da poluição em meios amostrais diferenciados.

Pretendendo efectuar um estudo de índole ambiental numa zona onde a influência antrópica se sobrepõe aos mecanismos naturais de dispersão utilizou-se um modelo conceptual, cujas linhas orientadoras visavam os seguintes objectivos específicos:

- estabelecer um enquadramento geográfico e sócio-económico assim como caracterizar o concelho do ponto de vista geológico, pedológico e hidrológico;
 - efectuar uma caracterização regional do concelho utilizando os sedimentos de linha de água como meio amostral, de modo a proporcionar uma perspectiva global.
- Webb (1971) demonstrou que o reconhecimento ambiental duma determinada zona

deve ser efectuada com base numa campanha de recolha de sedimentos, utilizando procedimento idêntico ao de uma campanha de prospecção geoquímica. Além da caracterização regional, pretendia-se ainda efectuar a selecção de áreas de excelência, com vista a efectuar estudos mais detalhados;

- obter a particularização da distribuição dos elementos nos meios amostrais solos e sedimentos e obter a quantificação do impacto ambiental nas zonas sob influência de efluentes resultantes de processos industriais. Estudar a dispersão horizontal e vertical dos elementos vestigiais e estabelecer os diferentes mecanismos que regem a dispersão;
- estabelecer um esquema para estudar a repartição dos metais pelos diferentes suportes mineralógicos, uma vez que a determinação da concentração total não é suficiente num estudo de índole ambiental. Segundo Rauret et al., (1988) a forma química de um determinado elemento determina o seu comportamento no meio em que se encontra e a sua disponibilidade para ser para ser utilizado ou não. A aplicação de métodos baseados na especiação de metais em solos e sedimentos baseado na Extracção Química Selectiva Sequencial é mecanismo ideal para a obtenção de informações mais detalhadas sobre a repartição de um determinado elemento nas diferentes fases mineralógicas;
- dado o primordial interesse para a saúde pública ter-se-ão em atenção neste estudo, numa óptica meramente ambiental, as águas superficiais e subterrâneas. A quantificação dos elementos vestigiais nas águas será efectuada na componente dissolvida e no particulado com o objectivo de estimar a magnitude do impacto destes elementos;
- numa última etapa efectuar-se-ão estudos de adsorção em laboratório de modo a caracterizar os fenómenos que regem o comportamento dos metais vestigiais na interface água-sedimento.

A análise dos processos geoantrópicos que pretendemos realizar tem um carácter iminente holístico. Pretende-se contribuir para a análise das complexas interacções no sistema água-sedimento, responder a problemas fundamentais como

INTRODUÇÃO

a determinação da variação temporal e espacial dos elementos vestigiais e dos mecanismos de dispersão dos elementos nos solos, sedimentos de corrente e águas.

CAPÍTULO 1

**ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E
SÓCIO-ECONÓMICO DO CONCELHO DE
ÁGUEDA**

1.1 - CONCELHO DE ÁGUEDA : BREVE CARACTERIZAÇÃO

O espaço físico do concelho de Águeda situa-se no litoral nordeste da região Centro de Portugal, mais especificamente na sub-região do Baixo-Vouga (Fig. 1.1-A). Inserido no distrito de Aveiro, o concelho de Águeda está limitado a Sul e Nascente pela Serra do Caramulo, a Norte pelo rio Vouga e Serra do Arestal, e a Poente pelas “Terras Baixas” que constituem a unidade morfológica da Ria de Aveiro.

A região de Águeda encontra-se cartografada pelos Serviços Cartográficos do Exército à escala 1:25000, nas folhas 175, 176, 185, 186, 187, 196, 197 e 198 respectivamente, de Albergaria-a-Velha, Oliveira de Frades, Aveiro, Águeda, Guardão (Tondela), Vagos, Oliveira do Bairro e Castelões. É representada na figura 1.1-B por uma faixa limitada pelas seguintes coordenadas militares M = 536000 e P = 483000 no canto inferior direito e M = 565000 e P = 506000 no canto superior esquerdo.

Quadro 1.1 - Área das freguesias do Concelho de Águeda.

FREGUESIA	ÁREA Km ²	FREGUESIA	ÁREA Km ²
Agadão	40.8	Lamas do Vouga	4.6
Aguada de Baixo	4.7	Macieira de Alcoba	7.0
Aguada de Cima	30.0	Macinhata do Vouga	16.0
Águeda	33.0	Óis da Ribeira	3.8
Barrô	7.0	Préstimo	36.4
Belazaima do Chão	19.8	Recardães	7.1
Borralha	8.6	Segadães	5.4
Castanheira do Vouga	31.0	Travassô	8.0
Espinhel	11.4	Trofa	6.2
Fermentelos	9.0	Valongo do Vouga	43.7

Apresenta uma superfície territorial de 335.7 Km² (Anuário Estatístico da Região Centro, 1992) repartida por vinte freguesias sendo a sede do concelho a freguesia de Águeda. A freguesia de Valongo do Vouga é a que apresenta uma maior

superfície (43.7 Km²).

De referir a desigual distribuição territorial, pois apenas oito freguesias (Macinhata do Vouga, Valongo do Vouga, Préstimo, Águeda, Castanheira do Vouga, Aguada de Cima, Belazaima do Chão e Agadão) englobam 79% da superfície total do concelho.

No Quadro 1.1, apresenta-se, segundo Censos (1991), a área das diferentes freguesias que constituem o concelho.

O concelho de Águeda apresentava em 1991 uma densidade populacional de 131 hab/Km² (Quadro 1.2) bastante inferior à média dos concelhos da sub-região do Baixo Vouga, o que se explica pelas significativas diferenças em termos de distribuição geográfica existente dentro do próprio concelho. Este facto é especialmente patente entre as cinco freguesias do interior e as restantes freguesias a poente. De salientar que as freguesias de Águeda e Valongo do Vouga representam 33% da população total do concelho (Censos, 1991).

Quadro 1.2 - Densidade Populacional.

CONCELHOS	DENS. POPUL. hab./Km ²
Águeda	131
Albergaria-a-Velha	152
Anadia	136
Aveiro	320
Estarreja	215
Ílhavo	500
Mealhada	155
Murtosa	181
Oliveira do Bairro	223
Ovar	313
Sever do Vouga	105
Vagos	110
Baixo Vouga	194

Fonte: Anuário Estatístico da Região Centro (1992)

A população residente de Águeda em 1991 era de 44045 habitantes (Censos, 1991).

Águeda apresentava uma taxa de actividade em 1991 de 49.4%, sendo 58.2% relativa aos homens e 41% relativa às mulheres. Segundo os dados coligidos pelo XIII Recenseamento Geral da População (Quadro 1.3), 21340 efectivos da população empregada é constituída por activos inscritos nos clássicos três sectores de actividade (primário, secundário e terciário) com as proporções respectivamente de 10.9%, 61,3% e 27.8%. É nítida a especialização industrial da base produtiva concelhia embora ela coexista com a relativa estabilidade da agricultura local.

Quadro 1.3 - Sectores de actividade do Concelho de Águeda.

SECTORES	HM	H
Primário	2321	996
Secundário	13081	8213
Terciário	5938	3121
Total	21340	12330

Fonte: Censos - XIII Recenseamento Geral da População (INE, 1991)

A figura 1.2 é uma imagem de satélite Landsat 6 TM, correspondente a uma matriz regular de células, onde cada célula corresponde a um elemento de imagem.

A imagem tem cor aproximadamente real e corresponde à composição das bandas 5 (IV Médio), 4 (IV. Próximo) e 2 (Visível). A resolução espacial da imagem de satélite é de 30 metros x 30 metros por pixel.

As tonalidades castanho-avermelhadas correspondentes ao contributo da banda 5 assinalam zonas de solo desprovidos de coberto vegetal. As tonalidades róseas escuras representam zonas urbanas.

A banda 4, responsável pelas cores verdes identifica preferencialmente as

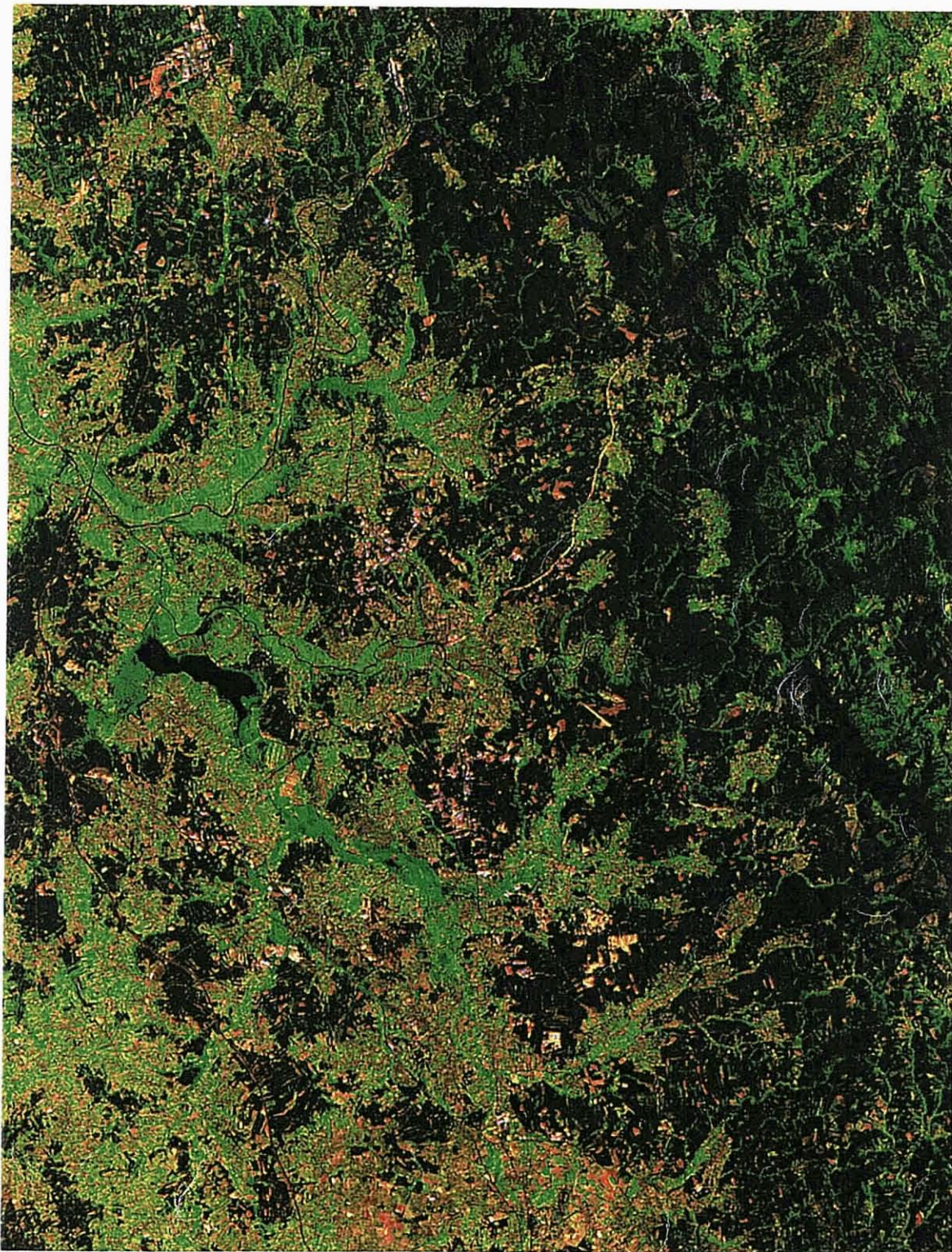


Figura 1.2 - Imagem Landsat do Concelho de Águeda.

zonas de coberto vegetal. As tonalidades verde vivo representam campos de cultivo e vegetação viçosa. As tonalidades verde escuro correspondem a zonas de arborização representadas localmente por pinheiros e árvores de folha caduca.

Os corpos de água aparecem na imagem Landsat representados pela cor negra e correspondem a um contributo das bandas 4 e 5.

O contributo da banda 2 é marcada pela presença de tonalidades róseas que tipificam as zonas urbanas e industriais. As tonalidades esbranquiçadas assinalam terrenos descobertos areno-siltosos.

1.2 - CARACTERIZAÇÃO GENÉRICA DO TECIDO EMPRESARIAL DO CONCELHO

Enquadrada entre a serra e o mar e no eixo rodoviário que liga as duas mais importantes cidades portuguesas (Lisboa e Porto) onde se verifica um importante alinhamento de fábricas ladeando a estrada, o concelho de Águeda possui ainda rápidos e fáceis acessos à auto-estrada Porto-Lisboa e à via rápida Aveiro-Vilar Formoso (I.P. 5) sendo ainda servida pelo Porto Comercial de Aveiro (a 25 Km) e pelo Aeroporto Internacional do Porto (a 80 Km).

1.2.1 - PERSPECTIVA HISTÓRICA

O concelho de Águeda destaca-se como concelho industrial apesar de se constatar a existência de uma forte componente rural. Pode-se mesmo afirmar que coexiste o rural com o industrial.

O concelho divide-se verticalmente numa parte (ocidental) de dimensão industrial, e uma outra (interior) praticamente deserta, pouco populacionada em termos humanos e industriais. A componente rural reparte-se entre cobertura florestal e as pequenas explorações agrícolas. As indústrias localizam-se no litoral do concelho, sobretudo ao longo da EN1 (Caetano, 1986) e especialmente na freguesia de Águeda (Fig. 1.3).

Esta distribuição empresarial enfatiza as assimetrias entre o litoral e o interior e contribui para a formação de aglomerados de indústrias.

A industrialização do concelho de Águeda, não é um fenómeno recente. Remonta à fase final do século passado, tornando-se particularmente significativa na década de 30 e intensificando-se na segunda metade da década de 70.

Até aos anos 30, a agricultura era a principal actividade do concelho. A indústria existente neste período conferia a esta região sinais de pequena industrialização, e a sua actividade desenrolava-se em pequenas oficinas de carácter doméstico. Em 1930 regista-se o crescimento industrial mais significativo, evidente

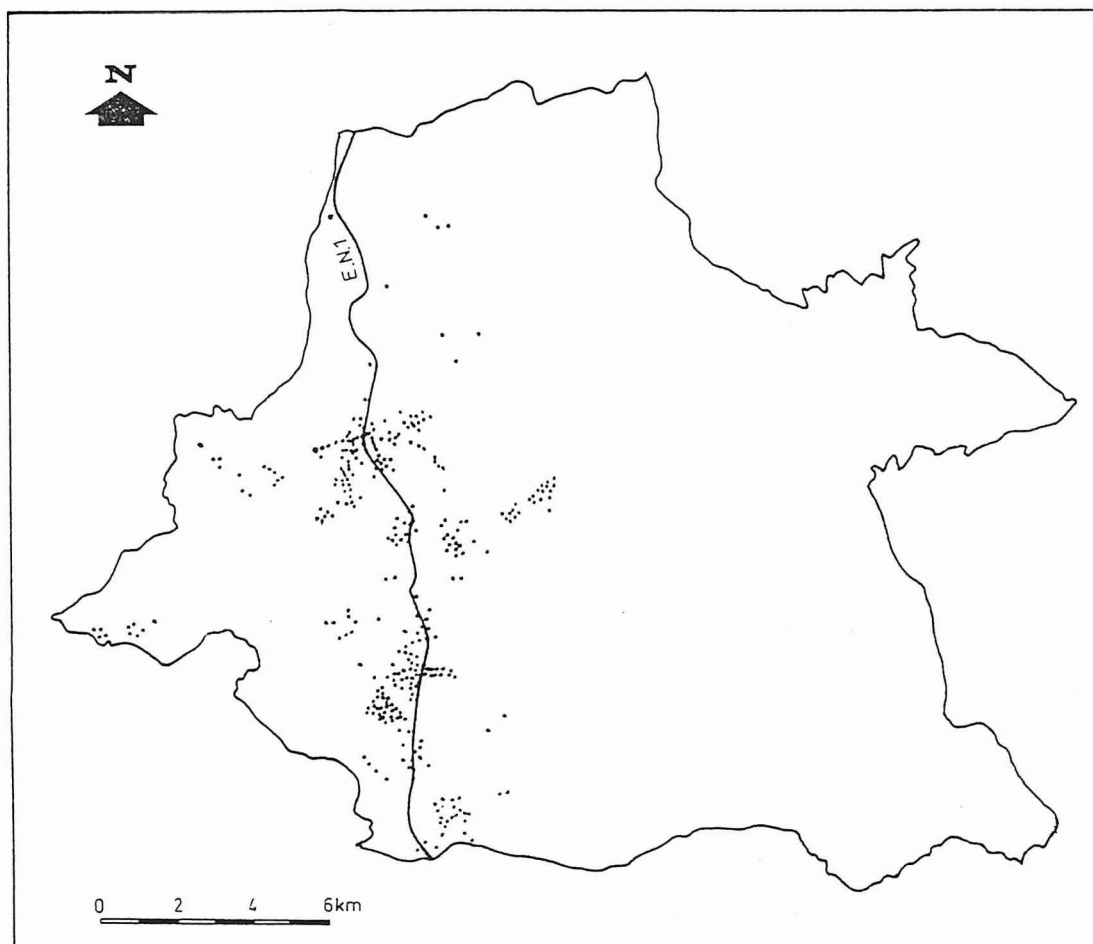


Figura 1.3 - Localização preferencial das unidades industriais na proximidade do eixo rodoviário (EN 1).

Extraído de Gomes et al. (1992).

quer através do aumento de empregos, quer pela implantação de novas indústrias.

A indústria pioneira foi a das ferragens inserida no sector metalomecânico. A dinâmica e a capacidade de diversificação deste sector foi o elemento fundamental do desenvolvimento industrial do concelho de Águeda, pelo que se pode identificá-lo como o sector motor da industrialização. Surgiram, mais tarde, outras actividades no sector metalomecânico (veículos de duas rodas e respectivos acessórios, mobiliário metálico, electrodomésticos, fundição, tornearia e moldes) e ainda outros sectores, nomeadamente na indústria da alimentação, vestuário e principalmente cerâmica.

No período decorrente entre 1950 e 1960, a indústria transformadora ocupou a maior parte da população activa sobretudo no ramo dos produtos metálicos. Em 1960, Águeda regista o maior aumento do total da população que se dedica à indústria (60.8%), tendo sido o sector dos produtos metálicos aquele em que se verificou um crescimento superior (89.3%), (Gomes et al., 1992).

No período de 1977 a 1982 foi fundamentalmente expressivo o volume de novas empresas (148 unidades - 53,6%) e ocorreu principalmente nas indústrias de produtos metálicos (95 unidades). Paralelamente, as indústrias de produtos de madeira (carpintaria e mobiliários de cozinha) tiveram também um crescimento significativo (Gomes et al., 1992).

Em 1982 as indústrias metalomecânicas proporcionaram ocupação a cerca de 61.3% da população activa e em 1990 a cerca de 46.9%. Apesar desta diminuição pode-se constatar que o sector metalomecânico desempenhou e desempenha ainda um papel dinâmico e centralizador relativamente ao número de activos que emprega, quer da região, quer das regiões circundantes, constituindo assim um elemento fortemente atractivo (Almeida da Silva, 1987).

O sistema industrial do concelho de Águeda caracteriza-se globalmente por uma malha de pequenas e médias empresas (58% têm menos de 10 trabalhadores e apenas 2.7% tem mais de 100 trabalhadores).

1.2.2 - A IMPORTÂNCIA DO SECTOR METALOMECÂNICO

O concelho de Águeda regista um dos maiores graus de industrialização da Região Centro (Quadro 1.4) sendo o tecido económico de Águeda composto por mais de 628 empresas de diversos sectores de actividade (dados de 1990 compilados pela AIDA - Associação Industrial de Aveiro), essencialmente PME's (Pequenas e Médias Empresas). O tecido empresarial de Águeda constitui cerca de 9% de toda a actividade industrial do Distrito de Aveiro.

Quadro 1.4 - Distribuição das empresas e nº de trabalhadores ao serviço nas indústrias do sector secundário no Concelho de Águeda.

SECTORES DE ACTIVIDADE	Nº de Empresas	Nº de Efectivos
Indústria Extractiva	10	57
Indústria de Alimentação e Bebidas	25	313
Indústria de Texteis	43	2462
Indústria de Couro e Calçado	5	39
Indústria de Madeira	51	948
Indústria de Cortiça	1	3
Indústria de Papel e Gráficas	20	520
Indústria Química	19	372
Indústria Cerâmica	55	2533
Indústria Metalúrgica	51	1554
Indústria de Produtos Metálicos e Máquinas	244	8656
Outras Indústrias Transformadoras	10	65
Indústria de Construção e Obras Públicas	94	1101
Total	628	18623

Fonte: Associação Industrial de Aveiro-AIDA (1990)

Em 1990, o número de estabelecimentos do sector metalomecânico era de 46.9% do total concelhio. Os restantes sectores possuíam uma representatividade inferior denotando-se aqui uma alteração na hierarquização desses mesmos sectores: 15% para a construção civil e obras públicas e aproximadamente 8.5% para as

cerâmicas e para os produtos de madeira e cortiça.

O primeiro factor que evidencia a importância do sector metalomecânico, é de facto, a população activa que emprega (46.5% dos efectivos totais nas empresas de produtos metálicos).

Conceptualizando Águeda no contexto global do Distrito de Aveiro, verifica-se que a implantação do sector metalomecânico é de grande importância no distrito, correspondendo a 19.5% do número de empresas transformadoras. A nível nacional contribui com 40% da produção total do sector (AIA - Associação Industrial de Águeda-1988). A produção dos principais subsectores, nomeadamente fabricação de ferragens, de mobiliário metálico, de louça metálica e de moldes para plástico, é destinada, em cerca de 50% ao mercado externo.

Para o ano de 1990, este valor era de 54.8% do total da população activa, que embora menor que o valor verificado em 1982 (61.3%) continua a demonstrar que este sector é o que mais activos emprega, tendência esta que data já de décadas anteriores.

CAPÍTULO 2

GEOLOGIA GEOMORFOLOGIA E PEDOLOGIA DO CONCELHO DE ÁGUEDA

2.1 - GEOLOGIA

2.1.1 - GEOLOGIA REGIONAL (BACIA DO VOUGA)

A figura 2.1 apresenta esquematicamente a geologia da bacia do Vouga. Da observação da figura é possível individualizar um soco hercínico e uma cobertura mesocenozóica.

No soco hercínico é possível distinguir três domínios:

- Um domínio oriental, constituído basicamente por metassedimentos areno-pelíticos em grande parte ante-ordovícicos, invadidos por abundantes granitóides hercínicos, uns da série alcalina e mais ou menos concordantes com as estruturas regionais e outros da série calcoalcalina, discordantes. Esta zona enquadra-se na Zona Centro Ibérica (ZCI) definida por Julivert et al., 1972;
- A W, um domínio caracterizado pela presença de uma pequena mancha pelítica que segundo alguns autores (Pereira et al., 1980) se integra na Zona de Ossa Morena (ZOM) definida por Julivert et al., (1972);
- Entre estes dois domínios, pelo menos a sul de Albergaria-a-Velha, uma faixa blastomilonítica com direcção N-S que se estende desde o Porto, por Oliveira de Azeméis e Albergaria-a-Velha em direcção a Tomar e Abrantes. Esta faixa, segundo alguns autores, (Ribeiro et al., 1974) separa a ZCI da ZOM.

À cobertura mesocenozóica corresponde uma sucessão sedimentar de margem atlântica com um forte desenvolvimento de formações mesozóicas (na sua maioria cretácicas) e de formações plio-quadernárias, que “transbordam” para o interior do Maciço Hespérico.

2.1.2. - GEOLOGIA LOCAL (CONCELHO DE ÁGUEDA)

A cartografia geológica existente resumia-se praticamente aos mapas geológicos à escala 1/1.000.000 e 1/500.000. Estas bases cartográficas eram inadequadas para o âmbito do trabalho, pelo que se tornou indispensável a realização de trabalhos de campo e a compilação de informação a uma escala detalhada.

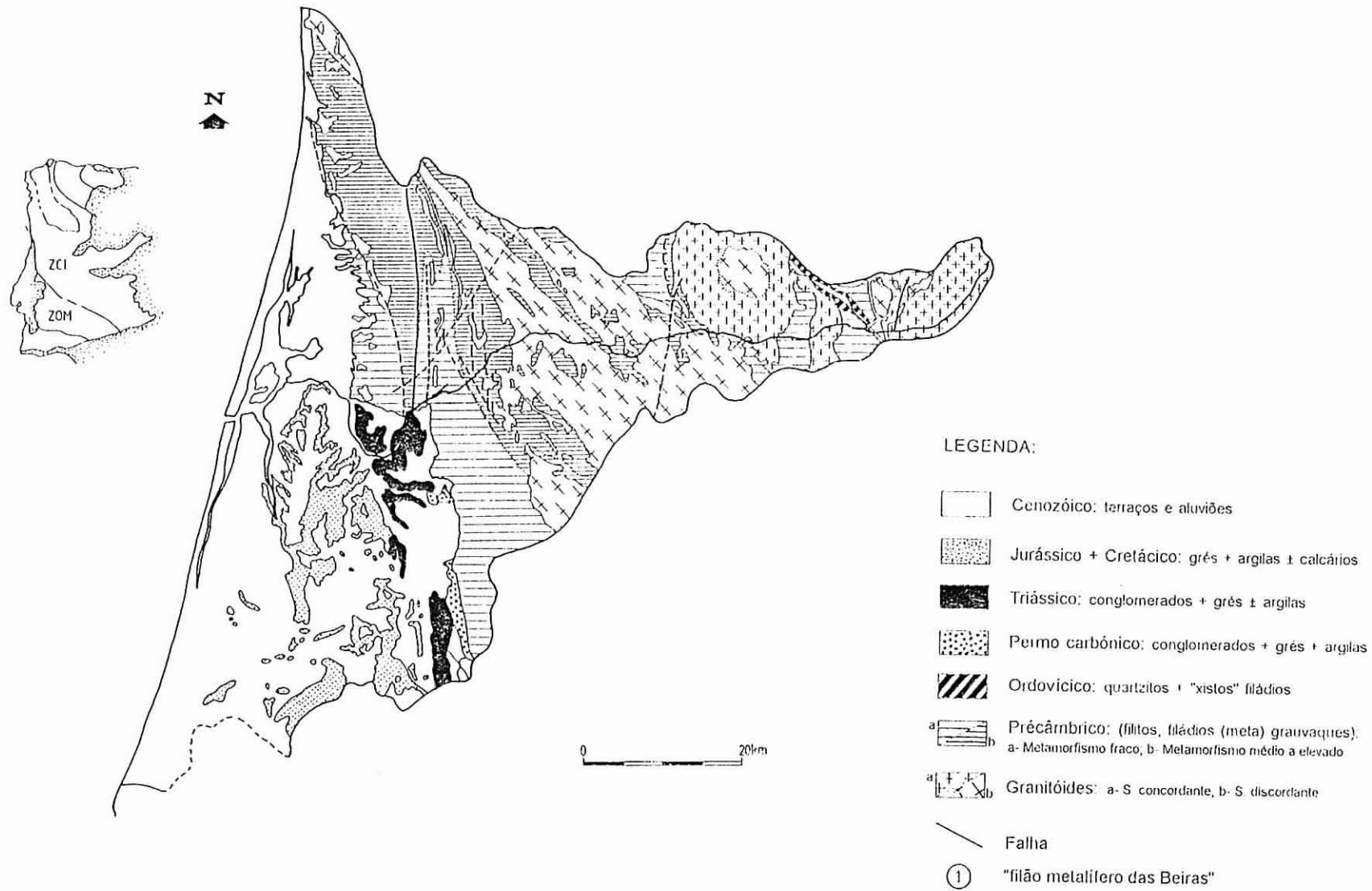


Figura 2.1 - Geologia Regional (Baía do Vouga), adaptada da carta geológica de Portugal à escala 1:500 000 (Teixeira, 1972).

A cartografia geológica 1/50 000 foi efectuada tendo em conta a bibliografia disponível (Ávila Martins, 1962; Godinho, 1974 e Mendia de Castro, 1986b, c), complementada por observações de campo com a finalidade de cobrir as zonas não cartografadas. Optou-se pela escala 1/50.000 por considerarmos ser a mais adequada para os objectivos propostos.

Assim, na região de Águeda estão representadas as seguintes unidades geológicas (Fig.2.2):

- a) Complexo xisto-grauváquico ante-ordovícico
- b) Granitóides (granito das Talhadas)
- c) Rochas filonianas
- d) Pérmico
- e) Triássico
- f) Cretácico
- g) Plistocénico, representado por depósitos de terraços fluviais e depósitos de praias antigas
- h) Depósitos modernos (Aluviões actuais e depósitos de vertente)

a) Complexo Xisto-Grauváquico

O Complexo Xisto-Grauváquico abrange uma grande parte da zona oriental do concelho e é constituído principalmente por xistos argilosos, xistos cloríticos esverdeados pouco micáceos de baixo grau de metamorfismo, grauvaques e grés quartzíticos de xistosidade mal definida ou inexistente, aflorando sob a forma de bancadas intercaladas e passando, de modo ainda não esclarecido, aos xistos adjacentes (Mendia de Castro, 1986a). Não é de excluir a possibilidade destes grés quartzíticos serem ordovícicos (Pereira et al., 1980) e constituírem um prolongamento dos que afloram no Carvoeiro.

Devido à erosão diferencial, os grauvaques e os grés quartzíticos destacam-se pela sua elevada dureza (Moreira, 1974). Nas zonas mais aplanadas, as rochas deste complexo apresentam-se bastante meteorizadas, originando, como consequência da sua alteração, um solo residual de natureza argilo-siltosa de espessura variável.

Além das áreas xistentas, existem zonas de massas graníticas, alternando,

CARTA GEOLÓGICA DO CONCELHO DE ÁGUEDA

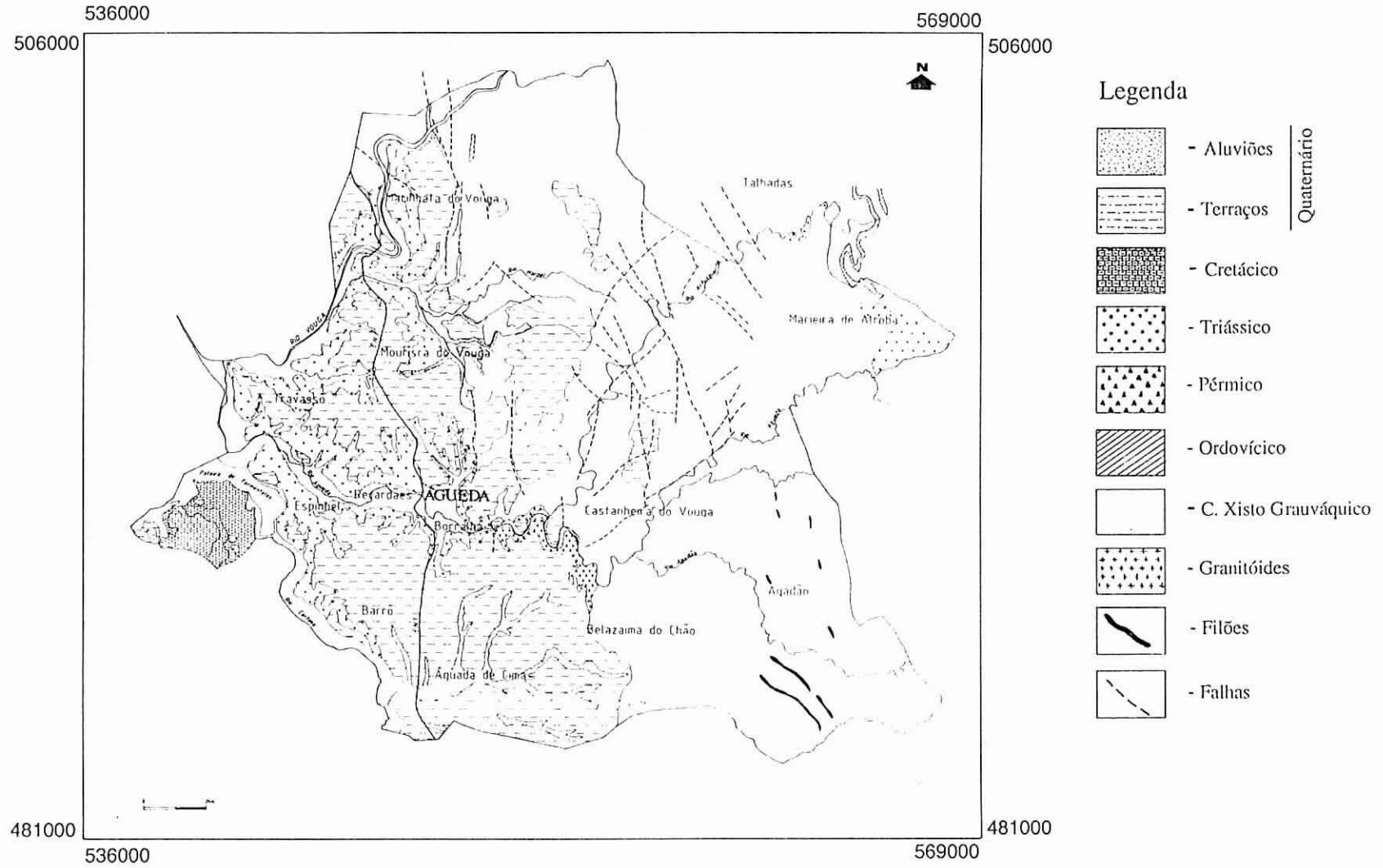


Figura 2.2 - Geologia Local (Concelho de Águeda).

sistematicamente, com manchas de xistos, não sendo possível a sua individualização; correspondem à zona xisto-granítica-migmatítica de Ávila Martins (1962). Aparecem com frequência, nas proximidades dos granitos, ocupando uma extensão considerável. A zona xisto-granítica-migmatítica coincide, geograficamente, com a zona de silimanite+moscovite de Godinho (1974).

b) Granitóides (granito das Talhadas)

O granito das Talhadas aflora a norte da povoação com o mesmo nome, constituindo uma ramificação da vasta mancha do granito regional que se estende para leste até à região de Lafões. O afloramento distingue-se do restante granito por ser uma rocha uniforme e não possuir orientação visível.

Este granito contacta a NE com a zona xisto-granítica-migmatítica e a NW passa rapidamente aos xistos; apresenta-se muito são e com tom azulado, de textura não porfiróide e de granularidade média. É um granito monzonítico com tendência alcalina, constituído, essencialmente, por quartzo, oligoclase, micropertite, microclina-pertite e moscovite. Não apresenta contaminação por material xistento, excepto nas imediações do contacto .

c) Rochas filonianas

Anfibolitos

Rochas básicas, de natureza anfibolítica, de cor esverdeada escura, de aspecto compacto e de granulometria variável, afloram em diferentes pontos da Serra do Caramulo. A norte desta Serra formam uma faixa orientada de acordo com o xisto da região. Filões desta natureza são também observáveis nos taludes da estrada que liga Vouzela a Albergaria (EN 16).

A sua origem é atribuída a filões básicos transformados sob a influência do metamorfismo regional e a sua formação é anterior à implantação dos granitos.

A sua composição é bastante homogénea: anfíbola verde, plagioclase ácida e minerais opacos (óxidos de ferro e titânio). Como minerais acessórios surgem, ocasionalmente, quartzo, esfena, biotite, clorite, apatite e epidoto (Godinho, 1974).

Filões de Quartzo

Os filões de quartzo abundam em toda a zona oriental da carta, sendo muito frequentes na zona dos xistos e mais raros nas zonas dos granitos. Nos xistos, os filões têm aspectos bastante diversos aflorando em geral numa extensão reduzida quer como massas quartzosas quer como lenticulas. Nos granitos, os filões apresentam estrutura brechóide granítica cimentada por quartzo, na qual a rocha eruptiva se encontra extraordinariamente esmagada.

Alguns filões de origem hidrotermal, espessos e bem definidos, entre eles o filão da mina das Talhadas, encontram-se mineralizados em Cu e Pb (sulfuretos, carbonatos, ...).

Em certas zonas de contacto, o granito intercepta e engloba alguns filões, (Medina, 1988)

d) Pérmico

O Pérmico (ou talvez mais prudentemente, Permocarbónico: Domingues et al., 1983) aflora a SW de Águeda na estrada Águeda/Bolfiar (E.N.230), numa pequena extensão, contactando do lado nascente com os xistos do Complexo Xisto-Grauváquico e a poente com o Grés vermelho do Triássico que recobre, em parte, este complexo.

Formação tipicamente de fácies continental, caracteriza-se essencialmente por conglomerados vermelhos, brechiformes, contendo elementos de grauvaque e quartzito que às vezes ultrapassam meio metro de diâmetro (Mendia de Castro, 1986b). Com os conglomerados, alternam faixas estreitas de grés grosseiro e xistos argilosos mais ou menos finos e fossilíferos (Carrington da Costa, 1931; Moreira, 1974; Domingues et al., 1983).

e) Triássico

Esta unidade aflora irregularmente, sendo coberta em grande parte por depósitos mais recentes. A erosão fluvial pô-la contudo a descoberto, estando por isso representada essencialmente nas encostas dos vales dos rios e linhas de água importantes.

Esta unidade pertence ao topo do Triássico (Palain, 1976). Assenta em discordância com o soco antemesozóico ou contacta com ele por superfícies de falha, em geral verticais.

Os grés, mais ou menos avermelhados, podem estar sob a forma de camadas bem individualizadas orientadas segundo a direcção E-W ou NW-SE, em algumas das quais se nota estratificação cruzada.

Trata-se fundamentalmente de um grés de grão fino, micáceo e de coloração vermelha escura, com passagens acinzentadas ou amareladas; pode apresentar intercalações de conglomerados poligénicos da mesma tonalidade (Teixeira e Gonçalves, 1980), com elementos de tamanho variável, às vezes muito grosseiros (quartzo, quartzito, grauvaque, xistos metamórficos, ...). Entre Sérém de Cima e Macinhata do Vouga, na parte norte do concelho, é possível observar algumas bancadas destes conglomerados; Soares de Carvalho (1946) designou-os por conglomerados de Sérém. Existem ainda leitos argilosos ou siltíticos em que se encontram restos vegetais .

A formação apresenta-se normalmente muito compacta, apesar de, por vezes, se verificar que no seu topo (2-3m), os grés se encontram descomprimidos e arenizados, sendo neste caso representados por areias médias a finas siltosas e geralmente compactas.

f) Cretácico

Esta unidade está representada por uma sequência detritico-argilosa do Cretácico médio a superior e por formações detríticas grosseiras e médias do Cretácico inferior a médio.

O Cretácico inferior (Albiano - Cenomaniano) está representado pela formação do grés da Palhaça, basicamente constituída por grés grosseiros a muito grosseiros, por vezes finos a muito finos, subarcósicos, com frequentes lentículas de cascalheiras angulosas, mal calibradas e localmente com leitos de argilas (Barbosa, 1981).

O Cretácico médio (Turoniano), tem boa representação cartográfica estendendo-se desde Fermentelos até Paredes do Bairro. Está representada pela formação do grés do Furadouro, e é constituída segundo Barbosa (1981), por grés grosseiro, quartzoso a subarcósico, essencialmente friável, submaduro e com cor amarelada a acastanhada. Passam gradualmente ao Grés de Oiã, pelo que o limite cartográfico de ambas as formações é em parte inferido.

O Cretácico superior (Turoniano - Coniaciano) é representado por grés finos argilosos e argilas laminadas micáceas com vestígios de matéria orgânica. Na parte intermédia passam a grés grosseiros mal calibrados, localmente arcósicos a subarcósicos, por vezes também

quatzos-argilosos, imaturos, com raras lentículas de seixos e/ou cascalheiras angulosas. A cor é amarelada ou acinzentada, com frequentes manchas vivas avermelhadas. Esta formação é conhecida como Grés de Oiã.

g) Plio-Plistocénico

O Plio-Plistocénico ocupa uma área que se prolonga desde Macinhata do Vouga, a Norte, sendo interrompido pelo rio Águeda e unidades adjacentes e continuando para sul deste rio até à zona de Aguada de Cima. Esta unidade é constituída por areia siltosa, siltes, cascalheira de seixo e calhaus rolados. O rolamento é acentuado mesmo nos calhaus de pequenas dimensões. As areias variam de finas a grosseiras. Podem ocorrer, com alguma frequência, camadas argilosas com vários metros de possança.

O Plio-Plistocénico assenta quer nas rochas gresosas do Triássico, a ocidente, quer nas formações xistosas do Complexo Xisto-Grauváquico, a leste (Mendia de Castro, 1986b, c).

h) Depósitos modernos

Aluviões

As aluviões estão predominantemente representados no rio Vouga e seus afluentes Marnel e Águeda. As zonas aluvionares começam por ter expressão próximo da foz do Alfusqueiro, alargando-se até à confluência com o Cértima. As aluviões caracterizam-se por depósitos silto-argilosos e arenosos, por vezes com alguns leitos lodosos; na base, encontram-se, normalmente, calhaus rolados (Mendia de Castro, 1986b, c).

Terraços fluviais

As cotas dos terraços fluviais, cartografados através de fotografia aérea, oscilam entre 10 e 40 m, à excepção do terraço situado na margem direita do rio Águeda, a NE da cidade com o mesmo nome, o qual atinge valores mais elevados (Mendia de Castro, 1986b, c). Os terraços formam plataformas nas margens de alguns rios e são essencialmente constituídos por siltes, argilas e areias finas, podendo também ocorrer cascalheiras. O terraço a NE de Águeda, já referido, é o mais representativo, apresentando materiais essencialmente argilosos

e arenosos com algumas cascalheiras de origem xistosa ou quartzosa (Mendia de Castro, 1986b, c).

Depósitos de vertente

Estes depósitos são constituídos por acumulações de material proveniente da desagregação das encostas gresosas do Triássico e das formações do Complexo Xisto-Gravváquico ou do Pérmico. A sua composição varia de acordo com a origem sendo os depósitos resultantes da desagregação das formações Triássicas constituídas essencialmente por siltes e areias finas, enquanto os depósitos formados por material do Pérmico caracterizam-se, sobretudo, por argilas, areias, calhaus e blocos sub-angulosos.

2.1.2.1 - Ocorrências mineiras na zona

Mina das Talhadas

Em 1860, Carlos Ribeiro publicou um trabalho intitulado “O grande filão metalífero que passa a nascente de Albergaria-a-Velha e Oliveira de Azeméis”. Neste trabalho, o autor define uma faixa mineralizada de 10 a 20 Km de largura, com uma extensão de 40 Km, orientada de norte para o sul, entre Santa Maria da Feira e Albergaria-a-Velha. Na parte meridional desta faixa, entre o Caima e o Alfusqueiro (Fig. 2.3) situam-se algumas antigas minas, destacando-se as de Telhadela, Palhal, Carvalhal, Braçal. A mina das Talhadas situa-se no extremo SE da faixa e está afastada das restantes cerca de 10 Km. Esta mina não é abrangida no estudo publicado por Carlos Ribeiro. Fazem parte da Mina das Talhadas 5 concessões, que se denominam, de leste para oeste, respectivamente Avide, Porto de Vilarinho, Cabeço de Macieira, Vale do Bicho e Lomba da Fonte da Serra. Destas 5 concessões só as de Cabeço de Macieira e Vale do Bicho deram origem a uma exploração mineira para cobre, chumbo e prata. Administrativamente, a área das minas pertence aos concelhos de Sever do Vouga e Águeda.

O jazigo situa-se numa zona de contacto entre xistos e granitos das Talhadas, prolongamento da mancha granítica Porto-Viseu. Este contacto tem a direcção aproximada

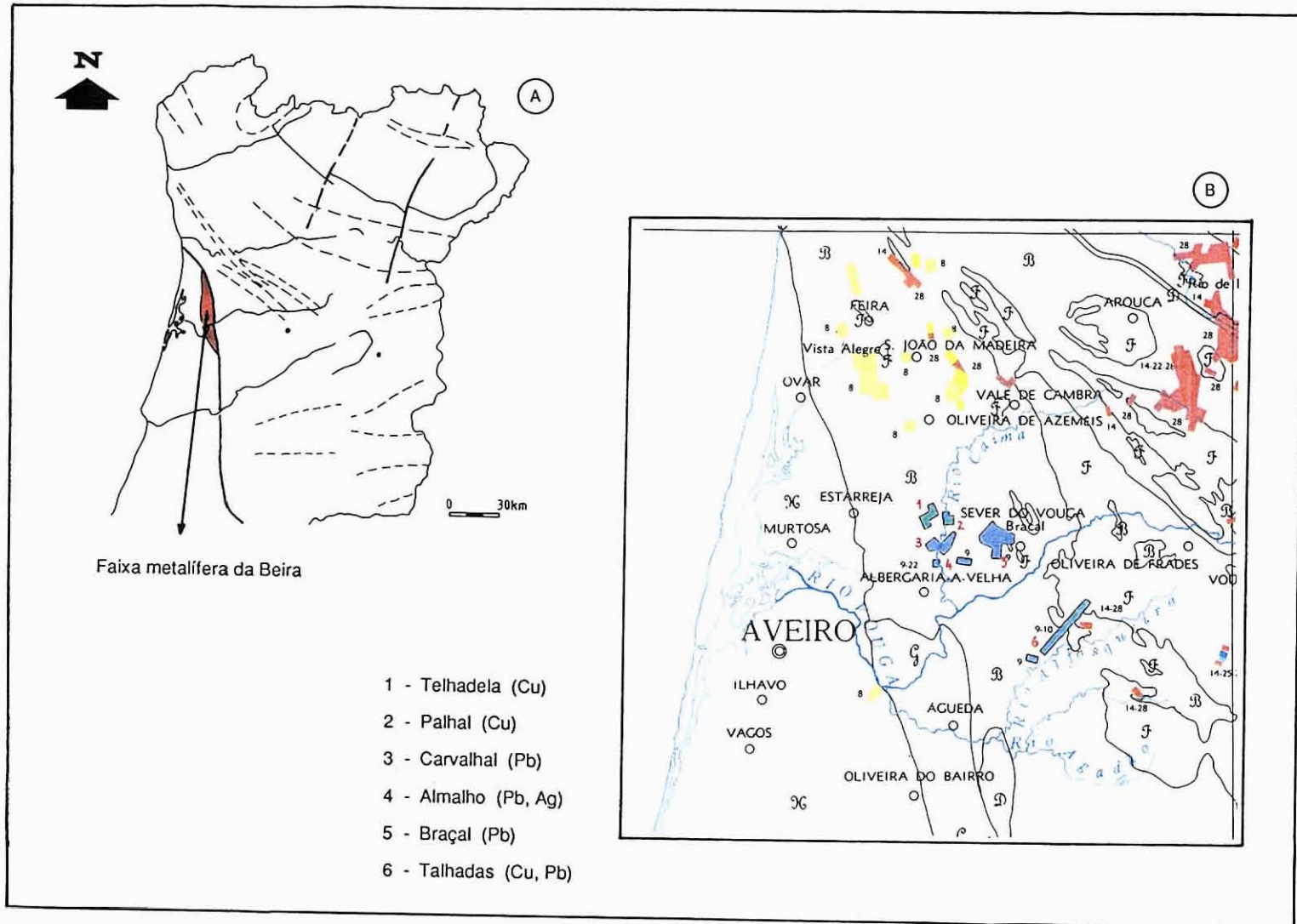


Figura 2.3 - Concessões mineiras existentes na faixa entre o rio Caima e o rio Alfosqueiro, segundo a Carta Mineira de Portugal (1965).

NS, atravessa em toda a largura a concessão de Cabeço de Macieira, paralelamente ao Ribeiro de Santos e não muito longe da sua margem esquerda.

A concessão de Vale do Bicho, cujos trabalhos foram abertos em xistos, forneceu minério de cobre a que se associava a galena. Na concessão de Cabeço de Macieira, passado o Ribeiro de Santos, aparece breve o granito. Até lá, o minério explorado foi o mesmo, mas, para além do contacto, já o minério é essencialmente de chumbo, embora contendo algum cobre (Dias de Carvalho, 1971).

Os minérios distribuem-se por um filão principal orientado N 70° E, com pendente de 70° para norte e possança que chega a atingir 15 metros. O seu enchimento é constituído por quartzo branco, geralmente duro. No encosto do filão, do lado do tecto, aparece uma faixa mineralizada de possança média não inferior a 1.20 m, com enchimento argiloso ou brechóide, englobando fragmentos de quartzo e a mineralização propriamente dita. A mineralização é a de um jazigo BPGC, constituída por um complexo de sulfuretos de zinco, chumbo, ferro e cobre (blenda + galena + pirite + calcopirite).

Embora a calcopirite seja o minério primário de cobre destes jazigos, os minérios de cobre que predominam são os de enriquecimento supergénico, com os minérios carbonatados mais característicos à superfície (malaquite e azurite), seguidos de sulfuretos (covelite, erubescite, bornite, calcosite, etc.) próprios da zona de cementação.

A mina do Vale do Bicho apresentava teores (minério bruto) da ordem dos 3 a 4 % de Cu, 2 % de Pb e 3 % de Zn, enquanto que a Mina do Cabeço da Macieira apresentava valores da ordem de 1 a 2 % de Cu, 3 a 10 % de Pb e 2 a 3 % de Zn.

Mina do Vale do Vau - A. dos Ferreiros

Está situada a cerca de 1 Km para leste da povoação de Ferreiros e a nordeste da Mina de Cabeço de Macieira.

O filão é mineralizado em galena e alguma calcopirite, tem a direcção N50°W com uma possança total de 0.6 m a 2 m e possança útil de 0.05 a 0.15 m, com ligeira inclinação para norte.

Argila refractária

Explorações desta argila são encontradas essencialmente na zona de Aguada de Cima, a cerca de 5 km para SE de Águeda, e tem sido objecto de estudos particulares (Grade e Casal Moura, 1977; Grade e Casal Moura, 1981; Gomes e Serrano, 1980). É uma argila que apresenta características adequadas para ser empregue nas indústrias de porcelana, faiança, grés, refractários e mais raramente nas indústrias de fundição e de vidro.

Trata-se de argila micácea, laminada, vulgarmente cinzenta escura, podendo também apresentar tonalidades branca, cinzenta ou amarelada. As explorações de argila refractária na zona de Aguada de Cima encontram-se instaladas na grande mancha do Pliocénico aí localizada designada por Grade e Casal Moura (1981) como Formação Aguada.

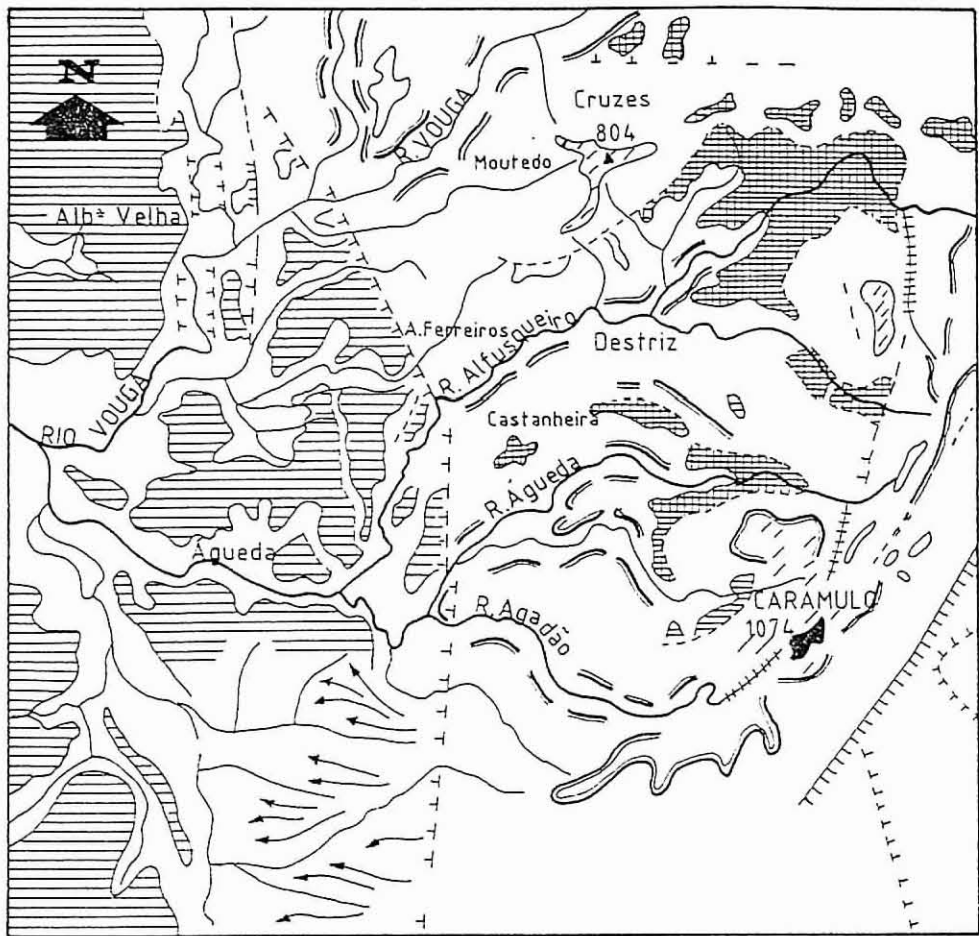
A formação de Aguada de Cima corresponde, segundo Grade e Casal Moura (1981), a depósitos efectuados em meio continental e/ou de transição, com estruturas de canal desenvolvidas paralelamente ao eixo maior dos corpos argilosos. A génese dos argilitos estaria ligada a fenómenos de sedimentação em águas calmas confirmados pela existência de estruturas laminadas.

Argilas vermelhas

Argilas de coloração avermelhada constituem a matéria prima empregue essencialmente na cerâmica de construção pesada - telhas e tijolos - grés e louça de utilidade doméstica. Estas explorações estão relacionadas com as formações plio-pleistocénicas.

2.2 - CARACTERIZAÇÃO GEOMORFOLÓGICA DO CONCELHO DE ÁGUEDA

Situado entre o litoral atlântico plano e o interior montanhoso, o concelho de Águeda encontra-se numa zona de transição, podendo no entanto, do ponto de vista geomorfológico, distinguir-se duas zonas (Fig.2.4), oeste e este respectivamente.



LEGENDA:

1:250 000


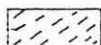
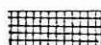
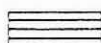



-  Níveis culminantes
-  Níveis intermédios (duvidosos)
-  Níveis inferiores
-  Plataforma litoral
-  Derrames de material grosseiro proveniente do rebordo interior da Plataforma Litoral a sul do rio Águeda
-  Escarpas de falha principais
-  Escarpas de falha secundárias

Figura 2.4 - Esquema geomorfológico da área do Concelho de Águeda.
(Adaptado de Brum Ferreira, 1978).

2.2.1 - ZONA OESTE

A Oeste situa-se uma zona de relevo suave com áreas de vertentes extremamente ténues, às quais correspondem terraços fluviais e depósitos plio-pleistocénicos, recortada por rios que, regra geral, exibem nas suas margens grandes extensões de baixas aluvionares. O vale do Rio Vouga, que se espraia em larga extensão no litoral, dando origem aos campos planos e férteis da ria de Aveiro, estende-se para o interior, abrangendo grande parte das freguesias ocidentais do concelho de Águeda. Estas freguesias encontram-se a uma altitude inferior a 100 m.

Entre o rio Vouga e o rio Águeda, o contacto entre a plataforma litoral e os relevos interiores é bastante brusco, principalmente entre Moitedo e Castanheira. É sugerida uma origem tectónica para esta escarpa (Brum Ferreira, 1978), com base em dois argumentos principais:

- o seu carácter abrupto e rectilíneo, que a natureza do substrato não permite explicar;
- o vigor dos entalhes, sem pausas, que afectam o nível de cimos Tareja-Salgueirinho.

Esta interpretação é apoiada pela mudança brusca de direcção que a escarpa sofre por alturas de A de Ferreiros de Cima, passando de NNW-SSE para N-S, enquanto que o Rio Alfusqueiro, ao entrar na plataforma litoral, desenha um apertado e longo meandro, no prolongamento abrupto de Moitedo (Brum Ferreira, 1978).

Na margem direita do Rio Águeda individualiza-se com nitidez uma sucessão de patamares escalonados a altitudes bem definidas.

Assim, desde o sopé do abrupto de Castanheira (383 m) até à longitude de Águeda, observam-se os seguintes níveis: 180-190m; 150-160m; 130m; 80-100m.

Se o primeiro é muito estreito, o último atinge uma grande extensão, prolongando-se bastante para ocidente de Águeda. Os dois primeiros não apresentam depósitos, encontrando-se neles apenas uma película de calhaus angulosos de xisto e de quartzó filoniano.

O depósito do nível 130m pode ser exemplificada pelo seguinte corte:

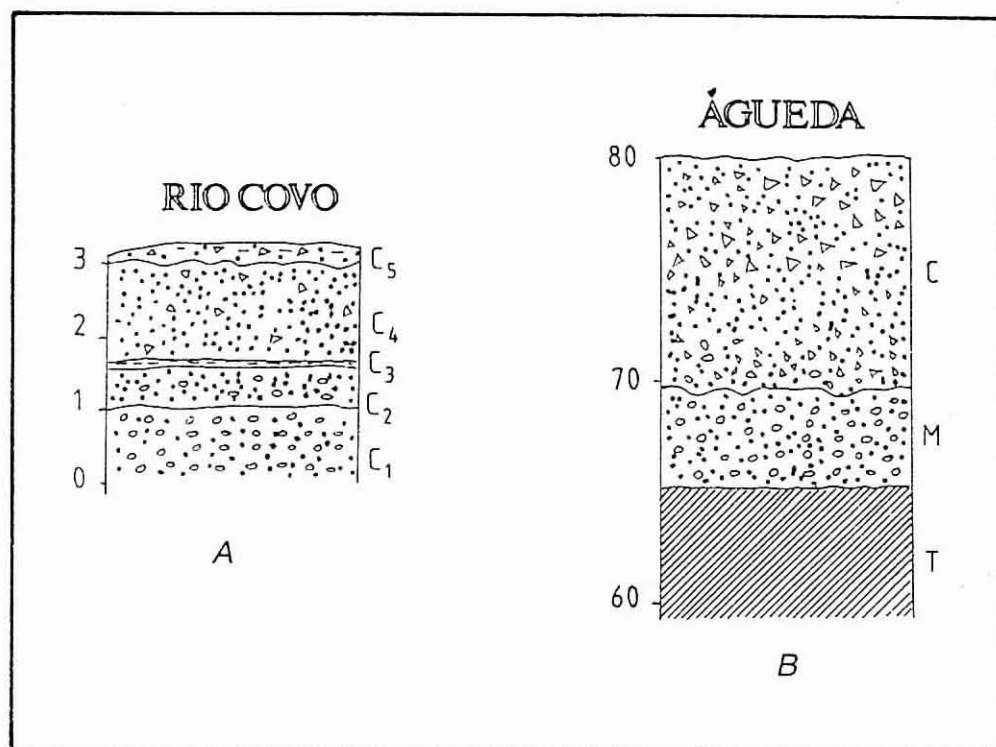


Figura 2.5 - Sucessão vertical de depósitos da plataforma litoral no concelho de Águeda.

Da observação do corte (Fig. 2.5-A) podemos observar, da base para o topo:

C1- Arenito amarelo-avermelhado com seixinhos de quartzo e cimento escasso.

C2- Areia clara, com elementos de quartzo rolados.

O apreciável grau de desgaste das areias grosseiras e cascalhos de quartzo, com elementos perfeitamente rolados, sugere, em observação de campo, que estes dois depósitos devem ser correlativos da abrasão marinha.

C3- Leito delgado de argila branca, com revestimento ferruginoso no topo e na base.

C4- Arenito amarelo-avermelhado, muito bem calibrado, com os elementos de quartzo bastante angulosos; inclui pequenos calhaus de quartzo angulosos e alguns de xisto rolados. À

lupa, os grãos de areia apresentam-se fracturados e preenchidos frequentemente por óxidos de ferro. O depósito ter-se-á formado posteriormente ao recuo do mar. Neste leito verifica-se uma fraca contribuição do substrato xistoso, pela escassez dos elementos de xisto e pela baixa percentagem de fracção fina.

C5- Material remexido e solo.

No patamar 80 - 100m é ainda mais nítida a coexistência de depósitos de origem marinha e de origem continental. A SW de Gravanço (Fig.2.5-B)) observa-se, segundo Brum Ferreira (1978), de baixo para cima, a seguinte sucessão:

T- Substrato constituído por arenitos do Triássico.

M- Depósitos de praia incluindo seixos pequenos de quartzo perfeitamente rolados;

C- Depósito grosseiro com disposição entrecruzada, onde se individualizam leitos de calhaus e leitos arenosos. Na parte inferior, os calhaus, essencialmente de quartzo e por vezes de xisto, apresentam dimensões à volta de 5 cm. Os calhaus de xisto são bem rolados; os de quartzo ou são bem rolados e achatados ou apenas subangulosos. Na parte superior, os calhaus apresentam dimensões entre 10 e 20 cm de comprimento (a dimensão de 10 cm é a mais frequente). Predominam os elementos siliciosos (quartzo e quartzitos de cor cinzenta e borra de vinho). Os seixos de xisto são mais frequentes na parte superior.

O corte parece evidenciar duas fases de deposição, uma de natureza marinha (M) e outra, a mais recente, de natureza continental (T).

Para sul do rio Águeda a fisionomia da plataforma litoral muda sensivelmente. A descida para o rio Cértima apresenta um perfil convexo nas zonas de Boialvo e a norte de Ferreiros.

Tal como sucede entre o rio Vouga e o rio Águeda, a sul deste rio não se encontram depósitos de origem marinha nas proximidades do rebordo interior da plataforma litoral. Assim, nas barreiras da estrada que liga Belazaima do Chão a Boialvo, além do substrato, constituído por xistos e grauvaques, apenas existem alguns cortes em depósitos continentais.

A norte de Belazaima do Chão pode observar-se um depósito grosseiro, heterométrico, assente sob xisto muito alterado. É constituído fundamentalmente por calhaus de xisto e de

quartzo, os primeiros geralmente rolados e os segundos apenas subangulosos, raramente sub-rolados. Os blocos de xisto atingem 30 cm de comprimento e os de quartzo 60 cm. A matriz argilo-arenosa é pouco abundante e constituída sobretudo por pequenos elementos de xisto rolados, existindo também grãos de quartzo angulosos.

As zonas de Castanheira do Vouga - Bolfiar correspondem à zona de transição entre as duas unidades morfológicas principais e correspondem à zona onde desaguam os rios Alfusqueiro e Agadão.

2.2.2 - ZONA ESTE

A Este, uma zona com fortes influências serranas caracteriza-se por um forte enrugamento da sua superfície com vertentes abruptas e pela existência de três vales de grande encaixe: Agadão, Alfusqueiro e parte do Águeda.

Nas freguesias de Macinhata do Vouga, Valongo do Vouga, Águeda e Belazaima do Chão, a subida para as altitudes faz-se geralmente de forma gradual, através de encostas suaves.

As elevações não excedem geralmente os 500 m de altitude. As altitudes superiores a 400 metros, onde surgem por vezes encostas declivosas, encontram-se nas freguesias de Préstimo, Macieira de Alcoba, Castanheira do Vouga, Agadão e Belazaima do Chão.

Nesta unidade morfológica sobressai a Serra do Caramulo. Situada entre os paralelos 40°28' e 40°42'N e os meridianos 0°51' e 1°03'W, a Serra do Caramulo constitui um acidente orográfico de forma alongada, estendendo-se por cerca de 30 Km segundo uma direcção geral NNE-SSW; a largura média é aproximadamente de 9 Km. A sua maior altitude é assinalada pelo marco geodésico "Caramulinho" com 1074 m, destacando-se ainda outros marcos geodésicos tais como os de "S. Barnabé" (948m), "Cruzinha" (1000m), "Pinoucas" (1068m); "Bezerreira" (995m), "Cabeço da Neve" (995m) e "Lomba de Valinhos" (843m).

A Serra do Caramulo apresenta uma nítida dissimetria no sentido leste-oeste. Enquanto do lado oriental é limitada por uma imponente escarpa, com uma altura que chega a atingir cerca de 800 m, a vertente ocidental desce progressivamente até dominar a plataforma litoral por um degrau que não ultrapassa 300 m de altura.

A primeira explicação que este dispositivo sugere é a de um bloco tectónico dissimétrico,

limitado por uma importante falha a leste e balanceado para ocidente (Brum Ferreira, 1978).

Observando no sentido Norte/Sul, surgem duas zonas intermédias com características semelhantes, apenas interrompidas pelo Vale do Águeda, as quais correspondem aos cursos médios do Vouga e do Águeda e que apresentam grandes superfícies aplanadas separadas por ligeiros acidentes morfológicos (PDM,1988).

2.3 - SOLOS DO CONCELHO DE ÁGUEDA

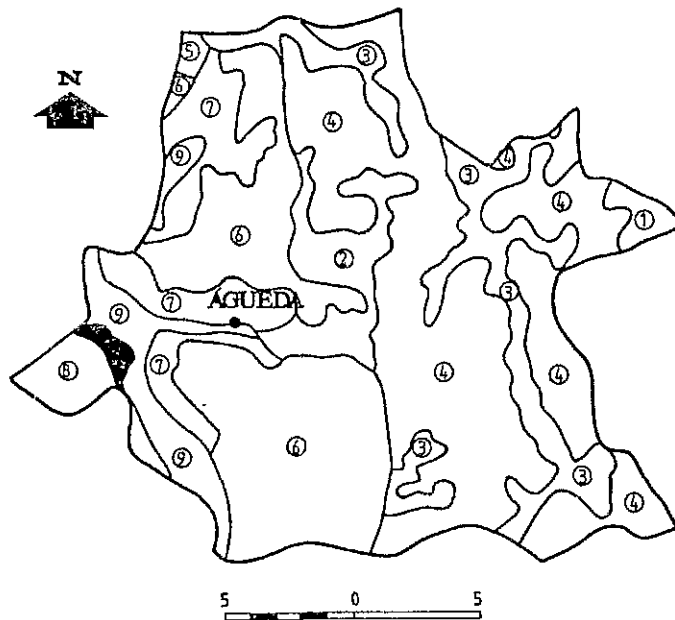
A cartografia geral dos solos da região, efectuada pelo C.N.R.O.A. revelou a existência de quatro tipos pedológicos na zona em estudo, designadamente aluviossolos modernos, solos hidromórficos de texturas medianas e ligeiras, não calcários e geralmente húmicos, solos litólicos e solos podzolizados (Rogado e Ramos, 1982; 1985).

No concelho de Águeda, a unidade pedológica mais representativa é a dos solos litólicos São solos pouco evoluídos, formados de rochas não calcárias de natureza variada, de um modo geral ácidos, com um teor de matéria orgânica superior a 1% e com pequena taxa de mineralização.

A figura 2.6 apresenta as unidades-solo existentes no Concelho de Águeda, em que a simbologia apresentada na legenda nos indica, por ordem decrescente de importância, as áreas ocupadas por cada uma dessas unidades. Da observação da figura é possível verificar que as diferentes unidades estão intimamente relacionadas com as formações geológicas existentes, sendo assim possível correlacionar estas unidades com as diferentes formações geológicas. Assim, podem-se considerar os seguintes tipos de solos (segundo Coba, 1989 c):

- **Solos ocorrentes nas formações aluvionares:** as áreas marginais do rio Águeda e seus tributários são ocupadas por aluviões modernos não calcários, normalmente húmicos, de textura mediana ou ligeira (Au) e (Alu) e predominantemente, dado serem áreas sujeitas a inundações periódicas, por solos hidromórficos sem horizonte eluvial, para-aluviossolos

SOLOS DOMINANTES NA REGIÃO



LEGENDA:

Nº da Mancha	Unidades - Solo Dominantes
1.....	Mng (d), Mng (a), Arg
2.....	Mnx, Mn (a), Qx
3.....	Mnx (d), Qx, Mnx (a)
4.....	Qx, Mnx(d), Arx
5.....	Mnx (d), Mnx, Mnx (a)
6.....	Mnr, Par, Vi, Mvi
7.....	Vts, Vto, Pz
8.....	Vto, Vi, Par, Mnr
9.....	Ca, A, Au

SOLOS INICIPIENTES:

- * ALUVIOSSOLOS
 - Modernos, medianos, húmicos e não húmicos (Au)

SOLOS LITÓLICOS:

* NORMAIS	Húmicos	Não Húmicos
- de granitos	(Mng)	
- de xistos pardos ou vermelhos.....	(Mnx)	
- de materiais arenáceos pouco consolidados		
de textura ligeira.....	(Mnr)	(Par)
de textura mediana	(Mvi)	(Vi)
- de arenitos grosseiros.....		(Vi)
- de arenitos finos micáceos pardos ou vermelhos		(Vto)
- de "grés de Silves" ou rochas afins.....		(Vts)
* PARA - LITOSSOLOS OU RANKERS		
- de xistos ou grauvaques	(Qx)	

SOLOS HIDROMÓRFICOS:

- sem horizonte eluvial, para-aluviossosos, de textura mediana e ligeira..... (Ca)

SOLOS PODZOLIZADOS:

- * PODZOIS COM SURRAIPA
 - com A₂ bem desenvolvido, de areias ou arenitos.....(Pz)

FASES DE SOLO

FASE AGROPÉDICA

- solos alterados em relação ao perfil normal pela acção mais ou menos intensa do homem..... (a)

FASE DELGADA

- solo que em relação ao perfil normal apresenta menos espessura..... (d)

AFLORAMENTOS ROCHOSOS

- de granito..... (Arg)
- de xistos ou grauvaques

Figura 2.6 - Solos dominantes do Concelho de Águeda.

de textura mediana (Ca).

- **Solos ocorrentes nas formações plistocénicas e plio-pleistocénicas:** nos terraços do Plistocénico e Plio-Plistocénico predominam solos litólicos húmicos de depósitos sedimentares não consolidados (Mvl); em materiais mais grosseiros desenvolvem-se frequentemente solos litólicos normais de textura ligeira (Mnr).
- **Solos ocorrentes nas formações pliocénicas:** nestas formações desenvolvem-se fundamentalmente solos de textura ligeira desenvolvidos a partir de materiais arenáceos pouco consolidados, húmicos (Mnr) e não húmicos (Par) e também de textura mediana, franco, arenosa a franca (Mvl) e (VI).
- **Solos ocorrentes nas formações cretácicas:** dada a grande variedade de materiais geológicos, existe uma grande complexidade na distribuição espacial das famílias de solos. Na zona do Concelho de Águeda ocorrem solos litólicos não húmicos derivados de arenitos finos (Vto). Os solos desenvolvidos sobre materiais não consolidados são também muito diversificados, distinguindo-se os solos húmicos de materiais arenáceos (Mnr) dos não húmicos de textura mediana (VI)
- **Solos ocorrentes nas formações triássicas:** as formações triássicas são constituídas por arenitos vermelhos bastante característicos, donde deriva a família de solos dominante na zona (Vts), ocorrendo também outros solos vermelhos derivados de arenitos finos micáceos (Vto).
- **Solos ocorrentes nas formações do Complexo Xisto-Grauváquico:** nestas formações dominam os solos litólicos húmicos pardos ou amarelos derivados de xistos (Mnx), associados nas áreas mais declivosas a para-litossolos ou Rankers (Qx). São bastante comuns as fases agropédicas e delgadas destes solos. Nestes solos considerámos a fase agropédica (a) nas áreas agricultadas em socalcos e a fase delgada (d) ou afloramentos

rochosos (Arx) nas áreas mais declivosas.

• **Solos ocorrentes nas formações graníticas:** os solos dominantes parecem ser os litólicos húmicos normais (Mng). Associados a este tipo de solos surgem também afloramentos rochosos (Arg). Estes solos aparecem na zona de Macieira de Alcoba.

2.3.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS DO BLOCO DO VALE DO ÁGUEDA

Uma das zonas que se destaca em virtude das suas características é a zona do Vale do Águeda e que é objecto de um estudo mais detalhado neste trabalho. Usualmente designado por Bloco do Vale do Águeda, esta zona engloba a planície aluvionar do rio Águeda entre Bolfiar e o troço da EN 320 contíguo à Ponte da Rata.

A cartografia pormenorizada efectuada por Rogado e Ramos, (1988) confirmou a origem predominantemente fluvial destes sedimentos, que apresentam uma tendência nítida para se tornarem mais ligeiros para montante, entre Águeda e Bolfiar (Fig.2.7). A textura dominante é a franco-limosa, nomeadamente na camada superficial em que o teor de argila está, em regra, compreendido entre 10 a 20 %; o limo (0.002 mm) e a areia muito fina (0.02-0.063 mm) são as fracções dominantes, na maior parte dos casos. Parece haver uma tendência para aligeiramento em profundidade, ocorrendo as texturas franca, franca-limosa e franco-arenosa nas camadas inferiores. Notam-se, por vezes, sintomas de imaturação (“unripening”) abaixo dos 160 cm, nomeadamente nas texturas mais finas.

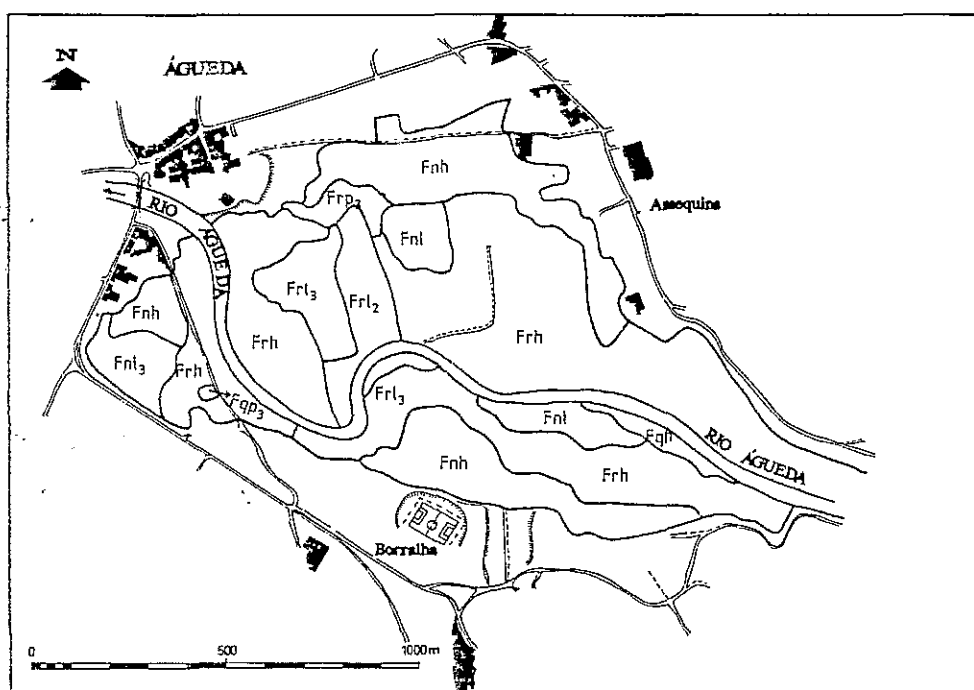
A zona a jusante de Óis da Ribeira apresenta solos com hidromorfismo acentuado devido à permanência de água durante períodos prolongados. Os solos desta área foram classificados como solos hidromórficos sem horizonte eluvial, para-aluviosolos de aluviões (Ca, Caa).

As conclusões gerais do trabalho efectuada em 1988 por Rogado e Ramos são as seguintes:

- Os solos de Águeda apresentam 4 classes texturais. Nas classes texturais f e n e em parte na r o lote dominante é o limo. Na classe textural q predominam os lotes de areias médias

e finas. No que respeita à estrutura do solo, a camada superficial é, em regra granulosa média tendendo para fina umas vezes e para grosseira outras; nos solos sujeitos a prolongados períodos de encharcamento, a estrutura é normalmente anisoforme subangulosa fina e média.

Na camada sub-superficial (por vezes angulosa) grosseira, moderada nas texturas mais finas e fraca se a textura é mediana ou ligeira; nas texturas mais grosseiras não há praticamente estrutura, sendo o material do solo, solto e sem agregados.



LEGENDA:

Material originário:

- F - Sedimentos aluvionares modernos, de origem fluvial
- TF - Terrços aluvionares antigos
- S - Colúviosos

Textura da camada superficial:

- f - medianamente pesada (>25% de argila)
- n - mediana (14 a 25% de argila)
- r - ligeira (6 a 13% de argila)
- q - muito ligeira (<6% de argila)

Sequência textural do perfil (até 120 cm):

- h - homogénea
- l - não homogénea tornando-se mais ligeiro com a profundidade
- p - não homogénea tornando-se mais pesado com a profundidade
- Vq - com variação brusca, aligeirando com a profundidade

Figura. 2.7 - Cartografia pormenorizada dos solos do Bloco do Vale do Águeda.

- Os solos são relativamente ricos em matéria orgânica. O seu teor oscila entre 3 e 8 % no horizonte superficial, diminuindo com a profundidade nos solos mais ligeiros; nos solos de textura mais fina, mantém-se quase constante até 120 cm, ou mais, de profundidade. Os solos de classes texturais n e f apresentam os teores de matéria orgânica medianamente altos; os solos da classe textural r, tem valores médios de matéria orgânica enquanto que, os solos da classe textural q têm teores de matéria orgânica baixos a médios.
- Predominam os solos pouco ácidos. Os valores de pH, em água, variam de 5.5 a 7.4 mantendo-se ou subindo um pouco com a profundidade.
- A análise mineralógica da areia fina revelou que os minerais dominantes são o quartzo e as micas (têm características de biotite, sendo marcadamente ferromagnesianas e deficientes em potássio); ocorrem também hidromicas (a hidromica tem características de hidrobiotite), feldspato potássico e plagioclases. As amostras analisadas indicam uma predominância da ilite nos minerais de argila, como evolução normal das micas; detéctou-se também a presença de caulinite, clorite e interestratificado irregular ilite-vermiculite, ou clorite vermiculite.
- Verifica-se que aproximadamente 64% da área (435 ha) é ocupada sobretudo por aluviossolos modernos, sendo a restante área caracterizada pela presença de solos hidromórficos

CAPÍTULO 3

**CLIMATOLOGIA E HIDROLOGIA DO
CONCELHO DE ÁGUEDA**

Segundo Daveau (1980), o arranjo regional do Clima de Portugal está condicionado por dois factores fundamentais: o gradiente O-E, resultante da diminuição progressiva da intensidade e frequência da penetração das massas de ar atlânticas e a orientação do relevo, que facilita ou dificulta a circulação ou estagnação das massas de ar pouco a pouco modificadas pela sua deslocação sobre o continente.

Os factores meteorológicos mais vulgarmente utilizados para a caracterização climática são ainda segundo a mesma autora:

- a precipitação (forma, frequência e intensidade);
- a temperatura do ar, com particular relevância para os contrastes térmicos mais ou menos acentuados e mais ou menos frequentes, ligados ou não à humidade;
- os nevoeiros e a nebulosidade, e
- variações regionais e locais do vento.

O concelho de Águeda, devido à sua proximidade com o litoral, é fortemente influenciado pelo Oceano Atlântico. Os ventos carregados de humidade atmosférica conferem a todo o concelho uma humidade relativamente elevada, resultando também temperaturas anuais amenas. A proximidade da Serra do Caramulo na parte Oriental, implica também uma certa influência altimétrica nomeadamente nos valores da precipitação anual.

Na região em que o concelho de Águeda está circunscrito verificam-se, pois, condições climáticas características de diferentes tipos de clima marítimo. Assim, numa estreita faixa litoral faz-se sentir o clima marítimo tipo litoral Oeste, de amplitudes térmicas atenuadas, de frequentes nevoeiros de advecção durante as manhãs de Verão, só muito raramente atingidas pelas vagas de calor continental estival e localmente flageladas pelos ventos marítimos.

O resto da fachada atlântica tem clima tépido ainda suave, mas com alguns dias de forte calor ou frio intenso.

Mas porque há uma acentuada diferenciação topográfica, as zonas baixas, menos

sujeitas a ventos atlânticos apresentam um clima do tipo continental, relativamente chuvoso e forte e com nebulosidade persistente. A leste da faixa atlântica distingue-se uma faixa de transição, com largura bastante variável em função do arranjo relativo do relevo que a delimita. Aqui, alternam os dias francamente atlânticos e os continentais. As terras baixas são frequentemente invadidas por nevoeiros persistentes. O ar carregado de humidade, que ultrapassou durante o dia, graças à brisa do mar, ou trazida por uma depressão, os primeiros obstáculos de relevo, arrefece a noite clara e uma película de nevoeiro enche as largas depressões abertas a montante das colinas.

Na caracterização climática do concelho de Águeda apresentada neste trabalho, foram tidos em conta os dados meteorológicos disponíveis no Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica (INMG), na Direcção Geral dos Recursos Naturais (DGRN) e também os dados constantes no relatório da COBA sobre o estudo de caracterização da Bacia do rio Vouga (Coba, 1989 a).

Os dados que foram utilizados na caracterização climática do Concelho de Águeda são em grande parte dados que já tinham sido trabalhados pelo Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica e apresentados em publicações da instituição.

3.1 - CARACTERIZAÇÃO CLIMÁTICA DO CONCELHO DE ÁGUEDA

Foram utilizados dados de estações meteorológicas localizadas na bacia do rio Vouga e também do Mondego/Dão e tratados para o período dos trinta anos.

Com efeito segundo o Regulamento Técnico da Organização Meteorológica Mundial (OMM), a caracterização climática de uma região deverá ser elaborada com base em medições de elementos climáticos referentes a um período de, pelo menos, dez anos. Habitualmente o INMG, em Portugal, considera um período de trinta anos.

No Quadro 3.1 apresentam-se as estações meteorológicas referenciadas pela sua numeração e designação actual e que se localizam na área do concelho de

Águeda.

Da análise da figura 3.1 constata-se que as estações climatológicas determinantes para a caracterização do concelho de Águeda são as estações de Anadia e do Caramulo por serem as mais representativas em termos de área de influência .

Quadro 3.1 - Estações meteorológicas utilizadas para a caracterização do clima do concelho de Águeda.

ESTAÇÃO	TIPO	ALTITUDE	LONGITUDE	LATITUDE	REF ^a
Albergaria-a-Velha	Udométrica	118 m	8° 29W	40° 41N	3258/DGRN
Anadia	Climatológica	45 m	8° 26W	40° 26N	105/INMG
Campia	Udométrica	474 m	8° 14W	40° 40N	-
Caramulo	Climatológica	810 m	8° 10W	40° 34N	79/INMG
Oliveira do Bairro	Climatológica	138 m	8° 29W	40° 31N	3396/DGRN

3.1.1 - PRECIPITAÇÃO

A quantificação desta variável foi feita por análise das séries de precipitação de longa duração para o período correspondente aos anos hidrológicos de 1951 a 1988.

Os valores dos elementos climáticos, podem, por variadas razões, não serem representativos do clima regional ou estarem afectados de erros provenientes de maus registos ou de registos que não são suficientemente longos. O estudo e interpretação de séries de registos que podem conter imprecisões implica tratamento adequado baseado em métodos estatísticos (Oliveira da Silva, 1984). Foi compilada informação das estações existentes na área, tendo esses dados sido submetidos a um tratamento estatístico para se lograr a respectiva homogeneização. A verificação dos erros acidentais ou sistemáticos nas séries pluviométricas e a sua correcção fez-se utilizando o método de dupla acumulação entre as estações com semelhança de valores de precipitação, localização a cotas aproximadas, cuja diferença não ultrapassasse os 300 metros. e a escolha a partir de um máximo de 3 estações.

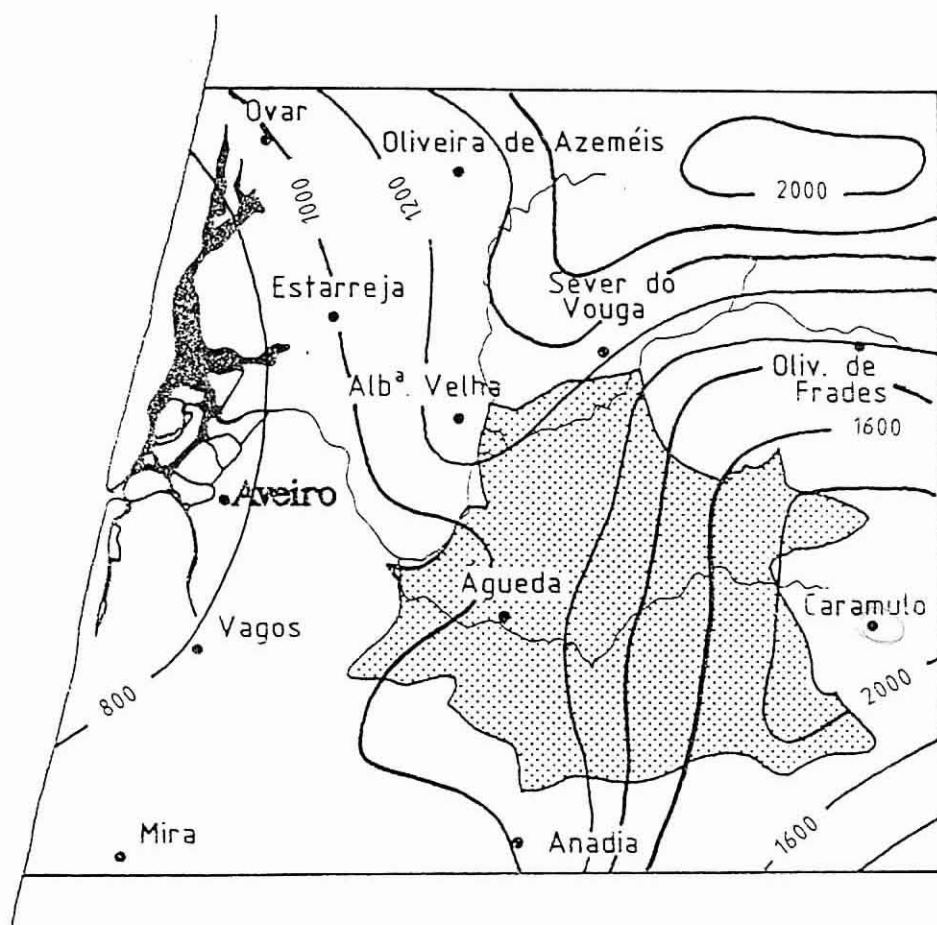


Figura 3.2 - Precipitação - valores médios anuais (mm)

Como se sabe, se não houver erros na série que se quer comprovar, os pontos que a representam dispõem-se segundo uma recta. A existência de erros sistemáticos traduz-se por mudança de pendor da recta, enquanto que os erros acidentais dão origem a várias rectas, que são paralelas entre si.

No Quadro 3.2 apresentam-se as séries de dados de registos de precipitações relativos às estações cujas áreas de influência abrangem o concelho de Águeda e que são, designadamente, as estações do Caramulo (Bacia Mondego/Dão), Campia (Vouga/Alfusqueiro), Anadia (Vouga/Cértima), Albergaria a Velha (Vouga/Caima) e

Quadro 3.2 - Dados de precipitação anual completos (mm) para o período 1950-87.

ANO	Caramulo	Campia	Anadia	Alb ^a -a-Velha	Oliv. Bairro
	(Mar 1986)	(1930/31)	(1940/41)	(1930/31)	(1930/31)
1950/51	2 604.0	2 308.5	1 170.4	1 374.8	1 260.4
1951/52	2 023.8	1 578.7	956.0	1 086.0	974.6
1952/53	1 272.0	1 202.3	525.1	773.6	546.8
1953/54	1 753.2	1 567.8	916.8	1 110.0	1 059.1
1954/55	2 177.1	2 046.1	950.2	1 413.6	963.3
1955/56	2 988.1	2 365.6	1 446.4	1 681.1	1 448.3
1956/57	1 504.0	1 234.7	788.4	933.0	826.6
1957/58	2 094.7	1 744.4	916.0	977.8	945.6
1958/59	2 152.2	1 942.5	1 075.4	989.2	1 104.0
1959/60	3 575.5	3 131.2	1 573.4	1 422.1	1 467.2
1060/61	2 919.4	2 491.5	1 387.2	1 927.8	1 506.1
1961/62	2 435.2	1 980.7	1 008.3	1 321.9	1 070.9
1962/63	2 626.6	1 973.9	1 128.7	1 074.2	1 171.5
1963/64	2 907.3	2 525.9	1 446.8	1 585.8	1 498.4
1964/65	1 758.9	1 535.2	853.5	1 096.0	848.7
1965/66	3 661.1	3 179.7	1 827.9	2 022.3	1 810.2
1966/67	2 180.2	1 824.5	986.2	1 124.9	1 023.4
1967/68	1 891.0	1 585.6	890.8	1 062.2	957.3
1968/69	3 300.7	2 708.8	[1 533.6]	1 382.9	1 581.6
1969/70	2 019.9	1 644.6	1 050.1	1 225.6	1 044.5
1970/71	2 051.8	1 862.0	1 038.9	1 186.6	954.7
1971/72	1 830.9	1 714.6	847.3	1 073.2	844.5
1972/73	2 236.9	1 807.6	1 075.6	1 250.9	987.4
1973/74	2 618.4	2 195.5	1 161.4	1 246.9	844.8
1974/75	1 626.8	1 449.6	777.1	919.2	667.2
1975/76	1 186.7	848.2	570.3	584.6	536.4
1976/77	3 389.6	2 941.7	1 643.2	1 882.2	1 440.2
1977/78	2 979.4	2 386.9	1 285.5	1 359.5	1 287.3
1978/79	3 355.2	2 816.7	1 401.9	1 605.3	1 546.7
1979/80	2 014.2	1 668.4	989.8	1 186.3	1 134.1
1980/81	1 575.3	1 386.7	625.2	891.3	741.6
1981/82	[2 070.5]	1 748.6	906.2	1 154.9	963.6
1982/83	[2 158.8]	1 949.6	[934.2]	1 006.0	983.4
1983/84	[2 295.5]	1 911.8	[1 120.3]	1 669.4	1 334.1
1984/85	2 834.6	2 176.9	[1 198.8]	1 585.2	1 206.2
1985/86	[2 250.7]	1 901.1	[1 119.2]	931.5	1 054.0
1986/87	1 797.1	1 387.5	[825.4]	1 060.8	748.1
1987/88	[2 564.2]	2 051.7	[1 205.0]	1 592.5	1 209.6

(1930/31) - indica o ano hidrológico de início de funcionamento de cada posto
 [2295.5] - os valores foram estimados por correlação com outros postos pluviométricos

Oliveira do Bairro (Vouga/Cértima).

Analisando os valores das estações meteorológicas em estudo, no período 1950-1988 verifica-se uma grande oscilação nas estações do Caramulo e Campia. Os valores da precipitação média anual oscilam entre 2449.9 e 1908.6 mm e nas estações de Anadia, Albergaria a Velha e Oliveira do Bairro os valores médios anuais obtidos oscilam entre 1241.0 e 1044.0 mm.

Uma visão da repartição espacial das precipitações do concelho de Águeda (Fig. 3.2) permite-nos verificar que a sua distribuição é influenciada pela distância ao litoral e pela variação da altitude. A proximidade do concelho de Águeda do litoral, origina que as massas de ar húmido, provenientes do oceano Atlântico, invadam o Vale do Vouga, ascendam e condensem com o sucessivo aumento da altitude.

3.1.2 - TEMPERATURA

As séries de valores da temperatura utilizadas neste estudo não foram tratadas estatisticamente dado que normalmente não apresentam grandes variações. Os valores referidos são sempre as médias das temperaturas mensais.

Como se pode ver pelo extrato do Atlas Climatológico (1974), que se apresenta na figura 3.3, o concelho de Águeda é atravessado pelas isolinhas de 15°C a Oeste e 12.5°C no interior (Fig. 3.3).

No Quadro 3.3 representam-se os valores médios mensais e anuais das temperaturas no concelho de Águeda. Em termos mensais, a variação é gradual ao longo dos meses do ano. Atinge valores mais baixos no período entre Dezembro e Fevereiro. A influência da altitude origina uma maior amplitude térmica, ou seja temperaturas mais baixas no Inverno e mais altas no Verão na zona oriental, relativamente ao que se verifica na zona ocidental. A temperatura média interanual oscila à volta de um valor médio de 14.8°C para a estação de Anadia e 12°C para a estação do Caramulo.

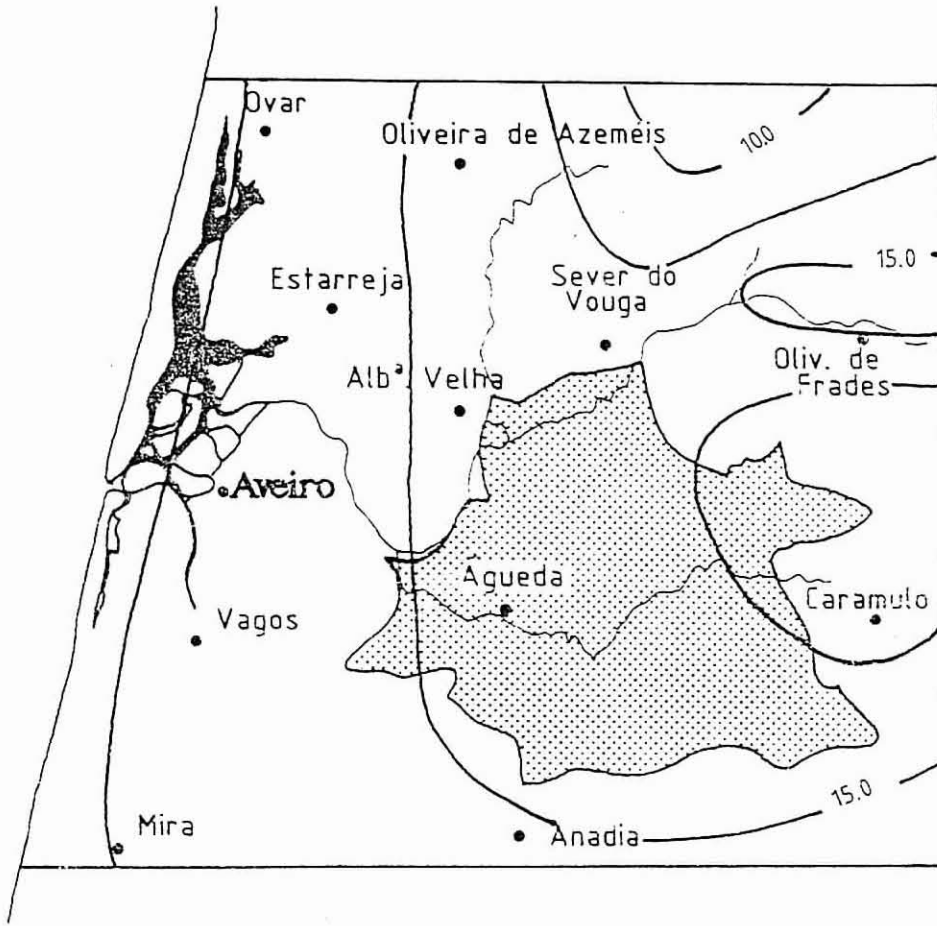


Figura 3.3- Temperatura - valores médios anuais (°C).
 (Extracto retirado do Atlas Climatológico - 1974).

Quadro 3.3 - Valores da temperatura média mensal do ar (°C) para as Estações de Anadia e Caramulo.

ESTAÇÃO	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Média
Anadia	16.5	12.0	9.5	9.3	10.0	11.7	13.4	16.0	18.7	20.7	20.6	19.5	14.8
Caramulo	13.4	8.9	6.6	6.0	6.8	8.0	10.0	12.8	16.2	19.2	19.2	17.2	12.0

3.1.3 - HUMIDADE

A humidade relativa do ar num dado local e instante, corresponde à razão entre a massa de vapor de água que existe num dado volume de ar húmido e a que existiria à mesma temperatura no mesmo volume se estivesse saturado. Expressa-se em regra sob a forma de percentagem.

Os valores registados permitem dizer que esta região apresenta elevada humidade relativa anual. Como se pode observar pelo extracto do mapa climatológico que se apresenta na figura 3.4, o concelho de Águeda encontra-se entre as isolinhas de 75% e 80% (Atlas Climatológico, 1974).

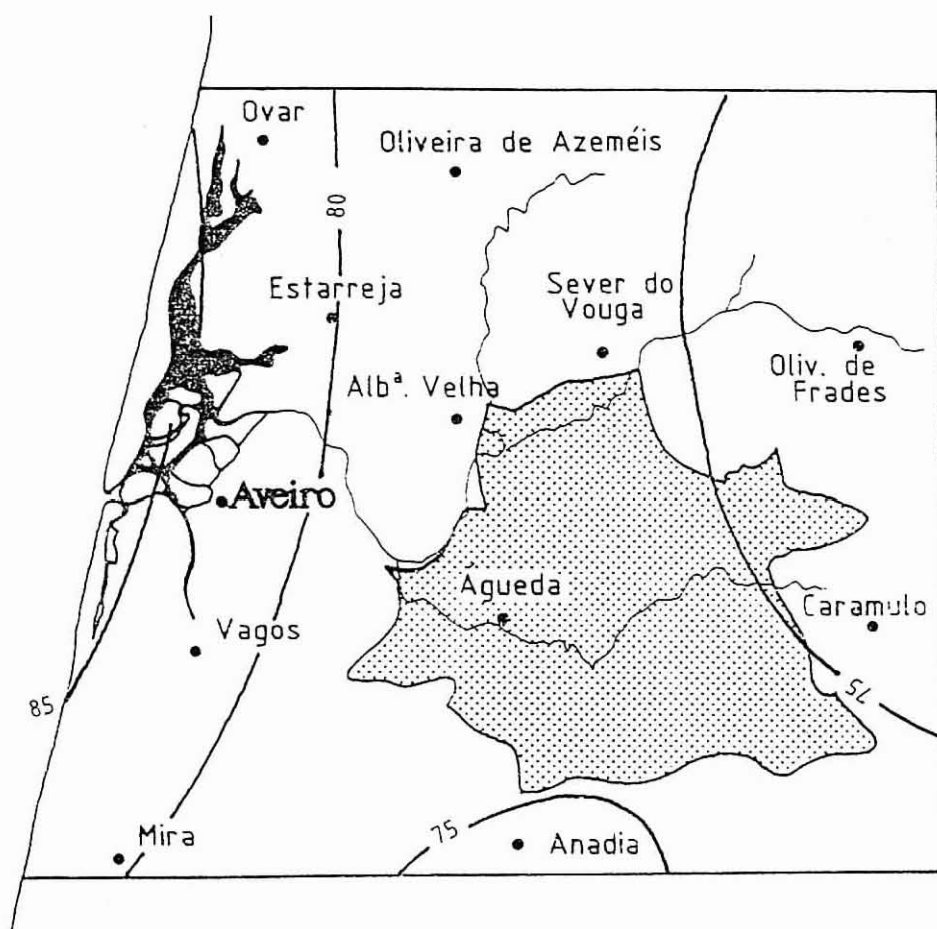


Figura 3.4 - Humidade do ar - Valores médios anuais (%).
(Extracto do Atlas Climatológico, 1974).



Quadro 3.4 - Valores da humidade relativa (%) para as Estações de Anadia e Caramulo.

ESTAÇÃO	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Média
Anadia	80	84	86	85	84	80	75	75	76	75	77	80	80
Caramulo	76	80	83	84	82	78	75	75	72	67	65	71	76

A humidade relativa mensal apresenta os maiores valores na área próxima do litoral.

Da observação do Quadro 3.4 podemos constatar que os valores máximos ocorrem em Outubro, Novembro, Dezembro e Janeiro variando os valores entre 82% e 86%.

3.1.4 - INSOLAÇÃO E RADIAÇÃO GLOBAL

Nos Quadros 3.5 e 3.6 apresentam-se os valores médios mensais e anuais de insolação (número de horas que, em média, no mês e no ano o sol está a descoberto) da radiação global (parcela de radiação solar que de forma directa ou difusa atinge uma área horizontal da superfície terrestre, que depende essencialmente da latitude do local, da época do ano ou do dia e da presença de nuvens e dos outros elementos constituintes da atmosfera como vapor de água e dióxido de carbono -cal/cm/cm²) para as estações de Anadia e Caramulo.

Da observação da figura 3.5 podemos constatar que o número de horas de sol descoberto durante o ano é superior na zona montanhosa, sendo no entanto ligeira a diferença. É nos meses de Verão que é mais nítido este contraste, estando este facto directamente relacionado com a nebulosidade. A estação do Caramulo, encontrando-se localizada na zona alta do interior, reflete a influência da orografia na formação de nuvens, principalmente na estação húmida o que justifica a obtenção de valores mais baixos que os da Estação de Anadia (Quadro 3.5).

Quanto aos valores de radiação encontram-se no limiar das 1450 cal/m².

O concelho de Águeda encontra-se no centro das isolinhas, com este valor

Quadro 3.5 - Valores médios de Insolação para as Estações de Anadia e Caramulo.

ESTAÇÃO	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Total
Anadia	189.6	144.9	125.7	123.7	139.1	174.6	216.1	245.5	248.9	290.5	285.6	218.0	2402.2
Caramulo	186.0	136.2	130.7	118.3	138.7	162.7	212.3	249.5	271.5	326.9	312.2	220.1	2465.1

Quadro 3.6 - Valores médios de radiação global (cal/cm²/cm) para as Estações de Anadia e Caramulo.

ESTAÇÃO	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Média
Anadia	301	208	180	180	244	332	448	517	534	534	533	406	368
Caramulo	291	197	180	180	238	316	438	516	534	534	534	403	366

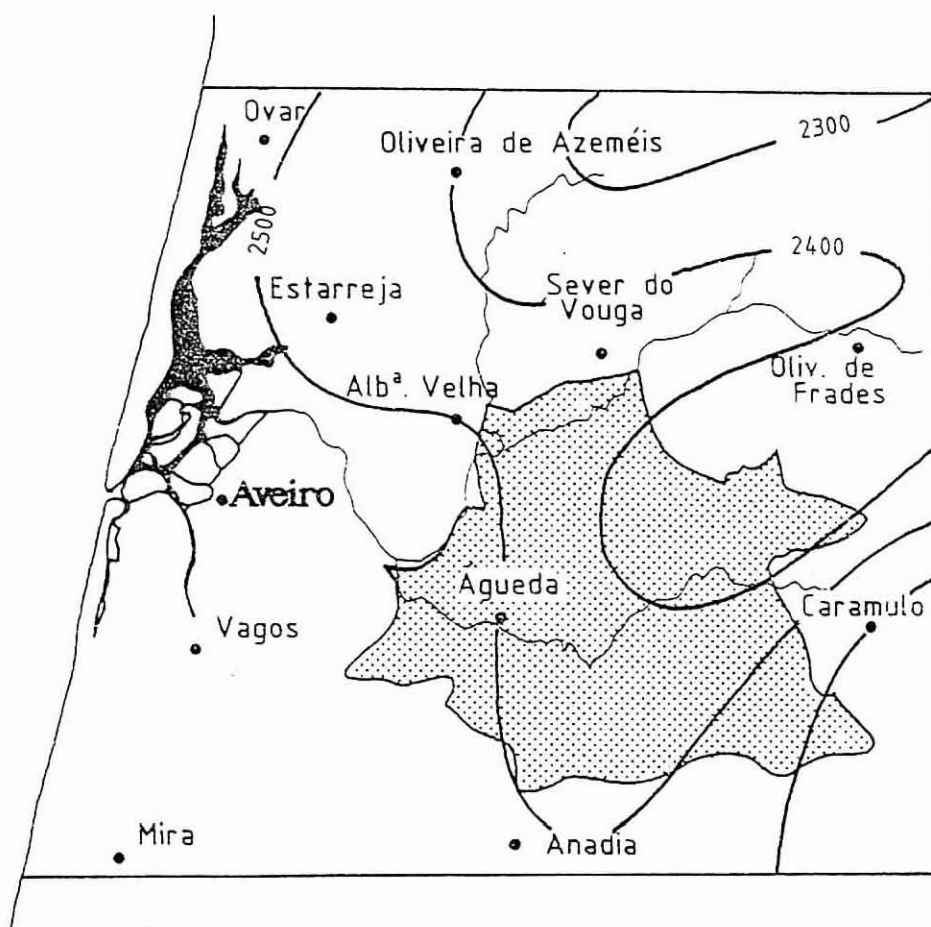


Figura 3.5 - Insolação - valores médios anuais (horas).
(Extraído do Atlas Climatológico, 1974).

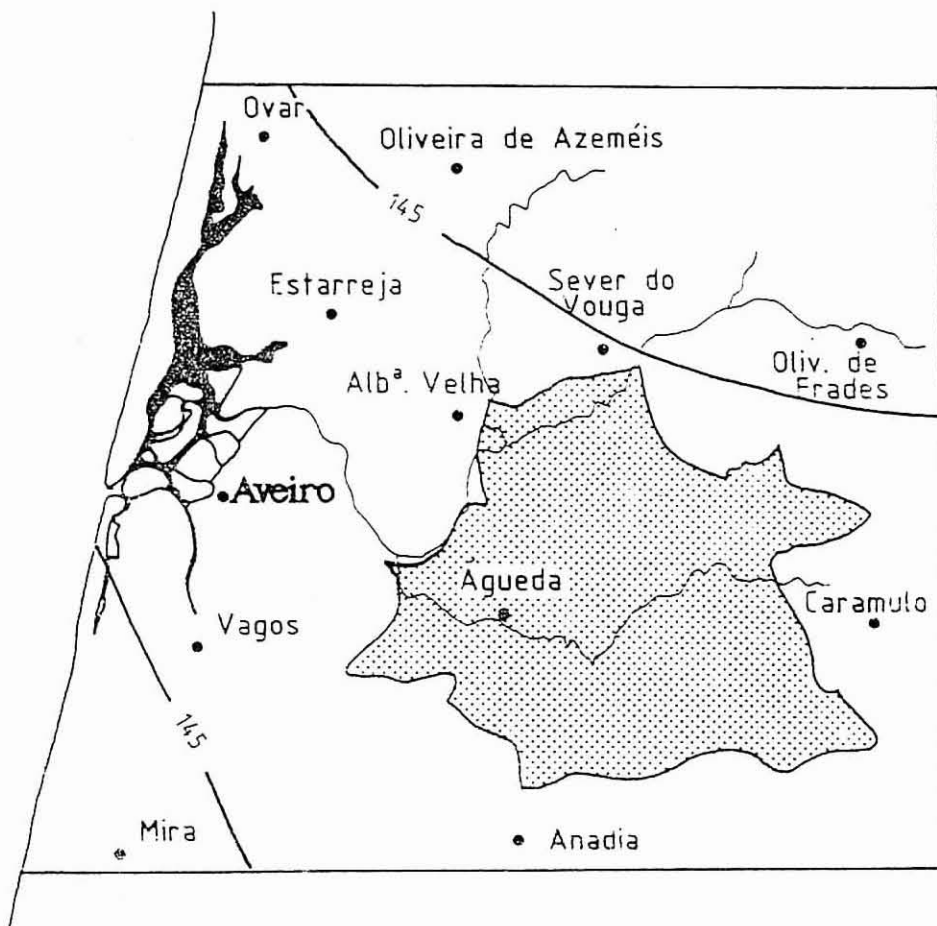


Figura 3.6 - Radiação solar - valores médios anuais (Kcal/cm²).
(Extraído do Atlas Climatológico, 1974).

médio (Fig. 3.6).

No Quadro 3.6 apresenta-se a variação média mensal da radiação solar para as estações de Anadia e Caramulo. Verifica-se que não há praticamente diferença entre os valores das duas estações, que apresentam uma variação típica destas latitudes.

3.1.5 - NEBULOSIDADE, GEADA E VENTO

Nebulosidade define-se como a quantidade de nuvens no céu que são visíveis

de um dado local e expressa-se em décimas de céu, variando o seu valor de zero (céu limpo), a dez (céu totalmente encoberto).

O concelho de Águeda encontra-se numa zona com nebulosidade anual média, sendo pouca a variação entre o litoral e a Serra do Caramulo. A maior diferença é verificada no número de dias de céu pouco nublado ou limpo. De uma forma geral a nebulosidade tende a diminuir do período húmido (Outubro-Março) para o período seco (Abril-Setembro), sendo essa diferença maior na estação localizada no interior.

Relativamente à geada, embora o período em que ocorrem possa, em média, atingir três meses por ano, verifica-se que a proximidade do litoral e as condições de relevo circundantes pouco parecem influenciar este tipo de precipitação.

Há, assim, um intervalo entre 5 a 10 dias/ano, sendo nas zonas situadas na parte sul do concelho que se nota a maior probabilidade de ocorrência.

Os ventos que sopram com maior incidência, são os de rumo N (21.5 Km/h), NW (20.7 Km/h) e SW (22 Km/h), sendo a velocidade superior na zona costeira.

Os rumos mais importantes no interior são o de W (6.0 Km/h) e de NE (8.3 Km/h).

3.1.6 - EVAPORAÇÃO

As estações climatológicas de Anadia e do Caramulo estão equipadas com evaporímetros de Piche, cujos valores médios mensais e anuais se apresentam no

Quadro 3.7 - Valores médios de evaporação (mm) para as Estações de Anadia e Caramulo.

ESTAÇÃO	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Total
Anadia	75.4	56.1	53.1	54.3	61.1	80.4	91.7	94.6	94.3	111.2	112.7	91.9	976.8
Caramulo	74.2	48.0	36.7	37.8	37.6	61.8	72.3	84.8	93.3	131.3	136.8	103.2	917.8

Quadro 3.7.

Da análise do Quadro 3.7 constata-se que a evaporação mensal é mínima para o período entre Novembro e Janeiro variando na ordem de 53.1% a 61.0% para a estação de Anadia e de 36.7% a 48.0% para a estação do Caramulo. Os valores médios máximos são obtidos nos meses de Julho e Agosto. O valor médio anual de evaporação para a região do Vouga é da ordem dos 1000 mm. Refira-se que os valores obtidos para as duas estações se aproximam muito deste valor.

3.1.7 - ZONAGEM CLIMÁTICA

Da análise conjugada de todas as variáveis climatológicas é possível efectuar para o concelho de Águeda uma zonagem climática (Fig. 3.7). Podemos assim distinguir três zonas:

Zona 1 - Região plana com altitudes inferiores a 100 metros, caracterizada por verões frescos e invernos tépidos, com amplitudes térmicas atenuadas apresentando temperaturas anuais da ordem dos 15°C. Relativamente à precipitação apresenta valores médios anuais de 1000 mm. Zona de frequentes nevoeiros de advecção durante as manhãs (40 a 100 dias por ano) e com persistência durante os meses de Junho a Setembro. Apresenta ventos predominantes de N e NW particularmente durante a tarde e princípio da noite. Zona tipicamente de clima marítimo tipo litoral Oeste, abrange as freguesias do litoral Trofa, Segadães, Travassô, Óis da Ribeira, Fermentelos e Espinhel, sendo a zona com maior influência a da Ria de Aveiro.

Zona 2 - É a parte intermédia do concelho, com largura bastante variada em função do arranjo relativo do relevo que a delimita e em que as altitudes começam a influenciar as condições climáticas. Zona onde predominam verões moderados e invernos muito frescos, com temperaturas médias anuais compreendidas entre 10 e 15°C. A precipitação anual ascende até aos 1200 mm. As terras baixas são frequentemente invadidas por nevoeiros persistentes. Zona com características mistas de clima atlântico e continental e com forte confluência fluvial. Dela fazem parte as

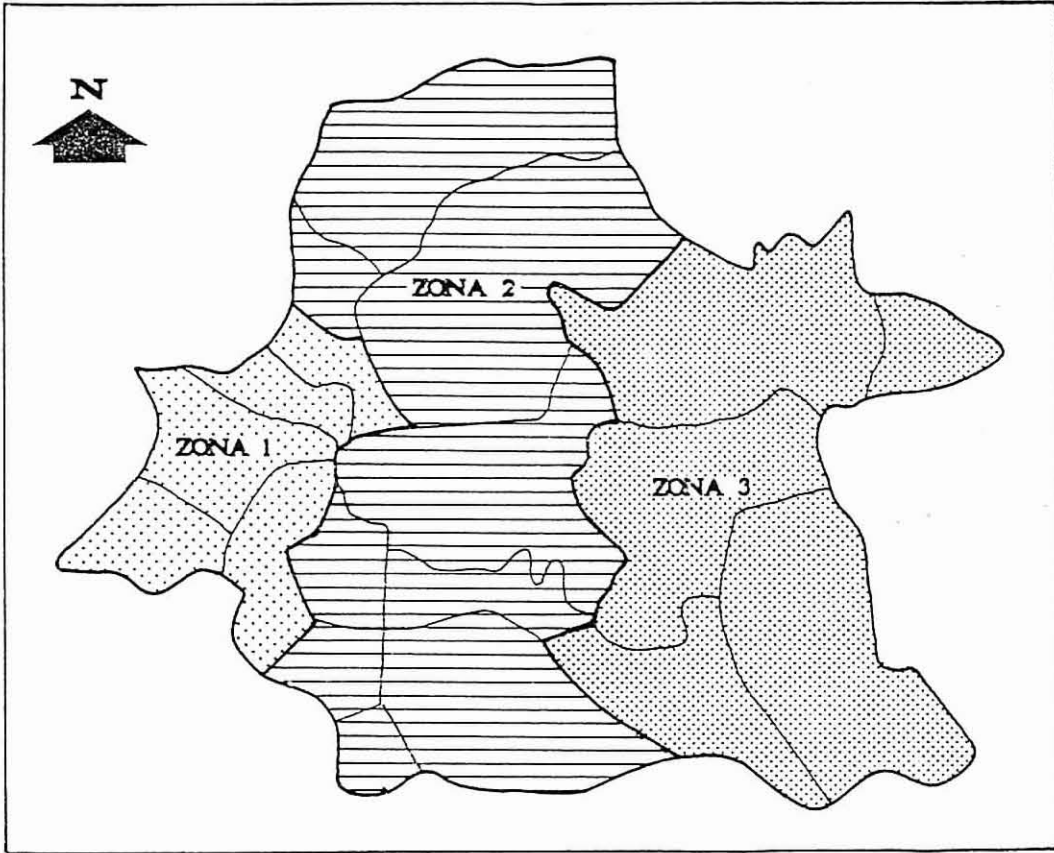


Figura 3.7 - Zonagem climática do concelho de Águeda.

freguesias de Lamas do Vouga, Macinhata do Vouga, Valongo do Vouga, Águeda, Recardães, Barrô, Aguada de Baixo e Aguada de Cima.

Zona 3 - Situada na parte oriental do concelho, junto à zona serrana do interior, esta é a zona de maiores altitudes, chegando a atingir valores superiores a 400 m. Esta zona de maciços de montanhas e colinas apresentam um clima significativamente diferente do das regiões circunvizinhas. A sua situação orográfica condiciona a variação climática encontrando-se valores de precipitação anual variando entre 1200 e 2000 mm e temperatura média anual de 12.5 °C. Corresponde às freguesias de

Préstimo, Macieira de Alcoba, Castanheira do Vouga, Belazaima do Chão e Agadão.

3.2 - BALANÇO HIDROLÓGICO SEQUENCIAL DE ÁGUA NO SOLO

Casimiro Mendes e Zorro Gonçalves (1980, 1980a) efectuaram para a estação do Caramulo (com valores médios de 1937-1976) e para a estação de Anadia (com valores médios de 1941-1973) balanços cronológicos sequenciais da água no solo, baseado no método de Thornthwaite-Mather, considerando como dados básicos o valor da reserva útil de água no solo (valor da diferença entre a capacidade de campo e o coeficiente de emurchecimento permanente), valor da temperatura média do ar e a quantidade total de precipitação.

A evapotranspiração potencial (quantidade máxima de água que se evapora numa superfície amplamente abastecida de água nas condições climáticas do meio) foi calculada a partir da fórmula de Thornthwaite (in Custódio e Llamas, 1976):

$$ETP = 16 \left(\frac{10t}{I} \right)^a$$

- ETP - evapotranspiração potencial em mm/mês
t - temperatura média diária do mês
I - índice térmico anual
a - $675 \times 10^{-9} I^3 - 771 \times 10^{-7} I^2 + 1792 \times 10^{-5} I + 0,49239$

Nos Quadros 3.8 e 3.9 apresentam-se os balanços hídricos correspondentes às estações de Anadia e Caramulo.

O valor da altura de água utilizável pelas plantas de 100 mm foi atribuído de acordo com as características do solo e da cobertura vegetal, ou com a cultura predominante na zona.

No Quadro 3.10 comparam-se os valores da Evapotranspiração Real Anual (ETR) calculados pelo balanço hídrico com os valores obtidos a partir da utilização das fórmulas de Turc e de Coutagne.

Segundo Thornthwaite, o clima de um local pode ser descrito por um conjunto de quatro símbolos que se referem respectivamente, ao índice hídrico, à

Quadro 3.8 - Balanço hidrico correspondente à área de influência da estação de Anadia.

	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	TOTAL
P	142	125	128	84	83	37	11	21	58	95	131	131	1 046 mm
ETP	22	25	44	59	81	105	120	105	86	62	35	23	767 mm
Res.	100	100	100	100	100	32	0	0	0	33	100	100	-
ΔR	-	-	-	-	-	-68	-32	-	-	33	67	-	0
ETR	22	25	44	59	81	105	43	21	58	62	35	23	578 mm
DEF	-	-	-	-	-	-	77	84	28	-	-	-	189 mm
EXC	120	100	84	25	2	-	-	-	-	-	29	108	468 mm

Quadro 3.9 - Balanço hidrico correspondente à área de influência da estação de Caramulo.

	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	TOTAL
P	331	255	316	153	156	63	24	34	80	172	271	310	2 165 mm
ETP	16	19	34	49	67	95	115	111	82	55	30	18	691 mm
Res.	100	100	100	100	100	68	0	0	0	100	100	100	-
ΔR	-	-	-	-	-	-32	-68	-	-	100	-	-	0
ETR	16	19	34	49	67	95	92	34	80	55	30	18	589 mm
DEF	-	-	-	-	-	-	23	77	2	-	-	-	102 mm
EXC	315	236	282	104	89	-	-	-	-	17	241	292	1 576 mm

Quadro 3.10 - Comparação dos valores de Evapotranspiração Real.

ESTAÇÃO	BALANÇO	TURC	COUTAGNE
Anadia	578 mm	664 mm	666 mm
Caramulo	589 mm	657 mm	620 mm

evapotranspiração potencial anual, ao índice de aridez (ou ao índice de humidade) e à eficácia térmica no verão.

Segundo Casimiro Mendes e Zorro Gonçalves (1980a), a zona de Anadia apresenta uma classificação climática do tipo B₂B'₂sa' a que corresponde um clima

moderadamente húmido, mesotérmico, com déficite moderado de água no Verão e com eficácia térmica no Verão nula a pequena. Alcoforado (1982), a partir da análise de dados colhidos nos Anuários Climatológicos de Portugal, concluiu que esta área apresenta ainda um clima tipicamente atlântico, com invernos frescos.

Para a zona do Caramulo, a classificação climática é definida pelo conjunto AB*1rA a que corresponde um clima super-húmido, mesotérmico, déficite de água no ano nulo a pequeno, e com uma eficácia térmica nula a pequena. Alcoforado et al. (1982) define para a zona do Caramulo um clima pré-atlântico, com invernos frescos, correspondendo a um andar bioclimático de montanha.

No Quadro 3.11 resumem-se os vários parâmetros que serviram de base à classificação climática para as Estações de Anadia e do Caramulo.

Quadro 3.11 - Classificação climática segundo o método de Thornthwaite (Coba, 1989a).

PARÂMETROS	ANADIA	CARAMULO
Índice Hídrico	56.1	253.6
Evapotranspiração Potencial	767 mm	691 mm
Índice de Aridez	25%	10.8%
Índice de Concentração Térmica Estival	43.2%	46.2%
Classificação Segundo Thornthwaite	B2 B'2 s a	A B'1 r a''

3.3 - HIDROLOGIA

Da observação da figura 3.8 constata-se que o concelho de Águeda se situa completamente na bacia hidrográfica do rio Vouga.

O concelho coloca-se numa zona de penetração das terras baixas do litoral em relação ao interior do País, penetração que é feita através do rio Vouga e, a menor escala, do rio Águeda.

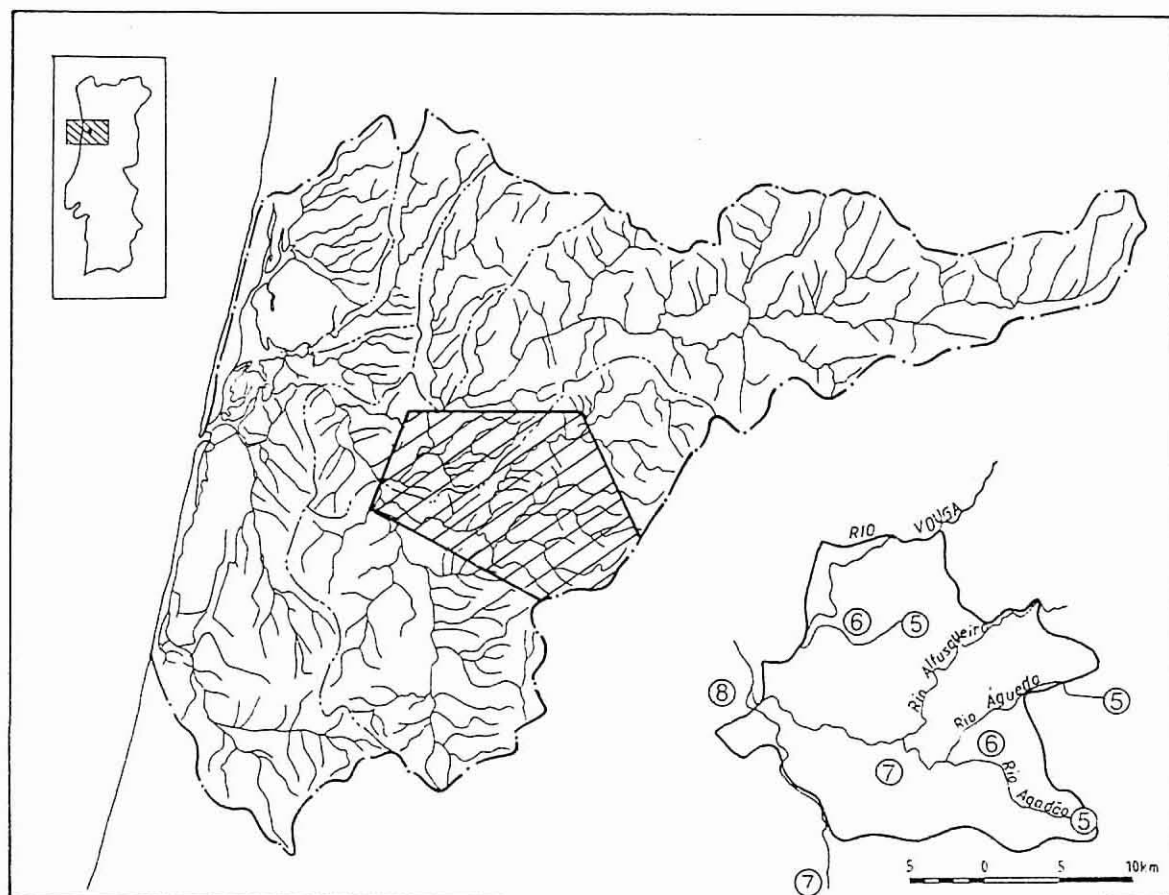


Figura 3.8 - Posicionamento do concelho de Águeda na bacia do rio Vouga e os cursos de água mais importantes.

3.3.1 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA BACIA DO ÁGUEDA

O rio Águeda nasce na Serra do Caramulo, resultante da junção da Ribeira de Monte Teso com a Ribeira de Bezerreira, a uma distância de 62 Km de Aveiro. Percorre cerca de 35 Km até confluir com o rio Vouga, junto de Eirol (aproximadamente 2.5 km a jusante da Pateira de Fermentelos, onde conflui o rio Cértima), passa próximo de S. João do Monte, de Castanheira do Vouga, de Redonda, de Bolfiar, de Águeda, de Óis da Ribeira e de Requeixo.

Apresenta trajecto muito sinuoso, com o rio fortemente encaixado no vale desde a nascente até Bolfiar, tornando-se mais largo a jusante desta povoação, com o rio serpenteando na plataforma aluvionar.

A figura 3.9 apresenta a curva hipsométrica, efectuada com base na cartografia à escala 1:25000. A curva reflecte o carácter de uma bacia hidrográfica de relevo acentuado. Com efeito, a rede hidrográfica do rio Águeda a montante da confluência com o rio Cértima apresenta um declive acentuado, no troço superior, aproximadamente até ao km 30. Para jusante acentua-se a meandrização e reduz-se o declive do curso de água (Coba, 1989 b).

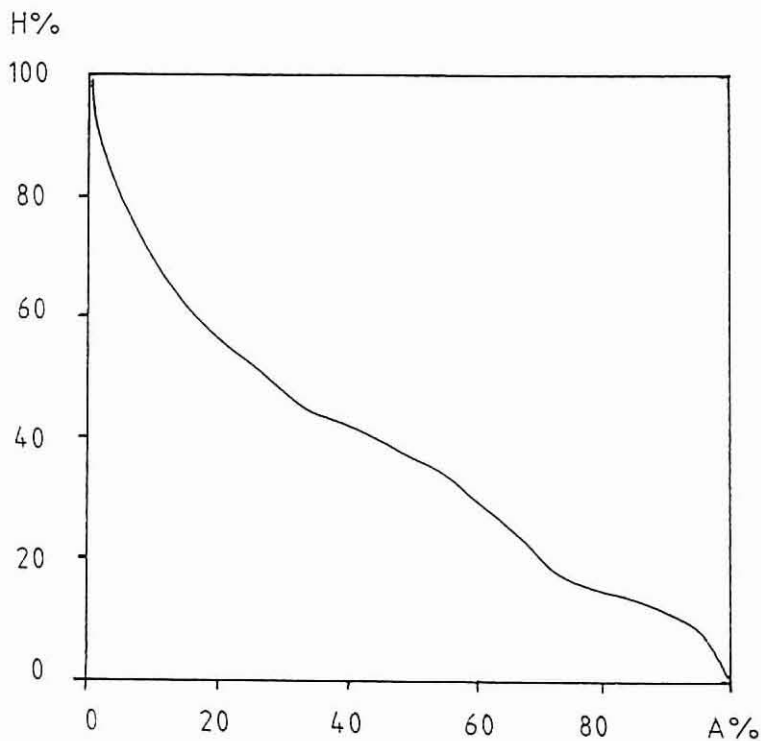


Figura 3.9 - Curva hipsométrica do rio Águeda.

Na figura 3.10 apresentam-se os perfis longitudinais de todos os cursos de água da bacia do rio Águeda com ordem superior à 5ª ordem de Strahler.

A densidade de drenagem da bacia é de cerca de 4.3 Km/Km², aumentando

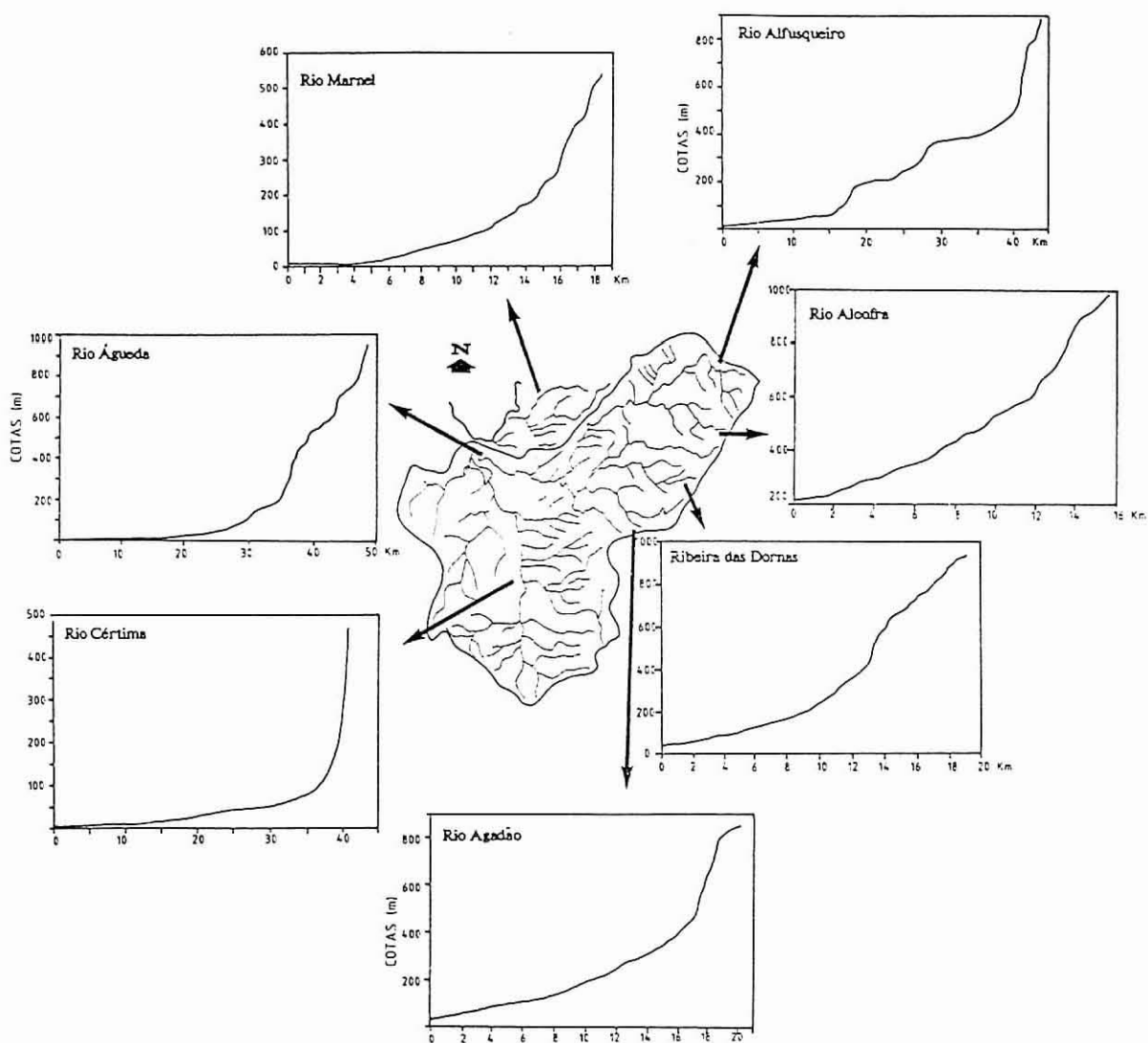


Figura 3.10 - Perfis longitudinais dos principais cursos de água da bacia do rio Águeda com ordem superior à 5ª ordem de Strahler.

progressivamente de montante para jusante, atingindo na zona central da bacia hidrográfica um valor da ordem de $6,3 \text{ km/km}^2$. O padrão de drenagem é do tipo dendrítico a paralelo. O troço final para jusante da confluência do rio Alfusqueiro é bastante plano e apresenta baixa densidade de drenagem.

O sentido do percurso é aproximadamente NE-SW a montante de Óis da Ribeira,

passando contudo bruscamente para S-N que mantém até à confluência com o rio Vouga.

A bacia hidrográfica do rio Águeda com uma área de 970 Km², apresenta um relevo muito diversificado, com uma ocupação que demonstra um grande desenvolvimento urbano e industrial, alternando com extensas zonas florestais de pinheiros e eucaliptos. O desnível total da bacia hidrográfica é de 1066 m e o seu desenvolvimento é de 50 km aproximadamente.

Nesta bacia é possível identificar três zonas com características diferentes. A zona superior, correspondente às cabeceiras, atinge uma altitude máxima de 1075 m na Serra do Caramulo. Apresenta características planálticas e desenvolve-se aproximadamente até ao eixo definido pelas povoações das Talhadas, Macieira de Alcoba e Mosteirinho. Para jusante, a bacia hidrográfica apresenta um relevo acentuado com vales encaixados até próximo da confluência com o rio Alfusqueiro, em Bolfiar. O troço final da bacia a jusante de Bolfiar é caracterizado por vales abertos, com leitos de cheia em ambas as margens e menor declive do curso de água principal.

CAPÍTULO 4

MÉTODOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE

O estudo da distribuição dos metais em meios amostrais diferenciados é usada para inferir a fonte e o meio pelo qual os metais pesados, quer de origem natural quer de origem antropogénica, migram no meio ambiente.

Este capítulo expõe de um modo detalhado os procedimentos analíticos adoptados para a determinação das concentrações dos metais pesados nos diferentes meios amostrais.

4.1 - COLHEITA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 - SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA, SOLOS E SONDAGENS VERTICAIS

Como metodologia de partida, para o estudo ambiental do concelho de Águeda, entendeu-se que numa primeira análise se deveria efectuar uma despistagem a nível do concelho, com a finalidade de se definir zonas anómalas (Fig. 4.1).

O meio amostral seleccionado foram os sedimentos de linhas de água, em virtude de serem bons indicadores das fontes poluidoras naturais e antropogénicas.

Além disso, apresentam menos variações do que a coluna de água que lhe está sobreposta e funcionam como armadilha para numerosos compostos, dando ênfase especial aos metais pesados (Harding and Whiton, 1978; Förstner and Salomons, 1980 e Förstner and Wittmann, 1981).

Foram colhidas na zona um total de 1096 amostras a uma profundidade de 10 cm de profundidade. A malha de amostragem foi irregular, uma vez que existiam zonas de relevo topográfico bastante desfavorável, em especial perto dos afluentes do rio Alfusqueiro, Marnel e Agadão. Procurou-se no entanto, sempre que possível, obter amostras representativas da globalidade das diferentes redes de drenagem. A densidade de amostragem foi de 3.2 amostras / Km².

Posteriormente foi efectuada uma segunda campanha, nas zonas que foram consideradas anómalas e que por conseguinte deveriam ser alvo de estudos mais detalhados (Fig. 4.1). Foram seleccionadas 4 áreas de interesse e que são as zonas

DESPISTAGEM

CONCELHO DE ÁGUEDA

- 1094 amostras de sedimentos de linhas de água
- Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr

Seleção de zonas anómalas para estudos mais detalhados



DETALHE

Vale de Erva

- Amostras de sedimentos de linhas de água.

Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, As, Se, TiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, PR, MgO e SiO₂.

- Amostras de solos.

Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr.

- Amostras de sondagens verticais.

Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr.

Assequins

- Amostras de sedimentos de linhas de água.

Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, As, Se, TiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, PR, MgO e SiO₂.

- Amostras de solos.

Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr.

- Amostras de sondagens verticais.

Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr.

Borralha

- Amostras de sedimentos de linhas de água.

Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, As, Se.

- Amostras de solos.

Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr.

- Amostras de sondagens verticais.

Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr.

Mourisca

- Amostras de sedimentos de linhas de água.

Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, As, Se, TiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, PR, MgO e SiO₂.

- Amostras de sondagens verticais.

Análise: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr.

Figura 4.1 - Colheita de amostras. Campanhas de amostragem.

do Vale da Erva (Zona I), Assequins (Zona II), Borralha (Zona III) e Mourisca (Zona IV).

Foram também efectuadas colheitas de amostras de solos ocorrentes em formações aluvionares segundo uma malha regular de 200 m x 50 m nas zonas do Vale da Erva, Assequins e Borralha. A zona da Mourisca não foi amostrada em virtude da área coberta por solo ser escassa e pouco extensa pelo que não permitia efectuar uma amostragem representativa para um posterior estudo

Extremo cuidado foi posto na preparação das amostras, de modo a evitar contaminações pela utilização de objectos metálicos e na lavagem dos materiais plásticos e de vidro utilizados.

As amostras destinadas à análise química foram secas numa estufa a uma temperatura constante de 50°C. A utilização desta temperatura é aconselhada para manter a estrutura dos minerais de argila assim como para manter a maior parte dos componentes voláteis.

Posteriormente, materiais com dimensões superiores a 2 mm tais como calhaus e restos de vegetais foram removidos. A amostra foi posteriormente homogeneizada antes de ser peneirada a uma fracção inferior a 80 mesh.

A figura 4.2 ilustra esquematicamente a sequência laboratorial seguida para a preparação e análise dos sedimentos de linhas de água, dos solos e das amostras das sondagens verticais.

Note-se que para as amostras de sondagens dada a sua composição textural, o procedimento adoptado para o tratamento laboratorial das amostras foi idêntico ao utilizado quando da preparação das amostras de sedimentos de linhas de água e de solos.

4.1.2 - ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS

A colheita de águas em poços de grande diâmetro foi efectuada utilizando um amostrador construído no Departamento de Geociências e descrito por Serrano (1979).

A amostragem foi efectuada em frascos de polietileno lavados previamente

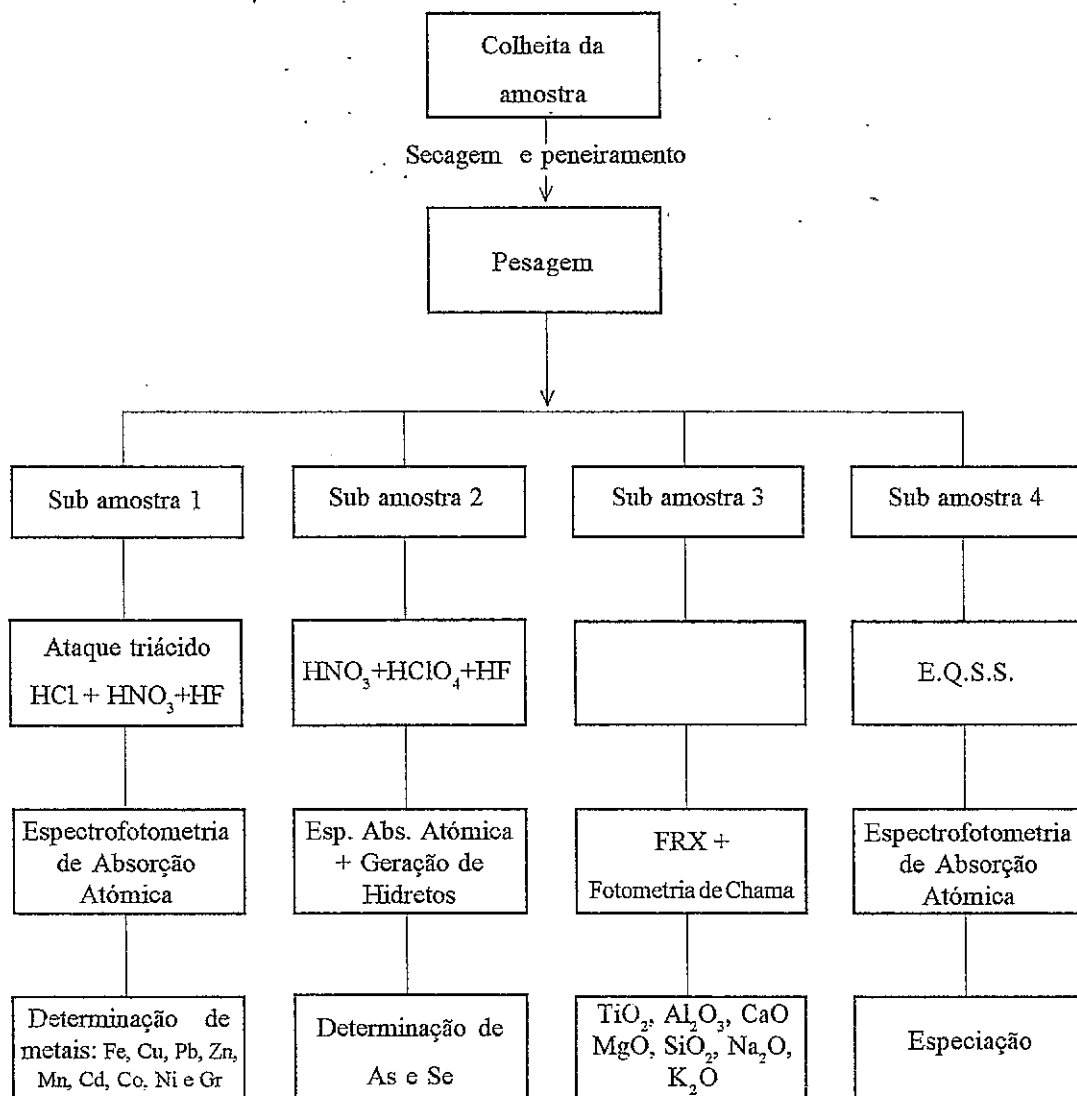


Figura 4.2 - Fluxograma de preparação das amostras e seqüência analítica para determinação de parâmetros físico-químicos em sedimentos de linhas de água e solos.

com detergente alcalino, passados por uma solução de HNO_3 - 4N e em seguida passados por água destilada.

Quando da amostragem, houve sempre o cuidado de se fazer uma lavagem prévia com a água a amostrar afim de se evitarem possíveis contaminações.

A colheita das amostras foi realizada em poços de grande diâmetro a uma

profundidade constante de 1.5 m, em linhas de água e numa fonte municipal.

Colheu-se um litro de água que foi preservado por acidificação com HNO_3 a pH 2 (normalmente 3 ml de 1:1 HNO_3) para a determinação dos catiões maiores e elementos vestigiais (Batley e Gardner, 1977). Colheu-se também um litro de água não acidificado para a determinação dos restantes elementos, uma vez que a maior parte deles não exigia técnicas especiais de preservação.

Tomaram-se medidas adicionais de preservação das amostras (acidificação com ácido nítrico concentrado) de acordo com as normas propostas pela EPA (United States Environmental Agency), ASTM (American Society for Testing and Materials) e pelo Working Party on Stabilization of Samples from the Hydrochemistry Team of the German Chemists Association (1980), assim como a conservação das amostras a uma temperatura de 4 °C. Scalf (in Coletto Fiaño, 1983) considera que a refrigeração a temperaturas inferiores ou próximas da congelação, é o melhor método de preservação.

4.2 - TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.2.1 - SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA, SOLOS E SONDAGENS VERTICAIS

4.2.1.1 - Determinação dos teores de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr por Espectrofotometria de Absorção Atómica

A análise química das amostras envolveu procedimentos para a sua decomposição e determinação da concentração dos metais presentes nas amostras.

A decomposição química de uma amostra é um passo importante na análise de uma amostra geoquímica. A complexidade dos materiais geológicos exige que se seleccione a técnica de decomposição que melhor se adapte às características da amostra e bem assim dos objectivos da análise (Chao e Sanzalone, 1992).

Para efectuar a determinação das concentrações dos metais utilizou-se um método de decomposição ácida (mistura triácida: 3 ml HCl + 2 ml HNO_3 + 1 ml HF)

proposto por Lecomte e Sondag, 1980.

Para a determinação dos metais Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr empregou-se a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.- Espectrofotómetro GBC 600 (Parsons et al., 1983).

4.2.1.1.1 - Modo Operatório

Foi pesado 1 grama de amostra em recipientes de teflon, à qual se adicionou uma mistura triácida. As amostras foram levadas à secura numa placa de aquecimento à temperatura de 100 °C com a finalidade de se obter uma boa decomposição das amostras.

A retoma do resíduo foi feita com 10 ml de HNO₃ 4N, com um ligeiro aquecimento na placa para facilitar a retoma. A retoma foi efectuada para um volume final de 25 ml. A solução final apresenta uma diluição de 25 vezes.

Após a centrifugação das soluções, estas foram filtradas para frascos de polietileno e guardadas em local fresco para posteriormente serem analisadas por espectrofotometria de absorção atômica.

Quando necessárias, foram efectuadas diluições adicionais de 10 vezes e 100 vezes.

4.2.1.1.2 - Gama de Padrões

Para a realização da gama de padrões, preparou-se um padrão intermédio composto de 50 ppm de Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr e 500 ppm de Fe a partir, de soluções padrão individuais 1000 ppm de marca Spectrosol, pipetando para o efeito 5 ml de cada uma das soluções de, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr e 50 ml, da solução de Fe e diluindo a 100 ml com água desionizada. A partir da solução padrão intermédia (50 ppm - Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr; 500 ppm -Fe) preparou-se uma gama de padrões de 0.25 ppm a 5 ppm para Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr e de 2.5 ppm a 50 ppm para o Fe.

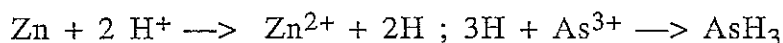
Para o elemento Cd foi preparada uma gama de padrões variando entre 0.1 ppm

a 0.5 ppm.

4.2.1.2 - Determinação de teores de As e Se pela técnica de geração de hidretos

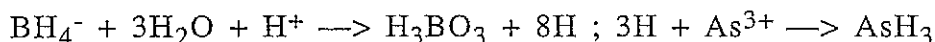
Muitos dos elementos do grupo IV, V e VI da tabela periódica, nomeadamente o As e o Se formam hidretos covalentes na forma volátil (Vietz e O' Leary, 1992). O método de geração de hidretos, até ao momento é o dos mais utilizados para a separação e quantificação do As e Se em quantidades extremamente baixas, e em diferentes tipos de matrizes (Brooks et al, 1981; Elrick e Horowitz, 1986).

Inicialmente os métodos que utilizavam a técnica de geração de hidretos para a determinação de As e Se aplicavam o zinco como agente redutor para a produção de hidretos. O processo de conversão era relativamente lento, particularmente se o arsénio se encontrava no estado pentavalente:



Assim o zinco granulado foi sendo gradualmente substituído pela solução de borohidreto de sódio (Thompson e Thomerson, 1974).

O método envolve a reacção do elemento a analisar numa solução acidificada com borohidreto de sódio (NaBH_4) para formar hidretos gasosos, que são instáveis a altas temperaturas. O método mais eficaz na produção da arsina pode ser representado por:



Uma vez formado e separado do líquido, o vapor de hidreto é transportado por um fluxo de gaz inerte (azoto) para um tubo de quartzo aquecido onde ocorre a decomposição térmica. A luz absorvida pelos átomos do elemento a analisar é determinada por Espectrofotometria de Absorção Atómica.

4.2.1.2.1 - Descrição do Sistema

Um sistema de geração de hidretos acoplada a um aparelho de absorção atômica é um método rápido e sensível que pode ser aplicado para a determinação do As e Se a níveis do mg/l (Terashima, 1976).

O sistema de geração de hidretos automática é um sistema de geração de vapor de fluxo contínuo. Incorpora uma bomba peristáltica que bombeia continuamente a amostra, o borohidreto de sódio e o ácido clorídrico para um "manifold" de mistura. A solução da mistura flui através de uma espiral de reação onde o borohidreto do metal é formado e depois vai para um separador gás-líquido onde o vapor do hidreto é removido do líquido usando um gás de arraste inerte. O hidreto vai depois para uma célula de absorção de quartzo fundido, que está montada por cima de um queimador e aquecida por uma chama de ar-acetileno (Fig. 4.3).

O sistema utilizado VGA-76 foi desenhado de modo a permitir uma mistura eficiente entre a amostra e os reagentes assim como uma rápida formação do hidreto (Brodie et al., 1983; Apte e Howard 1986). A cinética da geração de hidretos e a eficiência depende do tipo de sistema utilizado.

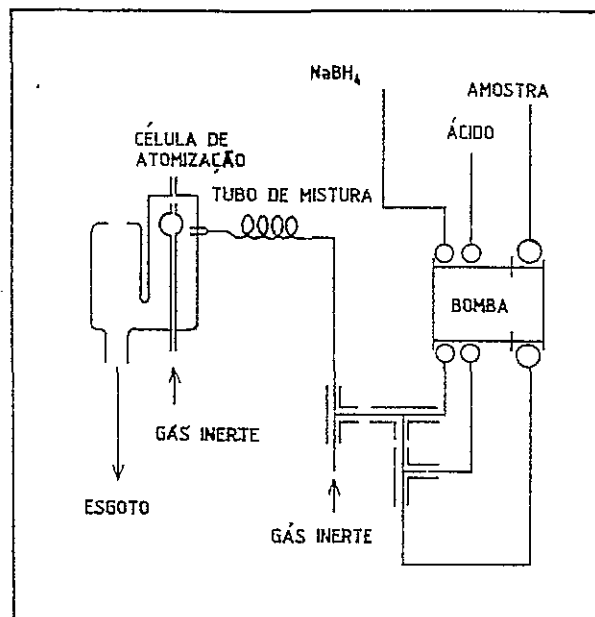


Figura 4.3 - Esquema do sistema de geração de hidretos utilizado na determinação do As e do Se.

Podem ocorrer interferências inter-elementos (depressivas). Estas interferências são eliminadas ou compensadas através do procedimento de digestão, de diluição, pelo uso de padrões compostos e pela utilização da correcção de background (lâmpada de deutério) (Voth-Beach e Shrader, 1980, Welt e Melcher, 1981 e Gunn, 1983).

Como resultado da natureza química do processo de geração de hidretos metálicos, a exactidão e reprodutibilidade das análises de hidretos dependem criticamente da preparação, digestão e procedimentos analíticos. Em geral, a química particular de cada um dos elementos que formam hidretos, requer o uso de procedimentos analíticos e preparativos específicos para o elemento em estudo.

4.2.1.2.2 - Preparação e Decomposição das amostras

A eficiência do processo de geração de hidretos de Arsénio (AsH_3) depende fortemente do estado de valência dos iões As presentes. O As^{III} apresenta aproximadamente o dobro da sensibilidade do As^{V} .

O arsénio a determinar na amostra deve estar na forma inorgânica, caso contrário, será necessário efectuar uma digestão de preferência ácida.

Antes de cada procedimento analítico todo o material de vidro foi lavado por uma solução diluída de HCl (1 + 1) e depois por água desmineralizada.

• Modo Operatório

O procedimento de decomposição utilizado foi proposto por Elrick e Horowitz (1986) e consiste em:

- Pesar e transferir 1.0 grama de amostra para um teflon.
- Utilizar teflons vazios para a construção do branco.
- Ajustar a temperatura da placa de modo a obter-se uma temperatura de superfície da ordem dos 200 °C.
- Adicionar 6 ml de ácido nítrico em cada teflon e colocar os teflons na placa

térmica. Este procedimento deverá continuar até que o resíduo esteja praticamente seco, operação essa que deverá demorar cerca de 30 minutos. Se a amostra estiver envolta em fumos acastanhados de NO^- , deverá repetir-se este passo. (Este passo é efectuado com a finalidade de oxidar a matéria orgânica existente na amostra. É imperativo que este passo seja efectuado antes da adição do ácido perclórico, pois podem resultar, da adição antecipada de HClO_4 , explosões violentas).

- Retirar as amostras da placa térmica e deixe arrefecer as amostras durante 5 minutos.
- Adicionar 6 ml HF e 2 ml HClO_4 e leve novamente os teflons à placa térmica. Continuar o aquecimento até que se formem fumos densos de perclórico e se atinja a secura. Não deixar queimar o resíduo. Retirar as amostras da placa de aquecimento, deixar arrefecer durante 5 minutos e repetir o passo anterior.
- Retirar os teflons da placa de aquecimento, deixar arrefecer durante 5 minutos, adicionar 2 ml de HClO_4 e voltar a colocar os teflons novamente na placa de aquecimento. Continuar o procedimento até que se atinja a secura.
- Retirar os teflons da placa de aquecimento e reduzir a temperatura da placa para 100 °C. Adicionar 25 ml de HCl concentrado em cada teflon e agitar ligeiramente. Colocar novamente os teflons na placa de aquecimento até que o resíduo se dissolva.
- Deixar arrefecer as soluções obtidas e colocá-las em balões volumétricos de 50 ml. Lavar os teflons com água desmineralizada de modo a assegurar a lavagem dos teflons. Completar ao volume final de 50 ml com água desmineralizada. As soluções obtidas devem ser armazenadas em recipientes plásticos previamente lavados com ácido e passados por água desmineralizada. Esta solução apresenta um factor de diluição de 50x.

4.2.1.2.3 -Programa Analítico

A solução é analisada por absorção atómica acoplada ao sistema gerador de hidretos VGA-76, após adição, no caso do arsénio, de um agente redutor e

estabilizador.

O sinal foi registado num registador Kipp & Zonen com uma velocidade do papel de 0.5 mm/min.. Todas as medidas foram expressas em alturas de picos.

As amostras, os reagentes e padrões devem estar à temperatura ambiente antes de qualquer análise, uma vez que a bomba do aparelho VGA-76 não funciona correctamente com soluções a altas temperaturas.

ELEMENTO - As (Arsénio)
Comprimento de Onda - 193.7 nm
Largura da Fenda (lâmpada de cátodo oco) - 1.0 nm
Corrente da lâmpada - 8.0 mA
Condições da Chama (oxidante/fuel) - (11.0 l/min - 1.5 l/min)
Tempo de integração - 3 s
Correcção de Background - off

ELEMENTO - Se (Selénio)
Comprimento de Onda - 196.0 nm
Largura da Fenda (lâmpada de cátodo oco) - 1.0 nm
Corrente da lâmpada - 10 mA
Condições da Chama (oxidante/fuel) - (11.0 l/min - 1.5 l/min)
Tempo de integração - 3 s
Correcção de Background - on

4.2.1.2.4 -Soluções e Reagentes

Devido à sua elevada sensibilidade esta técnica exige um extremo cuidado nos procedimentos, uma vez que estes poderão afectar a reprodutibilidade e exactidão dos resultados analíticos. Os limites de detecção conseguidos serão determinados pela pureza dos reagentes a utilizar. Os reagentes não devem conter o elemento a analisar contudo isso é praticamente impossível pelo que, frequentemente há necessidade de determinar o sinal analítico atribuível ao analito presente nos reagentes.

Este procedimento deverá ser estendido de modo a incluir o ácido clorídrico e a solução de borohidreto de sódio, bombados através do sistema.

- Solução de Borohidreto de Sódio (0.6% NaBH₄; 0.5% NaOH; 10% KI): A concentração recomendada para a solução de borohidreto é de 0.6% m/V. A estabilidade da solução é obtida pela adição de uma solução de hidróxido de sódio (0.5 m/V). Uma vez que a solução de NaBH₄ se decompõe facilmente (um a dois dias), não há necessidade de se preparar mais do que 500 ml.

Para preparar a solução, dissolver 3 gramas de borohidreto de sódio (NaBH₄) em pó, 2.5 gramas de hidróxido de sódio (NaOH) e 50 gramas de iodeto de potássio (KI) em água desionizada. Completar o volume a 500 ml com água desionizada e filtrar para o interior do recipiente da solução de borohidreto.

A obtenção de uma boa estabilidade pode ser conseguida filtrando a solução por um filtro Millipore (Fleming e Taylor, 1978). O tempo de vida da solução pode ser aumentada se esta for armazenada a uma temperatura de 5°C. Quando da análise deve-se deixar a solução adquirir a temperatura ambiente. O único critério aplicado para a concentração óptima do tetrahidroboreto de sódio é a sensibilidade que se pode obter para a gama de padrões (Welz e Schubert Jacobs, 1986).

No caso de determinações multielementares (em particular arsénio e selénio) é necessário adicionar à solução iodeto de potássio (10% m/V) para que As^V possa ser reduzido a As^{III} (Kent et al., 1986).

Depois de se utilizar a solução dever-se-á decantar esta para um frasco de vidro e assegurar-se de que a solução não fica hermética (devido à evolução de hidrogénio).

- Ácido Clorídrico 7M
- Ácido Perclórico concentrado (HClO₄) - (70 - 72%; sp. gr. 1.67)
- Ácido Fluorídrico concentrado (HF) - (48 - 51%; sp. gr. 1.17)
- Ácido Nítrico concentrado (HNO₃) - (65%; sp. gr. 1.41)
- Ácido Clorídrico concentrado (HCl) - (37%; sp. gr. 1.19)
- Ácido Clorídrico (1 + 1): adicionar cuidadosamente 500 ml de HCl concentrado

a 500 ml de água desmineralizada. Armazenar a solução num recipiente de vidro ou plástico.

Nota: O arsénio é um contaminante comum em várias marcas de HCl de grau "Analytical Reagent". É portanto aconselhável usar HCl de grau "Aristar" para análises de As próximo do limite de detecção.

4.2.1.3 - Determinação de Si, Mg, Ca, Ti e Al por Fluorescência de RX

4.2.1.3.1 - Preparação do disco fundido

A preparação da amostra a ser analisada pela técnica de Fluorescência de RX, envolve a sua secagem prévia e a sua moagem até se obter uma granulometria inferior a 200 mesh.

Após este procedimento prévio, pesa-se num cadinho de platina 0.5 g de amostra à qual se adiciona 4.5 g de fundente (Tetraborato de Lítio/Metaborato de Lítio numa proporção de 66:34).

O cadinho é posteriormente aquecido num bico de Mecker, aumentando-se gradualmente a temperatura até o cadinho ficar ao rubro. Numa segunda etapa, o cadinho é colocado numa mufla a uma temperatura de 1000 °C, durante um período de tempo de 20 minutos, de modo a obter-se uma fusão completa.

A etapa final consiste em derramar a fusão e por cunhagem obter-se o disco fundido.

4.2.1.3.2 - Análise do disco fundido

Para a análise dos elementos Si, Mg, Ca, Ti e Al, utilizaram-se as seguintes condições de trabalho:

Ampola : Cr

Condições de excitação : 45 KV; 20 mA

Contador : Fluxo

Cristais : TLAP E LIF 220

Colimador : Fino e largo conforme o comprimento de onda do elemento analisado

Tempo de contagem : 10 s e 100 s

Rectas de padronização : estabelecidas a partir dos padrões internacionais granito GA, granito MA-N, granodiorito GSP-1, diorito DR-N, anortosito AN-G e lama marinha MAG-1

4.2.1 4. - Determinação de Na e K por Fotometria de Chama

4.2.1.4.1 - Modo Operatório

Para a determinação do Na e K efectuou-se a decomposição de 0.15 gramas de amostra, utilizando 5 ml de HF e 10 ml de uma mistura ácida (H_2SO_4 1:1 / HNO_3 (c) + H_2O destilada).

Leva-se à secura numa placa de aquecimento a 150 °C durante um período de 24 horas aproximadamente.

Numa segunda etapa da decomposição adiciona-se mais 10 ml da mistura ácida, levando novamente à evaporação com libertação de fumos brancos.

Após a secura efectua-se a retoma com 15 ml de HNO_3 (1:19). Filtra-se a solução para um balão volumétrico de 250 ml e completa-se o volume com água.

4.2.1.4.1 - Gama de padrões

A determinação é efectuada por fotometria de chama calibrando-se o aparelho com uma gama de soluções-padrão previamente construída (gama de padrões - 1, 3, 5, 7 e 10 ppm em Na e K).

4.2.2 - ÁGUAS SUPERFICIAIS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Além da análise química de elementos maiores e vestigiais, realizamos, quando da colheita das amostras, determinações de alguns parâmetros (temperatura, pH, condutividade, potencial redox) e também a análise das espécies carbonatadas.

4.2.2.1 Determinação de alguns parâmetros e das espécies carbonatadas

4.2.2.1.1 - Condutividade, pH, Temperatura e Potencial Redox

A determinação da condutividade foi efectuada com um condutivímetro Cole-Parmer (1481-50 Model) após calibração com uma solução padronizada de KCl a uma temperatura de 25 °C.

O pH, foi medido com um aparelho Crison-Hanna (HI 8014) calibrado com soluções-padrão de valores de pH 4.0 e 7.2. Quando houve necessidade foi ainda utilizada a solução padrão pH 9.1.

A determinação da temperatura foi efectuada simultaneamente à determinação do valor de pH, uma vez que o medidor de pH possuía uma sonda de temperatura incorporada.

O potencial redox foi medido utilizando um aparelho WTW - Microprocessor pH 537 equipado com um eléctrodo Ingold Pt - 4805 - S7 Redox.

4.2.2.1.2 - Determinação das espécies carbonatadas (HCO_3^- e CO_3^{2-})

Uma vez que o equilíbrio $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ sofre variações importantes com o tempo efectuou-se a sua determinação "in situ". Utilizou-se o método aconselhado pela ASTM D513-82 (método C), que permite a determinação da concentração total do dióxido de carbono dissolvido e dos iões hidrogenocarbonato e carbonato.

A quantidade de $\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^-$ é determinada por titulação com ácido a pH 8.3.

A quantidade de HCO_3^- é determinada continuando a titulação com ácido até um ponto de viragem a pH 4.5. Os pontos de viragem são detectados por

potenciometria.

- **Modo Operatório**

Pipetar 50 ml de água para um copo de titulação. Adicionar três gotas do indicador laranja de metilo à solução pipetada. Se a solução adquirir coloração, determinar o valor de HCO_3^- titulando com ácido standard até a coloração rosada desaparecer por completo. O ponto de viragem é determinado por comparação com o ponto de viragem standard da solução tampão.

- **Soluções e Reagentes**

- H_2SO_4 0.05 M; a solução de ácido sulfúrico 0.05 M foi preparada a partir de uma solução normalizada Titrisol 0.05 mol./l (0.1 N).

- **Cálculo das Espécies carbonatadas**

O cálculo das espécies carbonatadas foi efectuada a partir da seguinte fórmula:

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ mg/l} = (\text{Volume gasto}) \times 61.0171$$

Paralelamente foi efectuada uma medição de controlo utilizando-se outro método proposto pela ASTM (1984) e que consiste numa titulação potenciométrica de um volume de 100 ml de solução com HCl 0.04 N (a normalidade da solução ácida foi controlada utilizando carbonato de sódio anidro), até atingir o valor de pH de 4.5

O cálculo da $[\text{HCO}_3^-]$ foi efectuado empregando a seguinte fórmula:

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ mg/l} = (2440/S) \times (V_2 - V_1)$$

em que:

S = Volume de amostras em ml

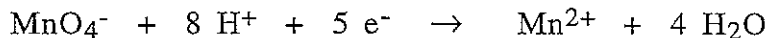
V₁ = mililitros de HCl 0.04 N necessários para efectuar a viragem a 8.3

V₂ = mililitros de HCl 0.04 N necessários para efectuar a viragem a 4.5

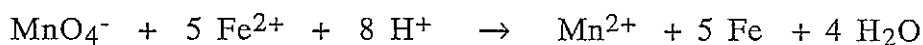
4.2.2.1.3 - Determinação da matéria orgânica ao permanganato de potássio

Uma parte das matérias orgânicas são oxidáveis pelo permanganato de potássio. A oxidação feita em condições precisas permite comparar o teor em matéria orgânica de diferentes águas.

À solução adiciona-se permanganato em excesso, que reage com o oxidante, podendo este aceitar 5 e⁻ por molécula:



Ao fim de 4 horas, o excesso de permanganato será doseado por um sal ferroso (sal de Mohr):



4.1.2.1.2.1 - Modo Operatório

Em dois Erlenmeyers, contendo 100 ml de água filtrada e outro 100 ml de água destilada, juntar 5 ml de H₂SO₄ a 50% e 20 ml KMnO₄ N/80.

Aguardar 4 horas, deixando os Erlenmeyers à temperatura do laboratório. Adicionar 15 cm³ de sal de Mohr em cada Erlenmeyer ou uma quantidade suficiente para que seja em excesso (desaparecimento da cor rosada).

Titular o excesso de sal de Mohr pelo KMnO₄ N/80, até ao aparecimento da cor rosada.

4.2.2.1.3.2 - Soluções e Reagentes

- Solução de Permanganato de Potássio N/80 : Pesar 0.4 gramas de permanganato de potássio (KMnO_2) e dissolver para um litro. Deixar repousar durante 8 dias e titular com uma solução de ácido oxálico.
- Solução de sal de Mohr: dissolver 10 gramas de sal de Mohr ($\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) em 10 ml de ácido sulfúrico concentrado. Ajustar a 1000 ml com água desmineralizada.
- H_2SO_4 a 50% : diluir cuidadosamente 50 ml de ácido sulfúrico concentrado (sp.gr. 1.84) para um volume final de 100 ml com água desmineralizada.
- Solução padrão de ácido oxálico ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) N/10: pesar exactamente 6.303 gramas de ácido oxálico seco com duas moles de água, dissolver e ajustar a 1000 ml com água desmineralizada.

4.2.2.1.3.3 - Cálculo

Sejam $N \text{ cm}^3$ de KMnO_4 gastos para a água a analisar e $n \text{ cm}^3$ de KMnO_4 para a água destilada; $(N-n)$ representa o volume de KMnO_4 N/80 necessário para oxidar as matérias orgânicas contidas nos 100 ml de água a analisar, pois que o mesmo volume de sal de Mohr foi adicionado a cada Erlenmeyer.

$(N-n)$ dá directamente a quantidade de oxigénio libertado pelo KMnO_4 , expresso em mg/l de solução:

$$[N-n] / 80 \times 1/2 \times 16 \times 10 \quad (\text{fórmula válida para 100 ml})$$

4.2.2.2 - Análise de elementos maiores e vestigiais

Nas determinações laboratoriais, seguiram-se os métodos internacionais propostos pela ASTM- American Society for Testing and Materials (1984) e pela EPA -United States Environmental Agency (1983).

Na figura 4.4 apresenta-se esquematicamente o procedimento adoptado para a

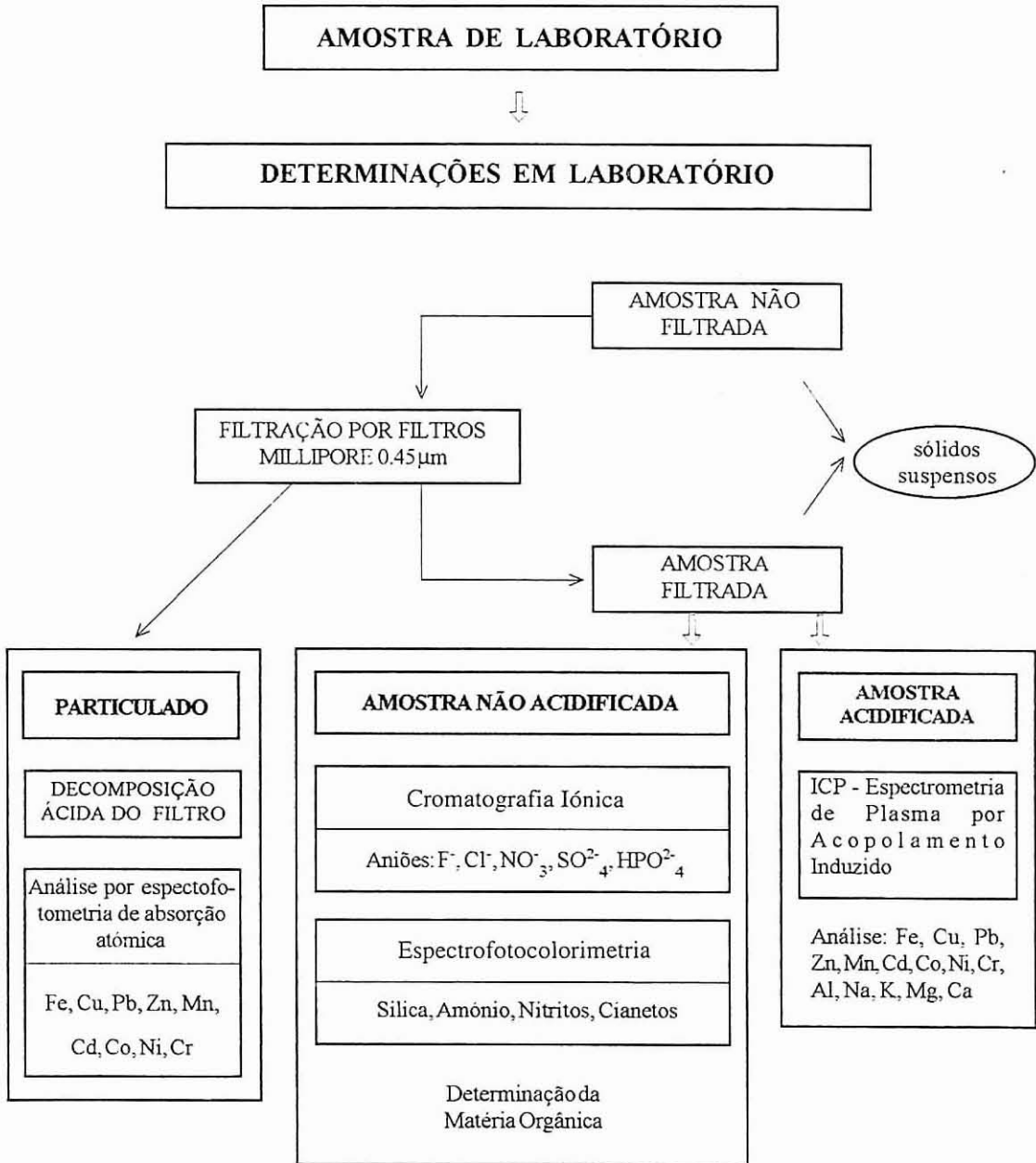


Figura 4.4 - Fluxograma da sequência e metodologia das análises das amostras de água.

análise dos elementos maiores e vestigiais quer na componente dissolvida quer na componente particulada.

Antes de efectuar qualquer determinação, as amostras foram filtradas utilizando filtros Millipore 0.45 mm (Hunt et al., 1986), utilizando para o efeito unidades de filtração Sterifil "Millipore".

A determinação dos elementos, com excepção dos vestigiais, foi realizada logo após a colheita das amostras, não ultrapassando um intervalo de tempo superior a 24 horas.

Os resultados das análises efectuadas nas amostras de água foram submetidos a um posterior tratamento a partir da utilização dum programa elaborado em linguagem BASIC, com vista à obtenção dos respectivos valores de concentração utilizando para o efeito uma equação polinomial do 2º grau.

4.2.2.2.1 - Determinação de F^- , Cl^- , HPO_4^{2-} , NO_3^- , e SO_4^{2-} por Cromatografia Iónica

A determinação dos aniões F^- , Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} foi efectuada utilizando um novo método de análise instrumental, a Cromatografia Iónica (IC-Ion Chromatography). Esta técnica é aceite e aconselhada como método padrão por organismos internacionais designadamente pela ASTM (D4327-84) e pela EPA (600/4-84-017).

O termo "Ion Chromatography - (IC)" foi introduzido em 1975 por Small et al., (1975) para descrever um sistema de cromatografia de alta pressão na qual eram usadas colunas de troca iónica, colunas supressoras e um detector para a determinação de aniões e catiões em meio aquoso.

Um dos factores que mais contribuiu para o crescente sucesso foi a introdução por Stevens et al. (1981), de um novo processo de atenuação da condutividade do eluente (condutividade de fundo) utilizando supressores de membrana, eliminando assim a necessidade de colunas supressoras com a inconveniente regeneração das resinas (Franklin, 1985).

Mais recentemente, a designação IC foi alargada à generalidade dos métodos para a determinação de iões utilizando sistemas de alta pressão mesmo sem o uso dos convencionais sistemas de supressão e recorrendo aos mais variados sistemas de detecção (Colvos et al., 1981; Nakata et al., 1985; Vonk, 1984; Amado et al., 1989).

4.2.2.2.1.1 - Princípio do método

Na figura 4.5 apresenta-se esquematicamente a constituição do sistema cromatografico segundo Gjerde e Fritz (1987) e Dionex (1987).

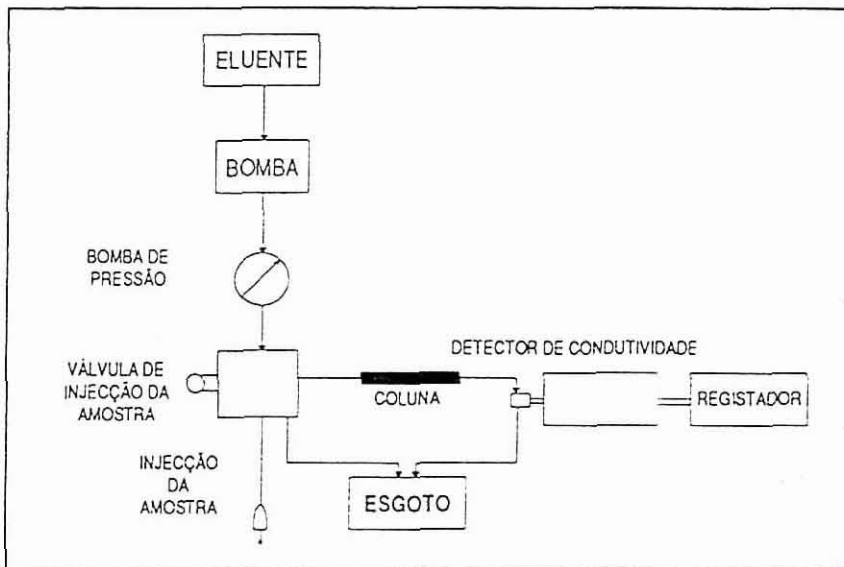


Figura 4.5 - Esquema do sistema cromatográfico (segundo Gjerde e Fritz, 1987).

- Bomba: leva o eluente ao sistema cromatográfico. O fluxo oscila geralmente entre 1.0 a 2.0 ml min⁻¹ dependendo, no entanto, das dimensões e características da coluna. Suporta valores da ordem dos 2000 psi.
- Eluente: O eluente utilizado em cromatografia aniónica deve ter como características produzir após o processo de supressão espécies com baixa condutividade e a sua afinidade para a fase estacionária deve ser adequada em relação ao anião a analisar.

- Misturas de NaHCO_3 / Na_2CO_3 são particularmente utilizadas, pois proporcionam um ajuste de selectividade do sistema apenas pela variação da sua proporção, além de que o produto de reacção do supressor é o ácido H_2CO_3 fracamente dissociado o que resulta numa baixa condutividade de fundo (Small, 1989).
- Válvula de Injecção : injecta a amostra que se encontra no “loop” (que geralmente é de 50 ml).
- Coluna de Separação : as resinas usadas em Cromatografia Iónica funcionam com uma carga fixa e um contra-ião associado, sendo usualmente a função de troca em cromatografia aniónica realizada pelo amónio quaternário. Durante o processo cromatográfico, troca-se o ião da amostra e o contra-ião durante um certo período de tempo. Dada a variação de afinidades para a fase estacionária dos diferentes iões presentes na amostra, a sua separação torna-se possível. O coeficiente de selectividade que caracteriza o processo de troca pode ser definido por:

$$\text{Constante } K = \frac{[\text{X}^-]_e [\text{Ci}]_m}{[\text{X}^-]_m [\text{Ci}]_e}$$

onde:

$[\text{X}^-]_{m, e}$ é a concentração do ião na amostra, na fase móvel (m) ou estacionária (e),
 $[\text{Ci}]_{m, e}$ é a concentração do contra-ião na amostra, na fase móvel (m) ou estacionária (e).

- Coluna Supressora: após a separação dos aniões por troca aniónica, a fase móvel passa por um sistema de supressão constituído por uma membrana de troca catiónica na forma H^+ . O eluente é neutralizado e a sua condutividade reduzida, o que permite uma detecção condutimétrica dos aniões do analito num eluente de baixa condutividade de fundo. Este processo de regeneração de membrana é efectuado simultaneamente recorrendo à circulação em sentido contrário do eluente, dum solução regeneradora, neste caso dum ácido forte.
- Célula de Condutividade: de dimensões bastante reduzidas, a ela está associada um detector de condutividade que controla continuamente a condutividade do

eluente.

- Integrador: Compatível com o detector, oferece uma conversão automática e precisa do sinal sob a forma numérica. Permite a obtenção de um registo com as correspondentes alturas de pico (ou áreas de pico), assim como os respectivos tempos de retenção.

4.1.2.2.1.1 - Configuração do Sistema e Programa analítico

Na figura 4.6 apresenta-se as características do sistema cromatográfico e as condições experimentais usadas na determinação dos aniões.

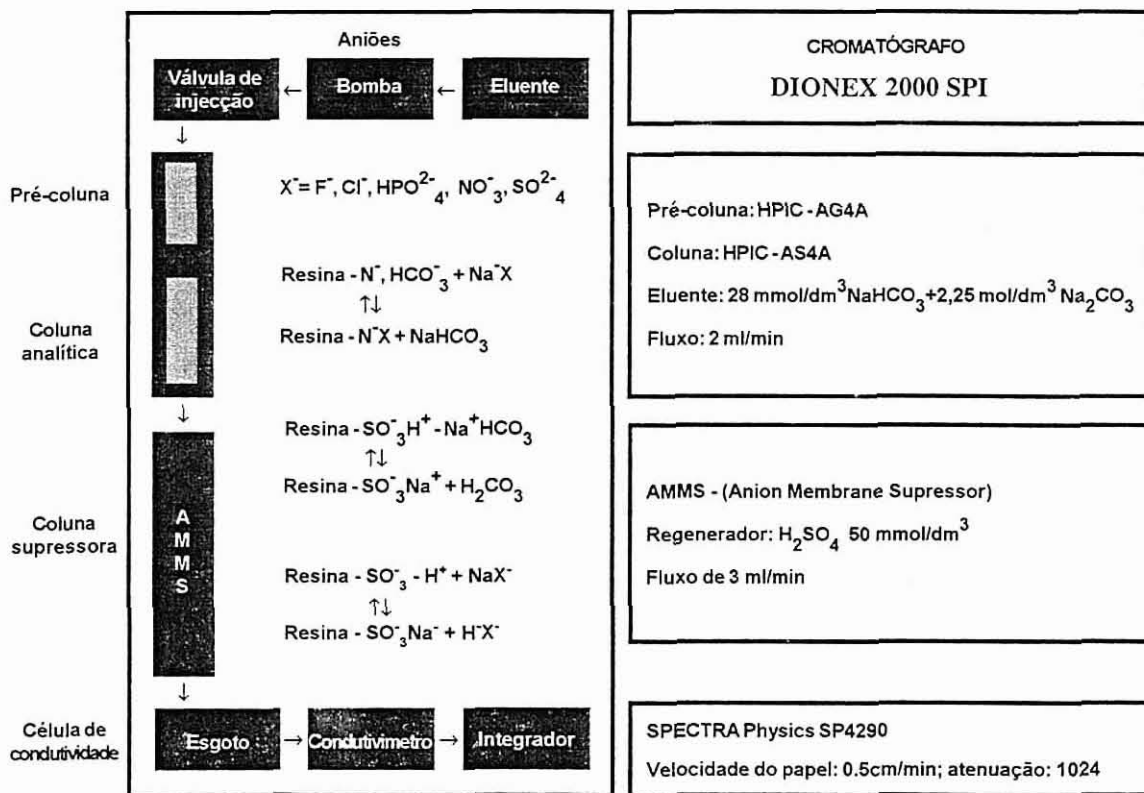


Figura 4.6 - Características do sistema cromatográfico usadas na determinação dos aniões.

Para a determinação dos 5 aniões, utilizou-se como eluente uma solução de $\text{NaHCO}_3 - 2.8 \text{ mmol dm}^{-3} / \text{Na}_2\text{CO}_3 - 2.25 \text{ mmol dm}^{-3}$, que nos permitia efectuar a análise num período de 7 minutos.

4.1.2.2.1.3 -Soluções e Reagentes

- H_2SO_4 -1N: Cuidadosamente, adicionar 111 ml de ácido sulfúrico concentrado (sp.gr.1.84) a 600 ml de água. Arrefecer a solução e diluir a 4 litros com água desmineralizada;
- Solução $\text{NaHCO}_3 - 2.8 \text{ mmol dm}^{-3} / \text{Na}_2\text{CO}_3 - 2.25 \text{ mmol dm}^{-3}$ (Eluente) : dissolver 0.4704 g de bicarbonato de sódio (0.0028 M NaHCO_3) e 0.4770 g de carbonato de sódio (0.00225 M Na_2CO_3) em água desionizada e diluir para 2 litros;
- Solução regeneradora do supressor (H_2SO_4 -25 mN): cuidadosamente adicionar 50 ml de H_2SO_4 1N a 600 ml de água desmineralizada. Deixar arrefecer a solução e diluir a 4 litros com água desmineralizada.

4.1.2.2.1.4 -Gama de padrões

- Soluções Padrão: As soluções 1000 ppm das espécies aniónicas foram preparadas a partir dos respectivos sais sódicos com excepção do padrão 1000 ppm em Brometos;
- Solução padrão de Fluoretos (1.00 ml = 1.00 mg F^-): dissolver 2.2100 g de fluoreto de sódio (NaF) em água e diluir para um litro. Armazenar a solução padrão num frasco de polietileno;
- Solução padrão de Cloretos (1.00 ml = 1.00 mg Cl^-): secar 3 g de cloreto de sódio (NaCl) durante 1 hora a 600 °C. Deixar arrefecer num exsiccador. Dissolver 1.6484 gramas do sal em água destilada e diluir para um litro com água desmineralizada;
- Solução padrão de Nitratos (1.00 ml = 1.00 mg NO_3^-): secar aproximadamente 2 g de nitrato de sódio (NaNO_3) a uma temperatura de 105°C durante 24 horas. Dissolver 1.3707 gramas em água e diluir para um litro com água desmineralizada.

- Solução padrão de Fosfatos (1.00 ml = 1.00 mg HPO_4^{2-}): dissolver 3.7317 gramas de hidrogenofosfato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Diluir para um litro com água desmineralizada.
- Solução padrão de Sulfatos (1.00 ml = 1.00 mg SO_4^{2-}): secar 3 gramas de sulfato dissódico (Na_2SO_4) durante 1 h a uma temperatura de 105 °C. Arrefecer num exsiccador. Dissolver 1.4790 g do sal em água e diluir a 1 l com água desmineralizada.
- Soluções intermédias de 100 ppm: pipetar 10 ml de cada uma das soluções-padrão de 1000 ppm para um balão volumétrico de 100 ml. Completar o volume com água desionizada.

Efectuar curvas de calibração de altura do pico versus concentração para cada um dos aniões com uma determinada escala de sensibilidade 30 μS para os fluoretos, brometos, nitratos, fosfatos e sulfatos e 100 μS para os cloretos.

4.2.2.2.2 - Determinação de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, Al, Na, K, Mg e Ca.

A rapidez, a facilidade de rotina, a sua automatização, a qualidade dos resultados, independentemente da experiência do operador, são a origem do sucesso de aplicação da técnica de ICP em análises de diversas matrizes.

Numerosos trabalhos têm sido efectuados no domínio da hidroquímica utilizando a técnica de ICP para a determinação de metais (Janssens et al., 1984; Brenner et al., 1987; Hopkins, 1991; Pearce, 1991; Jarvis e Jarvis, 1992).

Limites de detecção da ordem de alguns microgramas por litro são assegurados para a quase totalidade dos elementos podendo ser mesmo melhorados no caso de se utilizarem sistemas de nebulização especiais.

Na determinação das concentrações em Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, Al, Na, K, Mg e Ca foi utilizada a técnica de ICP usando para o efeito um espectrofotómetro de indução de plasma Jobin Yvon 70 Plus.

As condições instrumentais mais relevantes são apresentadas no Quadro 4.1.

Neste estudo foram efectuadas leituras das amostras e dos padrões O aparelho foi calibrado com 5 pontos de calibração utilizando-se para o efeito uma gama de 5 padrões multielementares. Foram efectuados estudos adicionais com vista a verificar a possível existência de interferências de matriz.

Quadro 4.1. - Condições instrumentais para o Espectrômetro de ICP - AES.

PARÂMETROS	
Energia Incidente	1000 Watts
Torche	Qz desmontável
Fluxo de gás do Plasma	12 l/min
Fluxo de gás Auxiliar	0 l/min
Fluxo de gás do Nebulizador	0.3 l/min
Caudal de Nebulização	1 ml/min
Altura de Observação	18 mm
Tipo de Nebulizador	Meinhard C
Tempo de Integração	0.5 seg.

Quadro 4.2 - Riscas espectrais e sensibilidade instrumental.

ELEMENTO	λ	SENSIBILIDADE
Fe	238.204	1 ppb
Cu	324.754	3 ppb
Pb	220.353	10 ppb
Zn	213.856	4 ppb
Mn	257.610	4 ppb
Cd	228.616	0 ppb
Co	228.616	4 ppb
Ni	221.647	4 ppb
Cr	206.149	4 ppb
Al	396.152	4 ppb
Na	588.995	0.5 ppm
K	766.490	0.5 ppm
Mg	383.826	0.5 ppm
Ca	422.673	0.5 ppm

No Quadro 4.2 apresentam-se os diferentes comprimentos de onda para os diferentes elementos analisados e a respectiva sensibilidade analítica.

4.2.2.2.1 - Modo Operatório

Para a determinação da componente dissolvida, as amostras foram filtradas por filtros Millipore 0.45 μm . As amostras foram acidificadas com HNO_3 a pH 2.0. Para a determinação dos elementos dissolvidos, as amostras foram analisadas logo após a sua filtração.

4.2.2.2.2 - Gama de Padrões

Como ocorre com a maioria das técnicas instrumentais, a técnica de ICP requer que se compare a concentração existente numa dada amostra com um conjunto de padrões de composição perfeitamente definida. A obtenção de resultados correctos depende, pois, de uma boa escolha de gama de padrões.

Para a construção da gama de padrões utilizaram-se soluções-padrão de 1000 ppm em Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, Al, Na, K, Mg e Ca (Soluções Spectrosol BDH). A partir destas soluções foi preparada uma solução-padrão intermédia de 10 ppm e outra de 1 ppm.

A - Gama de padrões multielementar para determinação de elementos vestigiais

Dado estarmos em presença de uma gama de concentrações bastante heterogénea (desde alguns ppb até algumas dezenas de ppm), é muito difícil abarcar esta variação numa única gama de padrões pelo que foi necessário construir duas rectas de calibração para a análise dos elementos vestigiais Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, Al. Preparou-se uma gama de padrões multielementar entre 10 ppb e 50 ppb (Gama de Padrões 1) e outra entre 100 ppb e 1000 ppb (Gama de Padrões 2). Foram testadas estas gamas de padrões multielementares de modo a verificar se existiam incompatibilidades químicas e interferências espectrais.

-
- Solução intermédia de 10 ppm - Para a preparação da solução-padrão intermédia multielementar de 10 ppm, pipetou-se 1 ml da solução 1000 ppm para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se até ao volume final de 100 ml com água desionizada.
 - Solução intermédia de 1 ppm - Para a preparação da solução-padrão intermédia multielementar de 1 ppm, pipetaram-se 10 ml da solução 10 ppm para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se até ao volume final de 100 ml com água desionizada.
 - Gama de Padrões 1 - Pipetar e introduzir em 5 balões volumétricos de 100 ml, 1.0, 2.0, 3.0 4.0 e 5.0 ml da solução intermédia 1 ppm de modo a preparar padrões respectivamente de 10 ppb, 20 ppb, 30 ppb, 40 ppb e 50 ppb em Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, Al. Completar até ao volume de 100 ml, com água desmineralizada.
 - Gama de Padrões 2 - Pipetar e introduzir em 5 balões volumétricos de 100 ml, 1.0, 3.0, 5.0 7.0 e 10.0 ml da solução intermédia 10 ppm de modo a preparar padrões respectivamente de 0.1 ppm, 0.3 ppm, 0.5 ppm, 0.7 ppm e 1 ppm em Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, Al. Completar até ao volume de 100 ml, com água desmineralizada.

B - Gama de padrões multielementar para determinação de elementos

alcalino-terrosos

Para a análise dos elementos alcalino-terrosos Na, K, Mg e Ca foi elaborada outra gama de padrões (Quadro 4.3) em virtude das concentrações serem de uma ordem de grandeza bastante superior às concentrações dos elementos vestigiais.

- Solução intermédia de 100 ppm - Para a preparação da solução-padrão intermédia multielementar de 100 ppm, pipetaram-se 10 ml da solução 1000 ppm para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se até ao volume final de 100 ml com água desionizada.

- Gama de Padrões - Pipetar para balões volumétricos de 100 ml, a partir da solução intermédia 100 ppm, os seguintes volumes de modo a construir uma gama de padrões multielementar em Na, K, Mg e Ca (com excepção para o sódio e cálcio, em que a gama foi preparada a partir das soluções padrão 1000 ppm):

Quadro 4.3 - Concentrações e volumes pipetados dos padrões preparados para a análise dos elementos maiores.

ELEMENTO	[C] ppm	Vol. ml	[C] ppm	Vol. ml	[C] ppm	Vol. ml	[C] ppm	Vol. ml	[C] ppm	Vol. ml
Na	10	1	30	3	50	5	70	7	100	10
K	2	2	6	6	10	10	14	14	20	20
Mg	1	1	3	3	5	5	7	7	10	10
Ca	5	0.5	20	2	30	3	40	4	50	5

Completar até ao volume de 100 ml com água desmineralizada.

Quando as concentrações eram bastante elevadas relativamente às gamas de padrões utilizadas (elementos vestigiais e alcalino-terrosos) foi utilizado um padrão de controle mais concentrado de modo a verificar a possível existência de um desvio à linearidade da recta de calibração. Quando o erro era inferior a 5% utilizava-se a gama de padrões de concentrações mais elevadas.

4.2.2.2.3. - Determinação da componente particulada

Para a determinação da componente particulada, a membrana filtrante foi transferida para um recipiente de teflon onde foram adicionados 3 ml de HNO₃ (c). O teflon foi levado posteriormente a uma placa de aquecimento a uma temperatura de 100°C (Loring e Rantala, 1992).

A adição posterior de uma decomposição de HClO₄ e de uma mistura de HClO₄ + HF para a digestão dos filtros, baseou-se no facto desta mistura ter um forte poder

oxidante Outra vantagem radica no facto de se obterem como produto de reacção da decomposição sais perclóricos extremamente solúveis. Dada a possível presença de alguns silicatos na composição do filtrado e uma vez que estes são parcialmente decompostos pelo HClO_4 , utilizou-se adicionalmente na mistura ácida HF, de modo a solubilizar os silicatos existentes. Para a leitura dos elementos Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr utilizou-se a Espectrofotometria de Absorção Atómica e a mesma metodologia usada para as amostras de sedimentos de linhas de água e de solos.

4.1.2.3 - Determinação Espectrofotométrica de NO_2^- , SiO_2 , NH_4^+ e CN^-

4.1.2.3.1 - Determinação dos Nitritos (NO_2^-)

Na determinação da concentração do ião nitrito, recorreu-se ao método espectrofotométrico proposto pela EPA - 354.1 (1982).

O método para a determinação fotométrica do ião nitrito na água, baseia-se na reacção do nitrito com uma amina aromática que conduz à formação de um composto diazo (diazotização em meio ácido da sulfanilamida), seguida da ligação a uma segunda amina aromática para dar origem a um corante azóico (reacção com N-(1-naftil)-etilenodiamina hidroclicórica produzindo uma solução com uma coloração rosa intensa).

As reacções que conduzem à formação do corante azóico podem ser formuladas como se demonstra na figura 4.7.

A quantidade de corante azóico formado é proporcional à concentração inicial do ião nitrito numa larga gama de concentrações. A reacção corada obedece à Lei de Lambert-Beer até 1.0mg/l de NO_2^- a um comprimento de onda de 540 nm.

Este método é aconselhado para a determinação de nitritos em águas de superfície, águas salinas e águas potáveis, domésticas, para fins industriais, assim como águas provenientes de efluentes.

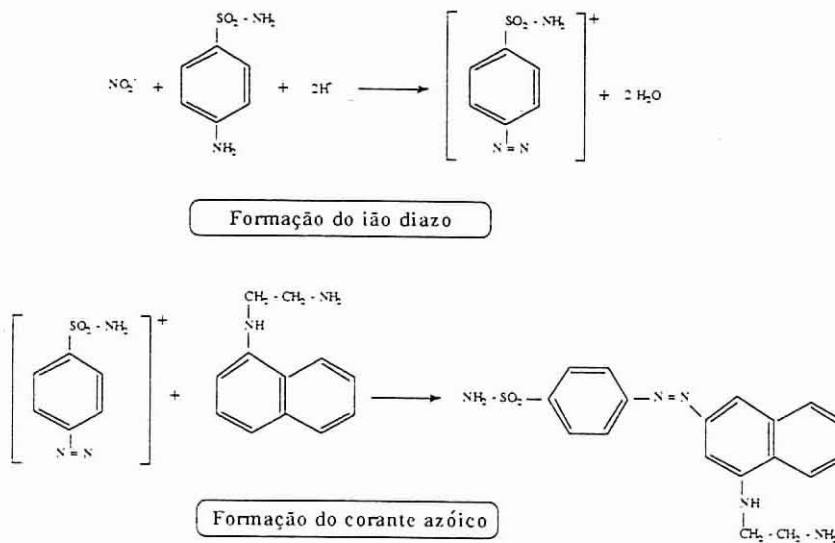


Figura 4.7 - Reações que conduzem à formação do corante azóico (extraído de Cruces, (1984).

4.1.2.3.1 1 - Modo Operatório

- Todo o material deve ser lavado com uma solução de HCl a 10 % e em seguida lavada com água destilada e desmineralizada.
- Se a amostra tiver um pH superior a 10 ou uma alcalinidade superior a 600 mg/l, deve-se ajustar a pH 6.0 adicionando uma solução de HCl (1+3).
- Se se achar conveniente, filtrar a amostra utilizando filtros 0.45 µm Millipore®, utilizando a primeira porção para efectuar uma lavagem prévia do recipiente.
- Pipetar 50 ml da amostra a analisar ou uma alíquota diluída a 50 ml, para um copo de vidro de 100 ml e adicionar 2 ml da solução-tampão utilizando uma pipeta automática.
- Sujeitar simultaneamente os padrões ao mesmo modo operatório das amostras.
- Agitar e deixar desenvolver a cor durante 15 minutos (o pH do meio deverá oscilar entre 1.5 e 2.0).

-
- Efectuar a leitura no espectrofotómetro equipado com células de 1 cm de percurso óptico para um comprimento de onda de 540 nm.
 - Representar graficamente as concentrações de NO_2 versus valores de absorvância obtidos.

Nota: as amostras devem ser analisadas o mais rapidamente possível (24 a 48 horas) e devem ser preservadas a uma temperatura de 4 °C e guardadas ao abrigo da luz.

4.1.2.3.1 2 - Soluções e Reagentes

- Solução Tampão - A um volume de 250 ml de água destilada isenta de nitritos, adicionar 105 ml de ácido clorídrico concentrado, 5.0 g de sulfanilamida ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$) e 0.5 g de diclorohidrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot 2\text{HCl}$). Agitar até dissolver completamente. Adicionar em seguida à solução 136 g de acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e agitar até dissolver. Transferir a solução para um balão volumétrico e completar com água destilada isenta de nitritos a um volume de 500 ml. A solução final deve ser guardada ao abrigo da luz. Este reagente é estável durante algumas semanas. A solução deverá ser renovada desde que esta apresente uma coloração acastanhada.
- Solução Padrão de Nitritos (1.0 ml=1.0 mg NO_2) - Colocar aproximadamente 2 g de nitrito de sódio anidro (p.a.) (NaNO_2) num exsiccador contendo um ambiente de ácido sulfúrico concentrado (sp. gr. 1.84) durante um período de 24 horas até obter um peso constante. Pesar rigorosamente 1.4997 g de NaNO_2 anidro e dissolver em água destilada isenta de nitritos num balão volumétrico de 1 litro. Armazenar a solução num frasco escuro previamente esterilizado a uma temperatura de 170°C. A fim de preservar a solução, adicionar 2 ml de clorofórmio como estabilizador por cada litro de solução. Esta solução é estável durante um a dois meses se for conservada no frigorífico.
- Solução intermédia de Nitritos (1.0 ml = 0.01 mg NO_2) - Diluir 10 ml da solução 1000 ppm com água destilada pobre em nitritos até 1000 ml.
- Solução intermédia de Nitritos (1.0 ml = 0.001 mg NO_2) - Diluir 10 ml da solução 10 ppm com água destilada pobre em nitritos até 100 ml.

4.1.2.3.1.3 -Gama de Padrões

Pipetar e introduzir em 6 balões volumétricos de 50 ml, 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 e 10.0 ml da solução intermédia 1 ppm de modo a preparar padrões de 0.0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 e 0.2 ppm em NO_2^- . Completar até ao volume de 50 ml, com água destilada pobre em nitritos. Os padrões deverão, antes de se efectuar a leitura, ser sujeitos ao mesmo modo operatório das amostras.

4.2.2.3.2 - Determinação da Sílica (SiO_2)

Este método (EPA - Método 370.1) determina a concentração da sílica dissolvida em amostras previamente filtradas por filtros 0.45 μm . Baseia-se na formação dos ácidos molibdosilícicos amarelo-esverdeados, resultantes da reacção em meio ácido, entre a sílica e o molibdénio (VI) (Ferreira Magalhães, 1989).

O ácido silicomolíbídico é posteriormente reduzido a um complexo silicomolíbídico pela adição do ácido 1-amino-2 naftol 4 -sulfónico. A intensidade da cor é directamente proporcional à concentração de sílica dissolvida (Cruces, 1984). Possíveis interferências resultantes da presença do ião fosfato, são eliminadas pela adição de uma solução aquosa de ácido oxálico.

4.2.2.3.2.1 - Modo Operatório

As amostras devem ser previamente filtradas por filtros 0.45 μm . Em seguida pipetar 50 ml de amostra de água a analisar para um recipiente de plástico. Adicionar 1 ml de HCl (1+1) e 2 ml de reagente de molibdato de amónio. Agitar a solução pelo menos seis vezes. Em seguida deve-se aguardar 5 a 10 minutos. Adicionar 1.5 ml de ácido oxálico e agitar novamente. Após 2 minutos da adição, adicionar 2 ml do agente redutor. Agitar a solução e aguardar 5 minutos. Efectuar a leitura para um comprimento de onda de 650 nm ou 815 nm.

Nota: Dever-se-á sujeitar os padrões ao mesmo modo operatório das amostras.

4.1.2.3.2.2. - Soluções e Reagentes

- H_2SO_4 (só no caso de se digerir a amostra)
- Ácido Clorídrico (1 + 1) - Diluir cuidadosamente 50 ml de HCl concentrado em 50 ml de água desionizada
- Reagente de Molibdato de Amónio - Pesar rigorosamente 10 g Heptamolibdato de Amónio tetrahidratado $((\text{NH}_4)_7\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$ (p.a.). Dissolver em água desionizada, aquecendo ligeiramente agitando com suavidade. Diluir a 100 ml. Filtrar se necessário. Ajustar o pH da solução a 7.0 - 8.0 adicionando umas gotas de NaOH. Armazenar em frasco de polietileno para estabilizar o reagente.

(Nota: Se o pH não for ajustado, formar-se-á gradualmente um precipitado.)

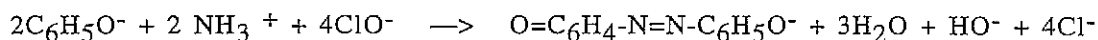
- Ácido Oxálico - Dissolver 10 g de ácido oxálico $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ em água desionizada e completar o volume até 100 ml. Armazenar a solução num recipiente de plástico.
- Agente Redutor - Dissolver 500 mg de ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico e 1 g de Na_2SO_3 em 50 ml de água desionizada. Aquecer a solução ligeiramente se for necessário. Dissolver 30 g de hidrogenosulfito de sódio (NaHSO_3) em 150 ml de água desionizada. Adicionar estas duas soluções num mesmo recipiente. Filtrar a solução obtida para um frasco de polietileno. Guardar a solução em local escuro e refrigerado. A solução deve ser rejeitada sempre que esta se apresente escura.
- Solução Padrão - Para a elaboração da gama de padrões utilizou-se uma solução padrão de 1000 ppm utilizada em absorção atómica (Solução Spectrosol BDH).
- Solução padrão intermédia de 100 ppm - Diluir 10 ml da solução 1000 ppm com água desionizada até 100 ml.

4.1.2.3.2.3. - Gama de Padrões

Pipetar e introduzir em 6 balões volumétricos de 50 ml, 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ml da solução padrão intermédia de 100 ppm em sílica, de modo a preparar soluções-padrão de 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 e 5.0 ppm. Completar até ao volume final de 50 ml, com água desionizada.

4.1.2.3.3 - Determinação do Amónio (NH₄⁺)

A informação fornecida pela literatura, Strickland e Parsons (1972), Grasshoff (1976) e Chaussepied (1977), permite-nos obter um método simples e preciso para a análise da amónia. Na verdade, os métodos propostos por estes três autores são muito semelhantes e baseiam-se na reacção de Berthelot's (Ivancic e Degobbis, 1984) e consistem na técnica colorimétrica proposta por Solorzano (1986) que emprega a síntese do azul de indofenol.



Em contraste com outros métodos, o método de indofenol é bastante aconselhado para análises de rotina quer em águas doces quer em águas salinas. É um método específico para a determinação da amónia, uma vez que compostos azotados como nitritos e nitratos, que normalmente ocorrem em águas salinas interferem ligeiramente.

Neste método, o amoníaco forma uma monocloramina com o hipoclorito em meio ligeiramente básico. Este reage com o fenol em presença de excesso de hipoclorito para formar o azul de indofenol que absorve a 640 nm. A reacção é um processo lento mas a utilização de um catalizador melhora a velocidade da reacção. Lubochinsky e Zalta em 1954 (in Ivancic e Degobbis, 1984) sugeriram o nitroprussiato como catalizador (ou mais exactamente, por um seu derivado formado em meio básico) como o catalizador mais efectivo.

A precipitação dos iões alcalino-terrosos da água, é evitada por complexação com citrato de sódio (agente complexante).

Para evitar um trabalho fastidioso no campo, desde a filtragem das amostras à leitura das salinidades, optou-se pelo método do citrato (Hall e Lucas, 1981). Para se efectuar a leitura da salinidade, recomenda-se a utilização de uma alíquota.

As amostras foram colocadas em caixa térmica a uma temperatura de 4°C.

As amostras são lidas em condições de temperatura idênticas às dos padrões. A temperatura segundo Stewart (1985) desempenha um papel importante na formação

da cor, assim como na sensibilidade do método.

4.1.2.3.3.1 - Modo Operatório

Pipetar 70 ml da amostra a analisar, para frascos de vidro com capacidade de 100 ml. Usando dispensadores automáticos, os reagentes são adicionados sucessivamente nas seguintes proporções: 2 ml da solução de citrato de sódio + 2 ml da solução de fenol/nitroprussiato + 2 ml da solução de hipoclorito.

As soluções-padrão deverão ter o mesmo tratamento que as amostras.

Deve-se efectuar uma ligeira agitação entre cada adição dos reagentes.

Em seguida, os frascos são colocados em local escuro e à temperatura ambiente durante um período de 24 horas (Stewart, 1985). Após o período de repouso e de desenvolvimento da reacção, os frascos deverão ser deslocados com cuidado de modo a evitar a resuspensão do precipitado.

Para efectuar as leituras e de modo a evitar a perturbação do precipitado, deverá-se-á utilizar um dispositivo que permita a remoção da solução sem provocar agitação do resíduo.

Durante as leituras dever-se-á passar a célula do espectrofotómetro uma a duas vezes com a solução a analisar antes de se efectuar a correspondente leitura. As leituras devem ser efectuadas num espectrofotómetro a 635 nm utilizando para o efeito células com 1 cm de percurso óptico.

4.1.2.3.3.2 - Soluções e Reagentes

Reagentes de qualidade analítica são requeridos para a realização deste método. A água desmineralizada para a preparação das soluções e para as diluições deve estar isenta de amónia.

As soluções e reagentes necessários são segundo Grasshoff's:

- Solução $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH contendo 480 g/l de citrato de sódio hidratado: Pesar 0.7999 gramas de hidróxido de sódio (NaOH) e dissolver em água

desionizada. Adicionar à solução obtida 480 g de tri-citrato de sódio hidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Dissolver e completar a 1 litro com água desmineralizada.

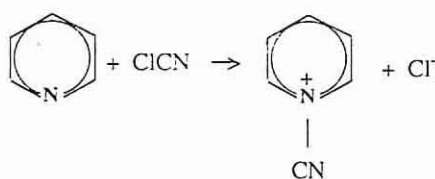
- Solução de fenol / nitroprussiato dissódico: pesar 38 gramas de fenol (p.a.) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) e 400 mg de nitroprussiato de sódio (p.a.) ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Dissolver em água desmineralizada e completar a 1 litro. A solução é estável durante várias semanas desde que seja conservada no frigorífico ao abrigo da luz.
- Solução de Hipoclorito de sódio em $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^{-3}$ NaOH com 0.15% de cloro livre. Dever-se-á efectuar a titulação da solução de hipoclorito de sódio utilizando para o efeito uma solução-padrão de tiosulfato. A preparação da solução foi efectuada a partir de uma solução de hipoclorito de sódio, cujo título era de $7\% \pm 2\%$ (m/m).
- Solução-padrão de N-NH₄ (1ml-1 mg N-NH₄): secar 3 gramas de cloreto de amónio (p.a.) (ClNH_4) a 100 °C durante 1 hora. Pesar rigorosamente 2.9655 g de ClNH_4 . Dissolver em água desionizada isenta de amónia, transferir para um balão volumétrico de 1 litro e perfazer este volume. Adicionar 1 ml de clorofórmio como conservante. A solução assim preparada contém 1000 ppm e é estável pelo menos durante um mês se for guardada em frasco de vidro escuro e em local fresco.

4.1.2.3.3.3 - Gama de padrões

Pipetar e introduzir em seis balões volumétricos de 50 ml, 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 e 5.0 ml de solução padrão intermédia de 10 ppm em amónio, de modo a preparar soluções-padrão de 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0 ppm. Completar até ao volume final de 50 ml com água desionizada.

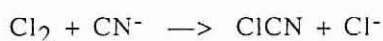
4.1.2.3.4. - Determinação dos Cianetos (CN^-)

Para a determinação dos cianetos (CN^-) utilizou-se um estojo Spectraquant 14800, que de uma maneira simples permite a sua análise fotométrica baseando-se



no método de análise dos cianetos proposto pela ASTM (1991).

A determinação dos cianetos (CN^-) baseia-se numa reacção corada. Os cianetos formam com o cloro o cloreto de cianogénio.



Numa segunda etapa adiciona-se piridina que reage dando origem à formação de glutacondialdeído. Esta reacção ocorre pela cisão do núcleo piridina pelo cloreto de cianogénio levando à formação do ião ciano-1-piridínico.

O grupo NCN é dissociado da estrutura a partir de uma mole de cianeto levando à formação de uma mole de cianoamina, restando uma mole de glutacondialdeído do núcleo piridina.

O glutacondialdeído é um composto de *couplage* que condensa com duas moles de um *partenaire* conveniente originando corantes polimetálicos.

O glutacondialdeído condensa com o ácido dimetil-1,3-barbitúrico (1,3-DMB) originando um corante violeta (corante polimetínico). A boa solubilidade do 1,3-DMB permite a adição de uma quantidade de reagente suficiente para que a velocidade da reacção aumente. Obtém-se assim que o tempo de desenvolvimento de cor foi substancialmente reduzido para 5 minutos. Por outro lado podemos medir concentrações mais elevadas em cianetos.

Para valores baixos de pH, ou para valores elevados de pH, deve-se efectuar uma neutralização prévia da solução. Após a adição do ácido dimetil-1,3-barbitúrico, o valor correcto de pH deve-se situar próximo de 3.5 e após a adição do reagente piridina deve-se aproximar de 5.7-6.0.

Relativamente a possíveis interferências nas determinações, verifica-se que

algumas substâncias susceptíveis de existir em solução podem impedir a reacção, provocando interferências quer com alteração da cor original quer com aparecimento de uma coloração diferente.

4.3.- EXTRACÇÃO SELECTIVA

Conceptualmente, um sedimento pode ser considerado como uma mistura heterogénea de partículas que por sua vez constituem uma mistura ou agregado de diferentes componentes orgânicos e inorgânicos. Esta matriz ou fracção residual está associada a componentes termodinamicamente instáveis como carbonatos, aluminossilicatos amorfos, matéria orgânica, etc. (Martin et al., 1987).

A maioria dos estudos existentes sobre a distribuição de elementos em sistemas naturais apoia-se nos valores das concentrações totais de um dado elemento. A utilização destes valores atribui, implicitamente, o mesmo impacto das diferentes componentes mineralógicas sobre o ambiente (Tessier et al., 1979).

Se esta simplificação pode ser aceite para escalas de tempo geológico grandes (uma vez que os elementos incorporados nas redes cristalinas dos silicatos não se encontram disponíveis para processos biológicos e diagenéticos de curta duração) torna-se claro que nos estudos de processos antropogénicos estes valores podem não ser suficientes para a sua compreensão.

Teoricamente, um sedimento pode ser subdividido em diferentes fases utilizando-se reagentes específicos, que por intermédio de reacções químicas selectivas discriminam os elementos associados aos diferentes suportes mineralógicos existentes na amostra.

Numerosos autores (Chao, 1984; Martin et al., 1984; Bolle et al., 1988) sugerem a utilização da técnica de extracção química selectiva sequencial em alternativa à decomposição total, uma vez que esta permite efectuar o estudo da repartição de um elemento ou elementos pelos diferentes suportes mineralógicos do material amostrado.

Numerosas sequências de extracção química selectiva sequencial foram desenvolvidas (Rose and Suhr, 1971; Louma and Jenne, 1976; Loring, 1978; Tessier

et al., 1979; ; Filipek e Theobald, 1981), tendo no entanto como objectivo comum, o estudo da partição da concentração.

Neste estudo, baseamo-nos na sequência de extracção química selectiva sequencial proposta por Cardoso Fonseca (1982).

Utilizaram-se como reagentes da sequência a água (H_2O , pH 6.0) o acetato de amónio (NH_4 (Ac) 1M, pH 4.5), o cloridrato de hidroxilamina (0.1 M NH_2OHHCl , pH 2.0, com HNO_3 0.01 M), o reagente de Tamm (0.175 M $(NH_4)_2 C_2O_4$ - 0.1M $H_2C_2O_4$, pH 3.3) na obscuridade, o peróxido de hidrogénio (H_2O_2 - 130 volumes), o reagente de Tamm sob radiação ultravioleta (0.175 M $(NH_4)_2 C_2O_4$ - 0.1M $H_2C_2O_4$, pH 3.3) e finalmente a decomposição ácida do resíduo (HCl , HNO_3 , HF).

O modelo conceptual que está na base da definição desta sequência tem subjacente o princípio da crescente agressividade química dos reagentes e a definição da sua selectividade operacional (Cardoso Fonseca, 1982; Margarida Vairinho e Cardoso Fonseca, 1990).

Chao (1972) recomenda a utilização do cloridrato de hidroxilamina 0.1 M dissolvido em HNO_3 0.01 M pH 2.0, para a dissolução dos óxidos de manganês, não sendo os óxidos e hidróxidos de ferro praticamente dissolvidos. Ocorre uma ligeira dissolução no ferro livre amorfo. Sendo, segundo Chao (1972, 1976), o cloridrato de hidroxilamina selectivo dos óxidos de manganês, os teores determinados em metais deverão ser imputados aos óxidos de manganês.

Chao (1984) considera que certos reagentes, nomeadamente o acetato de amónio tamponizado com ácido acético (pH 4.5), o reagente de Tamm na obscuridade, o peróxido de hidrogénio e o reagente de Tamm sob radiação U.V., são selectivos, respectivamente dos catiões de troca, do ferro livre amorfo, da matéria orgânica, dos sulfuretos e do ferro livre cristalino.

4.3.1 - PROCEDIMENTO

4.3.1.1 - Extracção com água

4.3.1.1.1 - Modo Operatório

Pesar rigorosamente um grama de amostra e colocar num tubo de vidro de 80 ml de volume . Adicionar 20 ml de água acidificada a pH 6.0. Fechar o tubo com uma rolha de polietileno e agitar num agitador durante o tempo necessário até que se complete a reacção. Após a agitação, centrifugar e filtrar o sobrenadante para um balão volumétrico de 25 ml (guardar o resíduo da centrifugação para as extracções seguintes). Perfazer o volume com H₂O a pH 6.0 (solução de análise).

4.3.1.1.2 -Soluções e Reagentes

- H₂O, pH 6.0 - para obtenção de uma solução com pH 6.0 acidificar com HNO₃ concentrado controlando a obtenção desse valor potenciometricamente.

Quadro 4.4 - Gama de padrões.

ml Solução 1000 ppm Fe	ml Solução A 50 ppm	ppm Cu, Pb, Zn, Mn Ni, Cr	ppm Fe
0.25	0.5	0.25	2.5
0.50	1.0	0.50	5.0
1.00	2.0	1.00	10.0
2.00	4.0	2.00	20.0
3.00	6.0	3.00	30.0
5.00	10.0	5.00	50.0

4.3.1.1.3 - Soluções-padrão

Para a preparação das soluções padrão de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni e Cr utilizaram-se soluções-padrão 1000 ppm (soluções Spectrosol BDH). Das soluções padrão 1000

ppm preparou-se uma solução composta intermédia de 50 ppm (Solução A) dos respectivos elementos a analisar pipetando para o efeito 5 ml das soluções-padrão para um balão de 100 ml. Completou-se com água desionizada. No Quadro 4.4 apresenta-se a gama de padrões preparada a partir da diluição da solução intermédia composta em balões volumétricos de 100 ml. Perfez-se o volume com água desionizada.

4.3.1.2 - Extracção com acetato de amónio 1 M a pH 4.5

4.3.1.2.1 - Modo Operatório.

Ao resíduo da extracção com água a pH 6.0 adicionar 20 ml de AcNH_4 1 M a pH 4.5 (ajustado com ácido acético). Fechar o tubo com uma rolha de polietileno e agitar num agitador mecânico, durante o tempo necessário até que se complete a reacção. Após a agitação, centrifugar e filtrar o sobrenadante para um balão volumétrico de 25 ml (guardar o resíduo da centrifugação para as extracções seguintes). Perfazer o volume com AcNH_4 a pH 4.5 (solução de análise).

4.3.1.2.2 - Soluções e Reagentes

- Solução de Acetato de Amónio (1M) - Pesar 77.08 gramas de NH_4 (Ac) e dissolver num copo utilizando um agitador magnético. Transfiri a solução para um balão volumétrico de 1 litro. Completar com água desionizada. Utilizando um medidor de pH verifique-se o valor de pH da solução. Ajustar o valor do pH da solução a 4.5 com ácido acético (CH_3COOH).

4.3.1.2.3 - Soluções-padrão

Para a preparação das soluções padrão de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni e Cr utilizaram-se soluções-padrão 1000 ppm (soluções Spectrosol BDH). Das soluções padrão 1000 ppm preparou-se uma solução composta intermédia de 50 ppm (Solução A) dos respectivos elementos a analisar pipetando para o efeito 5 ml das soluções-padrão

para um balão de 100 ml. Completou-se com água desionizada. No Quadro 4.5 apresenta-se a gama de padrões preparada a partir da diluição da solução intermédia composta em balões volumétricos de 100 ml. Perfez-se o volume com AcNH_4 1 M a pH 4.5.

Quadro 4.5 - Gama de padrões.

ml Solução 1000 ppm Fe	ml Solução A 50 ppm	ppm Cu, Pb, Zn, Mn Ni, Cr	ppm Fe
0.25	0.5	0.25	2.5
0.50	1.0	0.50	5.0
1.00	2.0	1.00	10.0
2.00	4.0	2.00	20.0
3.00	6.0	3.00	30.0
5.00	10.0	5.00	50.0

4.3.1.3 - Extracção com cloridrato de hidroxilamina 0.1 M numa solução de HNO_3 0.01 M

4.3.1.3.1 - Modo Operatório

Ao resíduo da extracção com o AcNH_4 adicionar 20 ml de cloridrato de hidroxilamina 0.1 M. Fechar o tubo com uma rolha de polietileno e agitar num agitador mecânico, durante o tempo necessário, até acabar a reacção. Após a agitação, centrifugar e filtrar o sobrenadante para um copo de Teflon (guardar o resíduo da centrifugação para as extracções seguintes). Colocar o copo de Teflon numa placa de aquecimento a 100 °C e deixar evaporar completamente a solução. Ao resíduo da evaporação adicionar 2 ml de HNO_3 concentrado (65%) e deixar evaporar completamente. Ao novo resíduo da evaporação adicionar 10 ml de HCl a 10 %. Deixar o resíduo dissolver-se por completo. Transferir a solução para um balão de 25 ml e perfazer o volume com água desionizada (solução de análise). A destruição da hidroxilamina deve-se ao facto de a sua presença na chama originar uma má reprodutibilidade dos resultados.

4.3.1.3.2 - Soluções e Reagentes

- Solução de Cloridrato de Hidroxilamina 0.1 M numa solução de HNO₃ 0.01M - Dissolver 6.949 gramas de cloridrato de hidroxilamina numa solução de ácido nítrico 0.01 M. Agitar até dissolver completamente. Perfazer o volume a 2 litros com a solução de ácido nítrico 0.01 M.
- Solução de Ácido Nítrico 0.01 M - Dilua 3.6 ml de HNO₃ concentrado num balão de 2 litros. Ajuste o volume com água desionizada.
- Solução de Ácido Clorídrico 10% - diluir 270 ml de HCl concentrado (37%) num balão de 1 litro. Diluir, perfazendo o volume com água desmineralizada.

4.3.1.3.3 - Soluções-padrão

Para a preparação das soluções-padrão de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni e Cr utilizaram-se soluções-padrão 1000 ppm (soluções Spectrosol BDH). Das soluções-padrão 1000 ppm preparou-se uma solução composta intermédia de 50 ppm (Solução A) dos respectivos elementos a analisar pipetando para o efeito 5 ml das soluções-padrão para um balão de 100 ml. Completou-se com água desionizada. No Quadro 4.6 apresenta-se a gama de padrões preparada a partir da diluição da solução intermédia composta em balões volumétricos de 100 ml. Perfez-se o volume com água desionizada.

Quadro 4.6 - Gama de padrões.

ml Solução 1000 ppm Fe	ml Solução A 50 ppm	ppm Cu, Pb, Zn, Mn Ni, Cr	ppm Fe
0.25	0.5	0.25	2.5
0.50	1.0	0.50	5.0
1.00	2.0	1.00	10.0
2.00	4.0	2.00	20.0
3.00	6.0	3.00	30.0
5.00	10.0	5.00	50.0

4.3.1.4 - Extração com o reagente de Tamm no escuro

4.3.1.4.1 - Modo Operatório

Ao resíduo da extração com o cloridrato de hidroxilamina adicionar 40 ml de reagente de Tamm. Agitar num agitador mecânico, ao abrigo da luz, durante o tempo necessário, até acabar a reacção. Centrifugar e filtrar o sobrenadante para um balão volumétrico de 50 ml e perfazer o volume com o reagente de Tamm (guardar o resíduo da centrifugação para as extrações seguintes). A utilização directa do reagente de Tamm, nas determinações, origina uma depressão de sinal na leitura dos elementos metálicos analisados em especial no ferro. Colocar os 50 ml da solução de oxalato num copo de vidro de 250 ml. Juntar 20 ml de água régia. Evaporar a seco a uma temperatura constante de 120°C. Juntar 3 ml de H₂O₂ a 130 volumes. Evaporar a seco. Retomar o evaporado com 10 ml de HNO₃ 4N, e completar com água a 50 ml.

4.3.1.4.2. - Soluções e Reagentes

- Reagente de Tamm - A 250 ml de água desionizada adicionar 12.6 g de ácido oxálico [C₂H₂O₄.2 H₂O; M=126.07 g/mol] e 24.9 g de oxalato de amónia [(NH₄)₂C₂O₄. H₂O; M = 142.11 g/mol]. Agitar até dissolver completamente. Transferir a solução para um balão volumétrico de capacidade 1 litro e completar o volume com água desionizada.
- Água Régia
- H₂O₂ a 130 volumes
- HNO₃ 4N - Diluir 560 ml de ácido nítrico concentrado num balão volumétrico de 1 litro. Completar o volume com água desmineralizada.

4.3.1.4.3.- Gama de padrões

Para a preparação das soluções-padrão de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni e Cr utilizaram-se soluções-padrão 1000 ppm (soluções Spectrosol BDH). Das soluções-padrão 1000

ppm preparou-se uma solução composta intermédia de 50 ppm (Solução A) dos respectivos elementos a analisar pipetando para o efeito 5 ml das soluções-padrão para um balão de 100 ml. Completou-se com água desionizada. No Quadro 4.7 apresenta-se a gama de padrões preparada a partir da diluição da solução intermédia composta em balões volumétricos de 100 ml. Perfez-se o volume com HNO₃ 4N.

Quadro 4.7 - Gama de padrões.

ml Solução 1000 ppm Fe	ml Solução A 50 ppm	ppm Cu, Pb, Zn, Mn Ni, Cr	ppm Fe
0.25	0.5	0.25	2.5
0.50	1.0	0.50	5.0
1.00	2.0	1.00	10.0
2.00	4.0	2.00	20.0
3.00	6.0	3.00	30.0
5.00	10.0	5.00	50.0

4.3.1.5 - Extracção com o peróxido de hidrogénio a 130 volumes

4.3.1.5.1. - Modo Operatório

Ao resíduo da extracção com o reagente de Tamm no escuro adicionar 1 ml de H₂O₂ a 130 volumes (dado que a reacção pode ser violenta, adicionar algumas gotas de etanol e esperar cerca de 10 minutos). Colocar o tubo num bloco de alumínio apropriado, que deve ser mantido, por meio de uma placa de aquecimento, à temperatura de 60°C. Deixar evaporar completamente a solução. Repetir esta operação três vezes, a fim de evitar reacções violentas. Adicionar um determinado volume de H₂O₂ e deixar evaporar completamente. Registrar o tempo de evaporação. Ao resíduo da evaporação adicionar 10 ml de AcNH₄ 1 M a pH 4.5, fechar o tubo com uma rolha de polietileno e agitar durante uma hora num agitador mecânico. Após a agitação centrifugar e filtrar o sobrenadante para um balão volumétrico de 25 ml (guardar o resíduo da centrifugação para as extracções seguintes). Perfazer o volume com AcNH₄

a pH 4.5 (solução de análise).

Adicionar volumes crescentes de H_2O_2 e repetir a operação. Continuar o tempo necessário até acabar a reacção.

4.3.1.5.2 - Soluções e Reagentes

- H_2O_2 a 130 volumes
- Etanol
- Acetato de Amónio 1 M a pH 4.5

4.3.1.5.3. - Soluções-padrão

Para a preparação das soluções-padrão de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni e Cr utilizaram-se soluções-padrão 1000 ppm (soluções Spectrosol BDH). Das soluções-padrão 1000 ppm preparou-se uma solução composta intermédia de 50 ppm (Solução A) dos respectivos elementos a analisar pipetando para o efeito 5 ml das soluções-padrão para um balão de 100 ml. Completou-se com água desionizada. No Quadro 4.8 apresenta-se a gama de padrões preparada a partir da diluição da solução intermédia composta em balões volumétricos de 100 ml. Perfez-se o volume com $AcNH_4$ 1 M a pH 4.5.

Quadro 4.8 - Gama de padrões.

ml Solução 1000 ppm Fe	ml Solução A 50 ppm	ppm Cu, Pb, Zn, Mn Ni, Cr	ppm Fe
0.25	0.5	0.25	2.5
0.50	1.0	0.50	5.0
1.00	2.0	1.00	10.0
2.00	4.0	2.00	20.0
3.00	6.0	3.00	30.0
5.00	10.0	5.00	50.0

4.3.1.6.- Extração com o reagente de Tamm sob radiação UV

4.3.1.6.1. - Modo Operatório

Ao resíduo da extração com o cloridrato de hidroxilamina adicionar 40 ml de reagente de Tamm. Colocar os tubos sob uma lâmpada de radiação UV, com uma potência aproximada de 300 W, e deixar o tempo necessário até acabar a reação (agitar periodicamente de modo a favorecer esta). Centrifugar e filtrar o sobrenadante para um balão volumétrico de 50 ml e perfazer o volume com o reagente de Tamm (guardar o resíduo da centrifugação para as extrações seguintes). Colocar os 50 ml da solução de oxalato num copo de vidro de 250 ml. Juntar 20 ml de água régia. Evaporar a seco a uma temperatura constante de 120°C. Juntar 3 ml de H₂O₂ a 130 volumes. Evaporar a seco. Retomar o evaporado com 10 ml de HNO₃ 4N, e completar com água a 50 ml.

4.3.1.6.2 - Soluções e Reagentes

- Reagente de Tamm - A 250 ml de água desionizada adicionar 12.6 g de ácido oxálico [C₂H₂O₄.2 H₂O; M=126.07 g/mol] e 24.9 g de oxalato de amónia [(NH₄)₂C₂O₄. H₂O; M = 142.11 g/mol]. Agitar até dissolver completamente. Transferir a solução para um balão volumétrico de capacidade 1 litro e completar o volume com água desionizada.
- Água régia
- H₂O₂ a 130 volumes
- HNO₃ 4N

4.3.1.6.3 - Gama de padrões

Para a preparação das soluções-padrão de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni e Cr utilizaram-se soluções padrão 1000 ppm (soluções Spectrosol BDH). Das soluções-padrão 1000 ppm preparou-se uma solução composta intermédia de 50 ppm (Solução A) dos respectivos elementos a analisar pipetando para o efeito 5 ml das soluções-padrão

para um balão de 100 ml. Completou-se com água desionizada. No Quadro 4.9 apresenta-se a gama de padrões preparada a partir da diluição da solução intermédia composta em balões volumétricos de 100 ml. Perfez-se o volume com HNO₃ 4N.

Quadro 4.9 - Gama de padrões.

ml Solução 1000 ppm Fe	ml Solução A 50 ppm	ppm Cu, Pb, Zn, Mn Ni, Cr	ppm Fe
0.25	0.5	0.25	2.5
0.50	1.0	0.50	5.0
1.00	2.0	1.00	10.0
2.00	4.0	2.00	20.0
3.00	6.0	3.00	30.0
5.00	10.0	5.00	50.0

4.3.1.7 - Ataque triácido do resíduo

Transferir o resíduo da extracção com o reagente de Tamm sob radiação U.V. para um copo de teflon. Deixar secar e pesar. Adicionar 3 ml de HCl concentrado (37%), 2 ml de HNO₃ concentrado (65%) e 1 ml de HF concentrado (40%). Colocar numa placa de aquecimento a 100°C e deixar evaporar completamente. Retomar o resíduo com 10 ml de HNO₃ 4N. Transferir para um balão volumétrico de 25 ml e perfazer o volume com água desmineralizada. Separar o resíduo insolúvel por centrifugação e filtrar o sobrenadante para frascos de polietileno.

4.4 - CONTROLO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

A reprodutibilidade estatística das análises químicas podem ser estimadas por vários métodos, entre os quais são bem conhecidos os propostos por Craven (1953, in Cardoso Fonseca, 1977), Bauer (1960, in Cardoso Fonseca, 1977) e Garrett (1969, 1973).

Para o cálculo da reprodutibilidade, foi utilizado o método de Garrett uma vez que este método permite-nos efectuar o controlo estatístico dos resultados a partir do cálculo da variância analítica, tendo em conta a análise em duplicado de pelo menos 10% do número total das amostras. A fórmula utilizada para o cálculo do valor da reprodutibilidade analítica para um nível de significância $P_{0.05}$ foi a seguinte:

$$R (\%) = [(1.96 \times s_A) / x_b] \times 100$$

em que:

R - reprodutibilidade analítica

s_A - desvio padrão

x_b - média dos logarítmos dos valores dos duplicados

Valores inferiores a 5% definem-nos um método perfeitamente reprodutível, valores entre 5% e 25% um método reprodutível e valores acima de 25% um método não reprodutível.

Os valores de reprodutibilidade analítica para os elementos Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr, situaram-se entre 4% e os 13% para um nível de significância de $P_{0.05}$.

Nas determinações utilizando a técnica de fluorescência de RX os valores de reprodutibilidade variaram para os elementos analisados (Si, Mg, Ca, Al, Ti, K, Na,) entre 1% e 10 % para um nível de significância de $P_{0.05}$.

O índice de fiabilidade da extracção química sequencial foi estimado tendo em linha de conta o somatório das concentrações obtidas nas diferentes fases de extracção e o valor da concentração de um dado elemento obtido por decomposição total. Os valores obtidos variaram entre 85% e 110%. Estes valores foram tomados como aceitáveis uma vez que as amostras escolhidas apresentavam valores bastante elevados nos elementos analisados.

O controlo analítico para as amostras de água teve como base a leitura dos diferentes parâmetros em amostras duplas. Os valores de reprodutibilidade variaram entre 1% e 5 % para os aniões e catiões maiores e 2% a 7% para as espécies e elementos vestigiais.

CAPÍTULO 5

**DISPERSÃO DE OLIGOELEMENTOS
EM DIFERENTES MEIOS AMOSTRAIS**

5.1- CARACTERIZAÇÃO GLOBAL DO CONCELHO UTILIZANDO OS SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA COMO MEIO AMOSTRAL

Numerosos estudos de reconhecimento geoquímico à escala regional apontam as amostras de sedimentos de linhas de água como um meio fácil, rápido e barato de cartografar a distribuição dos elementos (Moriarty e Hanson, 1988; Zhang et al., 1988; Horming et al., 1989; e Tiller et al., 1989).

A sua análise química é particularmente útil para a detecção das fontes de poluição e permite a selecção de locais de amostragem de águas para análises de rotina de metais oriundos dos efluentes que são frequentemente lançados nas águas superficiais.

A análise de uma amostra de sedimento apresenta vantagens em relação a uma análise de uma amostra de água, nomeadamente:

- para as amostras de sedimentos colhidas com um certo intervalo de tempo, as flutuações na concentração dos metais pesados são bastante menores que na água;
- as concentrações associadas aos sedimentos são aproximadamente três vezes superiores em ordem de grandeza à das águas, reduzindo, portanto, os problemas inerentes à análise de concentrações muito fracas e também os associados à contaminação.

Assim a utilização dos sedimentos torna-se extremamente vantajosa uma vez que, os contaminantes são rapidamente adsorvidos pelos constituintes da amostra podendo a sua detecção ser difícil na análise de águas. Durante períodos de reduzido caudal, o material transportado em suspensão sedimenta no leito das linhas de água, sendo parcialmente incorporado (Forstner e Salomons, 1980).

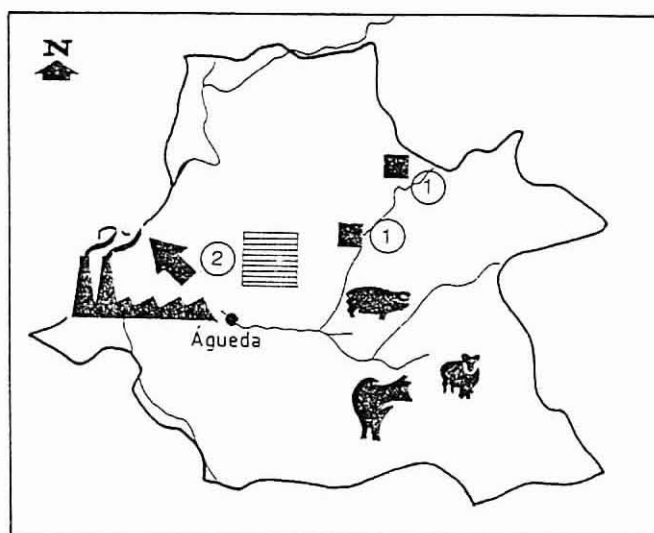
Numa primeira etapa do estudo pretendeu-se efectuar um reconhecimento regional multielementar baseado na informação obtida a partir de uma campanha de recolha de sedimentos de linhas de água. Apoiados nos resultados dessa campanha foi possível definir a distribuição regional dos elementos estudados na área amostrada,

assim como zonas anómalas de origem mineira e de origem antropogénica.

Numa segunda etapa, efectuaram-se estudos mais detalhados no sentido de precisar a forma e as dimensões das anomalias e os suportes mineralógicos dos elementos em meios amostrais diferenciados.

5.1.1 - PRINCIPAIS ENTRADAS DE POLUENTES

Na figura 5.1 indicam-se as principais entradas de poluentes das zonas industriais, agrícolas e mineiras.



Legenda







-  - Actividade pecuária (bovinos, caprinos e suínos)
-  - Unidades industriais
-  - Unidades industriais poluentes
-  - Águas residuais de aglomerados populacionais
-  ① - Minas abandonadas
-  ② - Parques e zonas industriais

Figura 5.1 - Principais entradas de poluentes nas zonas industriais, agrícolas e mineiras.

No percurso dos rios Agadão e Alfusqueiro, dado que a sua implantação é efectuada em zonas peneplanizadas e montanhosas, verifica-se que a actividade industrial é quase inexistente. Existe uma ou outra unidade de produção de suínos (Ponte da Várzea), e bem assim alguns aviários (Destriz) que podem constituir fontes poluidoras.

No percurso superior a médio do rio Águeda verifica-se que a actividade industrial é diminuta. Resume-se a uma unidade de exploração de águas naturais em Varzielas e a uma pedreira entre S. João do Monte e Belazaima. Estas zonas encontram-se intensamente arborizadas.

No percurso inferior, que se espraia na planície aluvionar, abundam os agregados populacionais dos quais se destaca a cidade de Águeda. As principais fontes de poluição são as zonas de forte implantação industrial (Parque Industrial de Águeda) conduzindo ao lançamento de vultuosas descargas de esgotos e efluentes.

À metalomecânica atribui-se a responsabilidade da poluição com metais pesados; à fiação e tecelagem, às destilarias, ao matadouro, aos lagares de azeite e aos esgotos domésticos a poluição orgânica e industrial.

No Quadro 5.1 apresenta-se um resumo das actividades mais importantes para os aglomerados populacionais mais importantes (Pereira Gil, 1988).

Quadro 5.1 - Aglomerados populacionais mais importantes e principais actividades.

AGLOMERADO POPULACIONAL	ACTIVIDADES INDUSTRIAIS E AGRÍCOLAS MAIS IMPORTANTES	BACIA A QUE PERTENCE
Varziela	Agricultura tradicional; Unidade de engarrafamento de água mineral	Rio Águeda
S. João do Monte	Margens florestadas; Pedreira	Rio Águeda
Préstimo	Exploração florestal e Exploração mineira (Mina das Talhadas)	Rio Alfusqueiro
Boi	Exploração agrícola	Rio Agadão
Agadão	Exploração florestal e agrícola	Rio Agadão
Redonda	Exploração florestal	Rio Águeda
Bolfiar	Explorações agrícolas florestais	Rio Águeda
Águeda	Esgotos domésticos, Indústria metalomecânica, Oficinas mecânicas, Lagares de azeite, Destilarias, Fiação, Tecelagem e Explorações agrícolas marginais	Rio Águeda
Óis da Ribeira	Exploração agrícola marginal	Rio Águeda

5.1.2 - UTILIZAÇÃO DA ESTATÍSTICA UNIVARIADA E MULTIVARIADA

5.1.2.1 - Estatística Univariada

A matriz de dados resultante da campanha global de amostragem de sedimentos de linhas de água do Concelho de Águeda é constituída por 1096 amostras (Anexo I) e 9 variáveis (concentrações em Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr).

O Quadro 5.2 sumariza o valor dos estatísticos das nove variáveis Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr.

Quadro 5.2 - Valores estatísticos dos dados correspondentes à campanha global de recolha de sedimentos de linhas de água no concelho de Águeda (valores em ppm com excepção do Fe que é expresso em %).

ELEMENTO	MÉDIA	MÉDIA GEOMÉTRICA	DESVIO PADRÃO	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO	VARIAÇÃO DE TEORES
Fe	2.5	2.2	1.5	59	0.2 - 33.6
Cu	59	35	178	304	3 - 3462
Pb	71	56	133	188	12 - 2842
Zn	193	106	869	451	11 - 27112
Mn	215	125	358	167	0.9 - 4482
Cd	2.6	2.5	0.9	35	0.6 - 9.3
Co	27	20	35	128	1 - 662
Ni	61	35	422	697	2 - 13618
Cr	84	29	1444	1725	1 - 47730

Da análise da tabela é possível verificar que, para alguns elementos, a variação dos valores à volta da média medida pelos coeficientes de variação é elevada.

Os valores mais elevados não foram rejeitados no tratamento estatístico, dado que, a definição das anomalias está dependente desses valores.

Com vista a visualizar as características dos dados apresenta-se na figura 5.2 os diagramas extremos-quartis das nove variáveis em estudo. Para cada variável

foram calculadas as seguintes medidas: mínimo, 1º quartil, mediana, 3º quartil e máximo. A escolha da mediana deve-se ao facto de esta ser uma medida mais robusta, isto é, um valor anómalo não se reflecte ou reflete-se muito pouco no valor da mediana (Murteira e Black, 1983).

Da análise da figura 5.2 verifica-se que as variáveis Cu, Pb, Zn, Ni, Cr e Mn apresentam uma maior amplitude de valores, comparativamente às variáveis Co, Fe, e Cd.

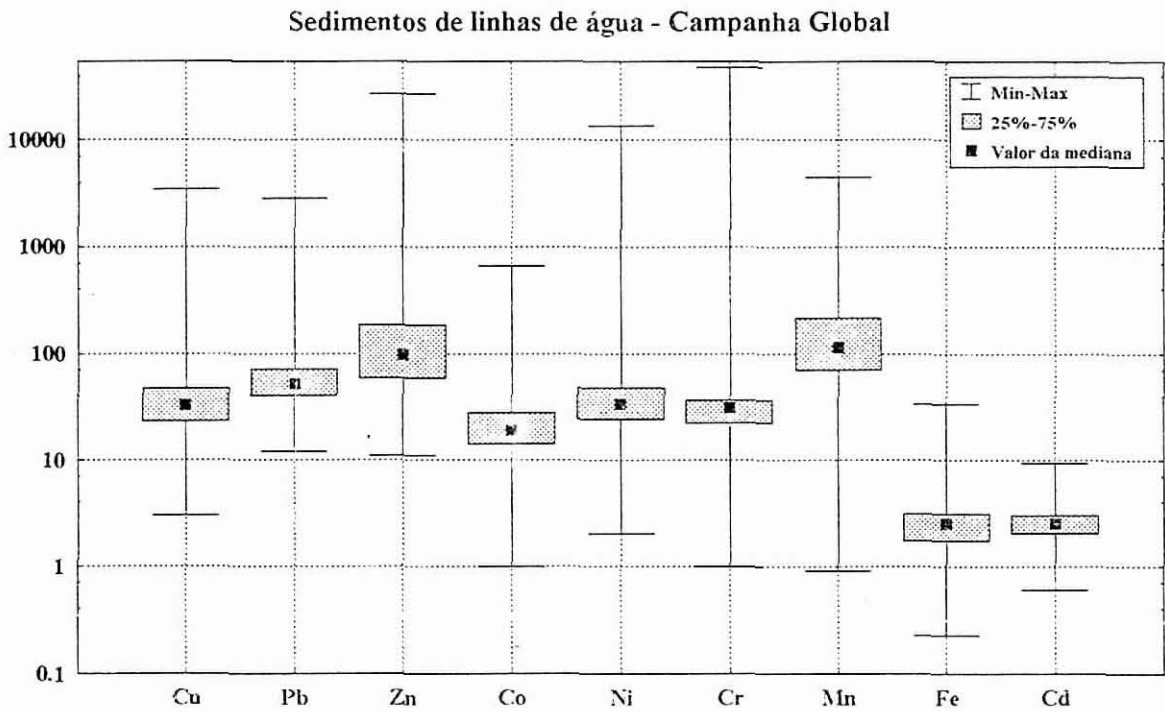


Figura 5.2 - Diagrama extremos-e-quartis para as variáveis Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr em amostras de sedimentos de linhas de água (Valores de Fe em %, restantes elementos em ppm).

As variáveis Cu, Pb, Zn, Ni, Cr e Mn apresentam ainda valores centrais (mediana) mais elevados que as variáveis Co e Cd. Da observação da figura destaca-se que as variáveis em questão apresentam uma dispersão de valores centrais (50%)

não muito acentuada referindo-se, no entanto, que o caso do Zn e do Mn em que a dispersão é mais notória.

A deslocação do ponto central para um dos extremos traduz a assimetria das distribuições.

A transformação logarítmica foi extremamente importante na redução efectiva da assimetria das distribuições. Tal transformação, reduziu o problema causado pelos valores extremos, problema típico em casos de contaminações antropogénicas e de origem mineira.

Ahrens (1954 a) sugeriu a hipótese da lognormalidade da distribuição dos elementos menores e vestigiais em materiais geológicos. A lognormalidade das distribuições dos diferentes elementos foi testada numa primeira aproximação empregando o teste de distribuição desenvolvido por Ahrens (1954):

Distribuição normal	$\bar{X} / Mg = 1$
Distribuição lognormal	$\bar{X} / Mg > 1$ quando $x-2s \leq 0$

Numa primeira análise, o teste da lognormalidade das distribuições dos diferentes elementos, no nosso caso, foi efectuada tendo em conta os critérios desenvolvidos por Ahrens.

Numa segunda análise aplicou-se um teste de ajustamento à distribuição, o teste clássico de Pearson baseado na distribuição do Qui-Quadrado, por forma a confirmar os resultados obtidos anteriormente .

5.1.2.2 - Estatística multivariada: aplicação da análise factorial

A utilização e o desenvolvimento de técnicas computacionais permitiu implementar sistemas de tratamento automático dos dados de um levantamento geoquímico com a consequente racionalização da sua interpretação.

A quantidade de informação gerada por um levantamento requer, para facilidade

interpretativa, a utilização de processos de análise multivariada (Nichol et al., 1969; Garrett e Nichol, 1969; Woodsworth, 1971; Saager e Sinclair, 1974; Closs e Nichol, 1975; Tripathi, 1979; Ajayi, 1981 e Rose et al, 1983).

Cardoso Fonseca et al., (1984) desenvolveu metodologia que permitiu visualizar a estrutura de intercorrelação entre elementos cujas linhas gerais assentavam no algoritmo de análise em componentes principais com ou sem rotação Varimax proposto por Cameron (1967). A aplicação deste método matemático permite identificar grupos de elementos que têm idêntico comportamento (factores) representando efeitos integrados de variáveis e processos geoquímicos (valores de fundo, alteração, dispersão superficial, mineralizações, etc) bem como exprimir o efeito de cada factor em cada amostra (factor *score*).

A Análise em Componentes Principais, é uma técnica que operando sobre a matriz de correlação multielementar define os eixos dum hiperelipsóide de dispersão explicativo da variância total dos elementos analisados.

Assim, a retenção de um número K limitado de eixos, eles mesmos explicativos de uma quantidade importante de variância, traduz-se geometricamente por uma transposição de um espaço inicial a n dimensões para o espaço K dimensões ($K < n$) de mais fácil visualização. Este processo implicará uma escolha do significado de "quantidade importante de variância explicada".

Uma amostra geoquímica pode ser considerada como um ponto definido no espaço inicial a n dimensões, sendo n o número de elementos analisados. As diferentes coordenadas dessa amostra serão os teores observados sobre o "eixo elemento" correspondente. A restrição espacial resultante da análise em componentes principais efectiva-se pelo cálculo dos valores e vectores próprios da matriz de correlação ordenando-os por ordem crescente dos valores próprios calculados (Soares et. al., 1985).

A projecção dos valores próprios no sistema de eixos inicial é vulgarmente designado por "factores *loading*". Estes são indicadores em cada vector próprio (ou factor) da interligação entre os vários elementos analisados.

A determinação do número K de factores a reter obedece, geralmente, a um

critério empírico na base dos valores próprios superiores a 1 (Davis, 1973). É possível, deste modo, projectar as várias amostras no novo sistema de eixos factorial assim determinado.

Técnicas existem, que permitem uma rotação dos eixos factoriais para novas posições optimizadas, sendo a mais usual a que utiliza o critério VARIMAX (Cameron, 1967).

As coordenadas de cada amostra neste novo sistema referencial denominam-se de "factor score" e são instrumentos importantes no processo interpretativo.

Em consequência da redução das dimensões do espaço factorial é possível obter uma mais fácil visualização da informação. A projecção dos vários elementos no plano definido por pares de factores tornar-se-á um auxiliar gráfico no processo interpretativo capaz de traduzir, por um critério de distância, a interrelação dos vários elementos analisados.

Por outro lado, a projecção das amostras no mesmo plano permitirá ponderar da influência que os diferentes elementos nela exercem.

5.1.2.2.1 - Análise dos resultados obtidos a partir da cartografia dos "factores score"

Pese embora as dificuldades inerentes ao estudo da área onde existem contaminações provenientes de antigos trabalhos mineiros e de acções antrópicas, a utilização de técnicas de estatística multivariada revela-se um instrumento útil na interpretação dos dados, pois permite-nos através da cartografia dos factores scores efectuar a repartição espacial das anomalias.

O Quadro 5.3 apresenta os diferentes factores obtidos após transformação logarítmica com rotação Varimax, na base dos valores próprios superiores ou iguais a 1 (Davis 1973) eles mesmos explicativos de 72,4 % da variância total. Para facilitar a interpretação, não foram considerados os pesos menores que 0.5 dentro de cada factor.

A utilização da estatística multivariada (análise factorial) e a retenção de

Quadro 5.3 - Análise factorial após transformação logarítmica.

ELEMENTO	1º FACTOR	2º FACTOR	3º FACTOR
Cu	0.068	0.441	- 0.563
Pb	0.115	0.045	- 0.912
Zn	0.448	0.397	- 0.629
Co	0.900	0.200	- 0.105
Ni	0.428	0.798	- 0.210
Cr	0.001	0.931	- 0.170
Mn	0.825	0.007	- 0.050
Fe	0.508	0.402	- 0.080
Cd	0.738	0.115	- 0.342
Variância Explicada	46.5%	15.5%	10.4%

Variância explicada pelos três factores = 72.4%.

factores com valores próprios superiores ou iguais a 1 originou a selecção de um modelo de três factores [factor 1 (factor litológico), factor 2 (de poluição) e um terceiro factor (devido a mineralização mais poluição)].

As figuras 5.3, 5.4, 5.5 resumem a cartografia dos factores *scores* permitindo visualizar o efeito de cada factor em cada amostra, assim como a repartição espacial das anomalias.

Da observação das figuras 5.3, 5.4 e 5.5 e do Quadro 5.3 podemos constatar que:

Factor 1 - (factor litológico - Co, Mn, Cd e Fe), factor estatisticamente dominante, apresenta uma variância explicada de 46,5 %, e é um factor essencialmente litológico. A sua característica principal é a presença de pesos positivos elevados (superiores a 0.7 para Co, Ni e Cd e superiores a 0.5 para o Fe) sugerindo que este factor seja governado pela composição mineralógica dos xistos metamorfizados que constitui a

principal unidade (maior percentagem de área) geológica do Concelho de Águeda.

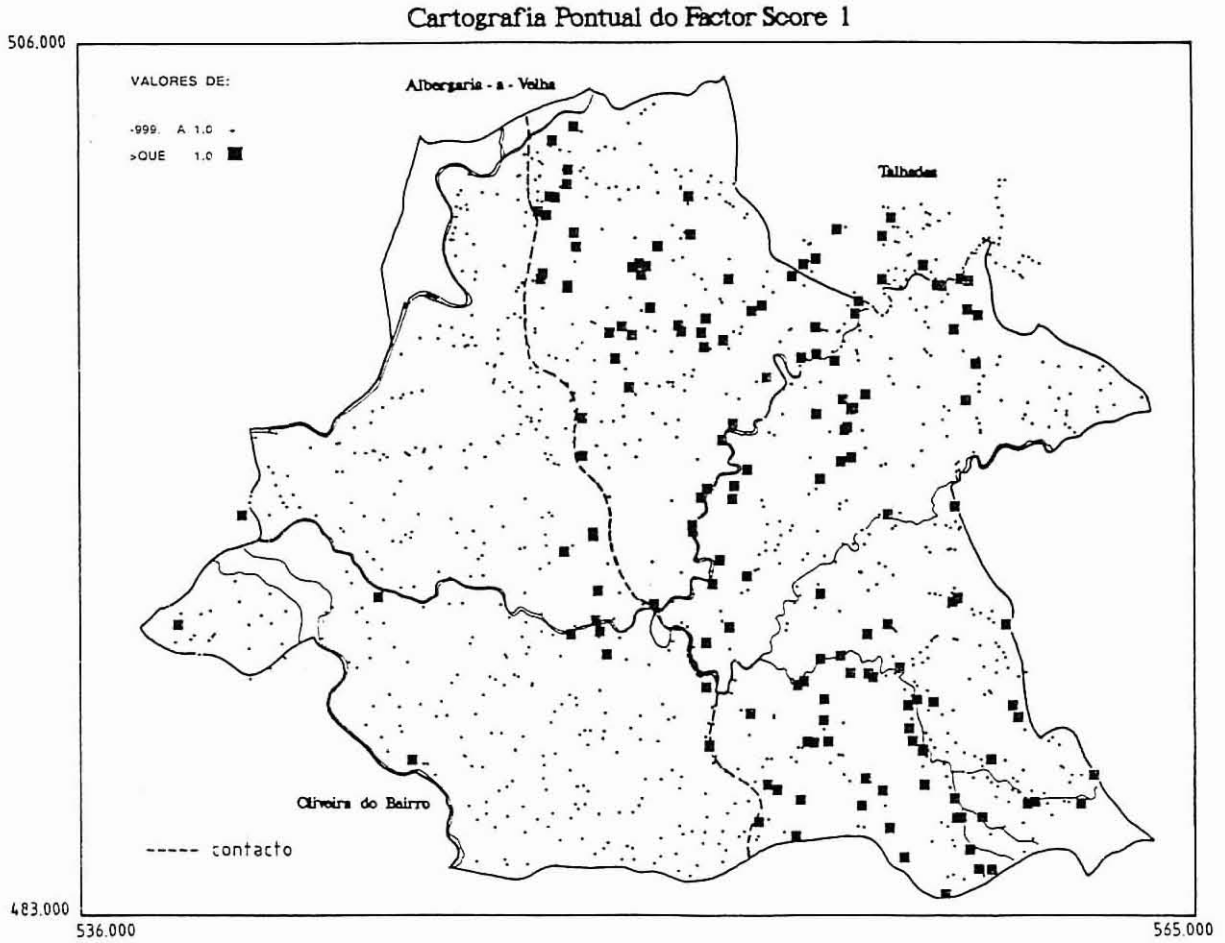


Figura 5.3 - Cartografia dos factores *scores* do factor 1. Resultados obtidos por cálculo factorial tendo como princípio a retenção de 3 factores.

É possível efectuar, com base na cartografia dos factores *scores* a separação do Complexo Xisto Grauváquico das formações mais recentes do Triássico e do Plio-Plistocénico. A separação obtida apresenta uma assinalável coincidência com a existência da falha que separa as formações mais antigas das mais recentes.

As zonas com factores *scores* elevados fora do Complexo tem ligação com a direcção de escoamento da rede de drenagem, podendo ocorrer pontualmente uma ligeira distorção na imagem obtida com o contacto que se apresenta na figura 2.4.

Factor 2 - (factor antropogénico - Cr e Ni), cuja variância explicada é de 15,5 % é um factor devido à poluição. O grupo de elementos Cr e Ni representando este factor apresentam pesos superiores a 0.7

A cartografia dos factores *scores* (Fig. 5.4) permite a identificação de várias anomalias geoquímicas associadas a estes dois elementos distribuídas espacialmente em 4 áreas, cuja localização se centra no perímetro industrial de "Águeda" perto da Estrada Nacional N°1.

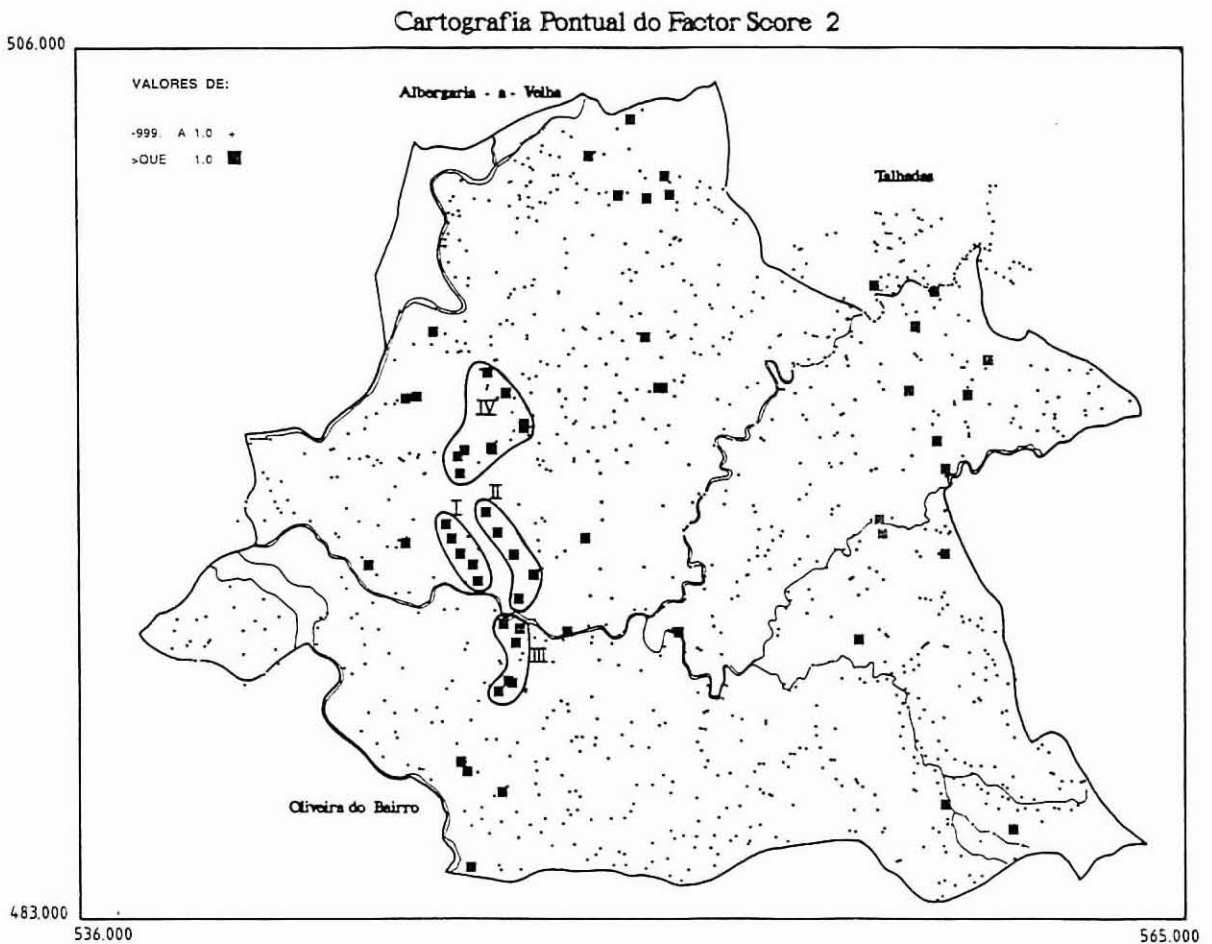


Figura 5.4 - Cartografia dos factores *scores* do factor 2. Resultados obtidos por cálculo factorial tendo como princípio a retenção de 3 factores.

Essas zonas correspondem essencialmente à Zona de Vale de Erva (zona I),

Zona de Assequins (zona II), Zona da Borralha (zona III) e Zona da Mourisca (zona IV), onde ocorre uma grande concentração de indústrias de metalomecânica e galvanoplastias.

Factor 3 - (Pb, Cu e Zn) é um factor que permite distinguir as zonas mineralizadas (ou onde existem possíveis mineralizações) existentes no concelho de Águeda, das zonas onde as anomalias são imputadas à actividade industrial. Este factor é marcado por apresentar pesos com valores negativos elevados.

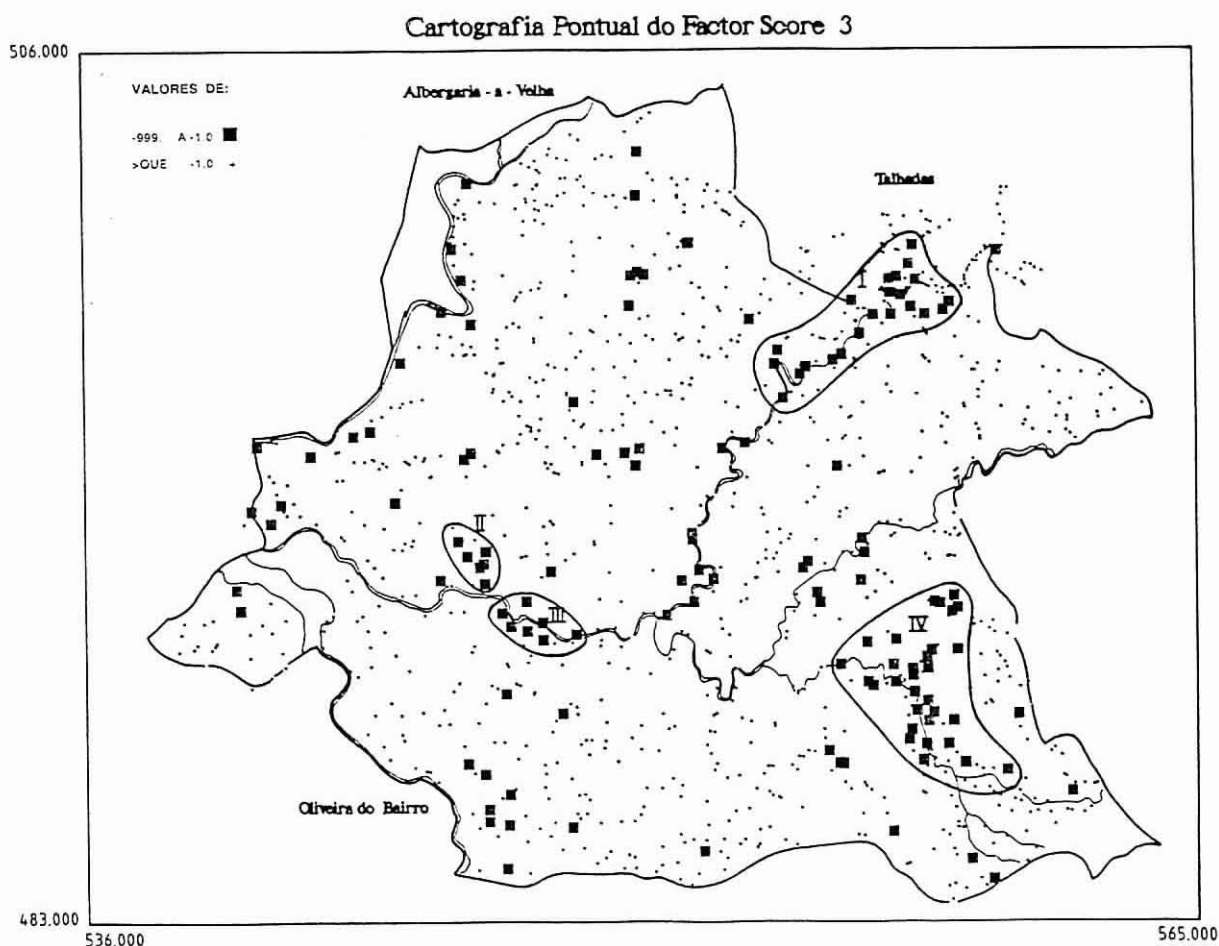


Figura 5.5 - Cartografia dos factores *scores* do factor 3. Resultados obtidos por cálculo factorial tendo como princípio a retenção de 3 factores.

Da observação da figura 5.5 é possível verificar a existência de quatro zonas onde os scores apresentam valores superiores a -1 e que são as áreas correspondentes designadamente, às zona das Talhadas - À dos Ferreiros (são conhecidas nestas zona mineralizações de Pb, Cu e Zn-Zona I), Vale de Erva (Zona II), Borralha (Zona III) e Agadão - Castanheira do Vouga (Zona IV).

Na zona das Talhadas existe um importante filão que foi explorado durante os anos 50 encontrando-se essa exploração inactiva neste momento. Contudo, as escombrelas existentes nas encostas contribuem para a ocorrência de valores anómalos na zona. A ocorrência superficial promovida pelas elevadas precipitações e pelo tipo de relevo existente no local associada ao transporte mecânico pelo rio Alfusqueiro, está na origem da obtenção de uma imagem alongada na direcção NE - SW (direcção da corrente do rio Alfusqueiro). Na zona de À dos Ferreiros, existem duas saídas de mina que drenam um filão mineralizado em chumbo e em que as suas águas contribuem com elevados teores em metais.

Da observação da carta geológica (Fig. 2.4) é possível verificar a coincidência das imagens obtidas com a ocorrência de filões lenticulares de quartzo, eventualmente mineralizados em Cu, Pb e Zn, na zona de Agadão-Castanheira do Vouga.

Nesta zona não se conhecem trabalhos mineiros. A elevada expressão do factor pode ser indicativo de uma zona de interesse em termos de trabalhos de prospecção.

A zona do Vale de Erva e da Borralha apresentam também duas imagens em que o factor 3 tem a sua expressão. Estas duas anomalias são devidas à poluição e estão associadas à actividade industrial (metalomecânica e galvanoplastias) existentes na zona.

5.1.2.2.2 - Aplicação da filtragem linear na melhoria das imagens

As técnicas de filtragem são frequentemente utilizadas na análise e interpretação de dados de levantamentos geoquímicos, com a finalidade de se obter uma melhor imagem da distribuição regional ou por outro lado definir áreas anómalas (Chork e Salimen, 1989).

Soares et al. (1985), desenvolveram metodologia conducente à utilização da

técnica de filtragem linear sobre informação geoquímica proveniente duma amostragem de sedimentos de linhas de água. Desenvolvendo-se no domínio da análise de Fourier, esta técnica sustenta-se no princípio de que é possível associar, em termos de prospecção geoquímica, efeitos de fundo geoquímico regional ou efeitos decorrentes de valores quer erráticos quer anómalos à noção de frequência.

A utilização deste processo teve como finalidade proporcionar uma melhoria qualitativa das imagens obtidas quando da aplicação da análise factorial.

A utilização duma malha quadrada 250x250 metros permitiu obter uma imagem em que os efeitos de bordo foram praticamente eliminados.

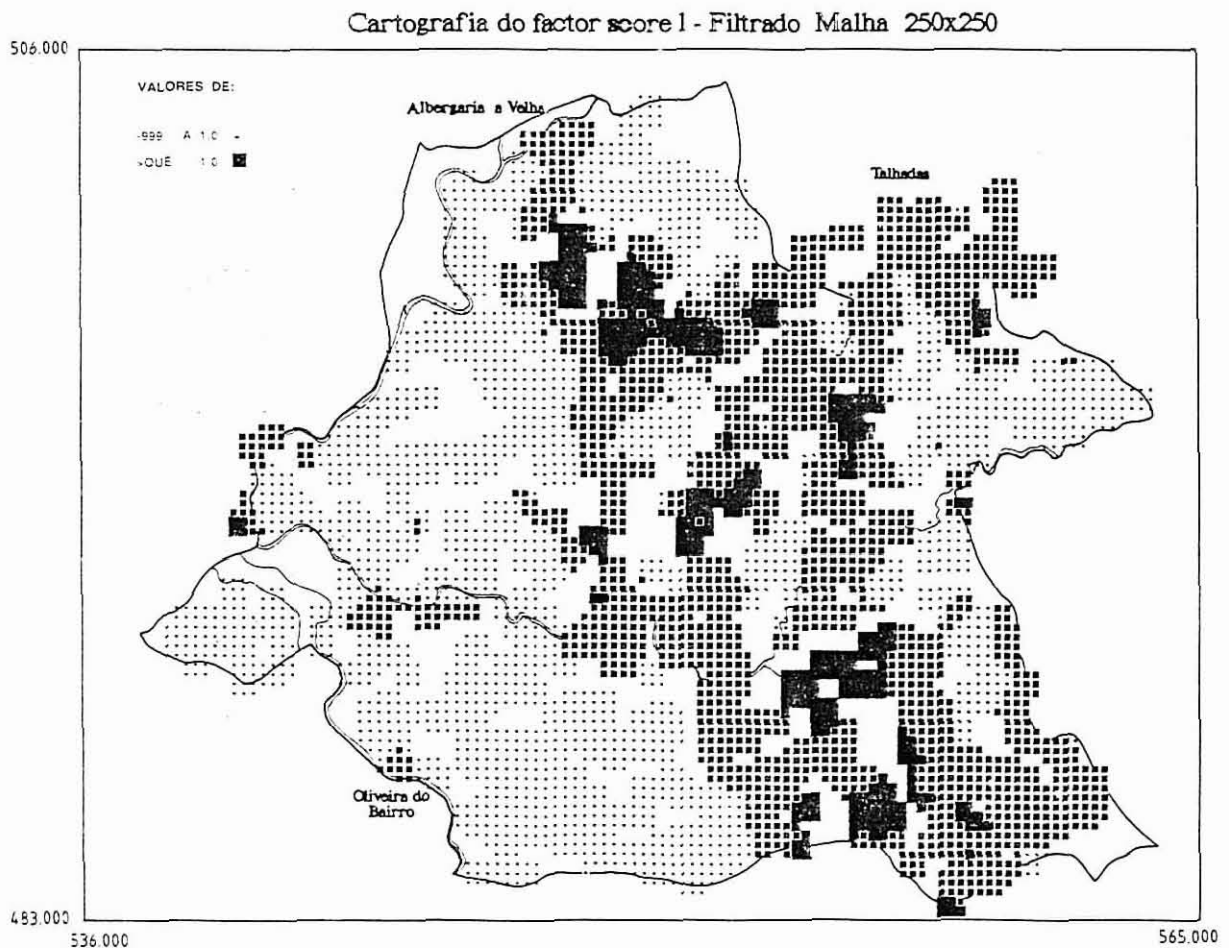


Figura 5.6 - Cartografia dos factores *scores* do factor 1 filtrado.

Da observação da figura 5.6, verifica-se que a aplicação da filtragem linear permitiu definir com maior clareza a separação entre as formações geológicas mais recentes (aluviões, terraços e grés do Triássico) e as mais antigas (complexo Xisto-Grauváquico).

Da comparação da figura 5.6 com a figura 2.4 é bem visível a coincidência da imagem obtida da cartografia do factor 1 após filtragem linear e a carta geológica do Concelho de Águeda. Os resultados obtidos corroboram a hipótese do factor 1 ser um factor com características iminentemente litológicas justificando-se pois a associação obtida para os elementos (Co, Mn e Fe).

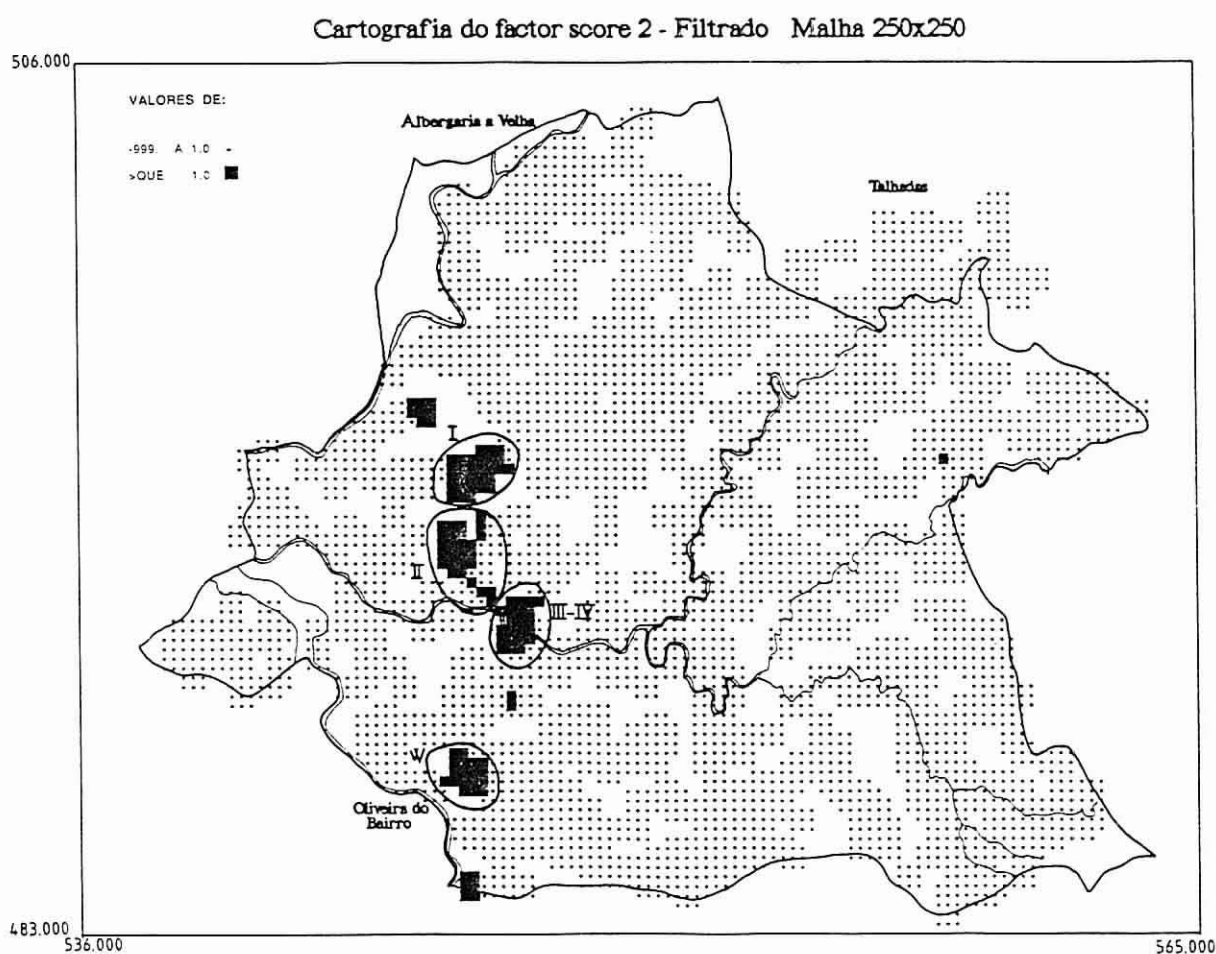


Figura 5.7 - Cartografia dos factores scores do factor 2 filtrado.

A figura 5.7 é extremamente clara quanto à origem da associação das variáveis Ni e Cr. A cartografia do factor 2 filtrado identifica claramente 4 zonas em que a associação destas duas variáveis é forte e que são as zonas de Mourisca (Zona I), Vale de Erva (Zona II), Assequins e Borralha (Zona III) e Aguada de Baixo (Zona IV) Esta associação é marcadamente antropogénica se nos lembrarmos que estas 4 zonas se localizam preferencialmente no eixo da Estrada Nacional (EN.1).

Este eixo é caracterizado pela presença assinalável de indústrias do sector metalomecânico onde este tipo de associação de elementos é típica.

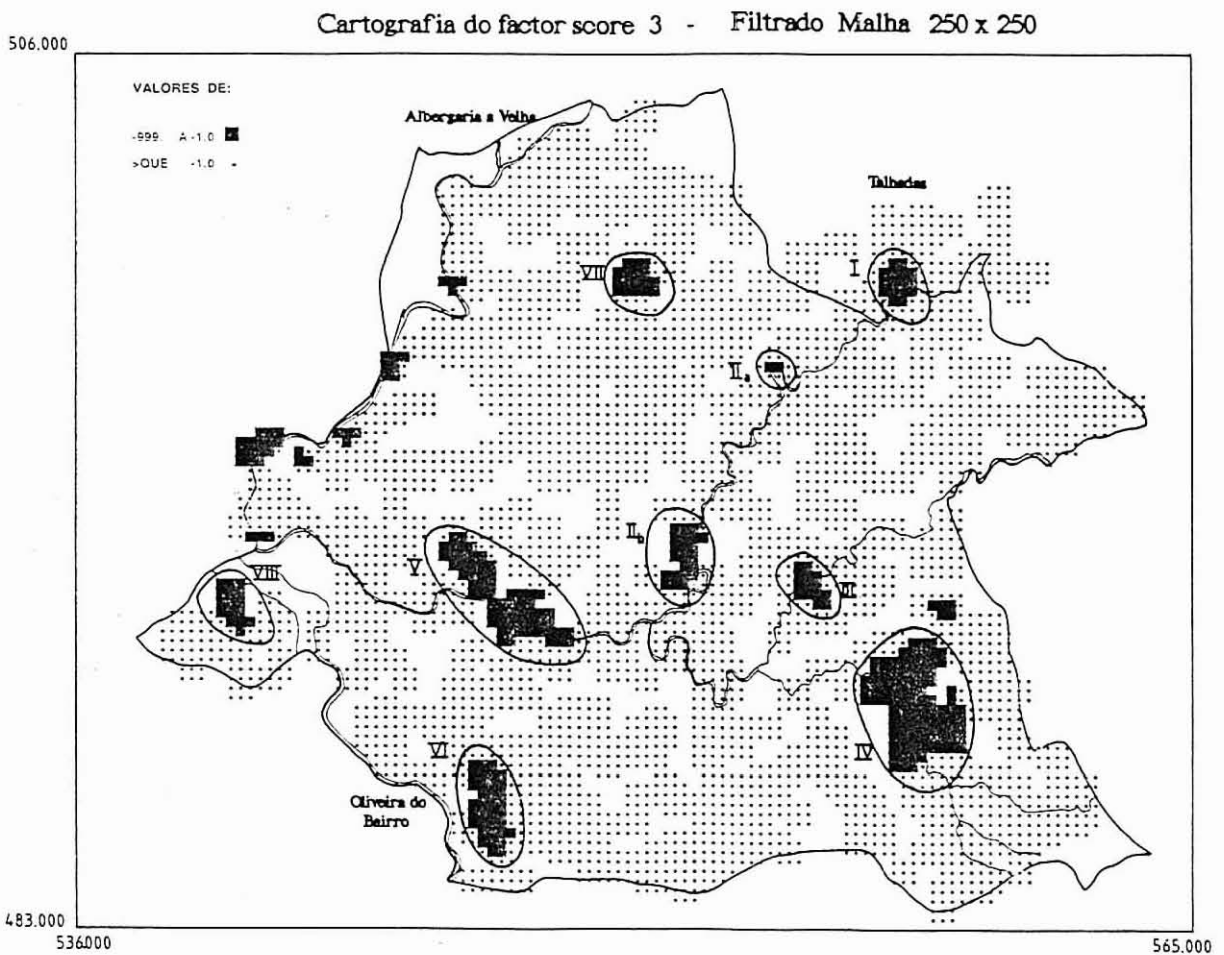


Figura 5.8 - Cartografia dos factores *scores* do factor 3 filtrado.

A análise da figura 5.8 permite identificar algumas zonas anómalas em que a associação Cu, Pb, Zn é extremamente forte.

No Concelho de Águeda é possível efectuar uma separação das zonas anómalas cartografadas em função da sua origem. Assim, podemos identificar anomalias condicionadas por factores antropogénicos (presença de indústrias de metalomecânica e galvanoplastias) e outras condicionadas pela presença de mineralizações.

As zonas I, II (a e b), III, IV assinaladas na figura 5.8 são zonas que ocorrem na formação do Complexo Xisto Grauváquico e correspondem a zonas de mineralização. A zona I localiza-se numa zona de uma antiga exploração mineira - Mina das Talhadas em que a mineralização é do tipo CGBP constituída por um complexo de sulfuretos de cobre, chumbo, zinco e ferro.

A zona IIa e IIb, estão associadas ao rio Alfusqueiro e corresponde a sedimentos que drenam pequenos filões. A zona IIa localiza-se na zona da mina do Vale do Vau.

As zonas III e IV são duas zonas onde não foram identificadas explorações mineiras. A consulta bibliográfica não assinala a existência de quaisquer mineralizações. No entanto a forte associação entre as variáveis Cu, Pb, e Zn parece indicar a presença de duas zonas de interesse do ponto de vista mineiro.

Uma comparação entre a imagem 5.8 e a carta geológica do Concelho de Águeda (Fig 2.4) permite-nos verificar que existe uma sobreposição da imagem da zona IV com dois importantes filões cartografados por Ávila Martins em 1962 entre Castanheira do Vouga e Agadão. No entanto observações de campo não permitiram visualizar em qualquer desses filões a ocorrência de nenhuma mineralização que pudesse estar na origem desta zona anómala.

As anomalias assinaladas nas zonas V, VI, VII e VIII são marcadamente de origem antrópica.

O estudo comparativo das figuras 5.8 e 5.5 permite verificar que algumas destas zonas não são bem definidas quando da cartografia pontual do factor 3. Elas só tomam expressão quando da filtragem da cartografia dos factores *scores*.

As anomalias que se desenvolvem ao longo do limite da zona são devidas ao

chamado "efeito de bordo" que não foi possível eliminar neste caso.

A presença de uma zona anómala (zona IV - figura 5.8) quando da cartografia do factor *score* 3 filtrado, e a não existência de qualquer informação local de ocorrência de mineralizações que pudessem explicar a presença dessa anomalia levou-nos a efectuar a cartografia dos diferentes elementos.

Tal procedimento teve como base de raciocínio verificar na associação Pb, Cu e Zn, qual dos elementos era mais importante na área em questão. Tendo em atenção a possibilidade da existência doutras associações, como por exemplo Zn-Cd, cartografou-se também este último elemento.

Para efectuar a respectiva cartografia utilizaram-se os valores de percentis (Quadro 5.4).

Quadro 5.4 - Valores de percentis para os diferentes elementos (valores em ppm).

ELEMENTO	P _{5%}	P _{10%}	P _{90%}	P _{95%}
Cu	10	15	85	119
Pb	29	33	100	154
Zn	30	38	320	462
Cd	1.4	1.6	3.5	4.0

As figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 correspondem às imagens obtidas a partir da cartografia dos valores de percentis para os elementos Cu, Pb, Zn e Cd.

A análise da figura 5.9 permite-nos verificar que a zona IV (Agadão) apresenta um comportamento ligeiramente diferente ao de outras zonas onde foram identificadas anomalias, tais como a Mina das Talhadas (zona I) e a Mina do Vale do Vau (zona II). Enquanto que as zonas I e II apresentam zonas anómalas em Cu, a zona IV não apresenta anomalias neste elemento.

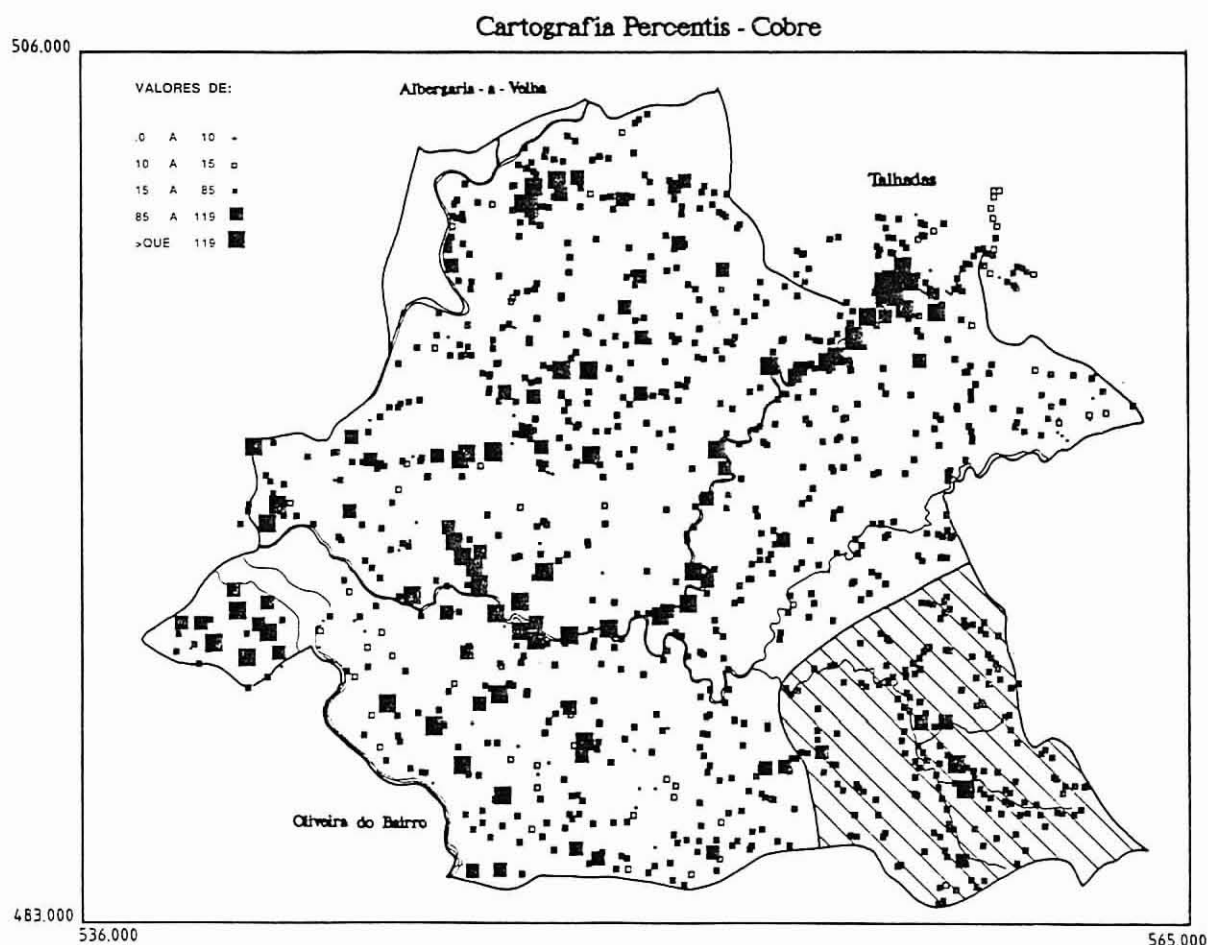


Figura 5.9 - Cartografia dos valores de percentis do elemento Cu.

As figuras 5.10, 5.11 e 5.12 revela-nos que a zona IV apresenta valores anómalos nos elementos Pb, Zn e Cd.

Os resultados obtidos levam-nos a pensar que a zona IV terá uma mineralização ligeiramente diferente das que ocorrem nas zonas I e II respectivamente na Mina das Talhadas e na Mina do Vale do Vau.

Cartografia Percentis - Chumbo

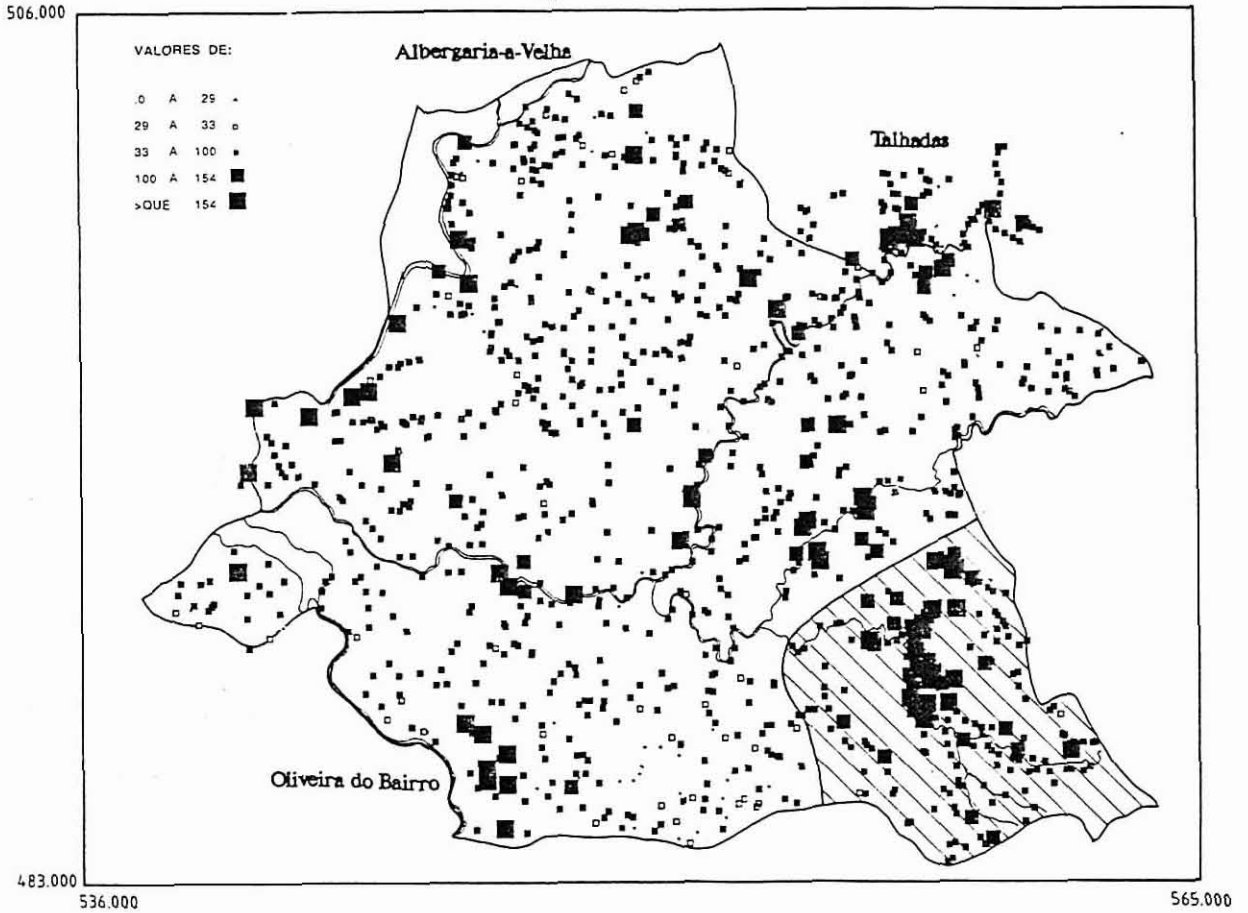


Figura 5.10 - Cartografia dos valores de percentis do elemento Pb.

A presença de teores elevados de Cd e de Zn podem sugerir a presença de blenda cadmífera associada à mineralização em Pb. A presença de calcopirite na Mina das Talhadas está na origem da obtenção de elevados valores em Cu, enquanto que a ausência de uma anomalia em Cu na zona de Agadão poderá indicar-nos que a mineralização existente é predominantemente do tipo galena-blanda.

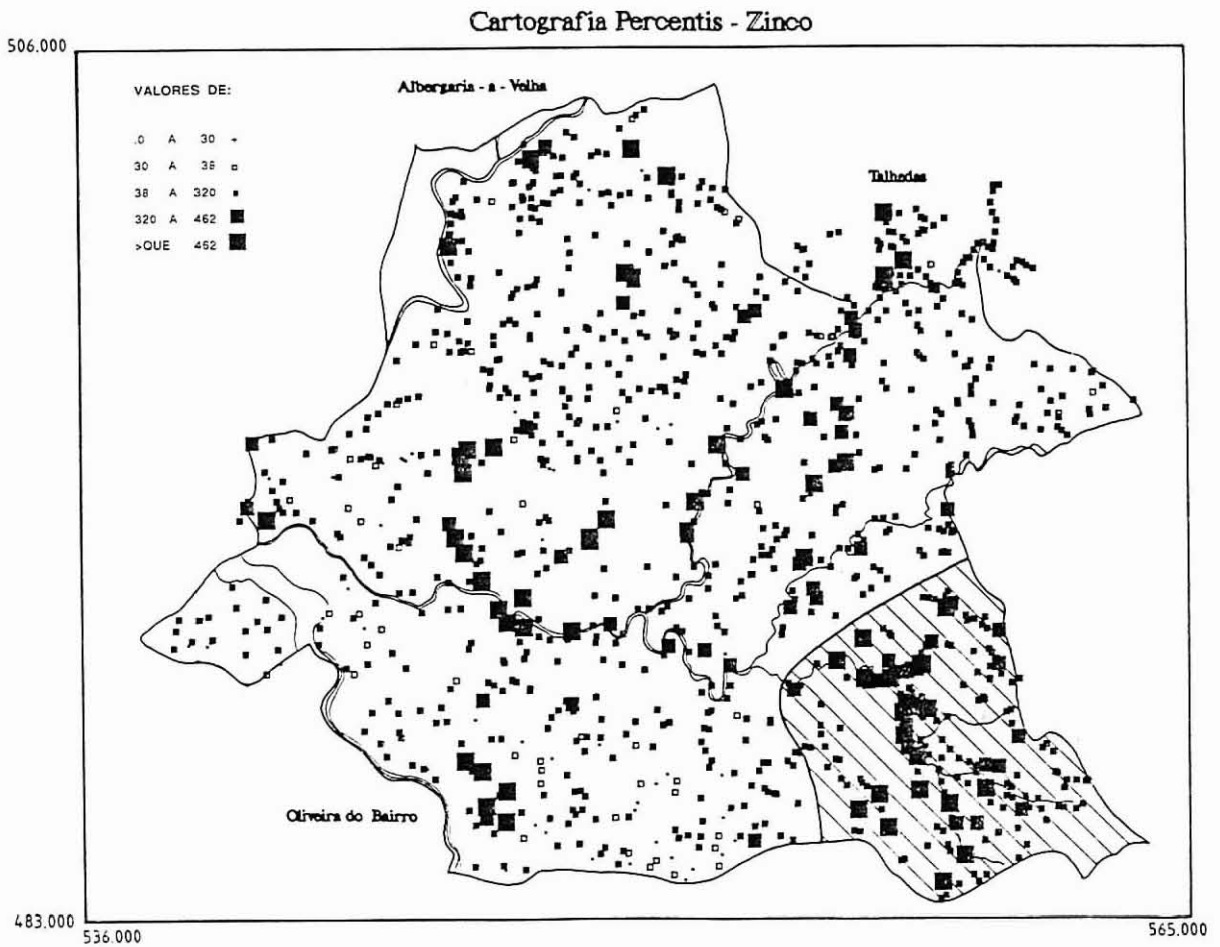


Figura 5.11 - Cartografia dos valores de percentis do elemento Zn.

O facto do Cd não se encontrar associado ao factor III mas sim ao factor I deve-se a que, por um lado, a variável Fe está associada à litologia existente e aos sulfuretos oxidados e, por outro o Cd poderá estar associado aos óxidos de ferro resultantes da oxidação dos sulfuretos.

5.1.3 - SÍNTESE INTERPRETATIVA

A utilização dos sedimentos de linhas de água no reconhecimento regional

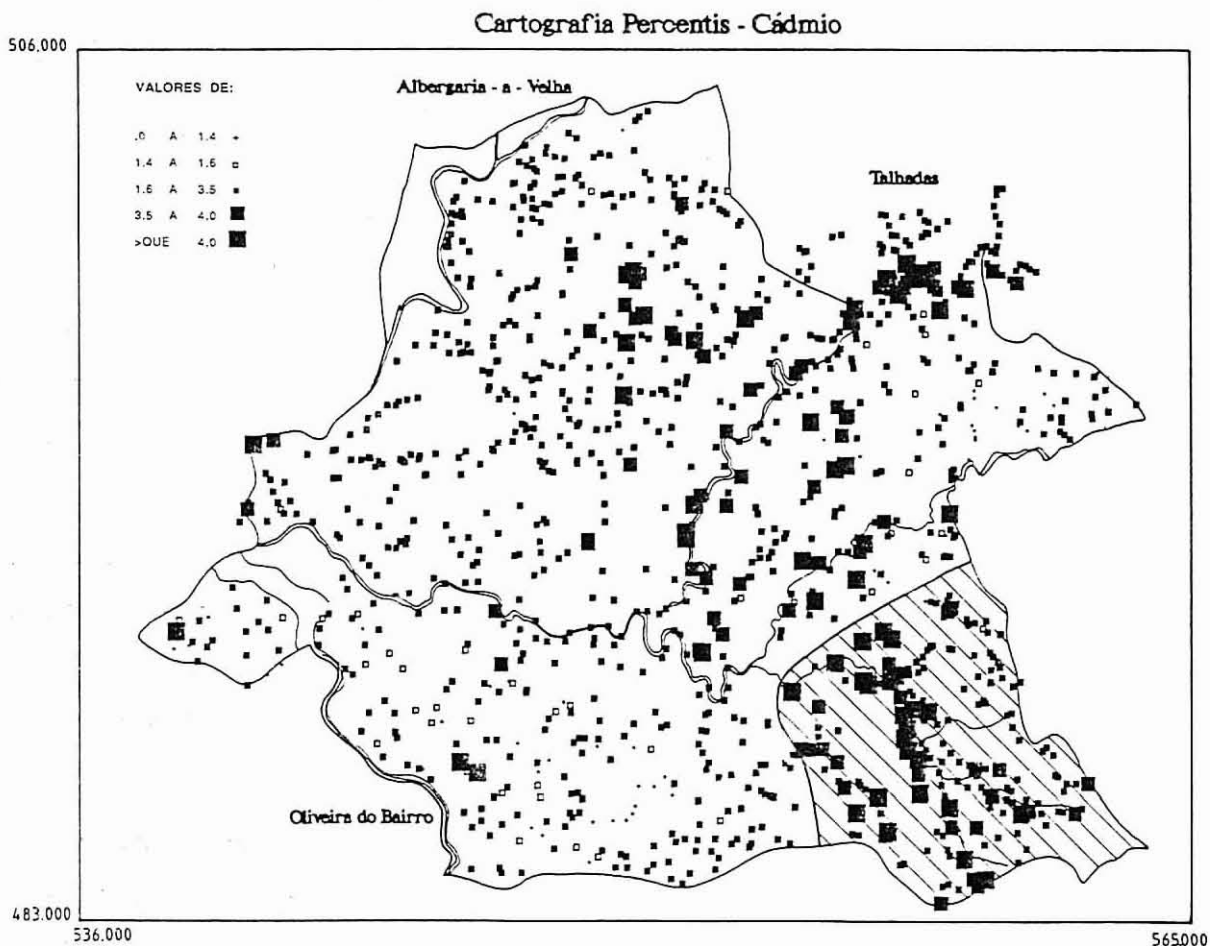


Figura 5.12 - Cartografia dos valores de percentis do elemento Cd.

multielementar, associada á aplicação de técnicas computacionais para tratamento dos dados, permitiu identificar e visualizar grupos de elementos com idêntico comportamento.

Assim, foi possível, a partir da aplicação da análise factorial, identificar três factores: factor 1 (litológico); factor 2 (marcadamente devido à poluição) e factor 3 (mineralização mais poluição).

A cartografia dos factores *score* do factor 1 permitiu efectuar a separação entre

a faixa dos xistos metamorfizados, a principal unidade geológica do Concelho de Águeda, e as formações mais recentes (formações do Triássico e Plio-Pleistocénico). Esta separação torna-se mais nítida após a aplicação da filtragem linear. Este factor caracterizado pela associação das variáveis Co, Mn, Cd e Fe realça a composição química da faixa de xistos metamorfizados. Beestsma (1995) apresenta como valores médios de Co e Fe (em amostras colhidas na área em questão) - Co: 3.6-13.7 ppm; Fe₂O₃: 1.13-1.32% e FeO: 3.81-4.37%;

Sendo uma associação iminentemente litológica, e dado o objectivo deste estudo, este factor adquire uma importância relativa que se confina na separação entre a parte superior da bacia do Vouga instalada no Soco Hercínico e a parte inferior instalada na Orla Meso-Cenozóica Ocidental Portuguesa;

A cartografia dos factores *score* do factor 2, caracterizado pela associação das variáveis Cr e Ni, permite a identificação espacial das várias anomalias geoquímicas (I, II, III e IV), cuja localização se centra no perímetro urbano da cidade de Águeda, correspondendo a zonas onde ocorre uma grande concentração de indústrias de metalomecânica e galvanoplastias.

A utilização da técnica de filtragem linear identifica claramente as quatro zonas (Vale de Erva- Zona II; Assequins/Borralha - Zonas III e IV e Mourisca -Zona I) onde este tipo de associação, marcadamente antrópica, é forte e assinala a presença de uma nova zona (Zona V) que não era relevante na cartografia pontual mas que após a filtragem adquiriu expressão;

A cartografia dos factores *scores* do factor 3 evidencia várias zonas cuja origem pode ser imputada à existência de mineralizações ou à presença de factores devido à poluição associados a actividades industriais. As zonas que se posicionam no Soco Hercínico reflectem a presença de possíveis mineralizações (algumas identificadas, caso da Mina das Talhadas, com uma mineralização rica em Cu), outras com interesse para estudos mais detalhados, como o caso da anomalia detectada na zona de Agadão-Mosteirinho (com características diferentes da anterior em que existe uma dominância acentuada da associação Zn-Cd-(Pb));

As zonas tradutoras de influência antrópica (contaminações resultantes de actividades industriais) posicionam-se na Orla Meso-Cenozóica Ocidental

Portuguesa. Essas zonas coincidem com as obtidas na cartografia dos factores *score* do factor 2 (Zonas I, II e III-Fig. 5.4). Também neste caso, foi identificada a partir da técnica de filtragem linear uma nova zona em Aguada de Baixo, sem expressão quando da cartografia dos factores *score* do factor 3.

Saliente-se que as áreas seleccionadas ou com interesse para estudos mais detalhados foram as zonas de Vale de Erva (Zona I-Fig. 5.4), Zona de Assequins/Borralha (Zona II e III-Fig. 5.4) e Mourisca (Zona IV-Fig. 5.4), dado serem sistemas perturbados dentro do perímetro urbano da cidade de Águeda e por carecerem de estudos com maior detalhe. O facto destas zonas serem largamente utilizadas para actividades de índole agrícola serviu ainda como critério para a sua selecção e para a rejeição (no sentido de não estudadas) de outras zonas (caso da Zona VI-Fig. 5.8 e Zona VII-Fig. 5.8). Outras zonas foram rejeitadas (Fig. 5.8) por serem resultantes de efeitos de bordo, gerados pela técnica de filtragem linear utilizada.

A selecção da zona das Talhadas, teve como finalidade estabelecer estudos comparativos entre os mecanismos que regem a dispersão dos elementos em dois meios com características diferenciadas.

5.2 - ESTUDO NO PERÍMETRO DE ÁGUEDA DE ZONAS SELECCIONADAS UTILIZANDO OS SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA COMO MEIO AMOSTRAL

O Anexo III apresenta um mosaico fotográfico digital onde é possível assinalar as quatro zonas seleccionadas e dar uma visão geral da implantação das indústrias em torno das áreas seleccionadas.

Este mosaico foi obtido a partir da digitalização de seis fotografias com escala inicial 1:33.000, sendo a resolução espacial de 1.5 m por pixel. A imagem em formato digital foi sujeita a georreferenciação individual por imagem, tendo como base a carta topográfica 1:25.000. Por fotografia foram seleccionados 10 a 12 pontos de controlo tendo o ajuste sido efectuado de modo a minimizar o erro cometido

abaixo de 0.9 pixels.

A imagem georreferenciada foi sujeita a correcção radiométrica (com a finalidade de uniformização de distribuição de brilhos) tendo sido utilizado um filtro médio 101x101 e uma operação aritmética (original/média) x 127.

As imagens georreferenciadas e corrigidas foram combinadas em mosaico tendo originado a imagem final.

Nestas quatro zonas foram seleccionados três meios amostrais: sedimentos de linhas de água, solos e sondagens verticais.

5.2.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRINCIPAIS PROCESSOS DE TRATAMENTO E SEUS IMPACTOS

Achamos conveniente anteceder este estudo de uma análise dos processos industriais com a finalidade de se obter uma visão sumária das suas características.

Esta análise levanta, desde logo, o problema de se saber ao certo quais os processos utilizados nos estabelecimentos industriais assim como quais os produtos químicos empregues nas diferentes fases dos processos.

A poluição anualmente descarregada está relacionada com:

a) **o arrastamento das peças** - proveniente das peças após imersão nos banhos, originando descargas contínuas e descontínuas nas águas de lavagem;

b) **a exploração dos banhos** - originando descargas com uma certa periodicidade (passivações, desengorduramentos, decapagens, neutralizações, lama proveniente da limpeza das zincagens, niquelagens, acetinagens e colorações, lavagem de ânodos de chumbo, dos sacos e bombas de filtrar).

A determinação das cargas envolve o conhecimento de parâmetros:

a) **concentração dos banhos, produção anual e caudais envolvidos** : elementos recolhidos pelo G.M.I.E. permitiram concluir que a concentração e a composição química dos banhos de zincagem, niquelagem e latonagem é muito semelhante

qualquer que seja o fornecedor.

Com os banhos de crómio, as concentrações de ácido crómico variam entre 150 e 380 g/l. De um modo geral, as concentrações destes banhos situam-se em torno de dois valores 150 -180 g/l para os banhos com catalizador e 320-380 g/l para os banhos clássicos.

Os banhos de cobre são geralmente cianetados, mas encontram-se numa percentagem reduzida banhos com pirofosfato e banhos ácidos.

Relativamente aos caudais envolvidos, estes variam dependendo se estamos em presença de linhas automáticas, semi-automáticas ou manuais. As linhas automáticas e semi-automáticas mantêm um caudal constante o que permite efectuar a medição do caudal total da linha. Contudo, existem caudais descontínuos resultantes da descarga semanal ou quinzenal das tinas. Nas linhas manuais, existem caudais nulos ao longo do dia, para se concentrarem num pequeno período de tempo ao fim do dia. Nestas linhas, é possível verificar-se a situação da alimentação ser feita através de uma ou mais torneiras, possibilitando obter uma estimativa do caudal contínuo a partir do número de horas de abertura das torneiras e os valores dos caudais medidos. Contudo, existe igualmente um caudal descontínuo resultante das descargas das tinas de lavagem.

b) temperatura dos banhos: importante, com consequentes repercussões a nível dos arrastamentos. As temperaturas mais comuns para os banhos são: desengorduramentos químicos e ultrasons (60-70°C), desengorduramentos electrolíticos (temperatura ambiente), decapagens (temperatura ambiente), níquelagens (55-60°C), cobreagens (55-60°C), latonagens (55-60°C), zincagens (temperatura ambiente) e banhos de crómio duro (50-55°C). Nos banhos de crómio decorativo, as oscilações de temperatura são apreciáveis podendo variar entre 30 e 50°C.

c) tempo de escorrimento: é importante pois a escolha adequada da duração de escorrimento é suficiente para reduzir os arrastamentos (a título de exemplo uma duração de escorrimento de 10 s é suficiente para reduzir os arrastamentos em 60% - 80%).

d) exploração dos banhos: constitui uma fonte de poluição bastante

significativa e resulta da lavagem dos ânodos, sacos e máquinas de filtrar, limpeza e descarga dos banhos. A lavagem dos banhos é feita com uma certa periodicidade variando entre quinzenal e anual. A lavagem dos sacos e máquinas de filtrar é feita com periodicidade variável, sendo a dos sacos idêntica à dos ânodos enquanto que as máquinas de filtrar tem uma periodicidade diária a quinzenal.

No que respeita à limpeza dos banhos, a carga poluente é facilmente calculada bastando para isso conhecer a concentração e composição dos banhos, o volume de lamas descarregado e a periodicidade. As cargas poluentes resultantes da limpeza dos banhos pode ser importante, não só devido às concentrações dos banhos mas, e sobretudo, pelo seu carácter pontual.

As passivações azul, amarela e da pintura, apesar de serem banhos muito diluídos representam cargas anuais importantes de Cr^{3+} e Cr^{6+} , porque se trata de volumes consideráveis. A passivação do latão com uma concentração de Cr^{6+} bastante elevada representa, pontualmente, uma carga importante.

Os desgorduramentos são em geral não cianetados sendo o seu problema o valor do pH. O recurso pontual ao tricloroetileno origina resíduos aquando da sua limpeza, não originando poluição hídrica significativa.

As decapagens podem apresentar banhos de alta concentração, em regra de ácido clorídrico, e banhos diluídos em ácido clorídrico ou sulfúrico. Os problemas associados a estes banhos são essencialmente de pH e de metais.

As anodizações, muito pouco representadas em Águeda, apresentam dois banhos responsáveis pelas cargas poluentes, o da satinagem e o da anodização. Representa uma poluição importante em alumínio.

Neste ponto levanta-se o problema dos volumes resultantes da exploração dos banhos: lavagem dos ânodos de chumbo, lavagem dos sacos, lavagem das máquinas de filtrar, limpeza dos banhos, passivações, desgorduramentos e decapagens. Se nas três primeiras operações, é difícil quantificar o volume de água envolvido, isto porque as diversas lavagens não se fazem com as mesmas quantidades de água, ou porque estas operações são realizadas quinzenal, semestral, anualmente, nas operações de limpeza é necessário conhecer a periodicidade da descarga das lamas e a altura

destas.

5.2.2 - APLICAÇÃO DA ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS

Os sedimentos de linhas de água desempenham um papel extremamente importante para um estudo quantitativo e qualitativo permitindo conhecer o impacto e as mudanças antropogénicas que ocorrem num determinado ecossistema.

Os dados geoquímicos utilizados foram obtidos a partir de campanhas de pormenor nas quatro zonas definidas quando da campanha global e que são as zonas do Vale de Erva, zona de Assequins, zona da Borralha e zona da Mourisca (Fig. 5.13), situadas no perímetro da cidade de Águeda.

5.2.2.1 - A análise em Componentes Principais baseada no coeficiente de correlação de Spearman

O estabelecimento das bases teóricas e operativas da metodologia da Análise em Componentes Principais (ACP) encontram-se descritas em numerosas revistas especializadas e em tratados, muitos deles aplicados ao tratamento de dados geológicos. De entre eles salientam-se Howart e Sinding Larsen (1983), Davis (1986), Escofier e Pages (1990) e Pereira e Sousa (1991).

Após se ter efectuado uma análise crítica aos dados brutos, ou seja, analisado a representatividade do conjunto de indivíduos assim como ter sujeito os dados a técnicas de estatística descritiva clássica, o conjunto de dados de partida pode ser ordenado e tratado sob a forma de um quadro matricial (matriz de partida) de dimensão $I \times K$ (I linhas por K colunas) cruzando indivíduos e variáveis quantitativas. As linhas desse quadro representam os indivíduos (amostras) e as colunas as características determinadas (variáveis). A intercepção da linha i e da coluna k define-nos o valor numérico da variável k para o indivíduo i .

Esta matriz é um quadro dissimétrico e define-nos o *input* característico do método.

Na figura 5.13 pretende-se, esquematicamente, efectuar uma abordagem teórica

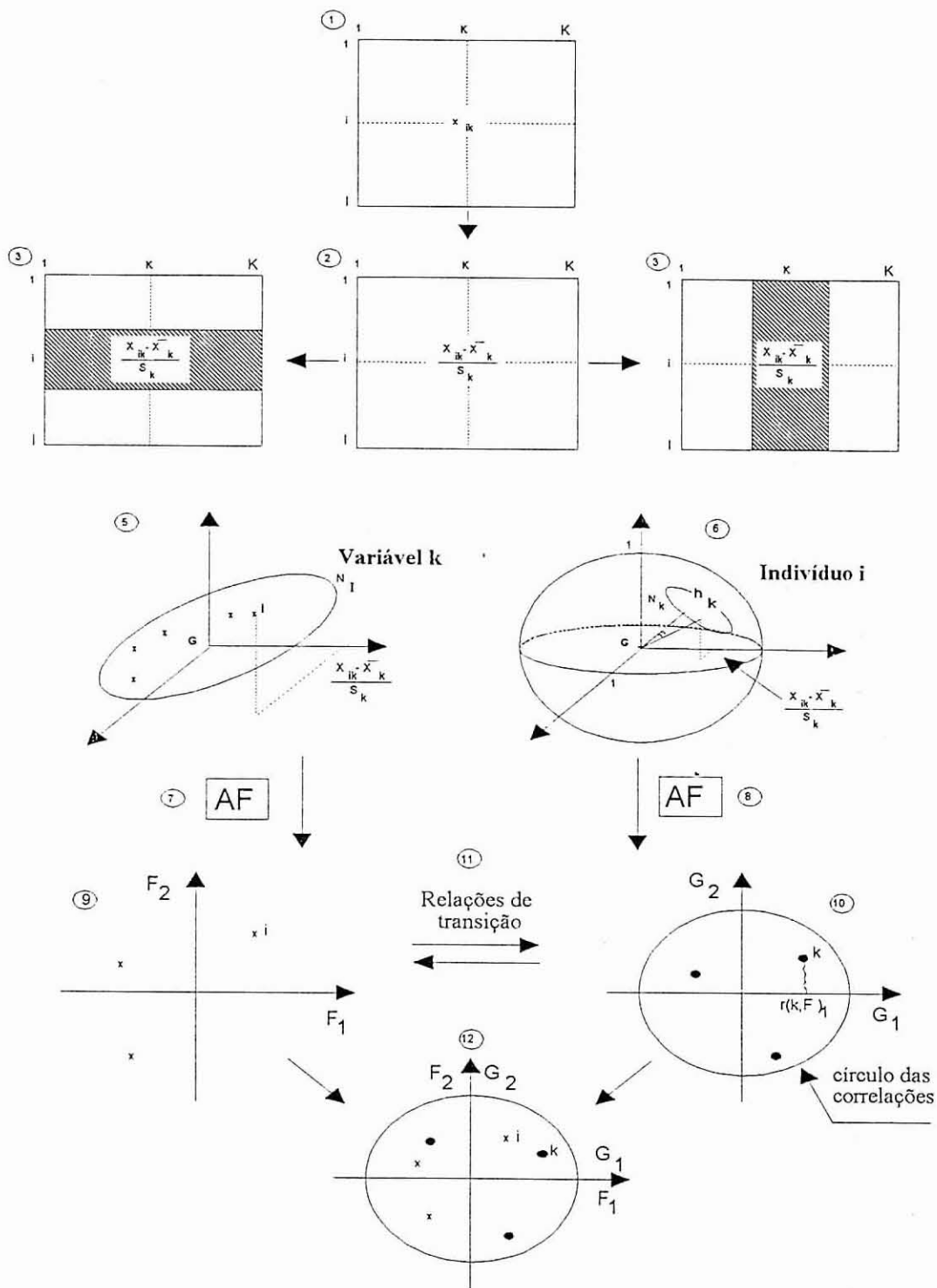


Figura 5.13 - Esquema ilustrativo da metodologia utilizada na Análise em Componentes Principais (segundo Escofier e Pages, 1990).

da metodologia utilizada na Análise em Componentes Principais (Escofier e Pages, 1990).

- 1- Dados brutos. As linhas correspondem aos indivíduos e as colunas às variáveis.
- 2- Dados centrados e reduzidos. Quer o estudo se centre nos indivíduos ou variáveis, o quadro de dados é transformado de igual modo. A centragem é sobretudo uma técnica que permite contornar o problema da arbitrariedade das unidades de medida.
- 3 e 4- No estudo dos indivíduos, o quadro é considerado como uma justaposição de linhas e no estudo das variáveis, o quadro é considerado como uma justaposição de colunas. O mesmo quadro é tomado de duas maneiras diferentes.
- 5- Um indivíduo é uma sequência de K números e pode ser representado por um ponto de R^K . Na nuvem N_I , o importante são as distâncias inter-individuais que se interpretam como semelhanças. Devido à centragem, a origem dos eixos confunde-se com o centro de gravidade de N_I . Na maior parte dos casos, afectam-se todos os indivíduos com o mesmo peso $1/I$.
- 6- Uma variável é uma sequência de I números e pode ser representada por um vector de R^I . Na nuvem N^K , interessam sobretudo os ângulos entre as variáveis. O cosseno do ângulo entre duas variáveis interpreta-se como o coeficiente de correlação entre elas. Todas as variáveis estão situadas numa hipersfera de raio 1.
- 7 e 8- A análise factorial duma nuvem consiste em pôr em evidência uma sequência de direcções tais que a inércia (em relação a 0) da projecção da nuvem nestas direcções seja máxima. Em R^K , onde a origem se confunde com o centro de gravidade G , os eixos factoriais são as direcções de alongamento máximo da nuvem N_I . Em R^I , onde a projecção de uma variável sobre a outra se interpreta como o coeficiente de correlação, os eixos factoriais são variáveis sintéticas com forte ligação ao conjunto de variáveis iniciais.
- 9- O plano factorial originado pelo cruzamento de dois factores sobre os indivíduos $F1(I)$ e $F2(I)$ dão uma imagem aproximada de N_I em R^K . A distância entre dois pontos interpreta-se como uma medida de parecença.

- 10- O plano factorial originado pelo cruzamento de dois factores sobre as variáveis $G_1(K)$ e $G_2(K)$ fornece uma imagem aproximada de N_K em R^I . As coordenadas de uma variável interpretam-se como coeficientes de correlação com os factores sobre os indivíduos.
- 11- As relações de transição exprimem os resultados de uma Análise Factorial, por exemplo em R_I , em função dos resultados obtidos em R_K .
- 12- Devido às relações de transição, as interpretações dos eixos factoriais devem ser tratadas em simultâneo. É por vezes cómodo sobrepor estas duas representações.

A utilização da Análise em Componentes Principais sem formulação de qualquer hipótese probabilística de partida, prende-se com o facto de pretendermos estudar em simultâneo o comportamento de elementos maiores (Na_2O , K_2O , MgO , CaO , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2) e vestigiais (Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, As, Se).

A presença de *outliers* pode distorcer significativamente os valores da matriz de correlação, mascarando as estruturas dominantes subjacentes nos dados, detectados pela Análise em Componentes Principais (Batista, 1992).

O coeficiente de correlação de Spearman é uma medida alternativa de correlação que apresenta maior robustez face à presença de valores anómalos. O coeficiente de correlação de Spearman utilizado foi calculado a partir da seguinte equação:

$$r_{jj'} = \frac{\sum_{i=1}^n R_{ij} - [(n+1)/2] R_{ij'} - [(n+1)/2]}{n(n^2 - 1) / 12}$$

R_{ij} - número de ordem (i-amostra; j-variável; n-número da amostra)

Este coeficiente de correlação varia entre +1 (correlação positiva entre as variáveis) e -1 (correlação negativa entre as variáveis). O valor 0 (zero) indica a interdependência entre as variáveis. Quando não existem valores repetidos, o valor obtido pela equação é idêntico ao coeficiente de correlação de Fischer aplicado aos “ranks” das variáveis.

A aplicação da Análise em Componentes Principais com o Coeficiente de Correlação de Spearman revelou ser o melhor método para a interpretação dos resultados em virtude deste método ser mais robusto quando comparado com a técnica de ACP normal (a existência de focos de contaminação origina a presença no conjunto de dados de *outliers*). Garrett et al., (1980) e Campbell, (1984) sugerem a aplicação de métodos estatísticos robustos quando estamos em presença de conjuntos de dados em que o peso de *outliers* é importante.

5.2.2.2 - Resultados e sua discussão

Vale de Erva

A matriz de dados utilizada na análise era composta por 54 indivíduos e 19 variáveis correspondentes aos elementos Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, As, Se e aos óxidos Na₂O, K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, e Pr (54 linhas e 19 colunas - Anexo III). A análise foi efectuada utilizando o programa ANDAD elaborado pelo Instituto Superior Técnico.

O Quadro 5.5. apresenta os valores próprios e a percentagem de variância explicada para cada um dos eixos factoriais resultantes da Análise em Componentes Principais.

O Quadro 5.6 apresenta os valores das coordenadas activas nos três primeiros eixos.

Quadro 5.5 - Valores próprios e Variância Explicada.

	EIXO 1	EIXO 2	EIXO 3	EIXO 4	EIXO 5	EIXO 6
Valor Próprio	5.46	4.70	2.51	1.40	1.19	0.69
Variância Explicada %	28.76	24.77	13.22	7.38	6.29	3.61
Variância Explicada Cumulada %	28.76	53.53	66.75	74.13	80.42	84.03

Quadro 5.6 - Coordenadas das variáveis activas.

	EIXO 1	EIXO 2	EIXO 3
Fe	0.4219	0.6734	-0.2986
Cu	-0.8461	0.1334	0.1520
Pb	-0.5609	0.5907	0.1584
Zn	-0.8553	0.3168	0.0617
Mn	0.5359	0.3852	-0.1313
Co	0.3725	0.7105	0.3187
Ni	-0.8443	0.3906	-0.1211
Cr	-0.8565	0.3479	-0.1883
Cd	-0.1271	0.7900	-0.0141
As	0.7059	0.2193	0.1527
Se	-0.7920	0.2763	-0.1961
Mgo	-0.1596	0.2994	0.5307
Al ₂ O ₃	0.4459	0.5518	0.4260
SiO ₂	-0.2883	-0.8422	-0.2108
CaO	0.0121	0.0125	0.6373
TiO ₂	-0.0724	0.3151	-0.4792
Na ₂ O	-0.2206	-0.0708	0.7531
K ₂ O	-0.3264	-0.4580	0.6536
Pr	0.2050	0.8319	-0.0469

Considerando os três primeiros eixos, as variáveis com maiores valores de coordenadas são:

- Eixo 1: Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Se e (As)
- Eixo 2: Fe, Cd, Co, Al₂O₃, Pr e (SiO₂)
- Eixo 3: Na₂O, K₂O, MgO e CaO

A figura 5.14 mostra a projecção das variáveis nos dois principais eixos (definindo o primeiro plano factorial) tendo em conta as suas coordenadas e utilizando o algoritmo PCASD.

A análise dos dados e interpretação da figura 5.14 permite-nos retirar as

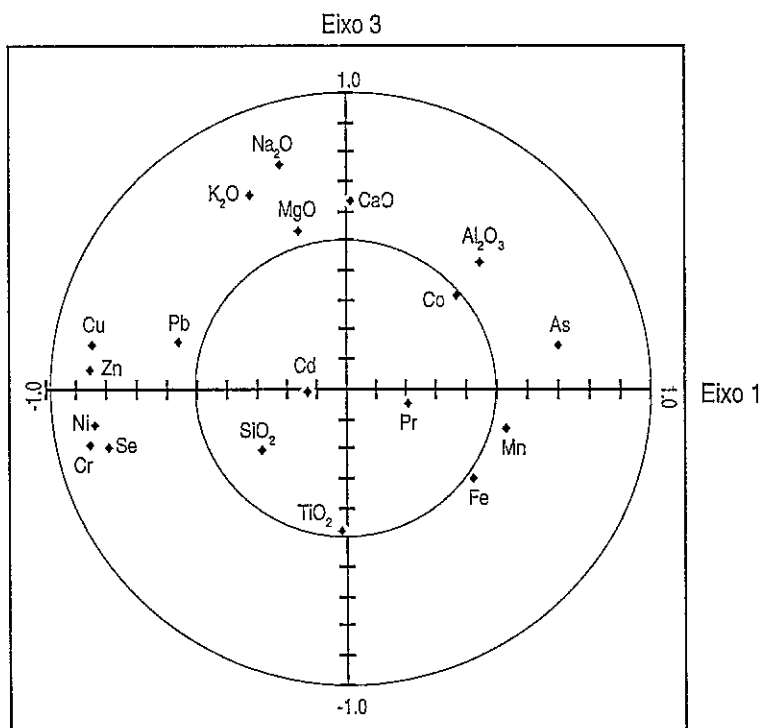
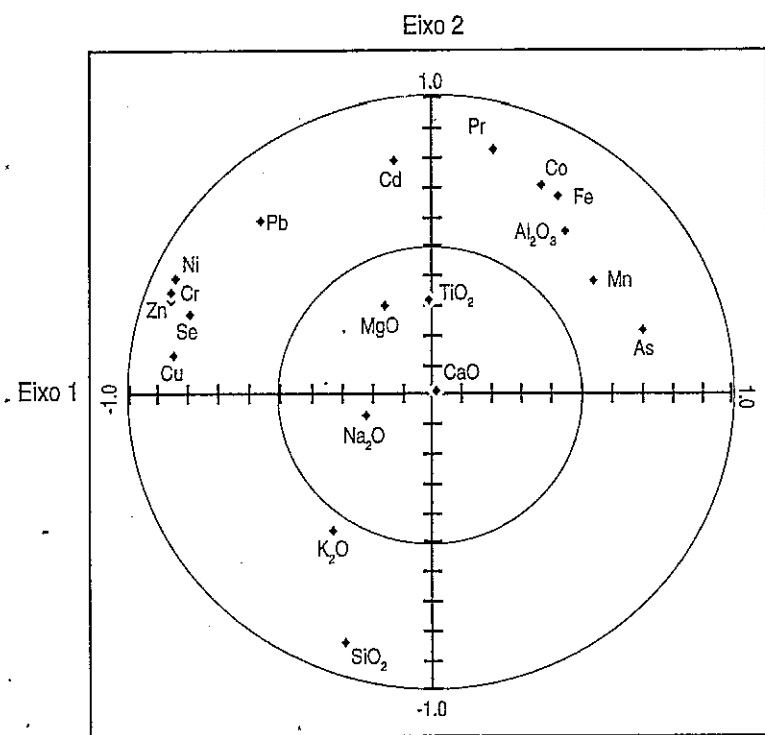


Figura 5.14 - Projecções das variáveis nos primeiro (eixo 1/eixo 2) e segundo (eixo1/eixo 3) planos factoriais.

seguintes conclusões:

- O plano factorial definido pelos dois primeiros eixos explica 53.5 % da inércia total da nuvem de pontos. O eixo 1 explica as variáveis Cu, Zn, Ni, Cr e Se em oposição à variável As. Este eixo engloba as variáveis que estão associadas à actividade industrial existente na zona e a sua cartografia poderá definir as zonas onde a influência antropogénica destes metais é assinalável.
- O eixo 2, por seu lado, explica a variável SiO₂ em oposição à variável Pr (Perda ao rubro) e de uma forma menos nítida as variáveis Co, Fe e Al₂O₃.
- As variáveis TiO₂, MgO, CaO e Na₂O não são consideradas na análise deste plano factorial uma vez que o seu coeficiente de correlação com o plano é inferior a 0.50. As variáveis Na₂O, K₂O, MgO, CaO são explicadas pelo eixo 3 no segundo plano factorial. Esta associação de variáveis representa a influência do contexto geológico em que este estudo se encontra enquadrado, nitidamente representado pelas formações gresosas do Triássico e a jusante pela presença de aluviões.

Assequins

A análise da matriz de dados permite identificar a existência de 90 indivíduos e de 19 variáveis correspondentes aos elementos Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, As, Se e aos óxidos Na₂O, K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, e Pr (90 linhas e 19 colunas - Anexo III).

O Quadro 5.7 apresenta os valores próprios e a percentagem de variância explicada para cada um dos eixos factoriais resultantes da Análise em Componentes

Quadro 5.7 - Valores próprios e Variância Explicada.

	EIXO 1	EIXO 2	EIXO 3	EIXO 4	EIXO 5	EIXO 6
Valor Próprio	5.46	3.47	2.05	1.68	1.22	0.97
Variância Explicada %	28.77	18.29	10.79	8.82	6.39	5.09
Variância Explicada Cumulada %	28.77	47.05	57.85	66.67	73.09	78.16

Quadro 5.8 - Coordenadas das variáveis activas.

	EIXO 1	EIXO 2	EIXO 3
Fe	0.4553	-0.5445	-0.1065
Cu	0.6762	0.3318	-0.0604
Pb	0.7638	0.1243	0.1614
Zn	0.7820	0.4009	0.1054
Mn	0.4390	-0.0766	0.2387
Co	0.7218	0.0310	-0.2828
Ni	0.8866	0.1032	0.0814
Cr	0.7012	-0.0839	0.4576
Cd	0.4618	-0.1055	0.3580
As	0.2120	0.0013	-0.4169
Se	0.1838	-0.5907	0.5858
Mgo	0.6595	-0.1954	-0.3418
Al ₂ O ₃	0.4476	-0.5475	-0.4623
SiO ₂	-0.2084	0.8726	0.3098
CaO	0.6226	0.4500	0.0283
TiO ₂	0.0209	-0.0267	0.4277
Na ₂ O	0.2977	-0.4851	0.3076
K ₂ O	0.4097	0.4442	-0.5225
Pr	0.0123	-0.8785	-0.1489

Principais.

O Quadro 5.8 apresenta os valores das coordenadas activas nos três primeiros eixos.

Considerando os três primeiros eixos, as variáveis com maiores valores de coordenadas são:

- Eixo 1: Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, MgO, e CaO
- Eixo 2: Fe, Mn, As, Al₂O₃, Pr e (SiO₂)
- Eixo 3: Se, K₂O

A figura 5.15 mostra a projecção das variáveis nos dois principais eixos

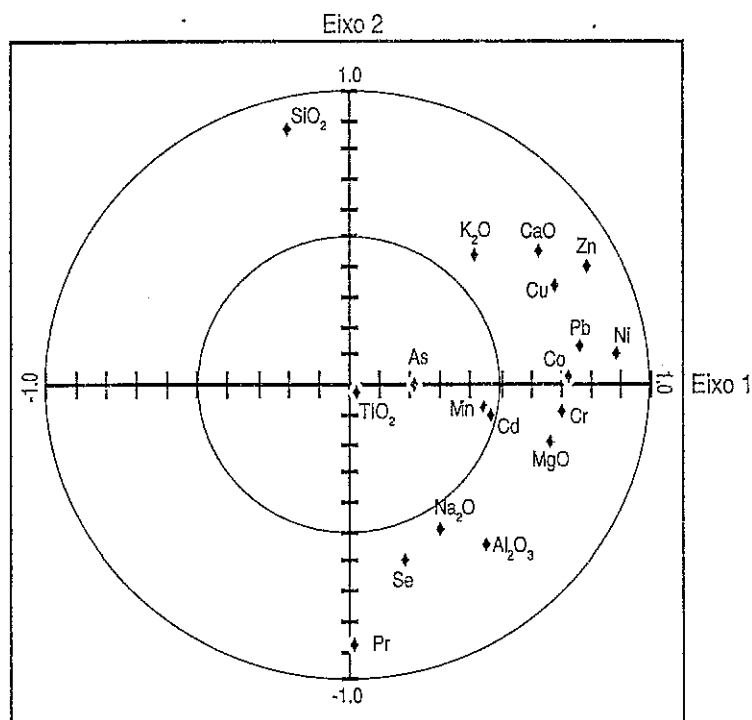


Figura 5.15 - Projecções das variáveis no primeiro plano (eixo 1/eixo 2) factorial.

(definindo o primeiro plano factorial) tendo em conta as suas coordenadas e utilizando o algoritmo PCASD.

A análise dos dados e interpretação da figura 5.15. permite-nos retirar as seguintes conclusões:

- O plano factorial definido pelos dois primeiros eixos explica 47.1 % da inércia total da nuvem de pontos. O eixo 1 explica as variáveis Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, MgO, e CaO. As variáveis Cu, Zn, Ni, Cr e Se podem ser assim agrupadas. Este eixo engloba as variáveis que estão associadas à actividade industrial existente na zona e a sua cartografia poderá definir as zonas onde a influência antropogénica destes metais é assinalável.
- O eixo 2, por seu lado, explica a variável SiO_2 em oposição à variável Pr (Perda ao rubro) e à variável Se.

- As variáveis TiO_2 , As, Cd, Mn não são consideradas na análise deste plano factorial uma vez que o seu coeficiente de correlação com o plano é inferior a 0.50.

Borralha

A análise da matriz de dados permite identificar a existência de 67 indivíduos e de 11 variáveis correspondentes aos elementos Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, As, Se, (67 linhas e 11 colunas - Anexo III).

O Quadro 5.9 apresenta os valores próprios e a percentagem de variância explicada para cada um dos eixos factoriais resultantes da Análise em Componentes Principais.

Quadro 5.9 - Valores próprios e Variância Explicada.

	EIXO 1	EIXO 2	EIXO 3	EIXO 4	EIXO 5	EIXO 6
Valor Próprio	4.20	1.86	1.59	0.82	0.73	0.48
Variância Explicada %	38.17	16.93	14.41	7.49	6.67	4.40
Variância Explicada Cumulada %	38.17	55.10	69.51	77.00	83.68	88.08

Quadro 5.10 - Coordenadas das variáveis activas.

	EIXO 1	EIXO 2	EIXO 3
Fe	0.4630	-0.5486	-0.4289
Cu	0.6286	0.5473	-0.1904
Pb	0.8428	0.1469	0.0542
Zn	0.8241	0.3875	0.0723
Mn	0.2097	0.6635	-0.3755
Co	0.4898	-0.5727	-0.3938
Ni	0.8329	-0.0316	0.3203
Cr	0.8165	-0.1905	0.3177
Cd	0.4972	0.0755	0.2698
As	0.5547	-0.4302	-0.3592
Se	0.0291	-0.3060	0.8095

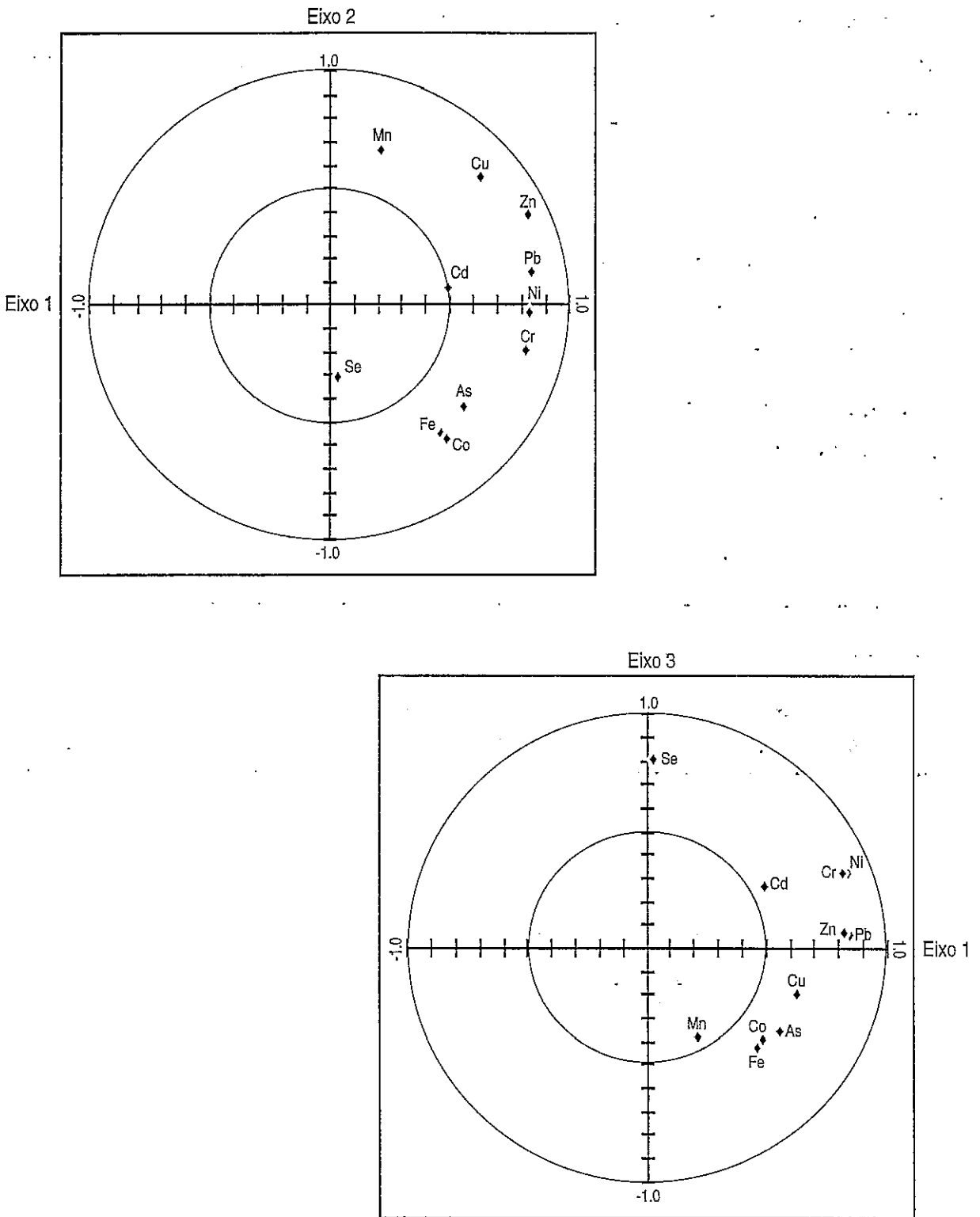


Figura 5.16 - Projecção das variáveis nos primeiro (eixo 1/eixo 2) e segundo (eixo 1/ eixo 3) planos factoriais.

O Quadro 5.10 apresenta os valores das coordenadas activas nos três primeiros eixos.

Em termos de eixos, as variáveis com maiores coordenadas são:

- Eixo 1: Cu, Pb, Zn, Ni, Cr e As
- Eixo 2: Fe, Co e (Mn)
- Eixo 3: Se

A figura 5.16 mostra a projecção das variáveis no primeiro (eixo 1/eixo 2) e segundo (eixo 1/eixo 3) planos factoriais, tendo em conta as suas coordenadas e utilizando o algoritmo PCASD.

A análise dos dados e interpretação da figura 5.16 permite-nos retirar as seguintes conclusões:

- O plano factorial definido pelos dois primeiros eixos explicam 55.1 % da inércia total da nuvem de pontos. O eixo 1 explica as variáveis Cu, Pb, Zn, Ni, Cr e As. Este eixo engloba as variáveis que estão associadas à actividade industrial existente na zona e a sua cartografia poderá definir as zonas onde a influência antropogénica destes metais é assinalável.
- É possível identificar a existência de duas associações Cu-Pb-Zn e Ni-Cr que poderão por um lado separar métodos de produção distintos .
- As variáveis Se e Cd não são consideradas na análise deste plano factorial uma vez que o seu coeficiente de correlação com o plano é inferior a 0.50.
- A variável Se é explicada pelo eixo 3 (no 2º plano factorial cuja variância explicada é de 14.41 %).

Mourisca

A análise da matriz de dados permite identificar a existência de 39 indivíduos e de 19 variáveis correspondentes aos elementos Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr, As, Se e aos óxidos Na₂O, K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, e Pr (39 linhas e 19 colunas - Anexo III).

Quadro 5.11 - Valores próprios e Variância Explicada.

	EIXO 1	EIXO 2	EIXO 3	EIXO 4	EIXO 5	EIXO 6
Valor Próprio	7.49	3.17	1.87	1.73	1.12	0.98
Variância Explicada %	39.44	16.67	9.83	9.12	5.93	5.16
Variância Explicada Cumulada %	39.44	56.11	65.94	75.06	80.99	86.14

O Quadro 5.11 apresenta os valores próprios e a percentagem de variância explicada para cada um dos eixos factoriais resultantes da Análise em Componentes Principais.

Quadro 5.12 - Coordenadas das variáveis activas.

	EIXO 1	EIXO 2	EIXO 3
Fe	0.3500	-0.4939	0.0474
Cu	0.9164	0.2772	0.0369
Pb	0.8495	0.2367	0.2036
Zn	0.8807	0.3282	-0.0431
Mn	0.3548	-0.1430	0.4251
Co	0.8274	-0.3930	-0.2075
Ni	0.9130	0.2062	-0.1278
Cr	0.8088	0.3571	-0.2351
Cd	0.7374	0.3171	0.3143
As	0.1860	-0.0285	-0.1514
Se	0.6796	0.0070	0.3909
Mgo	0.7133	-0.5039	-0.3174
Al ₂ O ₃	0.5936	-0.6664	-0.1873
SiO ₂	-0.4217	0.8507	-0.2153
CaO	0.7174	0.1905	0.0718
TiO ₂	0.2291	0.3691	0.2173
Na ₂ O	0.0950	-0.0713	0.5433
K ₂ O	0.2789	-0.2299	-0.7086
Pr	-0.0759	-0.7645	0.4677

O Quadro 5.12 apresenta os valores das coordenadas activas nos três primeiros eixos.

Considerando os três primeiros eixos, as variáveis com maiores valores de coordenadas são:

- Eixo 1: Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, Cd, Se; MgO, Al₂O₃ e CaO
- Eixo 2: MgO, Al₂O₃, Pr e (SiO₂)
- Eixo 3: Na₂O e K₂O

A figura 5.17 mostra a projecção das variáveis nos dois principais eixos (definindo o primeiro plano factorial) tendo em conta as suas coordenadas e utilizando o algoritmo PCASD.

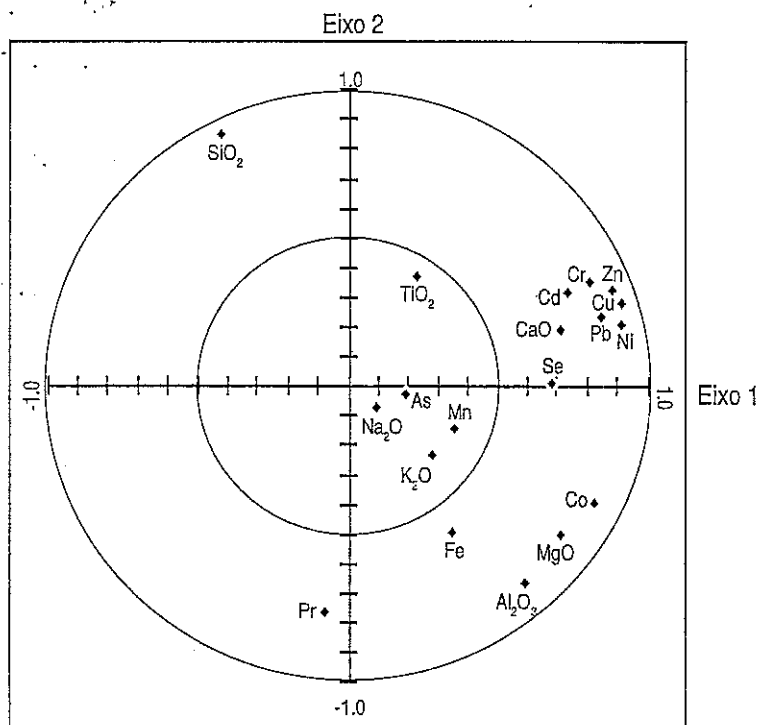


Figura 5.17 - Projecções das variáveis no primeiro (eixo 1/eixo 2) plano factorial.

A análise dos dados e interpretação da figura 5.17. permite-nos retirar as seguintes conclusões:

- O plano factorial definido pelos dois primeiros eixos explicam 56.1 % da inércia total da nuvem de pontos. O eixo 1 explica as variáveis Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Cd, Se e CaO: Este eixo engloba as variáveis que estão associadas à actividade industrial existente na zona e a sua cartografia poderá definir as zonas onde a influência antropogénica destes metais é assinalável.
- O eixo 2 explica a variável Pr em oposição à variável SiO₂.
- As variáveis TiO₂, As, Mn, Na₂O e K₂O não são consideradas na análise deste plano factorial uma vez que o seu coeficiente de correlação com o plano é inferior a 0.50.

5.2.3 - QUANTIFICAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL

Para se determinar a extensão da poluição num determinado sistema pela análise da concentração dos metais em sedimentos de linhas de água é importante estabelecer o nível natural dos metais ou seja a concentração de fundo existente num determinado substrato. A presença de determinados metais num ambiente pode ser genericamente atribuído a duas origens, uma litológica e outra antropogénica.

O grupo de origem antropogénica corresponde a metais cujo enriquecimento se deve a actividades humanas e inclui alguns elementos como o cobre, chumbo, zinco, cádmio, níquel e crómio.

Várias possibilidades foram discutidas para o estabelecimento dos valores de fundo para os diferentes metais:

- composição média como valor global padrão
- sedimentos fósseis de ambientes padrões, que entram em linha de conta com factores alóctones e autóctones, assim como de mecanismos e influências regionais
- depósitos recentes em áreas não poluídas
- dados provenientes de sondagens
- determinações estatísticas dos valores de fundo a partir de rectas de frequências cumuladas.

Em presença dum conjunto de dados, o primeiro passo para a sua interpretação deve ser a caracterização do tipo de distribuição.

Ahrens (1954 a, b) e Shaw (1961) sugeriram a hipótese da lognormalidade da distribuição dos elementos químicos em ambientes geológicos.

Bolviken (1971) aceita a lei lognormal como lei que se adapta à distribuição dos elementos em materiais geológicos, admitindo a possibilidade da ocorrência de duas distribuições presentes numa área (uma população anómala e outra, a de fundo) originando uma distribuição do tipo lognormal.

A aplicação, aos conjuntos de dados obtidos nas campanhas de amostragem de sedimentos de linhas de água, do critério de Ahrens (1954 a) permitiu confirmar como lei de distribuição, para os metais pesados, a lei do tipo lognormal e para os elementos maiores a distribuição normal.

Para a obtenção dos valores correspondentes aos valores do fundo geoquímico (*background*) para as diferentes zonas estudadas elaboraram-se rectas de frequências cumuladas. Uma vez testada a lognormalidade das distribuições e baseados nos critérios estabelecidos por Shaw (1961) para o estabelecimento do intervalo logarítmico, e por Miesch (1967) para a escolha da amplitude do intervalo, foram construídos os diferentes histogramas.

O procedimento adoptado para a elaboração das rectas de frequências cumuladas e para a sua interpretação (caso de sedimentos de linhas de água) encontra-se descrita em variadíssima bibliografia da qual se destacam os seguintes autores: Lepeltier (1969), Sinclair (1974 e 1976) Tennant e White (1959), Cardoso Fonseca et al., (1977).

Uma primeira tentativa de quantificação da importância da poluição de metais nos sedimentos foi efectuada em 1973 por Förstner e Müller (in Förstner e Salomons, 1984). Os autores comparam o consumo de metais pesados com a concentração natural do respectivo elemento em sedimentos não poluídos, ao qual designaram "Index of relative pollution Potencial".

Uma medida quantitativa para o estabelecimento do grau de poluição em sedimentos foi introduzido por Müller (1979) que designou por "Index of

Geoaccumulation”:

$$I_{Geo} = \log_2 [C_n / 1.5 \times B_n]$$

em que:

C_n é a concentração determinada para um determinado elemento;

B_n valor de fundo geoquímico ;

1.5 factor de multiplicação devido a possíveis variações dos valores do fundo geoquímico devido a efeitos litológicos.

Este Índice de Geoacumulação consiste em sete classes em que o mais elevado grau (6) reflecte um enriquecimento de 100 vezes relativamente aos valores de *background* ($2^6 \times 1.5$).

Este método foi aplicado com sucesso na determinação da intensidade de poluição por metais pesados em vários ambientes (Pons et al, 1988; Heling et al, 1990; Ergin et al, 1991 e Sahu e Bhosale, 1991).

No Quadro 5.13 apresenta-se uma comparação dos Índices de Geoacumulação com os índices propostos pela International Association of Waterworks in the Rhine Catchment (IAWR).

Quadro 5.13 - Comparação dos Índices de Qualidade de água estabelecidos pela IAWR com os Índices de Geoacumulação (Igeo) dos metais em sedimentos.

ÍNDICE IAWR	QUALIDADE DA ÁGUA IAWR (Intensidade de Poluição)	ACUMULAÇÃO NO SEDIMENTO (Igeo)	CLASSE (Igeo)
4	Fortemente poluída	> 5	6
3 - 4	Poluída a fortemente poluída	> 4 - 5	5
3	Poluída	> 3 - 4	4
2 - 3	Moderadamente poluída a poluída	> 2 - 3	3
2	Moderadamente poluída	> 1 - 2	2
1 - 2	Não poluída a moderadamente poluída	> 0 - 1	1
1	Não poluída	< 0	0

Vale de Erva

No Quadro 5.14 apresentam-se os valores típicos e parâmetros característicos das populações obtidos na zona do Vale de Erva. Os valores de fundo apresentados foram utilizados como valores de referência para o cálculo dos respectivos Índices de Geoacumulação.

Quadro 5.14 - Valores típicos e parâmetros característicos na zona do Vale de Erva.

	b	t	VARIAÇÃO DE TEORES	TIPO DE DISTRIBUIÇÃO
Cu	57	580	8 - 7290	Lognormal unimodal
Pb	53	145	27 - 648	Lognormal unimodal c/ excesso de fortes teores
Zn	62	660	23 - 22070	Lognormal unimodal c/ excesso de fortes teores
Cd	1.2	—	0.1 - 2.9	(a)
Ni	25	78	11 - 3438	Lognormal unimodal c/ excesso de fortes teores
Cr	16	53	7 - 1690	Lognormal unimodal c/ excesso de fortes teores
Se	0.7	—	0.2 - 36.7	Lognormal unimodal

(a)- Estimado a partir do cálculo da média geométrica e desvio padrão geométrico.

A maior percentagem dos valores anómalos em metais pesados reflectem predominantemente influências de origem antropogénica. Esta influência é posta em evidência a partir da cartografia dos Índices de Geoacumulação. As figuras 5.18, 5.19, 5.20, 5.21 e 5.22 mostram a cartografia dos Índices de Geoacumulação para o Cu, Pb, Zn, Cd, Ni e Cr. Da análise das figuras é possível constatar que:

- O cobre (Fig.5.18) apresenta uma grande amplitude de valores de Índice de Geoacumulação variando desde valores que se situam na classe 6 até valores representativos da classe 0. A grande dominância das classes tradutoras de elevados a médios graus de poluição localizam-se essencialmente no troço inicial e médio da linha de água Vale de Erva I. Os valores associados à classe 0 estão situados na sua totalidade no troço definido como Vale da Erva II.
- O chumbo (Fig.5.19) apresenta valores bastante inferiores aos verificados para o

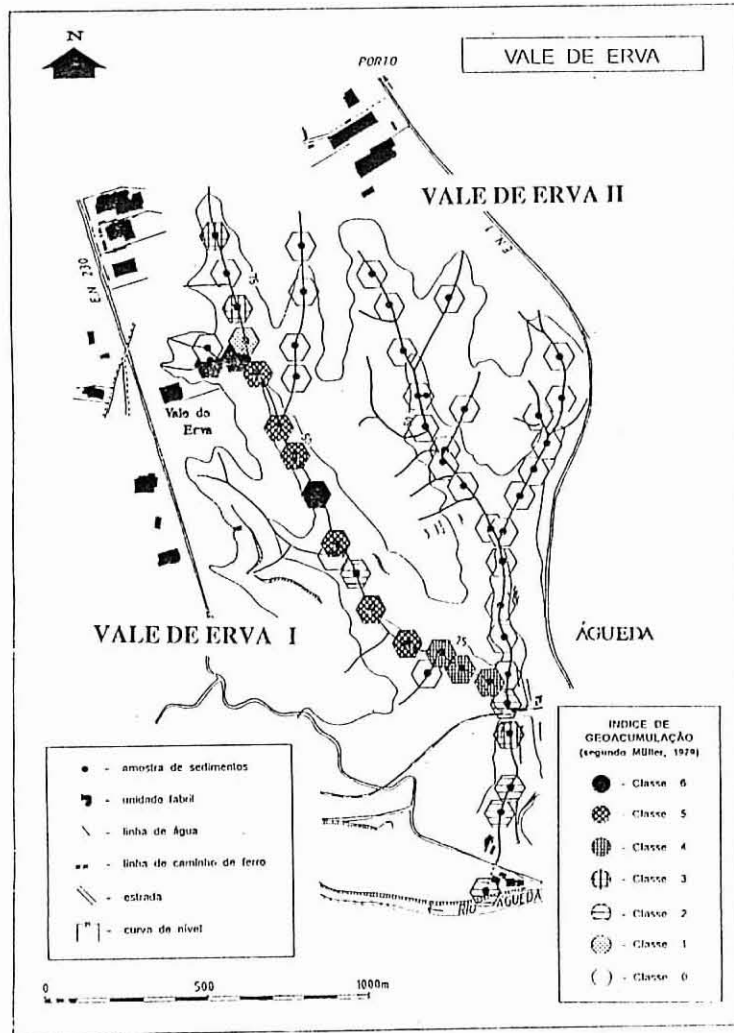


Figura 5.18 - Índice de Geoacumulação do Cu ($I_{geo}(C_{Cu})$) para a zona do Vale de Erva (proposto por Müller, 1979).

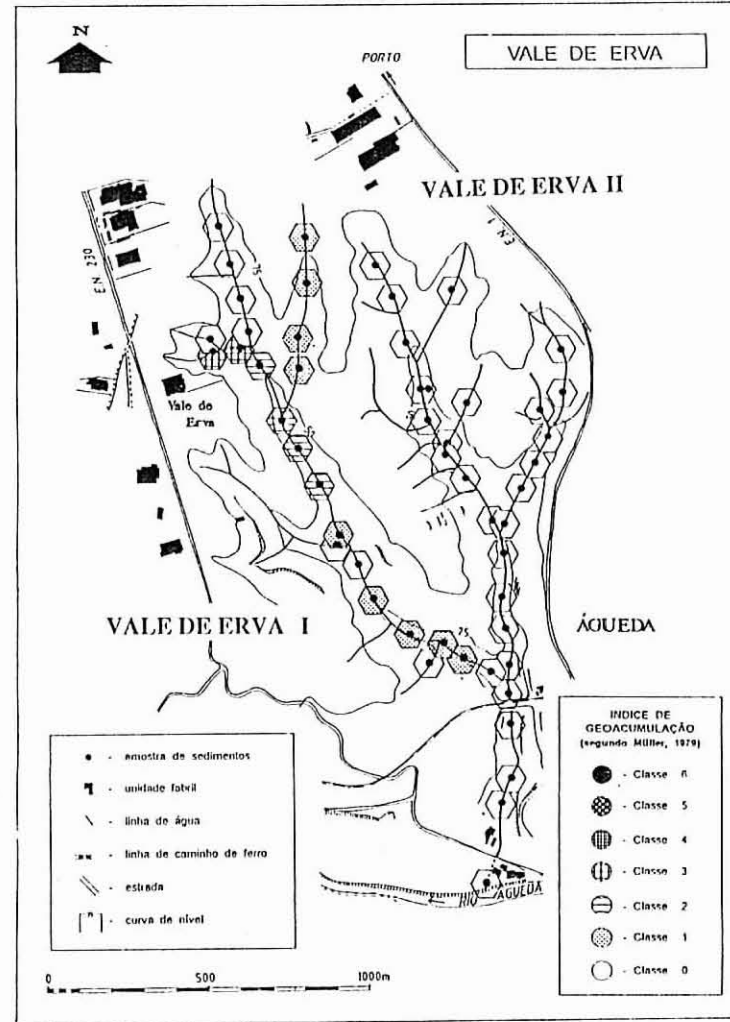


Figura 5.19 - Índice de Geoacumulação do Pb ($I_{geo}(Pb)$) para a zona do Vale de Erva (proposto por Müller, 1979).

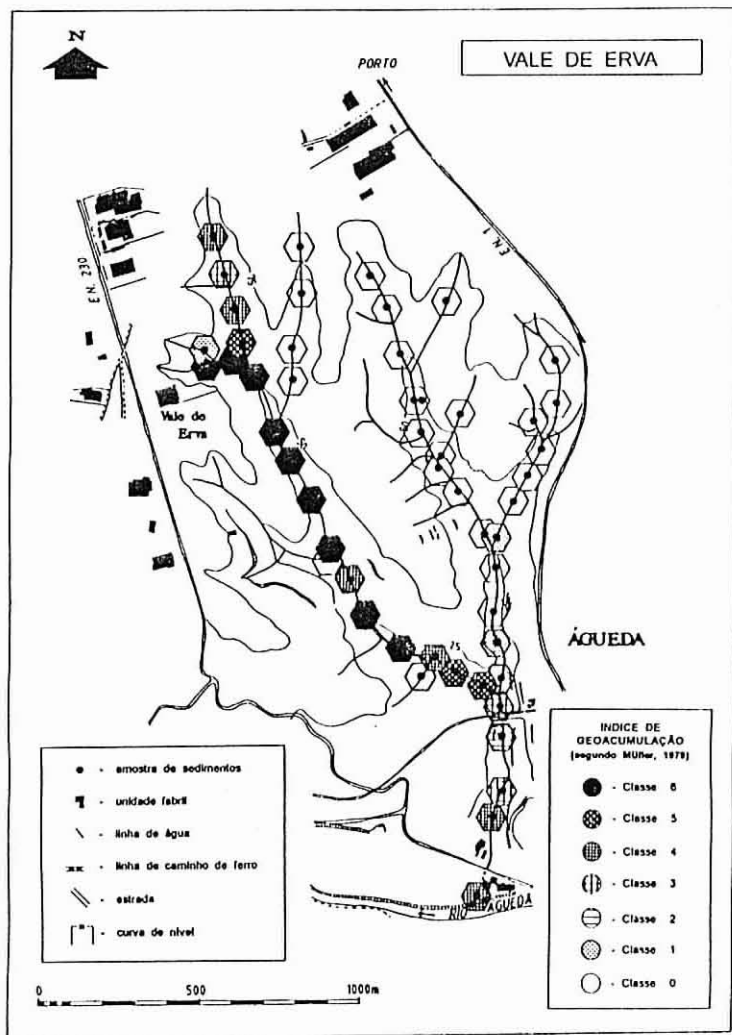


Figura 5.20 - Índice de Geoacumulação do Zn ($I_{geo}(Zn)$) para a zona do Vale de Erva (proposto por Müller, 1979).

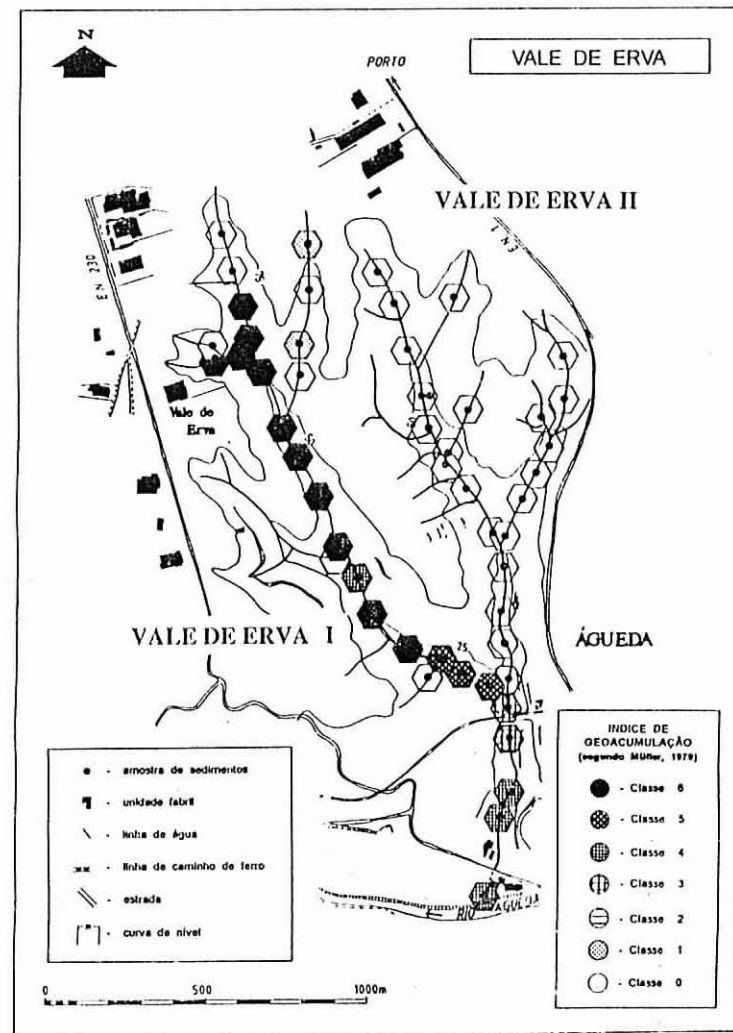


Figura 5.21 - Índice de Geoacumulação do Ni ($I_{geo}(Ni)$) para a zona do Vale de Erva (proposto por Müller, 1979).

elemento cobre. Os valores calculados permitem classificá-los entre as classes 3 e 0. Verifica-se um comportamento idêntico ao apresentado pelo elemento cobre assinalando-se mais uma vez que os valores correspondentes à classe 0 está associada ao troço Vale de Erva II.

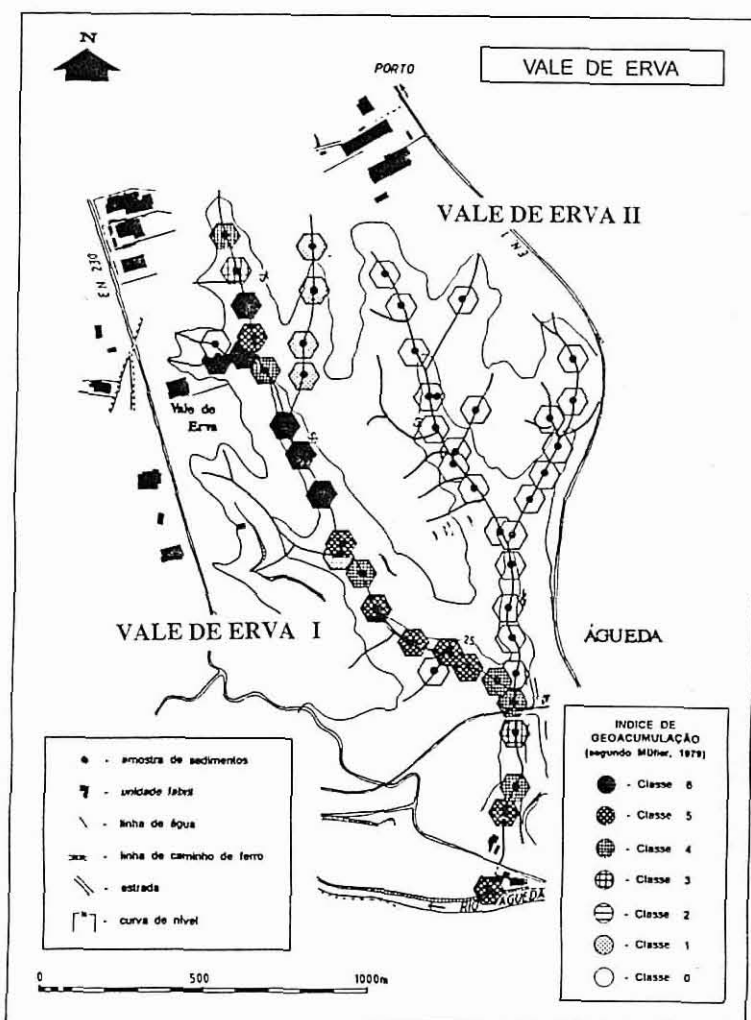


Figura 5.22 - Índice de Geoacumulação do Cr (Igeo (Cr)) para a zona do Vale de Erva (proposto por Müller, 1979).

- As imagens obtidas, para os elementos zinco e níquel (Fig.5.20 e 5.21) a partir da cartografia pontual dos Índices de Geoacumulação são bastante semelhantes. Da observação das imagens é possível verificar que o troço inicial e médio da

linha de água Vale de Erva I apresenta uma dominância da classe 6 havendo ligeiras variações ao longo da linha de água e que são imputadas a pequenos efluentes. A linha de água Vale de Erva II apresenta valores pertencentes à classe 0. O troço final da linha de água reflecte, ao apresentar valores entre as classes 4 e 2 um efeito de diluição das anomalias e que se atribui fundamentalmente à contribuição da linha Vale de Erva II.

- O crómio (Fig. 5.22) apresenta uma imagem idêntica às obtidas para os elementos Zn e Ni; contudo, a expressão dos valores representativos da classe 6 não é tão assinalável. Os valores da classe 6 situam-se fundamentalmente no troço inicial da linha de água Vale de Erva I perto do afluente que serve de colector ao efluente da unidade fabril que se localiza nas proximidades.
- O cádmio apresenta valores que se localizam na sua totalidade na classe 0.

Em resumo podemos caracterizar a zona do Vale de Erva em três diferentes sectores de acordo com as imagens obtidas:

- *Zona montante Vale de Erva I* - Secção caracterizada por um aumento brusco de Zn, Ni e Cr (Classes 3 a 5), devido à influência de uma linha de água (afluente da linha principal) que é receptora de efluentes industriais. Com efeito foi possível verificar durante as diferentes campanhas que esta linha de água apresentava quase sempre uma coloração acinzentada, com bastante material em suspensão e além disso era evidente a presença de tenso-activos correspondentes à presença de detergentes, originando a formação de abundante espuma ao longo da linha de água. Esta associação é com efeito típica em efluentes oriundos de indústrias de metalomecânica e galvanoplastias.
- *Zona juzante Vale de Erva I* - baseados nos valores numéricos do “Índice de Geoacumulação” verifica-se que esta zona apresenta valores, para os diferentes elementos, significativamente menores aos obtidos na Zona montante Vale de Erva I . Com efeito verifica-se que as amostras se apresentam relativamente enriquecidas em metais pesados. Esta diminuição de valores está intimamente relacionada com um efeito de diluição uma vez que esta redução de teores se faz

sentir a partir da confluência com a linha de água correspondente à Zona Vale da Erva II.

- *Zona Vale de Erva II* - caracterizada por apresentar valores de Índice de Geoacumulação correspondentes à classe 0. Com efeito praticamente todos os valores permanecem constantes ao longo da linha de água podendo assim ser considerada como uma zona em que não existe influência industrial. Assim os valores obtidos de Cu, Pb, Zn, Cd, Ni e Cr correspondem a valores de fundo geológico.

Assequins

No Quadro 5.15 apresentam-se os valores típicos e parâmetros característicos das populações obtidos nas zonas de Assequins e Mourisca. Utilizaram-se conjuntamente os valores das zonas de Assequins e da Mourisca em virtude do número de dados de cada uma ser diminuto e as zonas apresentarem características semelhantes quer do ponto de vista geológico quer na sua tipologia industrial. Os valores de fundo (*background*) apresentados foram utilizados como valores de referência para o cálculo dos respectivos Índices de Geoacumulação.

Quadro 5.15 - Valores típicos e parâmetros característicos das populações na zona de Assequins e zona da Mourisca.

	b	b + 2s	t	VARIAÇÃO DE TEORES	TIPO DE DISTRIBUIÇÃO
Cu	37	—	64	5 - 4520	Lognormal unimodal c/ excesso de fortes teores
Pb - A	50	95	—	23 - 183	Lognormal bimodal
Pb - B	225	470	—	185 - 396	
Zn	70	—	85	13 - 6149	Lognormal unimodal c/ excesso de fortes teores
Cd		—		0.4 - 4.7	(a)
Ni	28	—	38	5 - 3048	Lognormal unimodal c/ excesso de fortes teores
Cr	21	—	28	4 - 2406	Lognormal unimodal c/ excesso de fortes teores

(a)- Estimado a partir do cálculo da média geométrica e desvio padrão geométrico.

Da observação das figuras 5.23, 5.24, 5.25, 5.26 e 5.27 é possível verificar que na zona de Assequins os valores dos Índices de Geoacumulação para os elementos Cu, Pb, Zn, Ni e Cr, só pontualmente, e são raros os casos, atingem valores correspondentes às classes 5 e 6.

- Para o cobre (Fig^a.5.23), verifica-se que os maiores valores do Índice de Geoacumulação estão localizados na zona de Assequins perto das unidades fabris existentes no local, na sua maioria unidades industriais pertencentes aos sectores de indústrias metalúrgicas de base e a indústrias de fabricação de produtos metálicos e de máquinas em que os valores são superiores à classe 3, conferindo à zona características de zona moderadamente poluída. Esporadicamente, são encontrados valores da mesma ordem de grandeza perto da Quinta da Alagoa e Alagoa e nas zonas de Vale de Sobreirinho, Gravanço e Ameal. A linha de água que drena a zona do Gravanço apresenta, na sua maioria, valores de Índice de Geoacumulação pertencentes à classe 0.

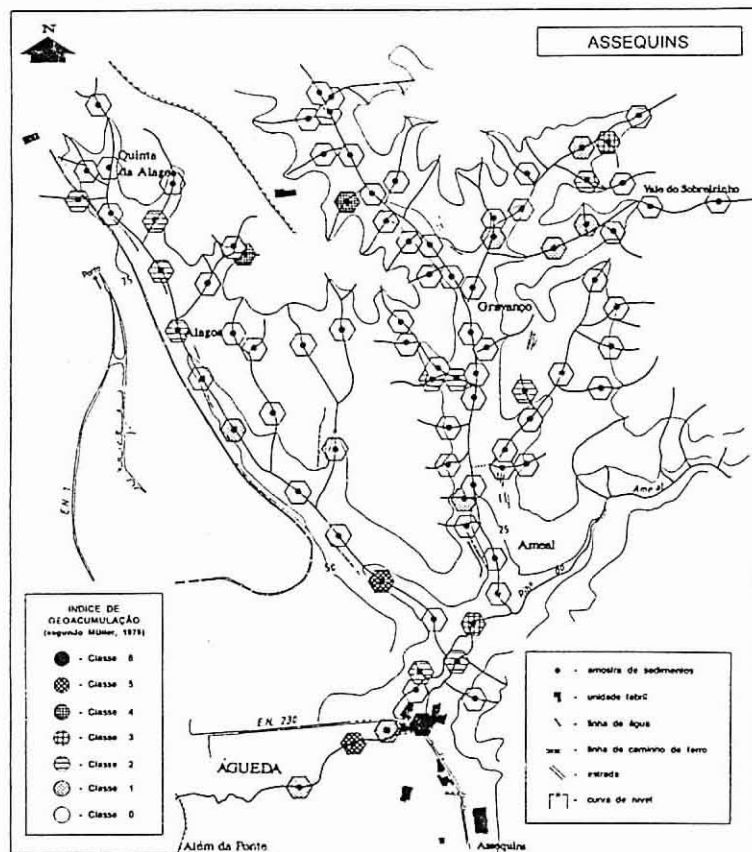


Figura 5.23 - Índice de Geoacumulação do Cu ($I_{geo}(Cu)$) para a zona de Assequins (proposto por Müller, 1979).

0 500 1000m

- O chumbo (Fig. 5.24), apresenta uma imagem semelhante à obtida para o cobre. No entanto os valores obtidos são inferiores aos obtidos para o cobre encontrando-se valores compreendidos entre as classes 3 e 1. A linha de água que drena a zona do Gravanço apresenta, na sua totalidade, valores pertencentes à classe 0. De igual modo a zona da Quinta da Alagoa e a zona da Alagoa apresentam pontualmente alguns valores dentro da classe 1.

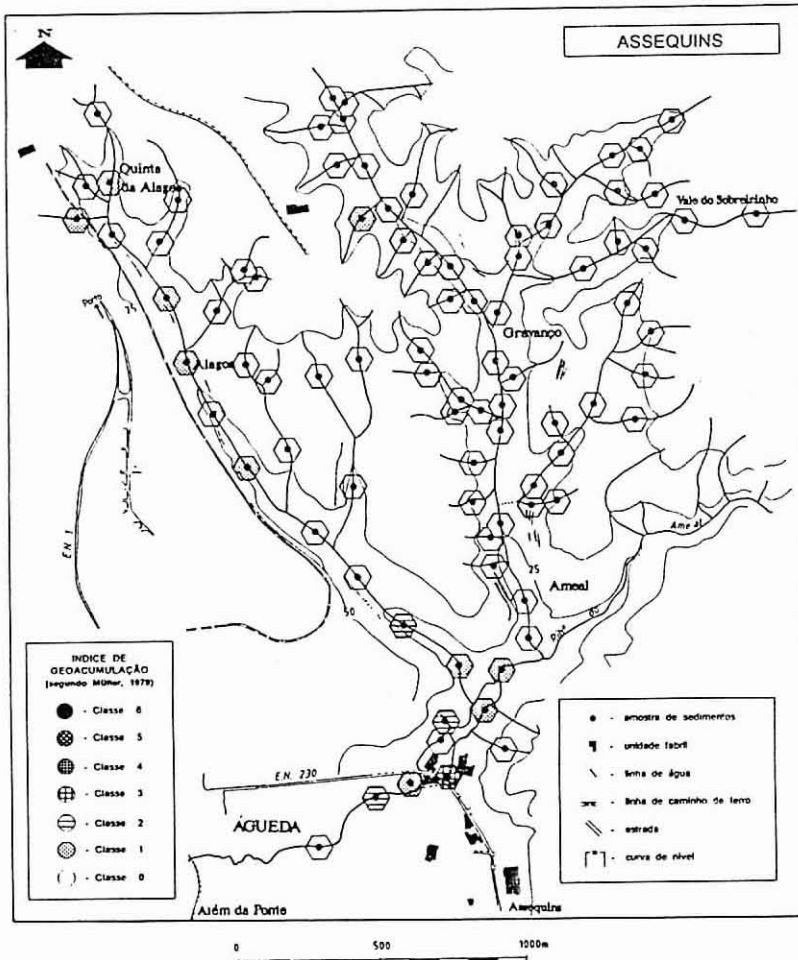


Figura 5.24 - Índice de Geoacumulação do Pb (Igeo (Pb)) para a zona de Assequins (proposto por Müller, 1979).

- A cartografia dos valores de Índice de Geoacumulação para o zinco (Fig. 5.25) permite-nos obter uma imagem semelhante à obtida para o cobre. A zona de Assequins é a que apresenta uma maior percentagem de pontos acima da classe

3, coincidindo com a localização nas proximidades de unidades industriais. Da observação da figura 5.25, verifica-se que a imagem do zinco apresenta uma maior extensão (em termos anómalos) do que a obtida para o cobre. A linha de água do Gravanço apresenta para o zinco valores de Índice de Geoacumulação pertencentes à classe 0 e esporadicamente alguns valores entre as classes 1 e 2.

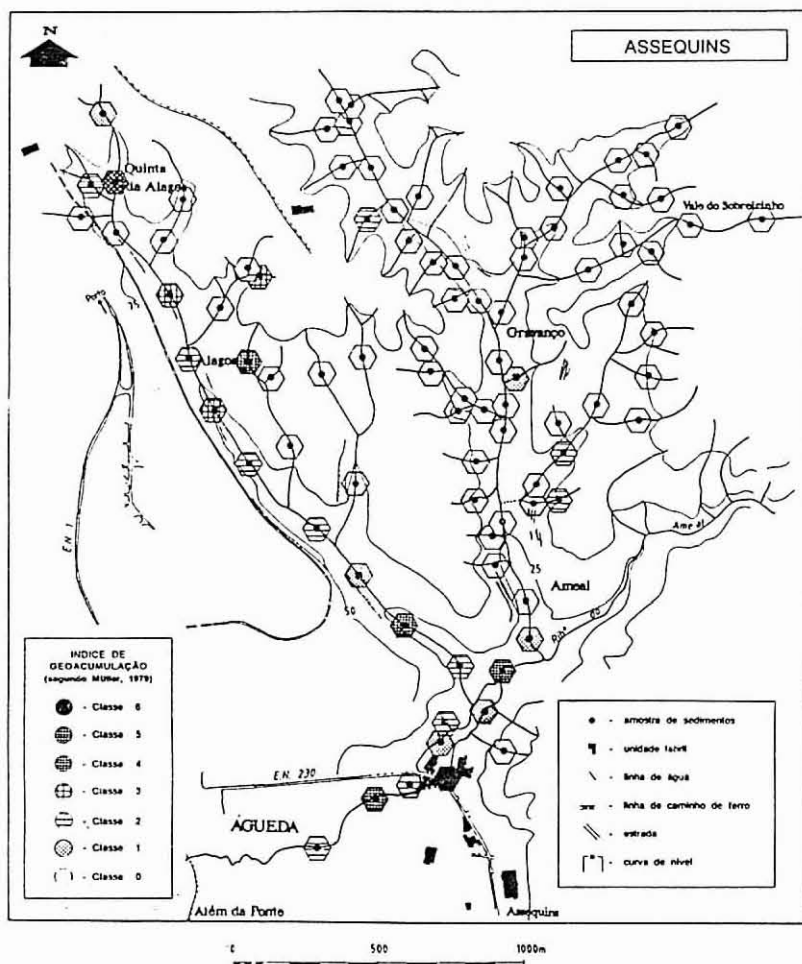


Figura 5.25 - Índice de Geoacumulação do Zn ($I_{geo}(Zn)$) para a zona de Assequins, (proposto por Müller, 1979).

- A linha de água que drena a zona do Gravanço apresenta valores da classe 0 para o níquel e crómio (Fig^a 5.26 e 5.27). A zona de Assequins apresenta valores compreendidos entre as classes 3 e 4 enquanto que para a mesma zona os valores

de Índice de Geoacumulação obtidos para o níquel se situam entre 2 e 4. Também para o níquel e crómio é visível uma imagem anómala em toda a extensão da linha de água e que se estende desde a zona da Quinta da Alagoa até à zona de Assequins.

- O cádmio apresenta valores que se situam na classe 0.

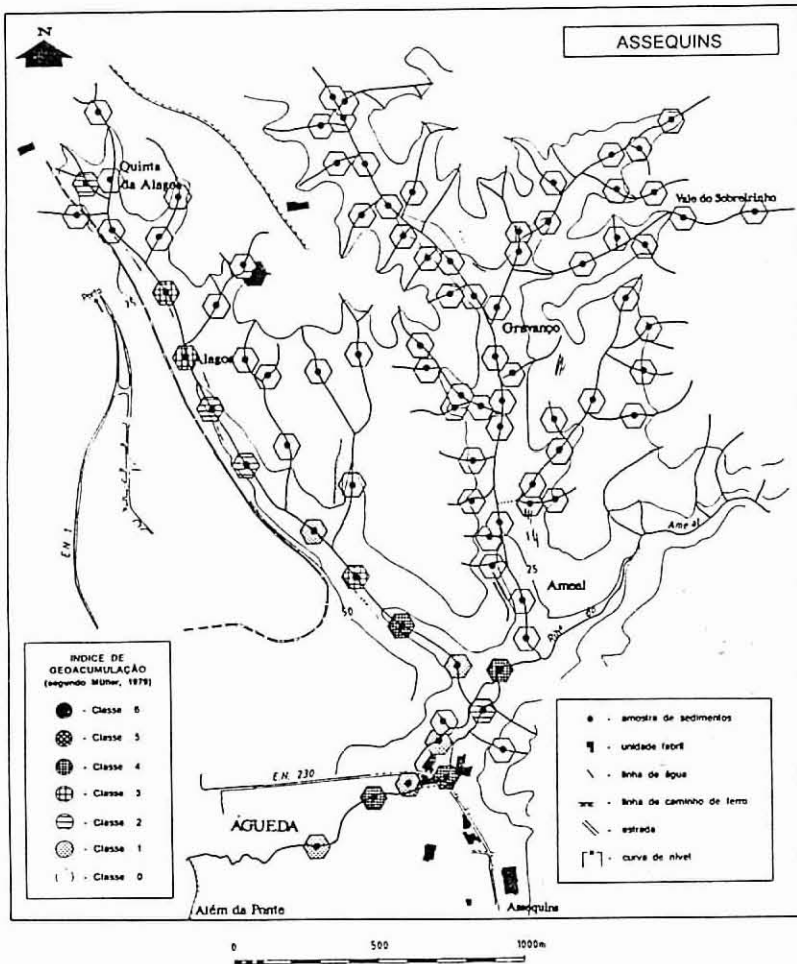


Figura 5.26 - Índice de Geoacumulação do Ni ($I_{geo}(Ni)$) para a zona de Assequins, (proposto por Müller, 1979).

Podemos, assim, individualizar duas zonas:

- uma zona drenada pela ribeira do Gravanço e que abrange as localidades de Vale

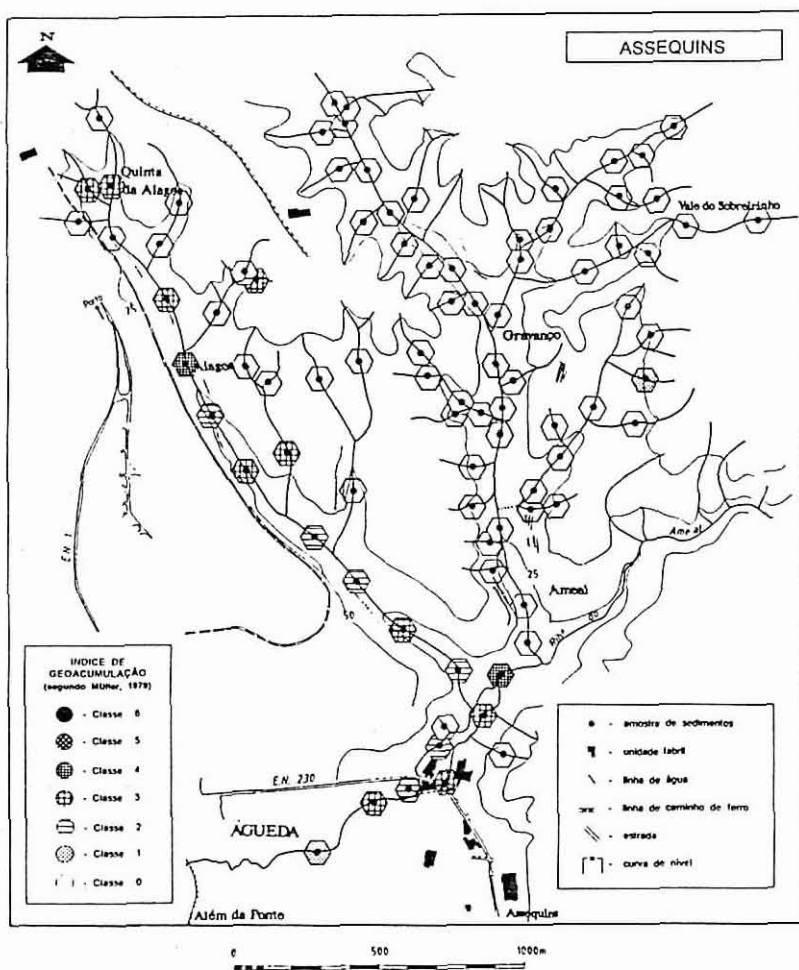


Figura 5.27 - Índice de Geoacumulação do Cr (Igeo (Cr)) para a zona de Assequins (proposto por Müller, 1979).

do Sobreirinho, Gravanço e Ameal, caracterizada pela presença de valores bastante baixos de Índice de Geoacumulação. Corresponde essencialmente a zonas onde a actividade industrial é reduzida. A existência de pequenas anomalias podem ser atribuídas essencialmente ao facto de algumas destas zonas terem alguma actividade agrícola e à presença de pequenos aglomerados urbanos. A excepção encontra-se na cartografia do cobre, que nos define uma zona anómala perto de vale do Sobreirinho e que pode ser atribuída à existência no xisto de alguns pequenos filões que eventualmente podem estar mineralizados;

- uma zona que se estende desde a Quinta da Alagoa até à zona de Assequins e que

se encontra contaminada em Cu, Pb, Zn, Ni e Cr apresentando valores de Índice de Geoacumulação superiores à classe 3. Refira-se que nesta zona se encontram bastantes unidades industriais e que, portanto, as anomalias obtidas podem ser atribuídas à presença dessas unidades.

Borralha

No Quadro 5.16 apresentam-se os valores típicos e parâmetros característicos obtidos para a zona da Borralha. Os valores de fundo apresentados foram utilizados como valores de referência para o cálculo dos respectivos Índices de Geoacumulação.

Quadro 5.16 - Valores típicos e parâmetros característicos das populações na zona da Borralha.

	b	b + 2s	t	VARIAÇÃO DE TEORES	TIPO DE DISTRIBUIÇÃO
Cu	30	270	—	5 - 1182	Lognormal unimodal
Pb	49	90	—	28 - 769	Lognormal unimodal
Zn	60	—	80	22 - 1091	Lognormal unimodal c/ excesso de fortes teores
Cd	0.1	—		0.0 - 1.9	(a)
Ni	28	—	35	9 - 932	Lognormal unimodal c/ excesso de fortes teores
Cr	24	—	31	12 - 1071	Lognormal unimodal c/ excesso de fortes teores

(a)- Estimado a partir do cálculo da média geométrica e desvio padrão geométrico.

As figuras 5.28, 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32 apresentam a cartografia dos Índices de Geoacumulação obtidos para a zona da Borralha.

- Para o cobre (Fig^a.5.28), verifica-se que os Índices de Geoacumulação variam entre as classes 4 e 1.O valor da classe 4 é pontual e localiza-se na linha de água do Brejo e corresponde à localização de uma Adega Cooperativa existente no local.

A forte incidência de valores compreendidos entre a classe 3 e 2 localizam-se na

linha de água que drena a zona da Manhuqueira, Chão da Moita e Borralha. Toda a restante zona apresenta valores correspondentes à classe 0 e são predominantemente zonas em que ainda se faz sentir uma forte componente florestal e em que a implantação industrial é fraca.

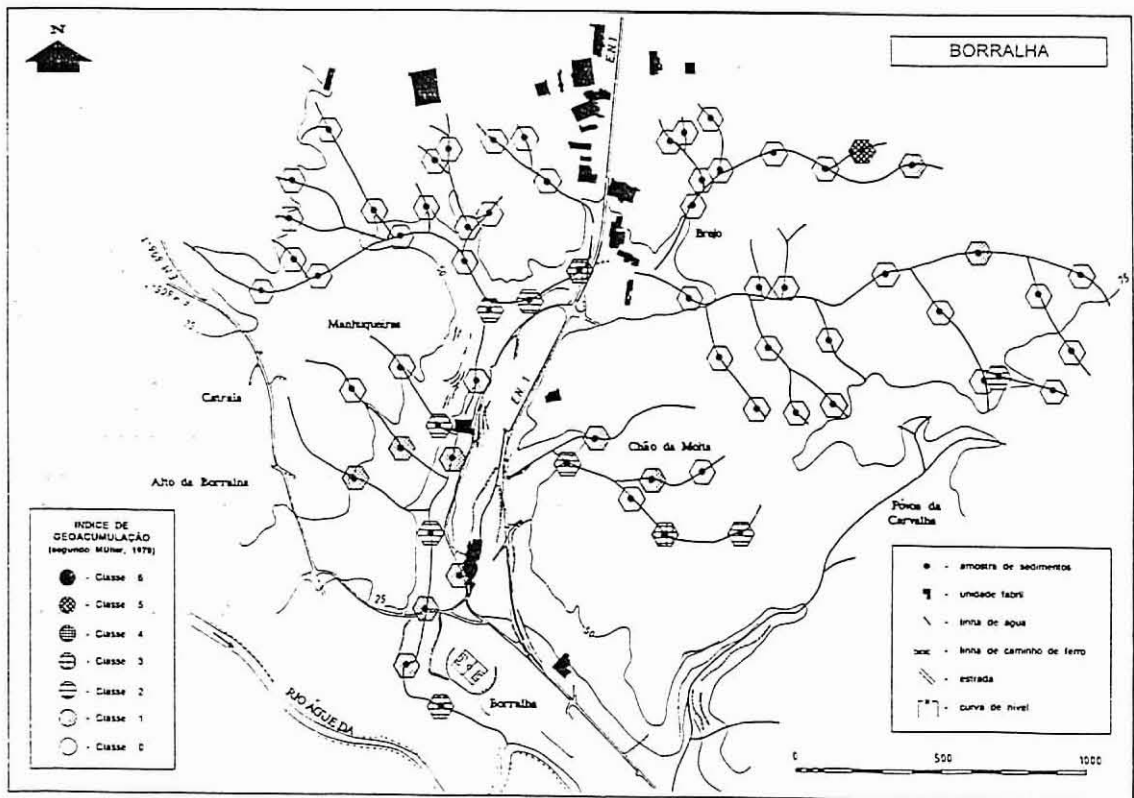


Figura 5.28 - Índice de Geoacumulação do Cu (Igeo (Cu)) para a zona da Borralha, (proposto por Müller, 1979).

- Para o chumbo (Fig^a.5.29), verifica-se que os valores obtidos para o Índice de Geoacumulação são relativamente inferiores aos do cobre localizando-se preferencialmente entre as classes 0 e 2. Os valores numéricos mais elevados localizam-se na linha de água paralela à Estrada Nacional N.º1 e que vai desde a zona da Manhuqueira até à Borralha.

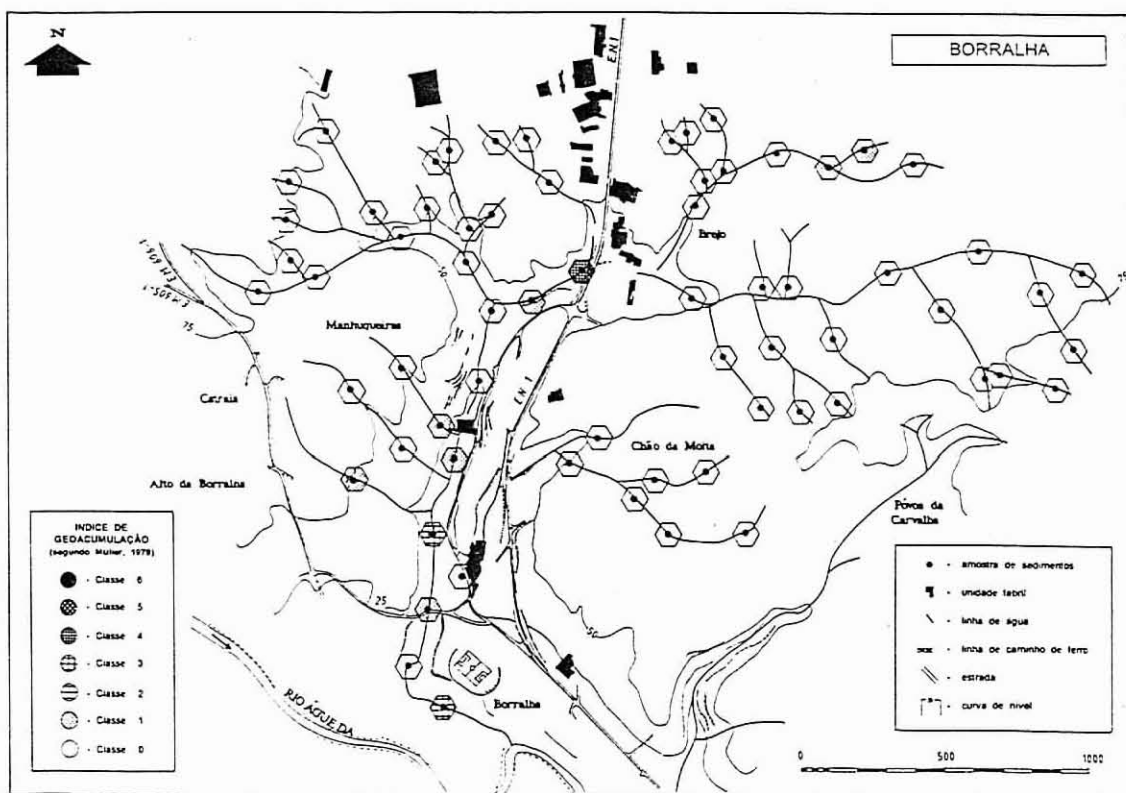


Figura 5.29 - Índice de Geoacumulação do Pb ($I_{geo}(Pb)$) para a zona da Borralha, (proposto por Müller, 1979).

- A imagem obtida, para o zinco, a partir da cartografia pontual dos valores dos Índices de Geoacumulação (Fig^a.5.30) permite-nos verificar que os valores de Índice de geoacumulação mais elevados se localizam no troço compreendido entre a zona da Manhuqueira e a zona da Borralha. Com efeito, o aparecimento de valores elevados nessas zonas são o resultado da presença no local de indústrias de metalomecânica e galvanoplastias. Aparecem pontualmente zonas com valores compreendidos entre 3 e 1 e que podem de algum modo ser também imputados a actividades industriais.

- As imagens obtidas para o elemento Níquel e Crómio (Fig.5.31 e 5.32) são semelhantes e localizam-se preferencialmente no troço da linha de água paralelo à Estrada Nacional 1. Os valores do Índice de Geoacumulação obtidos para o Níquel e Crómio variam entre 5 e 1; no entanto, a expressão das anomalias (áreas bastante poluídas) é significativamente maior para o caso do Níquel.

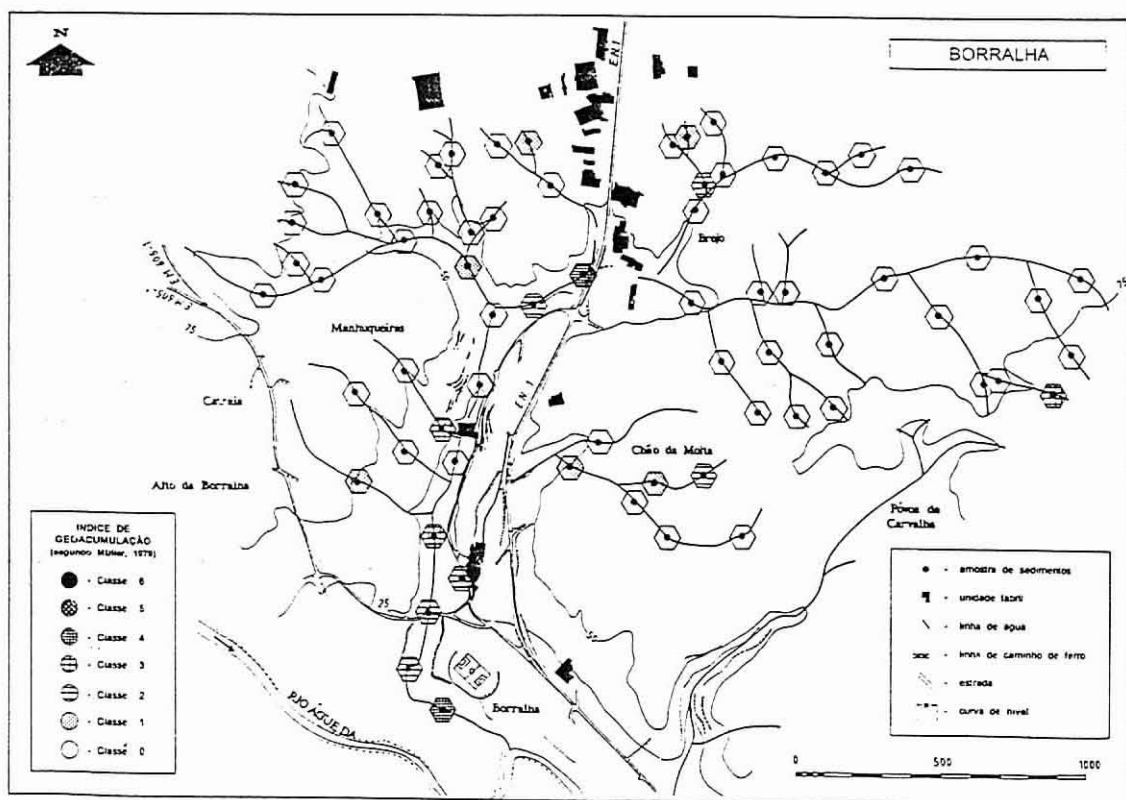


Figura 5.30 - Índice de Geoacumulação do Zn ($I_{geo}(Zn)$) para a zona da Borralha, (proposto por Müller, 1979).

A ausência de anomalias nas zonas do Brejo e Póvoa da Carvalha é justificada pela ausência de uma forte componente industrial no local. Com efeito, estas zonas ainda apresentam uma certa cobertura florestal e ainda existe uma

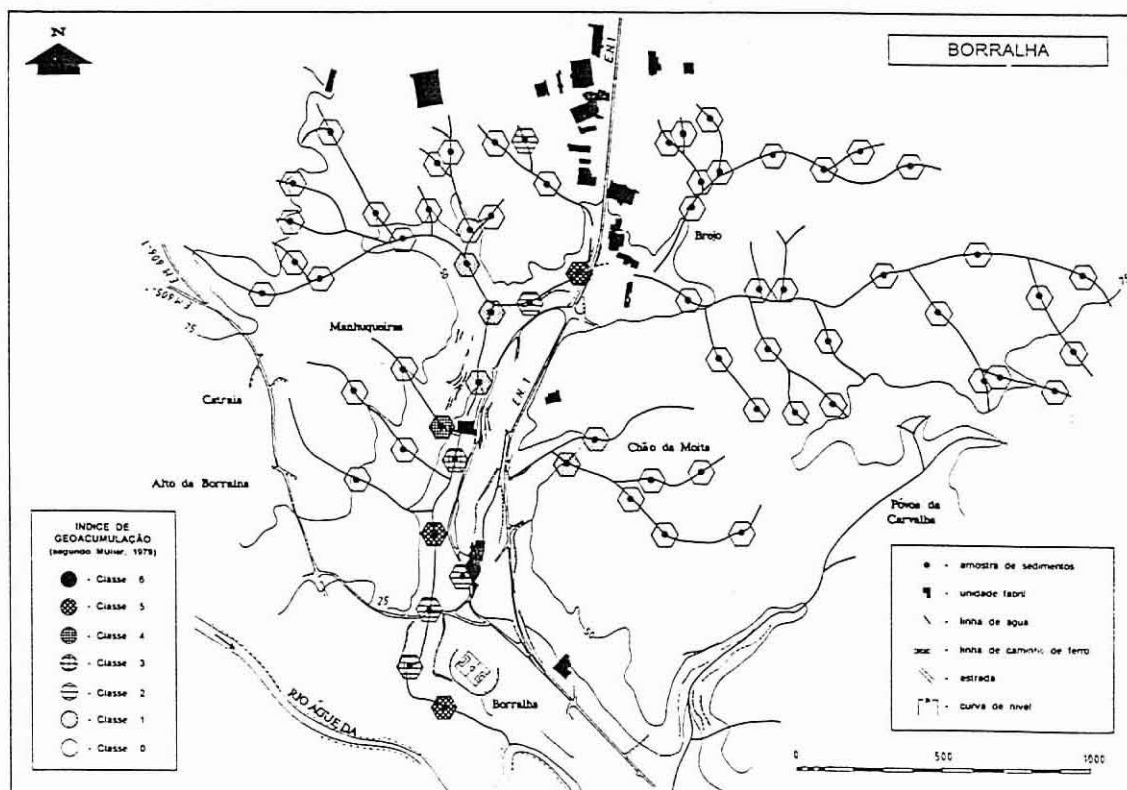


Figura 5.31 - Índice de Geoacumulação do Ni (Igeo (Ni)) para a zona da Borralha (proposto por Müller, 1979).

componente agrícola importante. A existência pontual e única de uma anomalia em Cu é imputada sem dúvida à presença de uma unidade de produção e engarrafamento de vinhos.

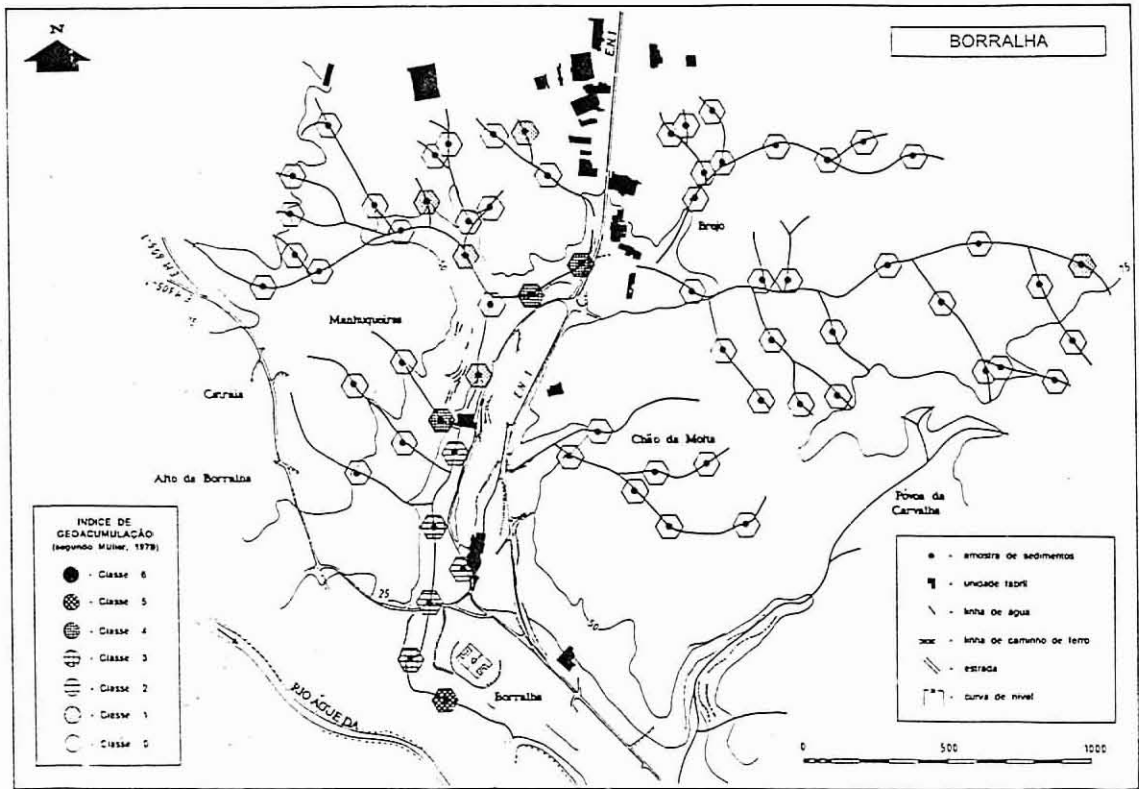


Figura 5.32 - Índice de Geoacumulação do Cr (Igeo (Cr)) para a zona da Borralha (proposto por Müller, 1979).

Mourisca

No Quadro 5.15 apresentam-se os valores típicos e os parâmetros característicos obtidos para a zona da Mourisca. Os valores de fundo (background) apresentados foram utilizados como valores de referência para o cálculo dos respectivos Índices de Geoacumulação.

As figuras 5.33, 5.34, 5.35 e 5.36 apresentam a cartografia dos Índices de Geoacumulação obtidos para a zona da Mourisca.

- Para o cobre (Fig. 5.33) verifica-se que os valores do Índice de Geoacumulação variam entre 1 e 4. Os valores mais elevados de Índice de Geoacumulação localizam-

se preferencialmente nas zonas do Cabo da Sede e na linha de água que drena a zona perto da fábrica da Handy. Estes valores caracterizam estas zonas como poluídas e são imputadas á actividade industrial na zona.

Também a zona compreendida entre Mourisca do Vouga e a Estrada Municipal 573 apresenta zonas anómalas em cobre (Fig. 5.33) com valores no entanto mais baixos traduzindo uma poluição moderada. Esta zona corresponde a uma zona agrícola ocupada em grande parte com vinha. O aparecimento desta anomalia traduz sem dúvida o efeito da influência das sulfatações e do conseqüente arrastamento do sulfato de cobre existente nos terrenos para as linhas de água e sua acumulação nos sedimentos.

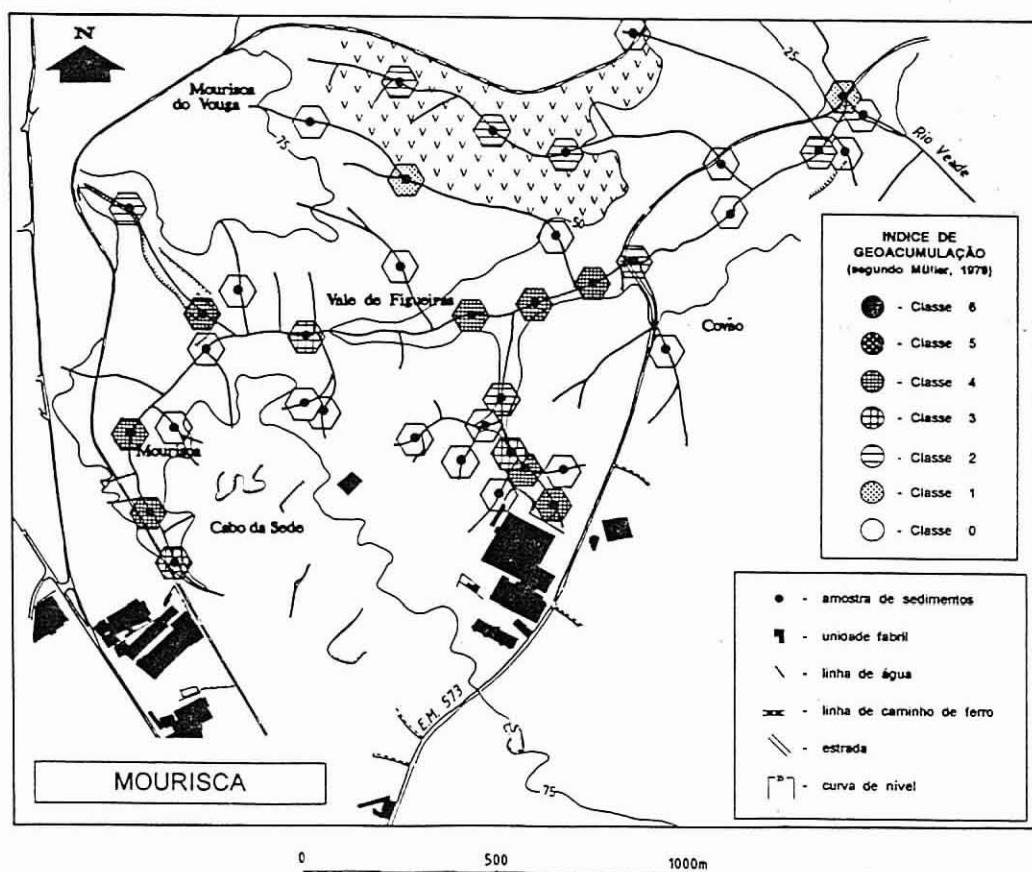


Figura 5.33 - Índice de Geoacumulação do Cu (Igeo (Cu)) para a zona da Mourisca (proposto por Müller, 1979) (v - zona de vinha).

- Para o chumbo não se obtiveram imagens anómalas.

- Para o zinco a imagem é bastante semelhante à obtida para o Cobre. Contudo, os valores obtidos para o zinco (Fig. 5.34) são mais elevados obtendo-se valores superiores a 5 perto da zona do Cabo da Sede e Mourisca. Também na zona que drena a zona perto da fábrica Handy apresenta valores elevados.

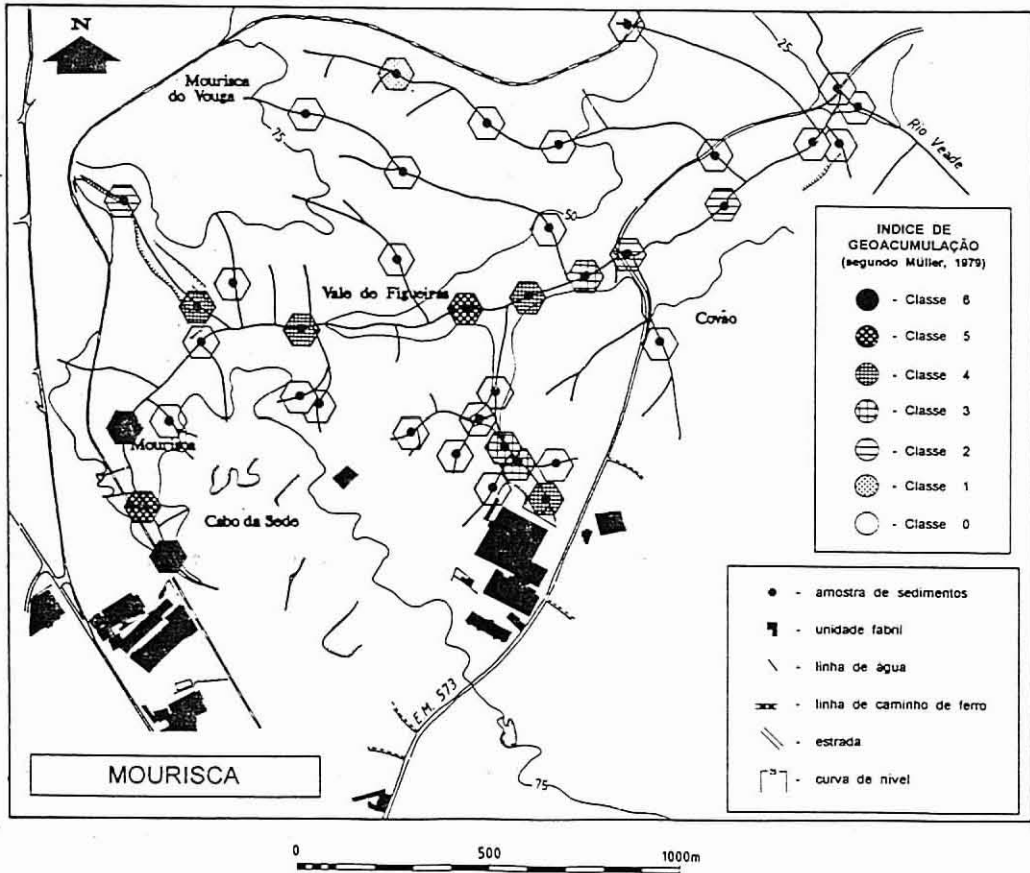


Figura 5.34 - Índice de Geoacumulação do Zn ($I_{geo}(Zn)$) para a zona da Mourisca (proposto por Müller, 1979).

O elemento níquel e crómio (Fig. 5.35 e 5.36) são sem dúvida os dois elementos que apresentam imagens anómalas mais significativas pois as zonas anteriormente

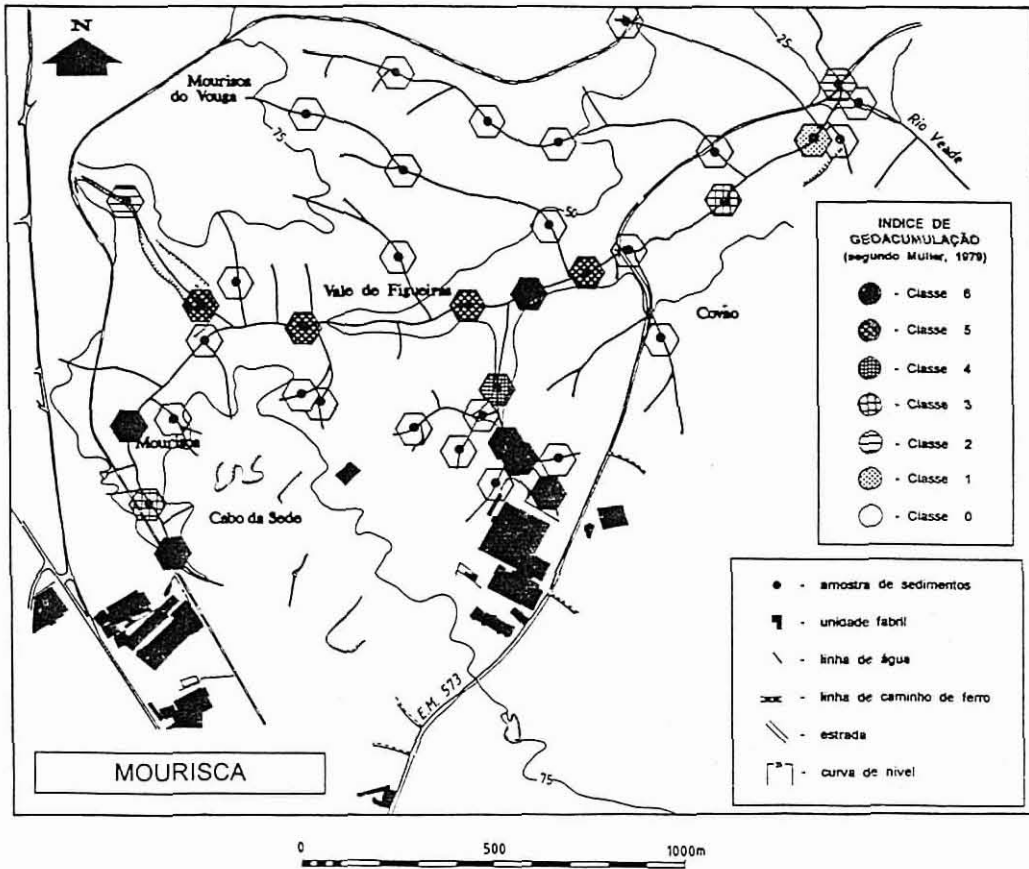


Figura 5.35 - Índice de Geoacumulação do Ni ($I_{geo}(Ni)$) para a zona da Mourisca (proposto por Müller, 1979).

assinaladas apresentam valores extremamente elevados de Índice de Geoacumulação (número mais elevado de amostras com valores superior a 5). As zonas fortemente poluídas são as zonas de Cabo da Sede, Vale de Figueiras e a zona localizada perto da fábrica Handy. Da observação das figuras é visível o efeito de diluição originado pelo contributo de pequenas linhas de água não contaminadas e o efeito inverso quando ao longo do percurso se vai tendo a contribuição de linhas de água que drenam zonas industriais e que muitas vezes servem de efluentes das próprias unidades industriais.

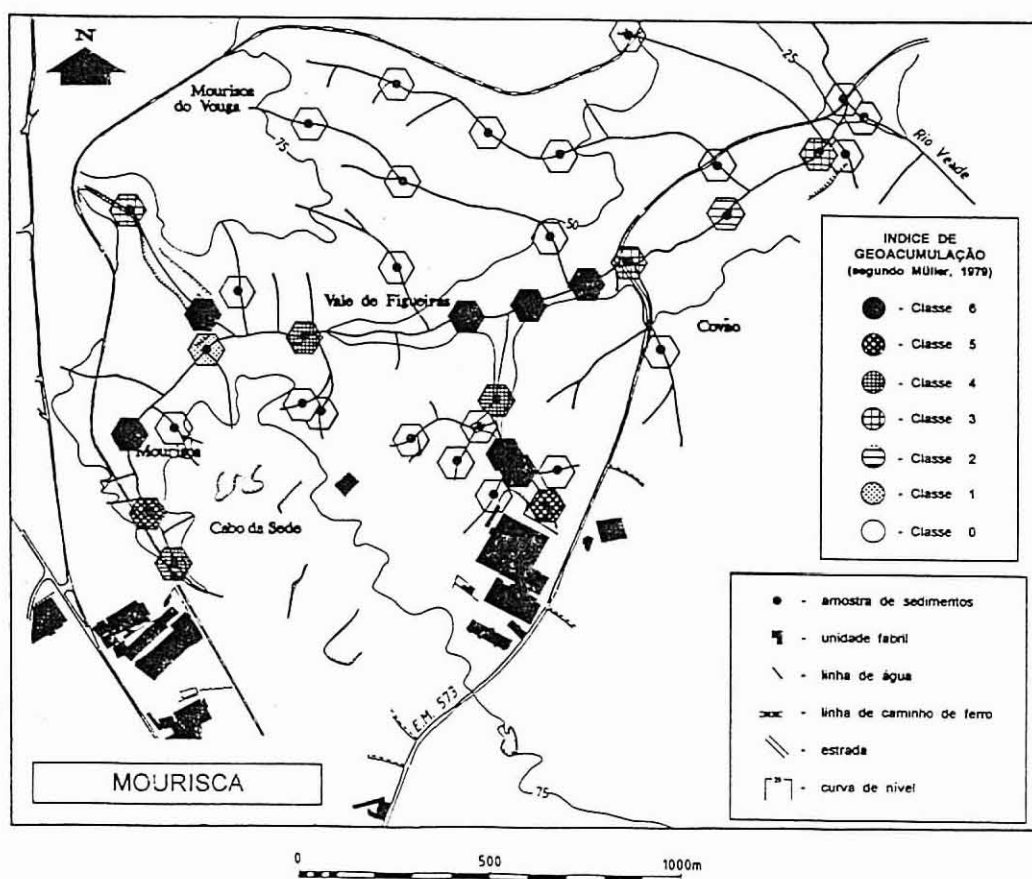


Figura 5.36 - Índice de Geoacumulação do Cr ($I_{geo}(Cr)$) para a zona da Mourisca (proposto por Müller, 1979).

5.2.4 - SÍNTESE INTERPRETATIVA

A análise da intercorrelação entre as variáveis implicou a caracterização de cada uma das matrizes geradas a partir do binómio amostras versus variáveis. A análise em Componentes Principais empregando o Coeficiente de Correlação de Spearman revelou ser o processo ideal para a interpretação dos resultados das análises de sedimentos de linhas de água sob a influência de factores antrópicos, devido à presença de *outliers*.

Note-se que a ênfase dada à associação dos elementos antrópicos (Cu, Pb, Zn, Ni e Cr - definida pelo eixo 1) relativamente às associações de índole essencialmente

geológica (definidas pelos eixos 2 e 3), permitiu seleccionar um conjunto de variáveis comuns às quatro zonas servindo para a estimação do grau de poluição.

A aplicação de processos estatísticos para a determinação de valores de fundo geoquímico em conjugação com o cálculo de Índices de Geoacumulação (Müller, 1979) levou-nos a definir diferentes graus de poluição nas zonas estudadas.

Assim, foi-nos permitido constatar que as zonas do Vale de Erva e Mourisca apresentavam para o Cu, Zn, Ni e Cr valores de Índices de Geoacumulação (valores superiores a 5) que lhes conferem o carácter de áreas fortemente poluídas. Na zona de Assequins existem valores elevados do Índice de Geoacumulação para Cu e Zn e em menor grau para o Ni e Cr. Estes valores localizam-se no designado "Bloco do Vale do Águeda", constituído essencialmente por sedimentos aluvionares e com forte actividade de índole agrícola.

A zona da Borralha, destaca-se das restantes três zonas por apresentar Índices de Geoacumulação inferiores conferindo um menor grau de poluição em relação às restantes zonas. No caso da Borralha os valores mais elevados foram obtidos para Ni e Cr e em menor grau para o Cu e Zn.

5.3 - IDENTIFICAÇÃO DAS FASES-SUPORTE DO Cu, Pb, Zn, Ni e Cr EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS E SOLOS

Uma amostra de sedimento ou solo pode ser considerada uma mistura heterogénea de várias fases, as quais têm um peso percentual variado de amostra para amostra.

Estas fases, denominadas "fases-suporte" dos metais, podem ser discriminadas utilizando reagentes apropriados. Esta discriminação implica o emprego da Extração Química Selectiva Sequencial. Esta, tem como princípio a utilização, em sequência, de reagentes químicos com crescente agressividade em relação às diferentes fases constitutivas da amostra.

A sequência utilizada no nosso trabalho foi desenvolvida por Cardoso Fonseca

e Martin (1986). Com a finalidade de determinar o índice de fiabilidade da extracção sequencial, comparámos o somatório dos metais extraídos pelos reagentes com a concentração obtida a partir da análise química total. Os balanços analíticos expressos em percentagem variam entre 80 e 100 %.

Trabalhámos com curvas cinéticas cumulativas de dissolução com a finalidade de obter o patamar de extracção para cada metal nos diferentes reagentes e as respectivas fases-suporte.

5.3.1 - FASES-SUPORTE DO Cu, Pb, Zn, Ni e Cr EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS

Para a determinação das fases-suporte do Cu, Pb, Zn, Ni e Cr nos sedimentos foram escolhidas três amostras, a primeira localizada na zona da Mina das Talhadas, a segunda no Vale de Erva e a terceira na Zona de Assequins-Borralha.

Estas três amostras exemplificam dois contextos de interferência com o meio ambiente, um ligado à actividade mineira e outro à actividade industrial.

A figura 5.37 apresenta os resultados obtidos na amostra colhida na Mina das Talhadas. Os teores totais nessa amostra são, para o Cu 674 ppm, para o Pb 400 ppm e para o Zn 1602 ppm.

Da observação da figura podemos constatar que o comportamento do Pb e do Zn é substancialmente diferente do Cu. Refira-se que estes metais são indicadores do tipo de mineralização (calcopirite, galena, blenda e pirite).

Assim, o Pb e o Zn são extraídos em elevada percentagem pela H_2O_2 e moderadamente pelo reagente de Tamm na obscuridade e sob radiação U.V.

Cardoso Fonseca e Martin (1986) estudaram a selectividade operacional da sequência empregue neste trabalho. Desta forma, a percentagem elevada de Pb e Zn extraída pela H_2O_2 pode ser imputada à presença de galena e blenda nas amostras, enquanto que a percentagem de Pb e Zn extraída pelo reagente de Tamm na obscuridade e sob radiação U.V. pode ser explicada pela afinidade do Pb e Zn para os amorfos de ferro e para os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino.

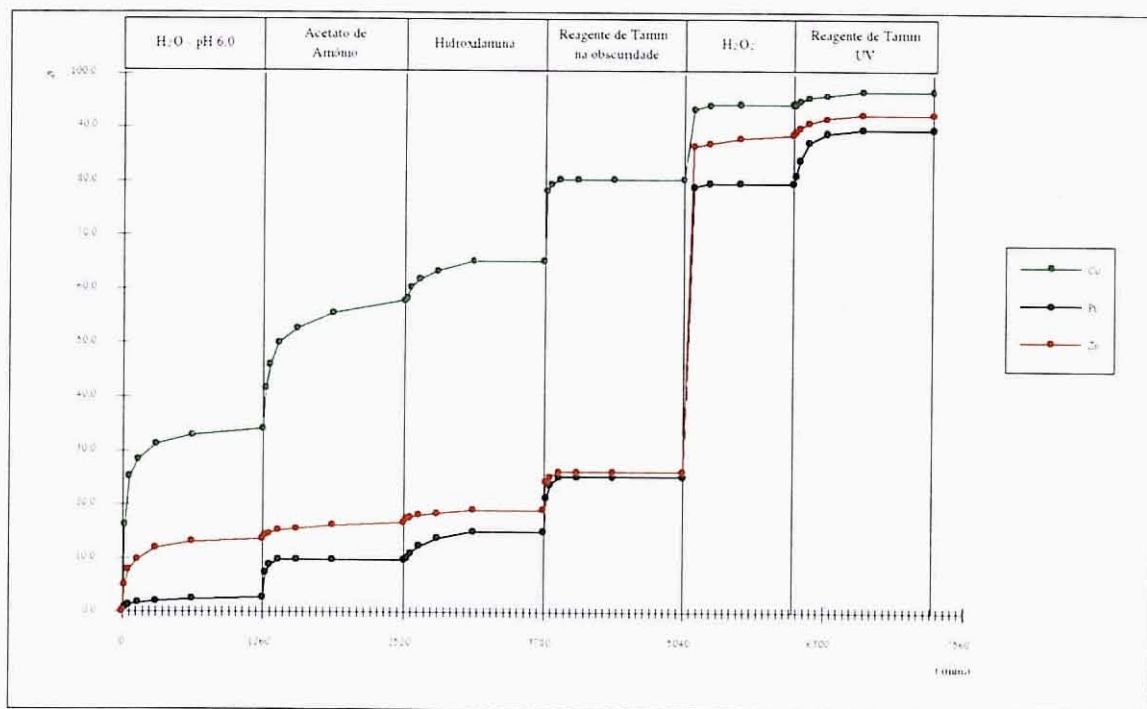


Figura 5.37 - Curvas cinéticas cumulativas de dissolução e obtenção para cada metal do patamar de extração nos diferentes reagentes numa amostra de sedimentos colhida na zona das Talhadas.

O Cu reparte-se por vários reagentes da sequência. Constate-se a percentagem elevada de Cu extraída pela H₂O a pH 6.0 e acetato de amônio. A existência de malaquite nas amostras, facilmente solúvel em soluções com pH ácido, explica a percentagem de Cu extraído nestes reagentes. A percentagem de Cu extraído no reagente de Tamm na obscuridade explica a afinidade daquele elemento para os amorfos de ferro, enquanto que o Cu extraído no reagente H₂O₂ pode ser explicado pela presença de calcopirite nas amostras.

A figura 5.38 apresenta as curvas cinéticas cumulativas de dissolução numa amostra colhida no Vale de Erva cujos teores totais são para o Cu 6349 ppm, para o Pb 609 ppm, para o Zn 11785 ppm, para o Cr 1187 ppm e para o Ni 2687 ppm.

Da observação da figura, podemos constatar que o comportamento do Ni e do Zn é diferente do Cu, Pb e Cr.

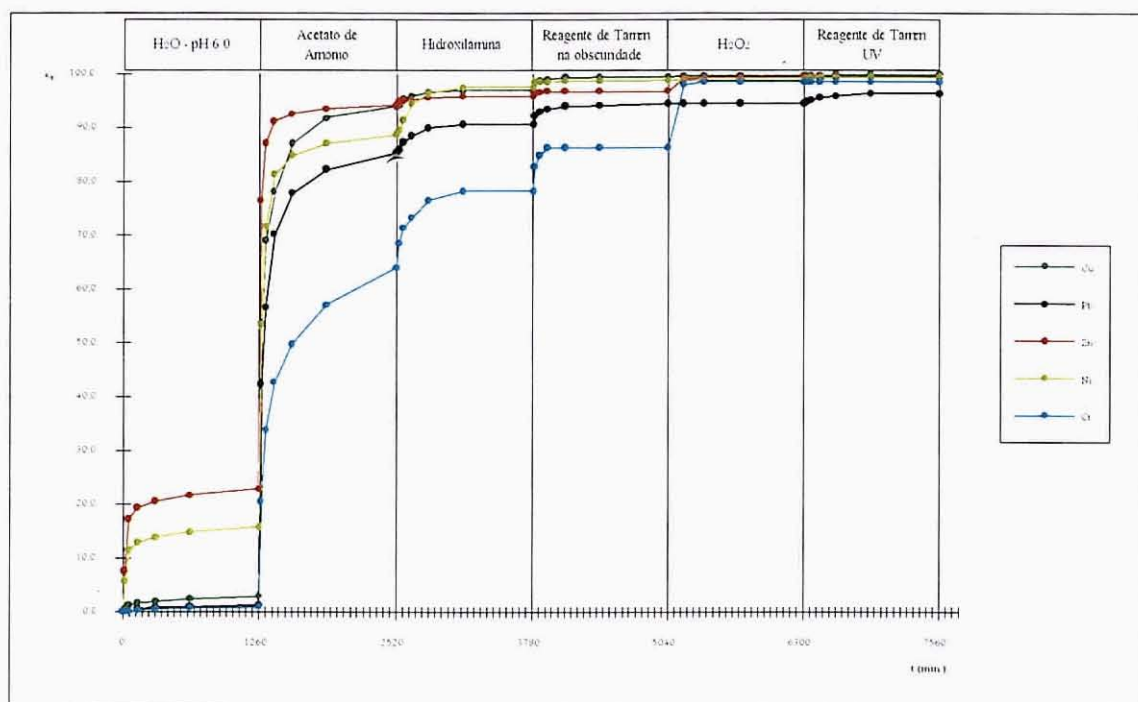


Figura 5.38 - Curvas cinéticas cumulativas de dissolução e obtenção para cada metal do patamar de extração nos diferentes reagentes numa amostra de sedimentos colhida na zona do Vale de Erva.

Assim para o Ni e Zn, a percentagem de extração na H₂O a pH 6.0 ronda os 15 a 20% o que, em termos absolutos, traduz a existência de teores elevados destes elementos na água, superiores aos admitidos para as águas naturais por Rose et al., (1979).

Para o Cu, Pb e Cr, apesar da percentagem de extração fraca (cerca de 2%), os teores absolutos são ainda importantes e sempre superiores aos encontrados nas águas naturais.

Nos reagentes acetato de amónio e reagente de Tamm na obscuridade, o Cu, Pb, Ni e Zn têm comportamento semelhante, verificando-se que as quatro primeiras etapas da sequência são responsáveis pela extração de mais de 90% de Cu, Pb, Ni e Zn, indicando a presença nas amostras de formas facilmente solúveis daqueles metais.

Para o Cr, se bem que as quatro primeiras etapas da sequência sejam responsáveis pela extração de cerca de 85% deste metal (também aqui existem formas solúveis), o reagente H_2O_2 extrai cerca de 15% de crómio.

Elsokkary e Müller (1990), verificaram em condições idênticas de contaminação que o Cr aparecia em parte associado à matéria orgânica.

A figura 5.39 apresenta os resultados obtidos na amostra colhida na zona de Assequins-Borralha. Os teores totais nessa amostra são 186 ppm para o Cu, 120 ppm para o Pb, 864 ppm para o Zn, 746 ppm para o Cr e 997 ppm para o Ni.

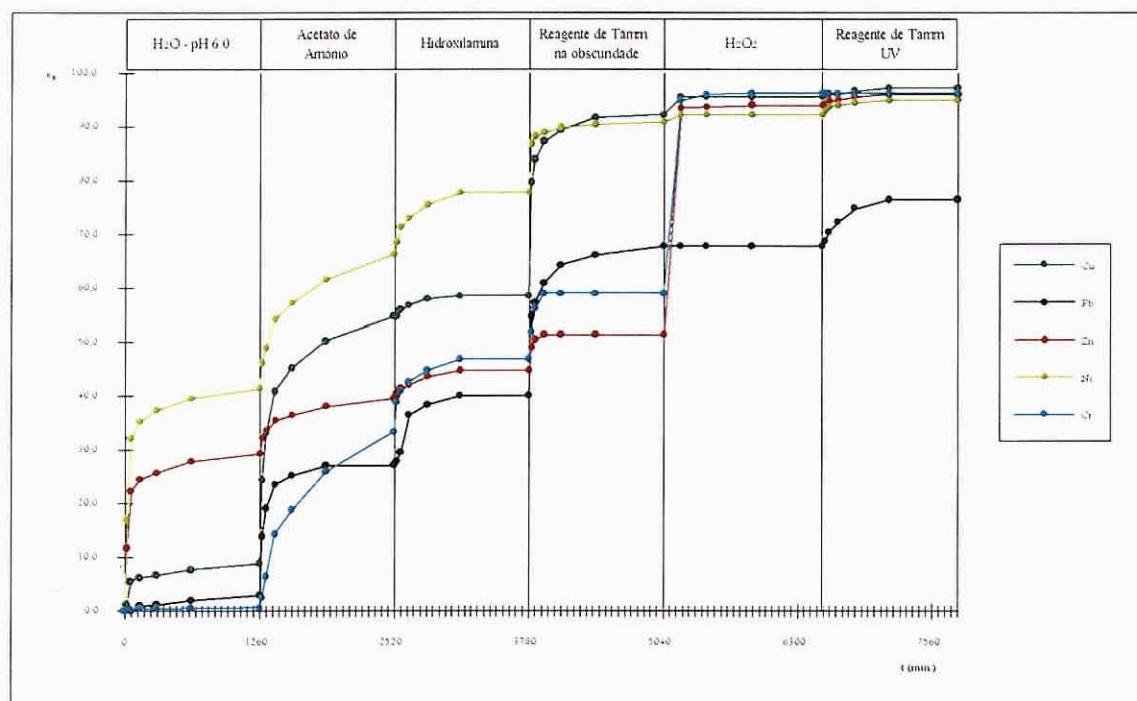


Figura 5.39 - Curvas cinéticas cumulativas de dissolução e obtenção para cada metal do patamar de extração nos diferentes reagentes numa amostra de sedimentos colhida na zona de Assequins-Borralha.

Da observação da figura, podemos verificar que a H_2O a pH 6.0 extrai uma percentagem relativamente elevada de Ni e Zn e relativamente baixa de Cu e Pb.

Não obstante, dado os teores absolutos elevados de Ni e Zn e relativamente elevados de Cu e Pb, os teores encontrados na água são superiores aos admitidos para as águas naturais por Rose et al., (1979). Saliente-se que as cinco primeiras etapas da sequência extraem mais de 90% de Cu, Ni, Zn e Cr. Particularmente, o Zn e o Cr têm uma ligação importante com a matéria orgânica já que cerca de 35% do total destes elementos na amostra são extraídos pela H_2O_2 . No caso do Cu, cerca de 30% do total deste elemento é extraído pelo reagente de Tamm na obscuridade realçando o papel dos amorfos de ferro na fixação deste elemento. Como na amostra estudada no Vale de Erva também, nesta amostra, as formas solúveis de Cr, Zn, Cu e Ni são importantes, sendo as formas facilmente solúveis de Ni, Cu e Zn particularmente importantes.

No caso do Pb, as quatro primeiras etapas da sequência extraem cerca de 70% do Pb total existente na amostra, sendo neste caso, os catiões de troca, os óxidos de Mn e os amorfos de ferro as fases-suporte do metal. Refira-se também que o ferro cristalino é também fase-suporte do Pb. O comportamento do Pb na amostra difere do comportamento do metal no Vale de Erva.

5.3.2. - FASES-SUPORTE DO Cu, Pb, Zn, Ni E Cr EM AMOSTRAS DE SOLOS

Para a determinação das fases-suporte do Cu, Pb, Zn, Ni e Cr nos solos foram escolhidas duas amostras, a primeira, localizada no Vale de Erva com teores totais de 276 ppm de Cu, 86 ppm de Pb, 709 ppm de Zn, 131 ppm de Cr e 147 ppm de Ni, a segunda, localizada na zona de Assequins-Borralha contendo 4830 ppm de Cu, 286 ppm de Pb, 1623 ppm de Zn, 997 ppm de Cr e 954 ppm de Ni.

A figura 5.40 apresenta as curvas cumulativas de dissolução obtidas na amostra colhida no Vale de Erva. Da observação da figura podemos constatar que a H_2O a pH 6.0 extrai percentagens elevadas de Ni, Zn e Cu e moderadas de Pb e Cr. É também alta a percentagem de Cr e Cu extraída pelo acetato de amónio indicando a importância dos catiões de troca com fases-suporte destes elementos. Note-se que também o Ni e Pb tem uma certa ligação com os catiões de troca.

O reagente de Tamm na obscuridade extrai o Cu, Pb, Zn, Ni e Cr sugerindo o

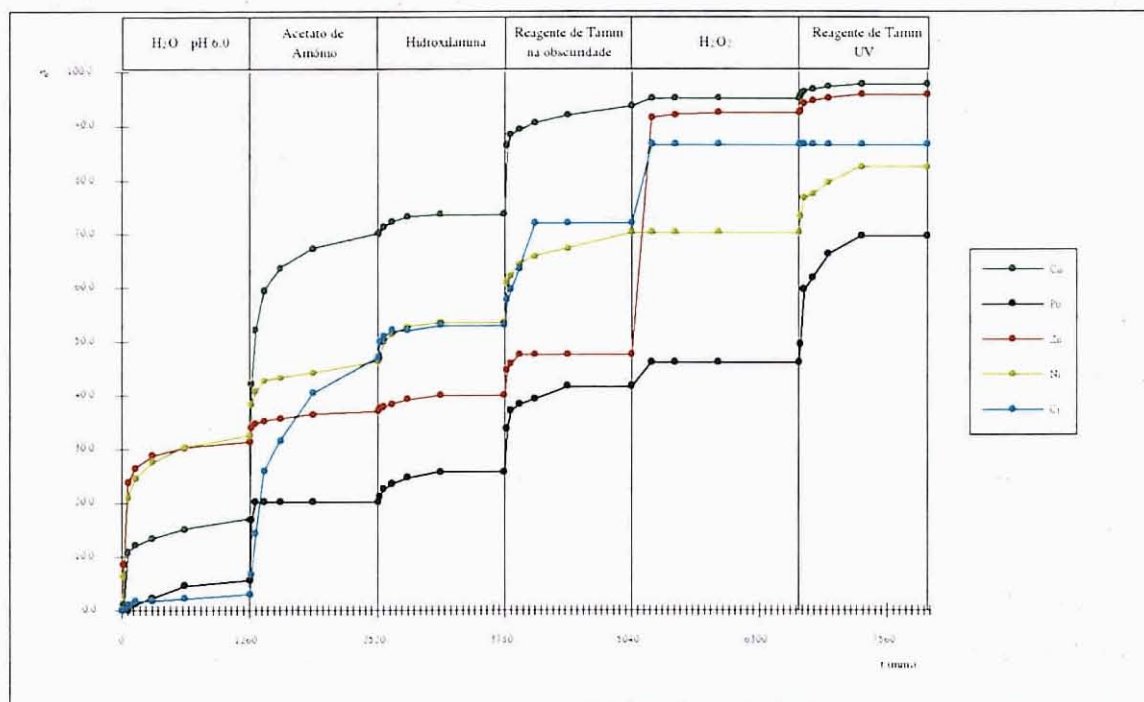


Figura 5.40 - Curvas cinéticas cumulativas de dissolução e obtenção para cada metal do patamar de extração nos diferentes reagentes numa amostra de solo colhida na zona do Vale de Erva.

papel dos amorfos de ferro como fase-suporte dos metais, enquanto que o reagente de Tamm sob radiação U.V. extrai Pb e Ni. Saliente-se ainda a extração de Zn e Cr pela H₂O₂ indicando a ligação destes dois metais à matéria orgânica.

Note-se que nas quatro primeiras fases da sequência são extraídos cerca de 95% do Cu da amostra, 70% do Cr e Ni, cerca de 40% do Zn e cerca de 35% de Pb. A fracção facilmente solúvel extraída com H₂O a pH 6.0 é importante na amostra.

A figura 5.41 apresenta os resultados obtidos na amostra de solo colhida na zona de Assequins-Borralha.

Da observação da figura podemos constatar que a H₂O a pH 6.0 extrai uma percentagem considerável de Ni, Zn e Cu. Dado que os teores totais destes elementos na amostra são elevados, os valores de Ni, Zn e Cu na água são muito superiores aos admitidos para as águas (Rose et al., 1979). O Cu, Pb, Cr e Ni são extraídos pelo

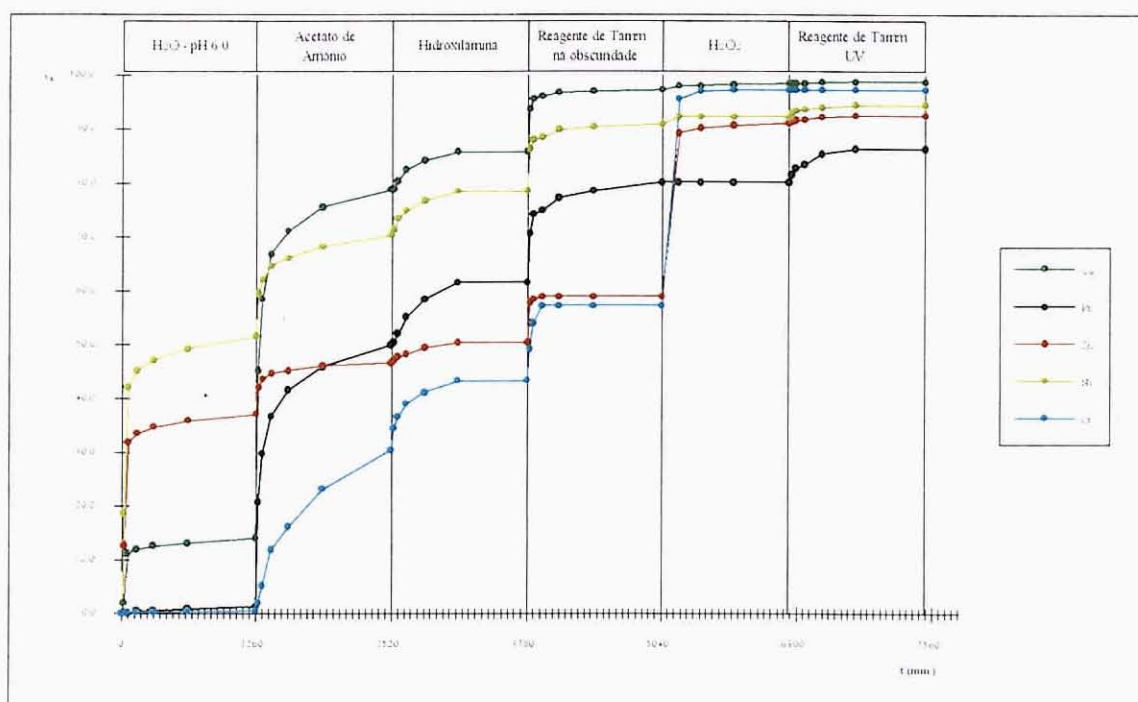


Figura 5.41 - Curvas cinéticas cumulativas de dissolução e obtenção para cada metal do patamar de extração nos diferentes reagentes numa amostra de solo colhida na zona de Assequins-Borralha.

acetato de amônio sugerindo o papel dos iões de troca como fases-suporte dos metais. Os amorfos de ferro tem uma importância relativa como fase-suporte do Cr, Zn, Pb, Ni e Cu já que estes elementos são extraídos pelo reagente de Tamm na obscuridade. Saliente-se a percentagem elevada de Cr e Zn extraída pela H₂O₂ sugerindo a ligação destes elementos à matéria orgânica o que já foi referenciado na amostra colhida no Vale de Erva.

As primeiras fases da sequência extraem mais de 90% de Zn, Ni, Cr e Cu existente na amostra e cerca de 80% de Pb. Também, como na amostra do Vale de Erva a fracção facilmente solúvel extraída com H₂O a pH 6.0, é importante (extração de Ni, Zn e Cu) na amostra de Assequins-Borralha.

5.5.3 - SÍNTESE INTERPRETATIVA

O estudo das fases-suporte do Cu, Pb, Zn, Ni e Cr em amostras de sedimentos e solos no Concelho de Águeda, teve como consequência a descoberta do comportamento destes elementos em amostras de diferentes origens.

- A primeira observação prende-se com o comportamento dos elementos na amostra colhida nas minas das Talhadas (francamente no rio Alfusqueiro).

Note-se a importância na amostra das minas das Talhadas dos sulfuretos (zinco, chumbo e cobre) com fases-suporte dos metais, dos amorfos de ferro e ferro cristalino também como fases-suporte e, no caso do cobre, do papel dos minerais neoformados (malaquite) como fase-suporte do metal. Estamos em presença de duas componentes da dispersão, a mecânica e a química. A primeira, exemplificada pela existência de sulfuretos, minerais neoformados e óxidos de ferro cristalino e, a segunda, pela ligação do Cu, Pb e Zn aos amorfos de ferro.

- A segunda observação diz respeito à percentagem elevada da componente fortemente solúvel extraída pela H₂O a pH 6.0 em todas as amostras de sedimentos e solos.

Saliente-se que a forte percentagem de extração corresponde, em termos absolutos, a teores muito elevados de Ni, Zn, Cu, Pb e Cr, superiores aos admitidos por Rose et al. (1979). A existência nas amostras duma percentagem importante da componente solúvel, coloca a problemática do comportamento dos elementos no binómio água-sedimento (elementos remobilizáveis) e da disponibilidade dos elementos para serem captados pelas plantas.

- A terceira observação tem a ver com o comportamento do Cr e Zn nas amostras de solo e sedimentos. Com efeito, verifica-se uma ligação muito forte destes elementos à matéria orgânica. Elsokkary e Müller (1990) verificaram em condições idênticas de contaminação uma associação daqueles elementos à matéria orgânica.
- A quarta observação liga-se ao comportamento de todos os elementos (Ni, Cu, Zn, Pb e Cr) no acetato de amónio e reagente de Tamm na obscuridade, revelando uma afinidade desses elementos com os amorfos de ferro e sob a forma de iões de troca. Em ambos os casos, os elementos encontram-se sob a forma disponível

implicando, à priori, que a dispersão dos elementos nas amostras de sedimentos e solos é essencialmente química.

- A quinta observação concerne o papel diminuto exercido pelo ferro cristalino como fase-suporte dos metais nas amostras de solos e sedimentos e o comportamento do resíduo silicatado, por vezes importante, em algumas amostras.

As observações que atrás realizámos conduzem-nos ao equacionar do problema da dispersão dos elementos nos meios amostrais. Com efeito, verifica-se em ambos os meios amostrais, com excepção da Mina das Talhadas, que a dispersão é essencialmente química e que a fracção mais solúvel é facilmente libertada das amostras podendo contaminar as águas (amostras de sedimentos) e ser facilmente captada pelas plantas no caso das amostras de solo.

5.4 - ESTUDO DA DISPERSÃO HORIZONTAL DE ELEMENTOS VESTIGIAIS UTILIZANDO OS SOLOS COMO MEIO AMOSTRAL

O solo, recurso essencial de utilidade múltipla para o Homem, é o produto dos processos de meteorização física, química e biológica, que envolvem as rochas expostas à superfície da terra. Estes processos afectam a disponibilidade e a toxicidade, no espaço e no tempo, dos elementos metálicos nele acumulados e estão dependentes de factores como o clima, a vegetação e a topografia. O ciclo de um dado metal nos solos reflecte a influência dos factores de meteorização sobre as fases sólida, líquida e gasosa dos solos.

Na noção de contaminação de solos está implícita a existência de normas (legislativas e outras) indicando os valores permissíveis e admissíveis estabelecidos nos solos para vários poluentes, ou seja, valores a partir dos quais os solos necessitariam de uma investigação mais detalhada ou mesmo de acções de reabilitação.

Nesse sentido, os critérios utilizados para o estabelecimento da cartografia dos diferentes elementos teve como princípio de base a utilização das directivas

estabelecidas pela Comunidade Económica Europeia.

No Quadro 5.18 apresentam-se os valores estabelecidos como padrões de qualidade no Canadá (Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 1986) e que fixa valores limites obrigatórios para diferentes metais pesados que apresentam efeitos tóxicos quer para as plantas quer para o homem. A escolha destes valores prende-se com o facto de em Portugal ainda não se encontrarem estabelecidos valores tradutores de padrões de qualidade.

Quadro 5.18 - Valores tradutores dos padrões de qualidade no Canadá.

	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr
Referência	30	25	60	0.5	20	8
Agrícola	150	375	600	3.0	150	250
Residencial	100	500	500	5.0	100	800
Industrial	500	1000	1500	20.0	500	100

5.4.1 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO Cu, Pb, Zn, Cd, Ni e Cr EM DIFERENTES ÁREAS NO PERÍMETRO DE ÁGUEDA

Vale de Erva

Na figura 5.42. apresentam-se os *box plots* para os elementos Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr, Fe e Cd. Da observação, é possível constatar que o Fe e Cd apresentam uma variação significativamente menor quando comparados com os restantes elementos. Este comportamento pode ser atribuído ao facto de a presença destes dois elementos serem essencialmente devido a aspectos geológicos. Os restantes elementos apresentam valores mais elevados e são visíveis grandes variações nos teores correspondendo à presença de *outliers*.

No Quadro 5.19 apresentam-se a variação de teores de Cu, Pb, Zn, Cd, Ni e Cr assim como os valores médios para cada um dos elementos.

Vale de Erva - Perfis de solos

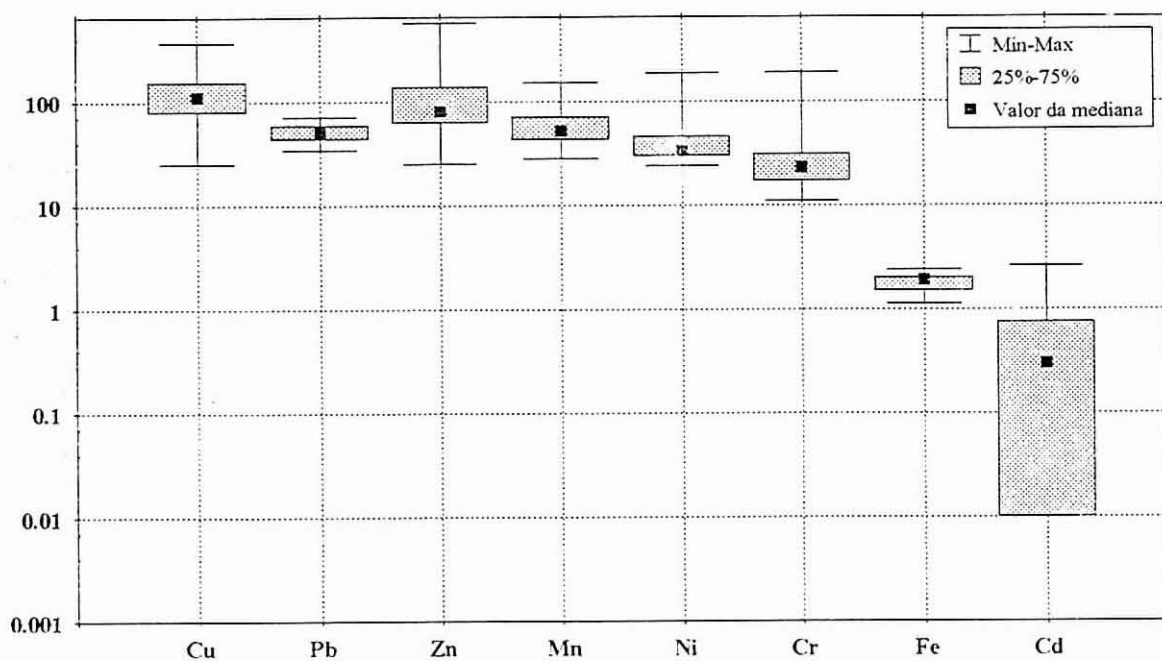


Figura 5.42 - Boxplots para os diferentes elementos na zona do Vale de Erva. (Valores em ppm).

Quadro 5.19 - Variação dos metais pesados e respectivas médias nas zonas de Vale de Erva, Assequins e Borralha.

	Vale de Erva		Assequins		Borralha	
	Min - Max	\bar{X}	Min - Max	\bar{X}	Min - Max	\bar{X}
Cu	25 - 368	125	29 - 4733	199	39 - 380	162
Pb	34 - 71	51	36 - 374	125	36 - 244	129
Zn	25 - 570	120	36 - 1660	210	30 - 742	232
Cd	0.0 - 2.6	0.5	0.1 - 1.6	0.6	0.9 - 1.8	0.9
Ni	24 - 189	47	20 - 1071	60	28 - 957	149
Cr	11 - 190	29	10 - 1277	44	28 - 463	90

A amostragem segundo perfis foi efectuada exclusivamente na zona onde foram detectadas anomalias significativas quando da campanha de amostragem de sedimentos de linhas de água.

Os solos da zona do Vale da Erva apresentam uma coloração acastanhada avermelhada com características arenosas, de grão fino e com uma componente argilosa significativa. Verifica-se ainda a presença de um elevado teor em matéria orgânica. São solos típicos de aluvião em que a sua origem (resultante da alteração do Grés do Triássico) é fácil de identificar pelas cores características que apresenta.

Mineralogicamente, os solos da zona do Vale de Erva são constituídos basicamente por quartzo, feldspato potássico, micas (moscovite) e detectando-se ainda a presença de siderite, caulinite, calcite. Na figura 5.43 apresentam--se os difractogramas deste tipo de solos.

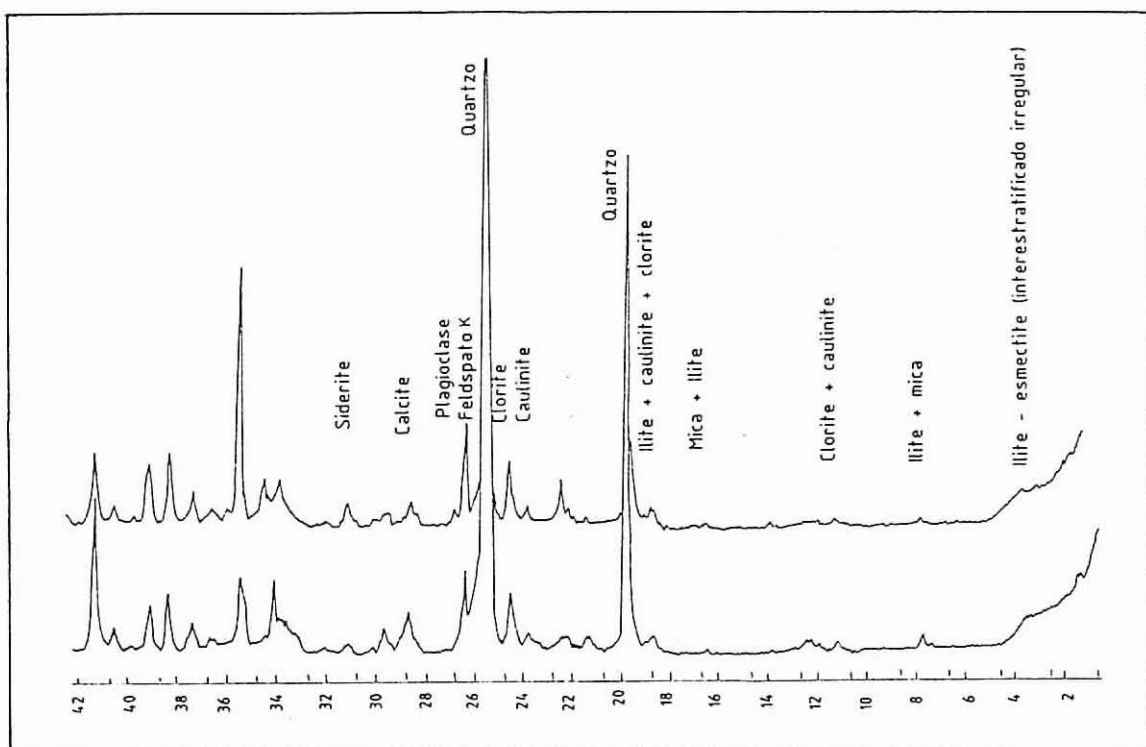


Figura 5.43 - Difractogramas característicos dos solos da zona do Vale de Erva.

Observando a figura 5.44, podemos constatar que os solos apresentam valores de pH compreendidos entre 3.8 e 6.8 características de solos predominantemente ácidos (Dias Correia, 1980).

Com base nos critérios estabelecidos para os padrões de qualidade no Canadá efectuou-se a cartografia para os diferentes elementos:

A distribuição do Cu (Fig^a 5.45) mostra que se podem individualizar duas anomalias, uma mais extensa na parte superior do vale e outra que se localiza nas

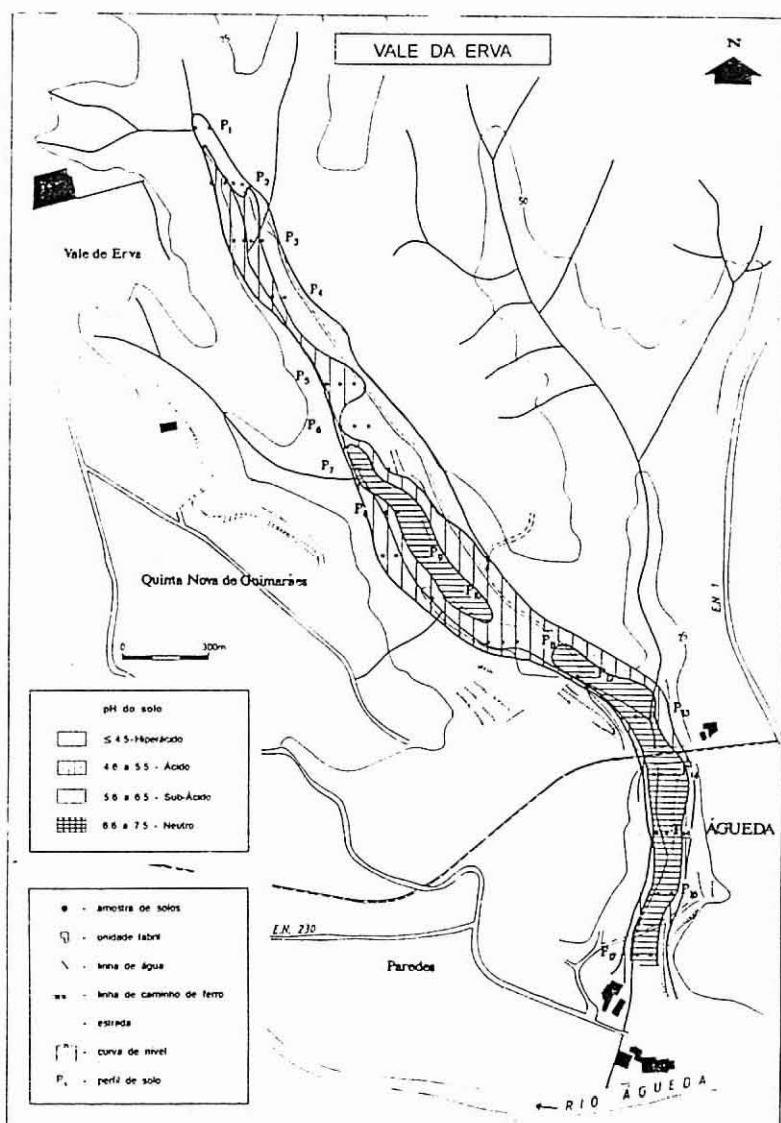


Figura 5.44 - Cartografia do pH em perfis de solos.

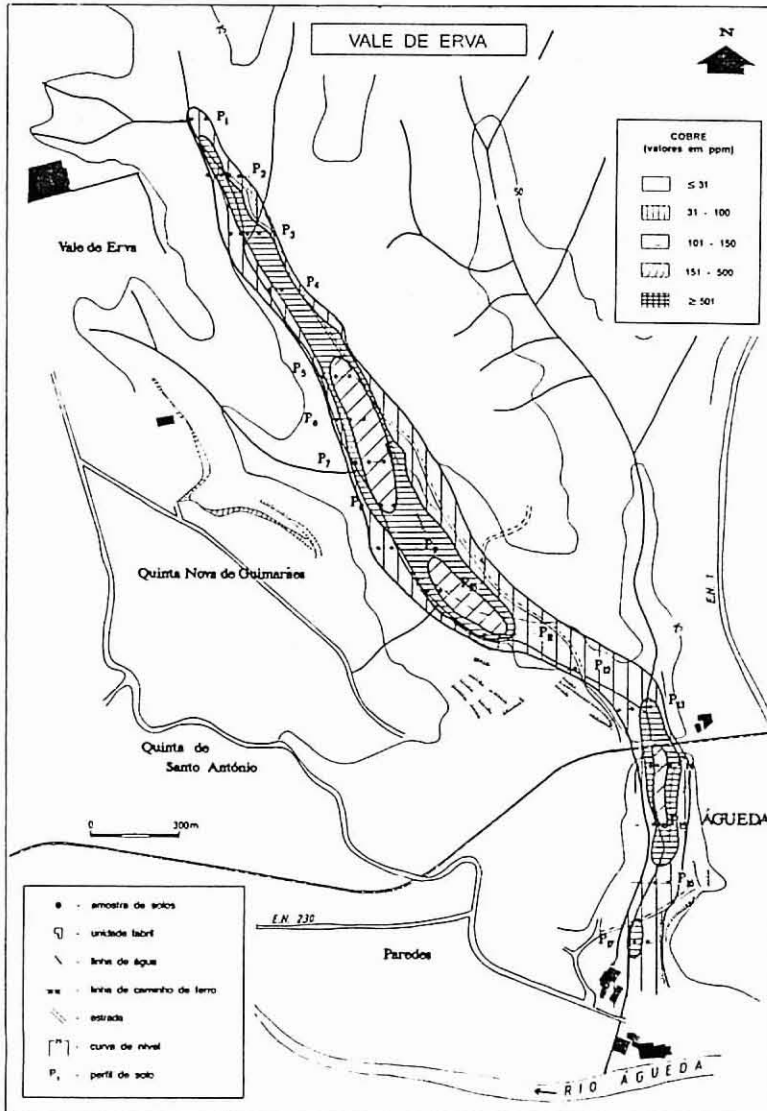


Figura 5.45 - Cartografia do Cu em perfis de solos.

proximidades da confluência entre duas linhas de água. A primeira anomalia mostra um acentuada extensão situando-se fundamentalmente, em zonas com uma intensa actividade agrícola.

Condições desfavoráveis de irrigação (em algumas épocas do ano) levam a uma frequente rega dos campos de cultivo com a água da vala levando à deposição de material extremamente fino que é transportado em suspensão. A possível adsorção dos elementos traço contribui para o relativo aumento da concentração destes elementos nos solos.

Os teores de Cu nos solos são indicativos de que estes solos apresentam segundo os valores estabelecidos pela Normas de Qualidade do Canadá (Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 1986) problemas do ponto de vista da sua utilização para fins agrícolas.

A imagem obtida a partir da cartografia dos valores de zinco (Fig^a 5.46) permite individualizar algumas anomalias com pequena expressão localizadas preferencialmente em locais onde os valores de pH variam entre 5.6 e 6.5.

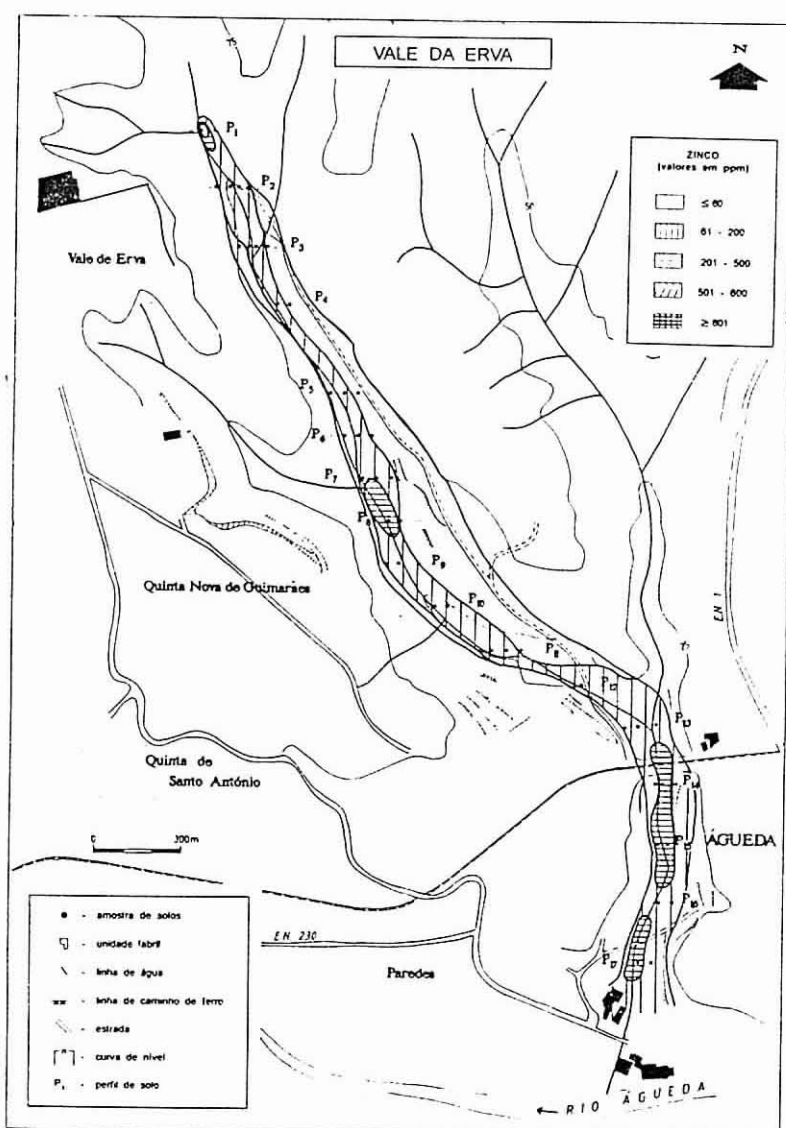


Figura 5.46 - Cartografia do Zn em perfis de solos.

As restantes amostras possuem valores de pH mais ácidos permitindo que a mobilidade do zinco seja mais elevada.

Os locais assinalados como anómalos não oferecem, segundo as normas de qualidade, problemas quer de índole agrícola, residencial ou industrial, com excepção da anomalia localizada a montante da linha de água, junto ao afluente da linha de água principal que apresenta problemas do ponto de vista da sua utilização para fins agrícolas.

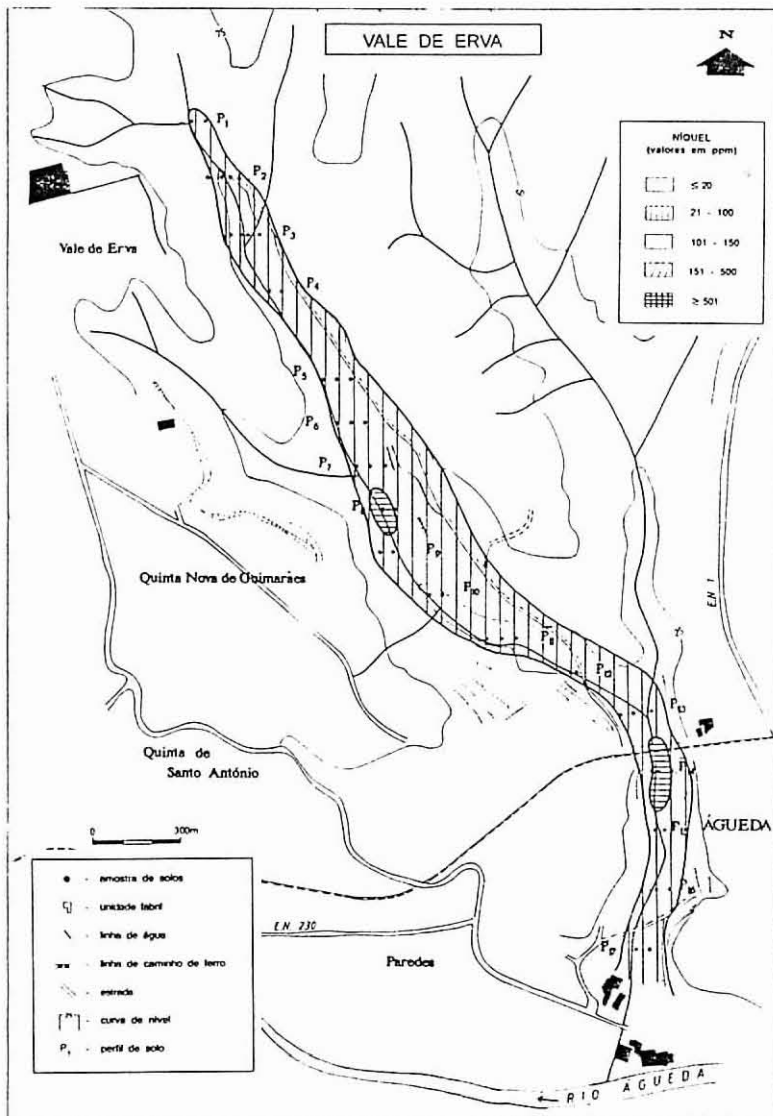


Figura 5.47 - Cartografia do Ni em perfis de solos.

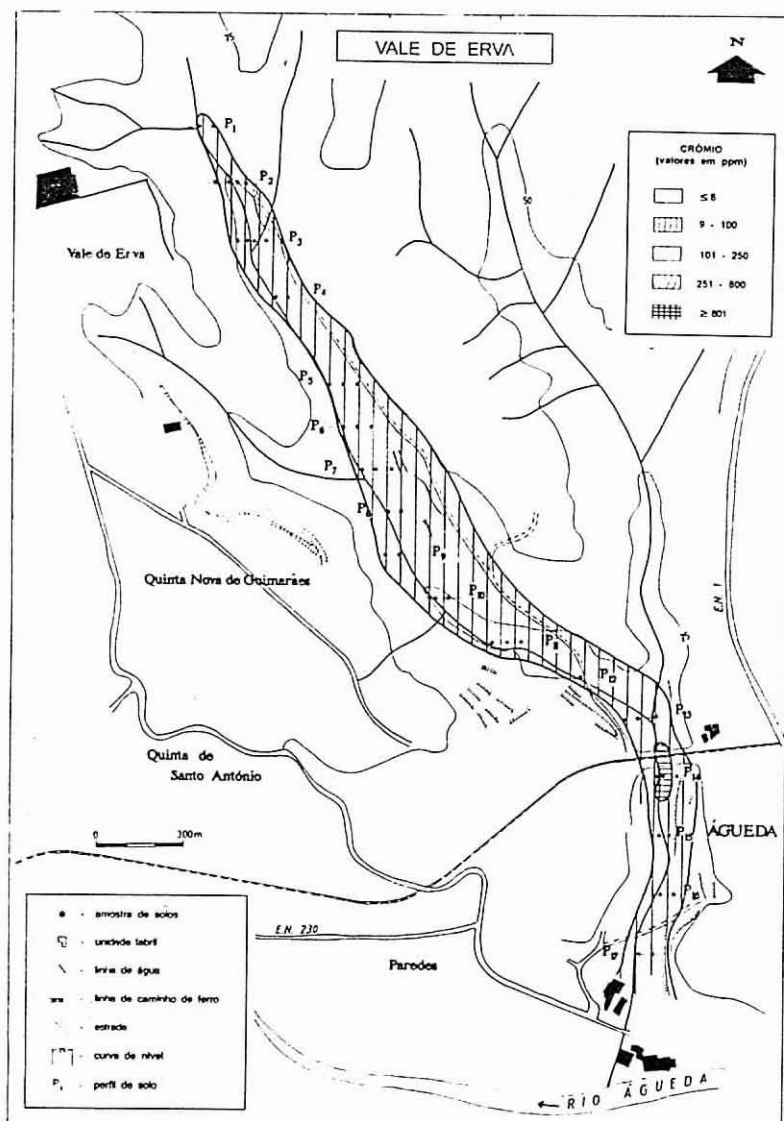


Figura 5.48 - Cartografia do Cr em perfis de solos.

O Níquel e o Crómio (Fig^a 5.47 e 5.48) tem duas imagens muito semelhantes quando comparadas entre si. A anomalia que mais se evidencia localiza-se na proximidade da linha de caminho de ferro. Quanto a estes dois elementos pode-se afirmar que as zonas assinaladas como anómalas oferecem no que respeita ao níquel problemas para fins residenciais e no respeitante ao Crómio os seus teores podem ser problemáticos para fins de índole agrícola.

Assequins

Na figura 5.49 apresenta-se os *box plots* para os elementos Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr, Fe e Cd. Da observação, é possível constatar que o Fe apresenta uma variação significativamente menor quando comparado com os restantes elementos. Este comportamento pode ser atribuído ao facto de a presença deste elemento ser essencialmente devido a aspectos geológicos. Os restantes elementos apresentam valores mais elevados e são visíveis grandes variações nos teores correspondendo à presença de *outliers*.

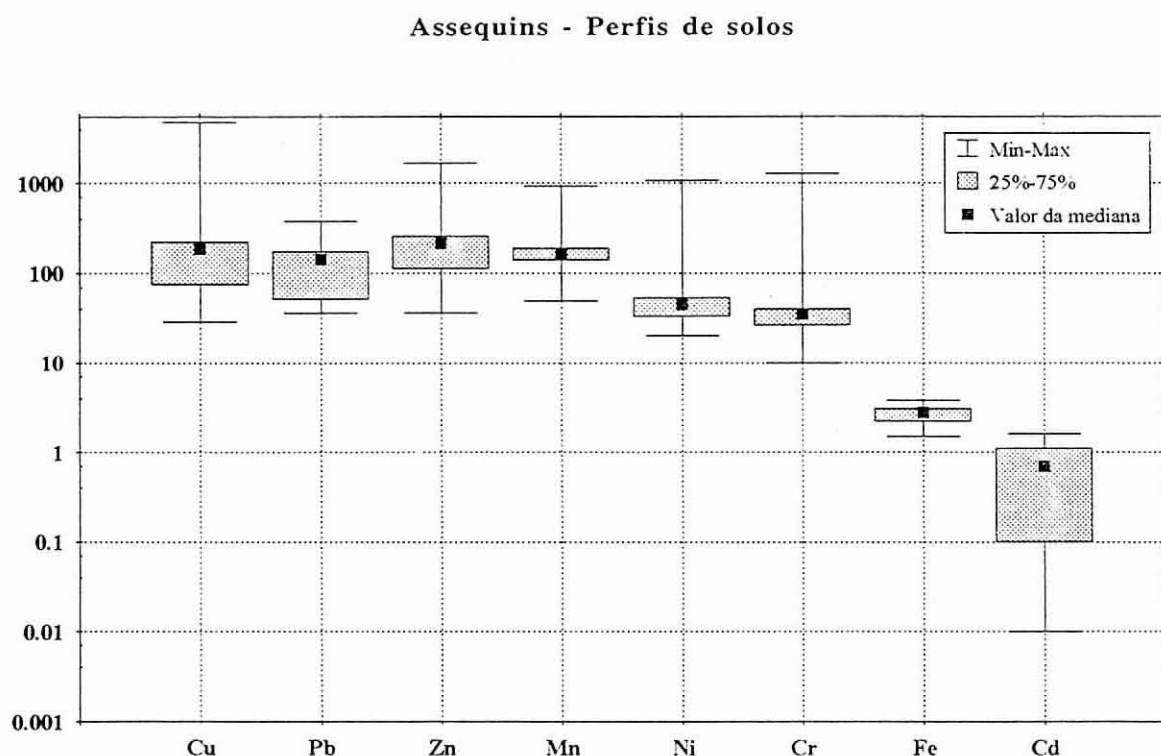


Figura 5.49 - *Box Plots* para os diferentes elementos na zona de Assequins.
(Valores em ppm).

A amostragem foi confinada exclusivamente à zona onde se obtiveram anomalias expressivas nos sedimentos de linhas de água (Anexo IV).

A zona amostrada corresponde ao designado Vale do Águeda e localiza-se na

sua margem direita do curso actual do rio Águeda. Os solos correspondem a sedimentos aluvionares modernos apresentando na maioria dos casos uma textura ligeira (6 a 13% de argila) variando de arenosa a franco-arenosa. Podem ocorrer manchas em que a textura passa a mediana (franca a franca limosa), apresentando valores de 14 a 25% de argila.

Os solos apresentam teores em matéria orgânica medianamente altos variando os teores entre 4.9 e 8.2 % . São os solos com textura mediana que apresentam os valores mais elevados em matéria orgânica.

Os solos apresentam cor castanha escura podendo por vezes apresentar tonalidades mais claras.

Mineralogicamente, as amostras apresentam uma dominância dos minerais de quartzo, feldspato potássico e micas (moscovite e alguma biotite) podendo ocorrer caulinite, siderite, calcite.

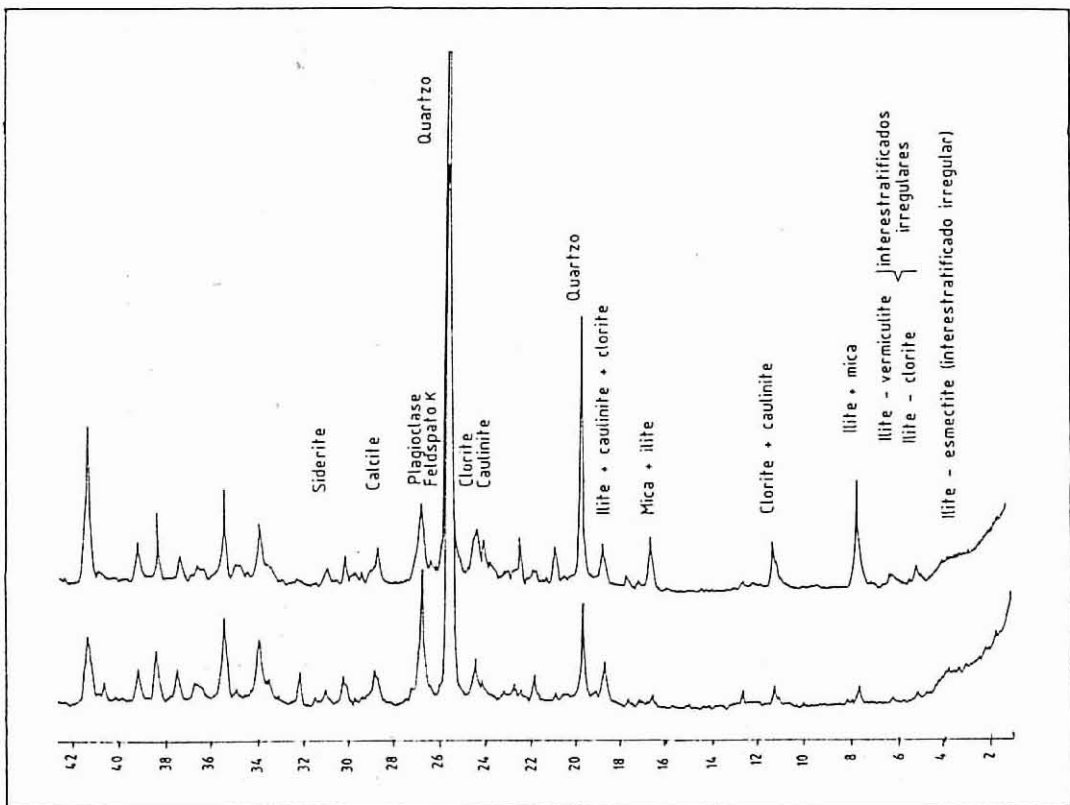


Figura 5.50 - Difractogramas dos solos da zona de Assequins.

Na figura 5.50 apresentam-se difractogramas dos solos amostrados.

A observação da figura 5.51 permite observar a cartografia dos valores de pH dos solos da zona de Assequins. Podemos constatar que os valores de pH são, na sua maioria, valores compreendidos entre 4.6 e 5.5 o que lhes confere características ácidas. Junto à E.N. 230 individualiza-se uma mancha em que os valores oscilam entre 5.6 e 6.5 característicos de solos sub-ácidos (Dias Correia, 1980).

Com base nos critérios estabelecidos para os padrões de qualidade no Canadá efectuou-se a cartografia para os diferentes elementos.

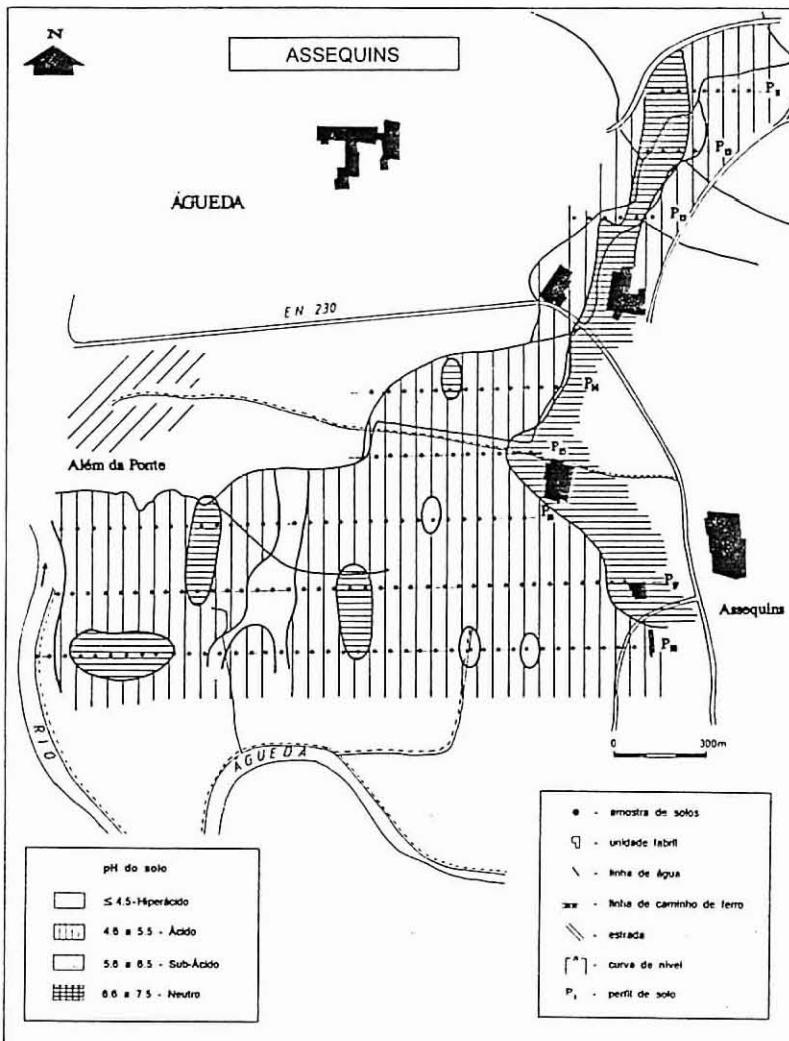


Figura 5.51 - Cartografia do pH em perfis de solos.

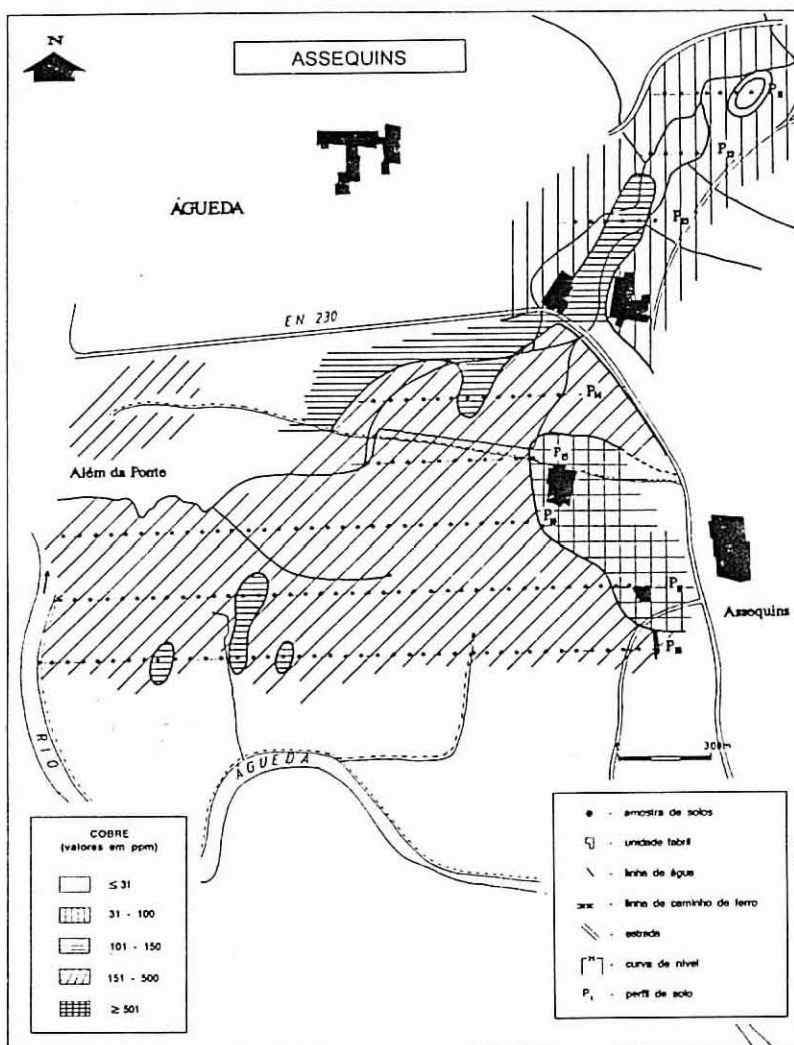


Figura 5.52 - Cartografia do Cu em perfis de solos.

A cartografia dos valores de cobre permitiu individualizar uma zona com valores acima dos 501 ppm. A observação conjunta do mapa dos valores de pH (Fig. 5.51) e dos valores de cobre (Fig. 5.52) permite concluir que esta anomalia se localiza preferencialmente na zona onde os valores de pH variam entre 5.6 e 6.5. A localização desta anomalia está associada à presença de algumas unidades industriais que, porventura, lançam alguns dos resíduos sólidos nos terrenos. Os valores de pH controlam a mobilidade deste elemento. Os solos com estas características apresentam valores que excedem os valores definidos pelos critérios de qualidade para fins

agrícolas, industriais e residenciais.

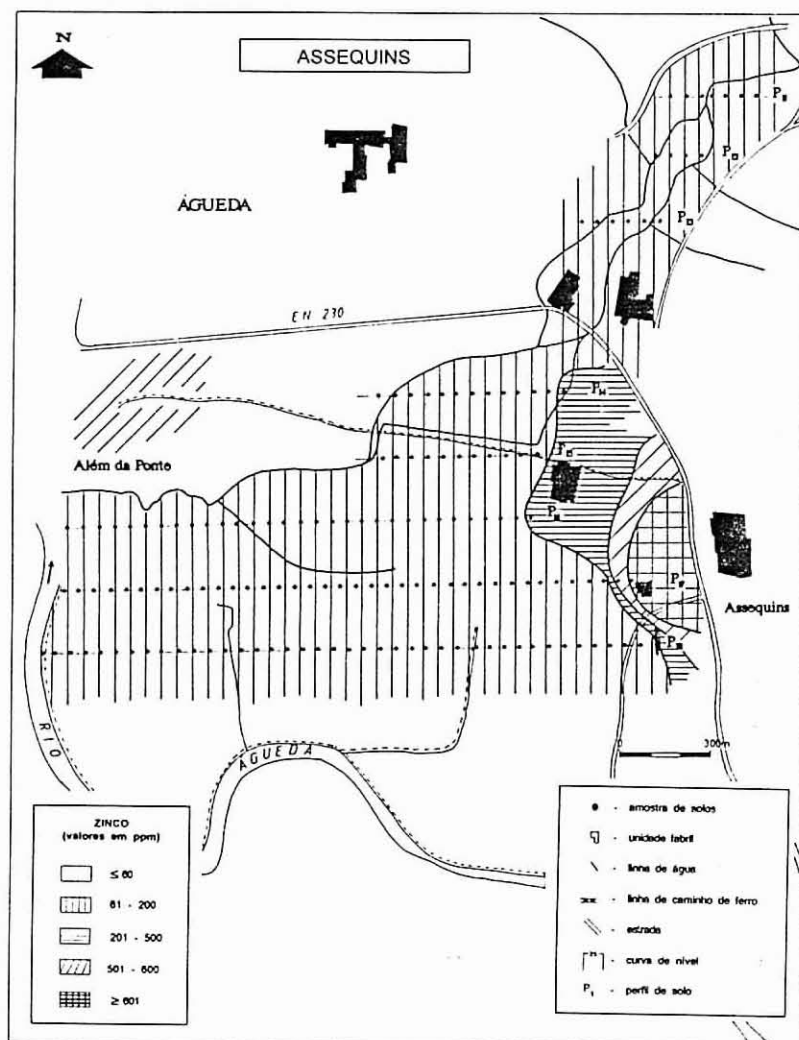


Figura 5.53 - Cartografia do Zn em perfis de solos.

O zinco (Fig. 5.53) apresenta uma imagem muito semelhante à do cobre; contudo, a zona mais anómala (superior a 600 ppm) apresenta uma extensão menor que a do cobre. Verifica-se da observação da figura 5.53 que na área os valores, na sua maioria, não excedem 200 ppm com excepção da área sob influência das unidades

industriais localizadas perto da EN 230.

Com base nos critérios estabelecidos pelo Jornal Oficial das Comunidades Europeias, a zona anómala assinalada apresenta alguns problemas do ponto de vista da sua utilização agrícola e residencial porquanto os valores excedem os estabelecidos. Refira-se que esta zona é quase na sua totalidade explorada do ponto de vista agrícola, sendo a cultura mais frequente a do milho (*Zea mays*).

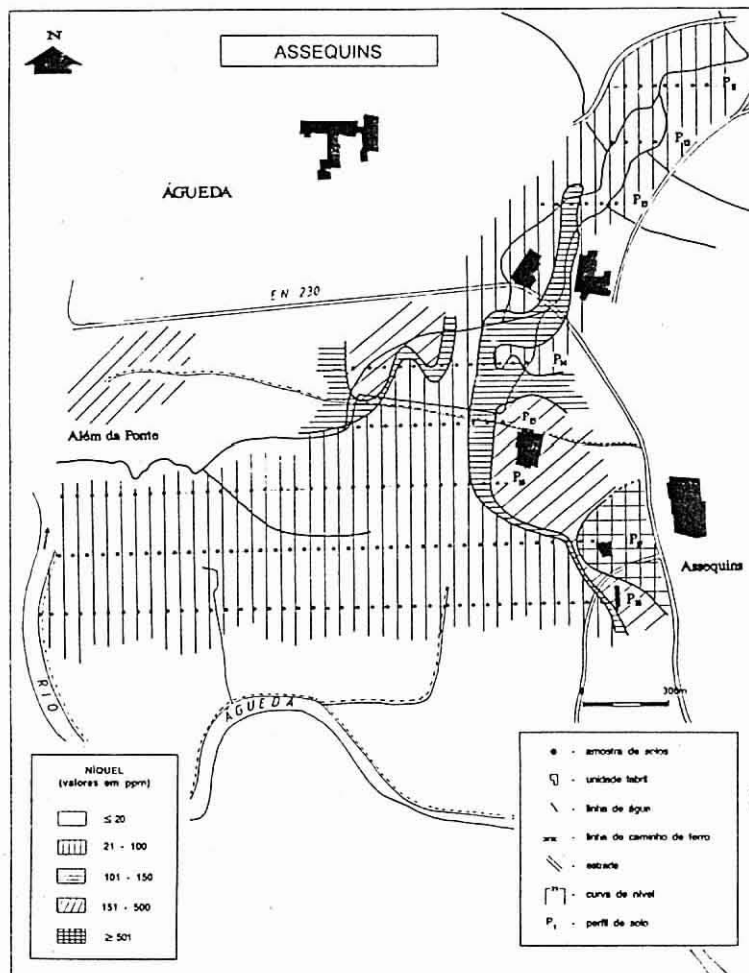


Figura 5.54 - Cartografia do Ni em perfis de solos.

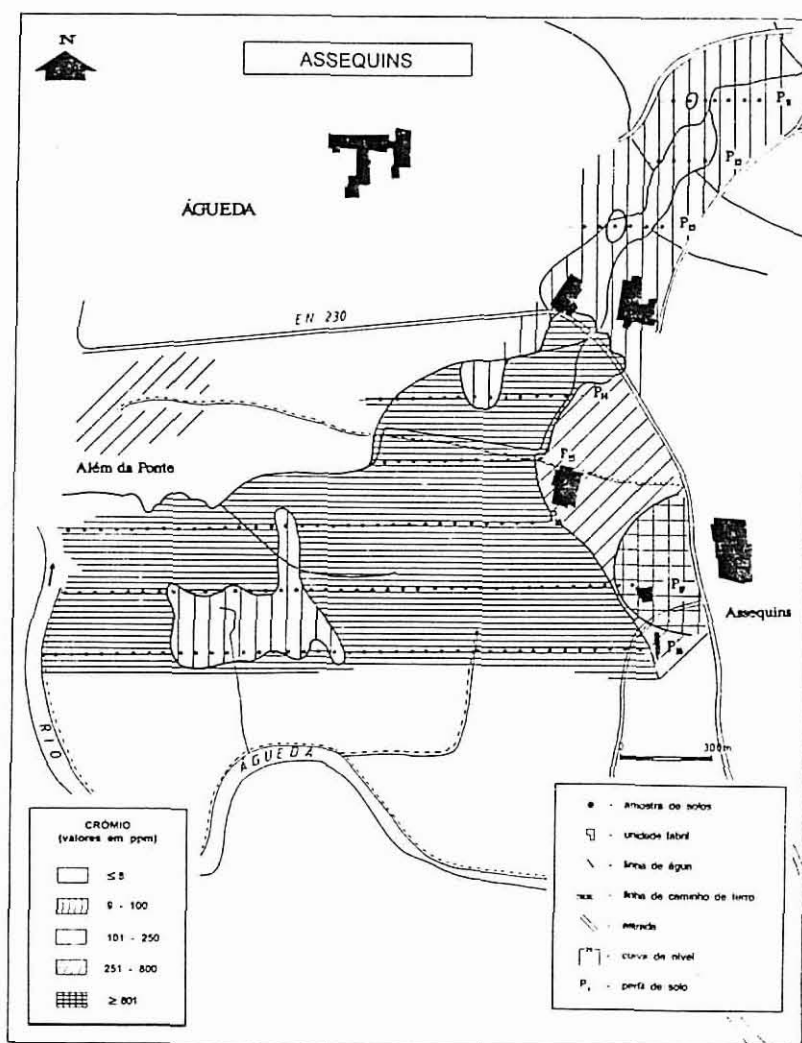


Figura 5.55 - Cartografia do Cr em perfis de solos.

Comparando as imagens obtidas para o Níquel e Crómio (Fig^a 5.54 e 5.55) verifica-se que as imagens são bastante semelhantes. De igual modo as áreas anómalas situam-se perto das unidades industriais referidas anteriormente obtendo-se para o caso do Níquel valores acima de 501 ppm e para o Crómio valores superiores a 801 ppm. Tendo em atenção o Quadro 5.18, verifica-se igualmente que para estes dois elementos, os valores limites obrigatórios para os diferentes domínios de utilização são excedidos.

Em condições neutras a alcalinas (6.7 a 7.8) o Cr é relativamente móvel, o Cd e Zn moderadamente móveis e o Cu, Pb e Ni ligeiramente móveis (Agrícola, 1986).

A cartografia dos valores de Chumbo não permitiu identificar áreas anómalas uma vez que os teores se situavam abaixo dos limites estabelecidos.

Borralha

Na figura 5.56 apresenta-se os *box plots* para os elementos Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr, Fe e Cd. Da observação, é possível constatar que o Fe apresenta uma variação significativamente menor quando comparado com os restantes elementos. Estes apresentam valores mais elevados e são visíveis grandes variações nos teores correspondendo à presença de *outliers*.

Borralha - Perfis de solos

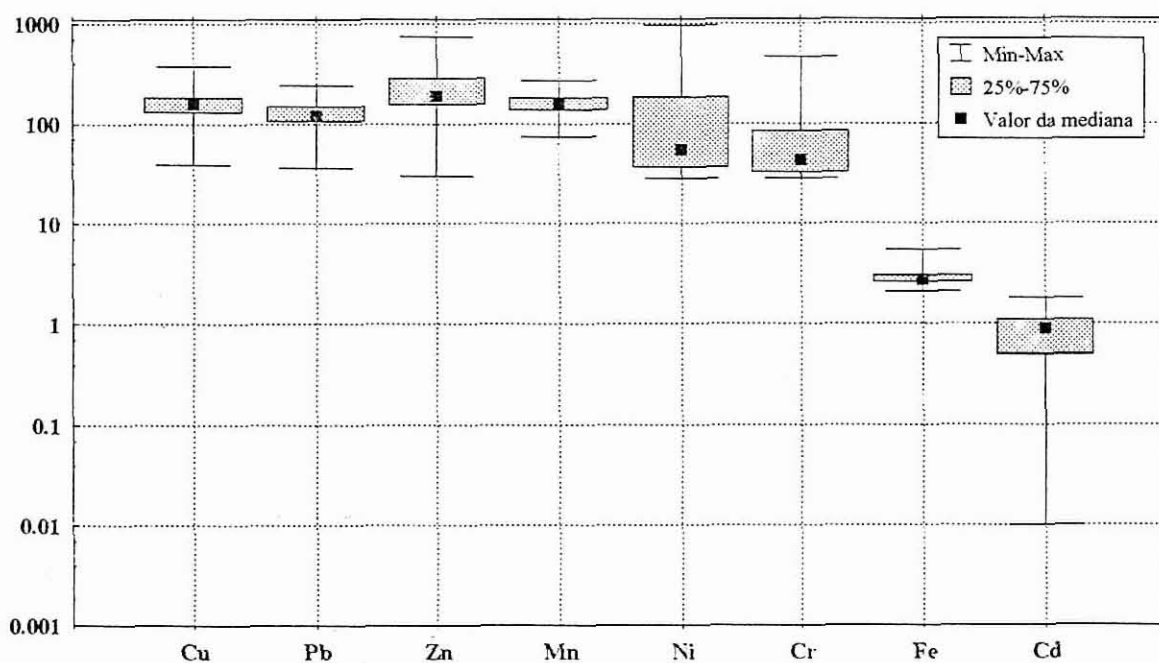


Figura 5.56 - *Box Plots* para os diferentes elementos na Zona da Borralha.
(Valores em ppm).

A campanha de amostragem foi confinada exclusivamente à zona onde se obtiveram anomalias expressivas quando da cartografia de sedimentos de linhas de água.

A zona amostrada está integrada no designado bloco “Vale do Águeda” e é constituída por solos de origem predominantemente fluvial onde dominam as texturas superficiais medianas predominando a franco-limosa com uma percentagem de argila entre 10-20%. São solos ricos em matéria orgânica com valores que oscilam entre 3 e 8%.

Os solos da zona da Borralha apresentam uma coloração castanha escura

Mineralogicamente, as amostras apresentam uma dominância dos minerais quartzo, feldspato potássico e micas (moscovite e alguma biotite) podendo ocorrer caulinite, siderite, calcite.

Na figura 5.57 apresentam-se difractogramas dos solos amostrados.

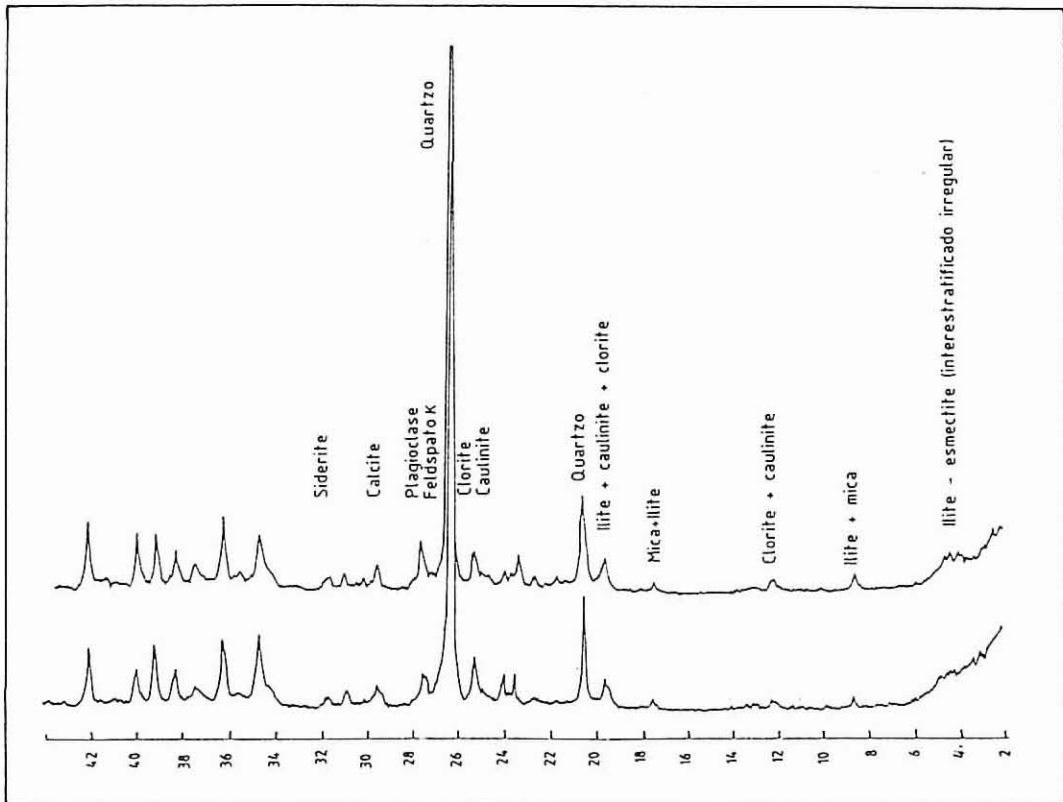


Figura 5.57 - Difractogramas dos solos da zona da Borralha.

Zona com forte aptidão para a exploração agrícola salientando-se a exploração de pastagem e o cultivo do milho (*Zea mays*). Frequentemente, nos períodos mais secos, esta área é regada utilizando água de uma linha de água existente no local. Esta serve de recolha aos efluentes industriais e ao mesmo tempo de alguns efluentes domésticos.

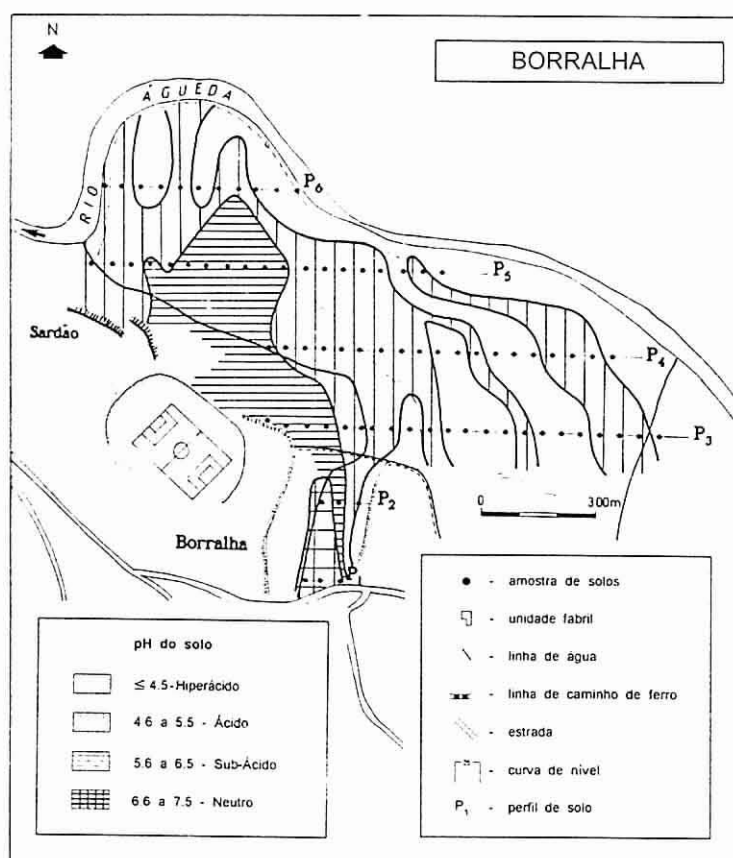


Figura 5.58 - Cartografia do pH em perfis de solos.

Da observação da figura 5.58 verifica-se a existência de uma gama de padrões bastante variada característicos de solos hiperácidos a neutros. Os solos hiperácidos localizam-se preferencialmente junto ao rio Águeda enquanto que os valores mais elevados característicos de solos sub-ácidos a neutros situam-se na área de influência

da linha de água existente no local. No entanto da observação da figura 5.58 é possível constatar que os valores dominantes de pH são os valores situados entre 4.6 e 5.5 o que lhes atribui um carácter ácido.

A cartografia para os elementos Cu, Zn, Ni e Cr permitiu obter as imagens apresentadas nas figuras 5.59, 5.60, 5.61 e 5.62.

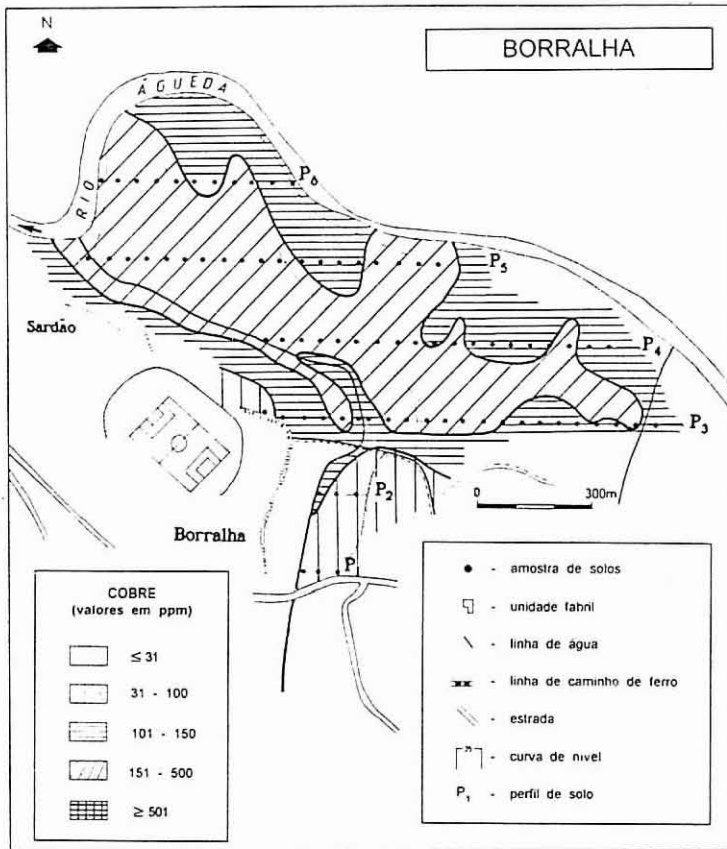


Figura 5.59 - Cartografia do Cu em perfis de solos.

A observação da figura 5.59 permite constatar que para o elemento Cu, a área amostrada apresenta valores compreendidos entre 31 e 500 ppm. É visível a existência de uma área central que apresenta os valores mais elevados e que do ponto de vista agrícola ultrapassa os valores limites obrigatórios fixados para a sua utilização.

Uma comparação entre a figura 5.59 e a figura 5.58 (cartografia dos valores de pH) permite concluir que os valores mais elevados localizam-se em zonas em que os valores de pH são inferiores a 5.5. A imagem do Zn (Fig. 5.60) apresenta características (forma e extensão) idênticas às observadas para o Cu.

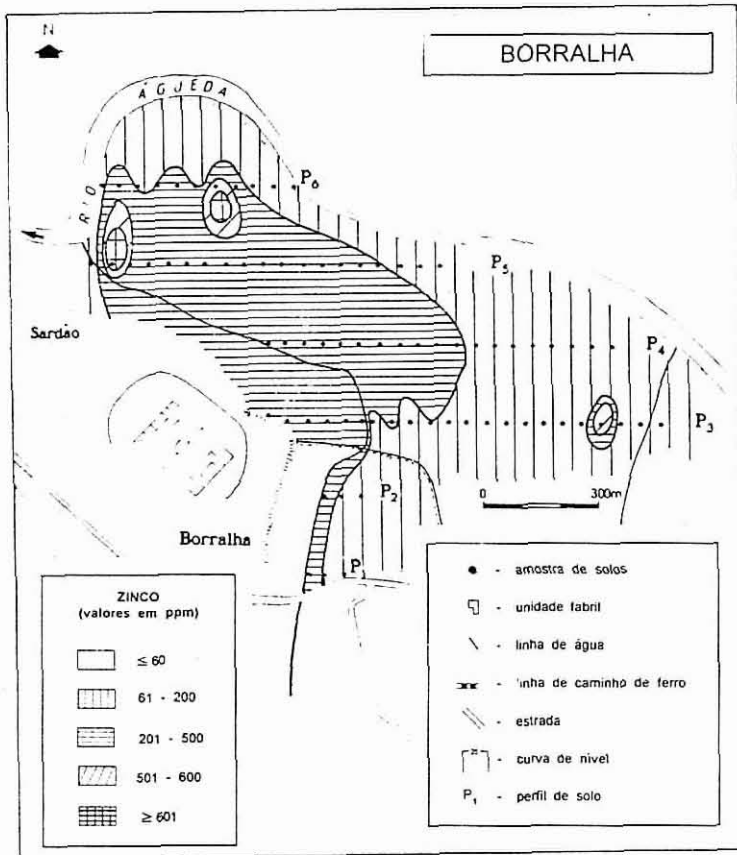


Figura 5.60 - Cartografia do Zn em perfis de solos.

As figuras 5.61 e 5.62 apresentam as imagens obtidas para os elementos níquel e crómio.

A observação conjunta das imagens permite-nos verificar um comportamento diferente para estes dois elementos quando comparados com a cartografia do cobre. Com efeito, verifica-se que o posicionamento das anomalias está na proximidade da

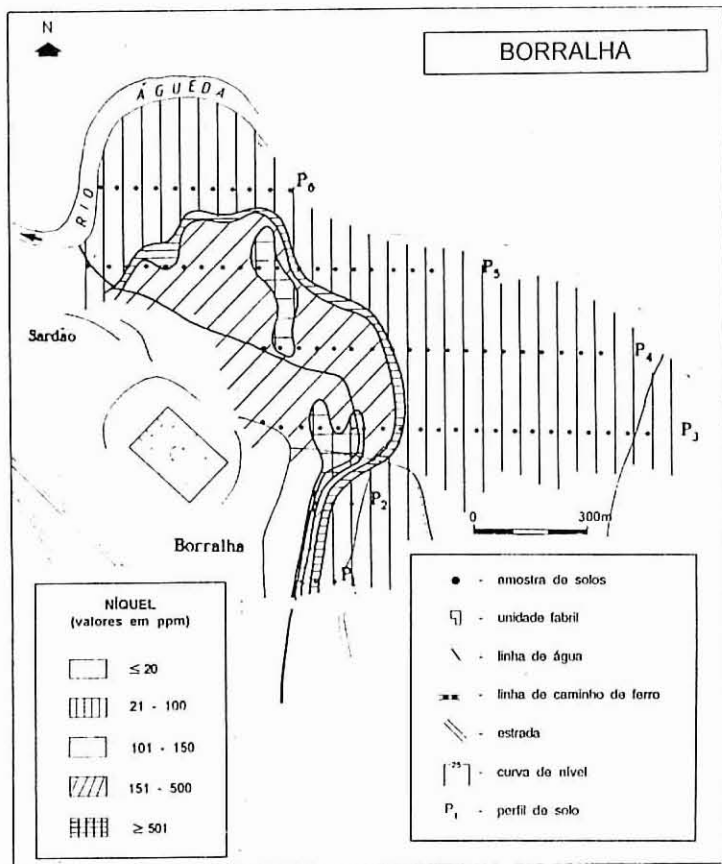


Figura 5.61 - Cartografia do Ni em perfis de solos.

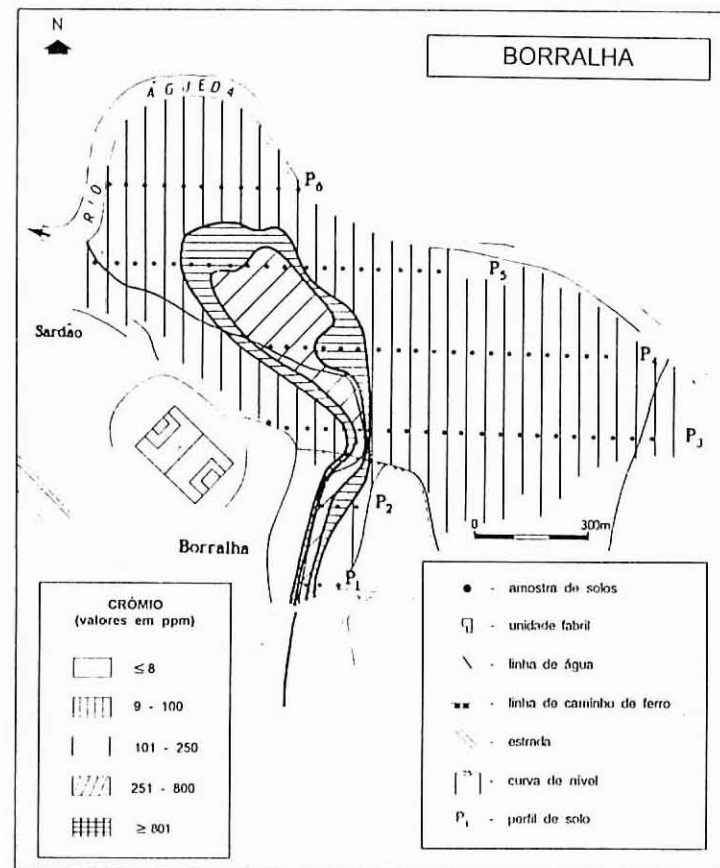


Figura 5.62 - Cartografia do Cr em perfis de solos.

linha de água existente no local e que a anomalia do elemento crómio apresenta uma menor extensão do que a do elemento níquel. A comparação destas imagens com a imagem obtida para os valores de pH permite-nos constatar que as imagens anómalas se sobrepõem aos valores mais elevados de pH o que nos leva a concluir que a existência destas anomalias está de certo modo condicionada pela existência dos valores elevados de pH.

Os valores obtidos para o níquel e para o crómio em grande parte da zona não excedem os 100 ppm. No entanto as zonas anómalas assinaladas apresentam valores que excedem os padrões de qualidade para a utilização agrícola, residencial e industrial pelo que se deve considerar como zonas não aconselháveis para estas utilizações.

Constatou-se ao mesmo tempo (durante as campanhas de amostragem) que esta linha de água é frequentemente limpa e que o material retirado é depositado nas margens da linha de água. Esta limpeza ocorre em virtude de se verificarem frequentemente fenómenos de eutrofização provocados pelas enormes cargas poluentes domésticas que são lançadas nesta linha de água e ao mesmo tempo pelo caudal sólido que muitas vezes arrasta e que se deposita.

5.4.2 - SÍNTESE INTERPRETATIVA

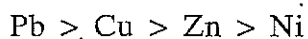
A mobilidade dos elementos num dado meio, tradutora do comportamento dos elementos durante o fenómeno de dispersão, é condicionada pela composição do meio, destacando-se nessa composição a capacidade de troca catiónica, a matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de ferro e agentes complexantes e pelas condições de Eh-pH.

Sendo frequentemente adicionados aos solos em solução (Vale de Erva, Assequins e Borralha) e, pontualmente, sob a forma de resíduos sólidos (Assequins), os metais ocorrem nos solos sob variadas formas (forma iónica ou complexada, em locais de troca e de adsorção), podendo em grande parte encontrar-se sob a forma facilmente solúvel. Estes metais podem ainda encontrar-se em ligação com a matéria orgânica (Rose et al., 1979).

O comportamento dos metais pode ser examinado à luz do conceito de

mobilidade relativa, dependendo as imagens geoquímicas obtidas (quer na forma quer na sua expressão) das propriedades dos elementos estudados em meio silicatado. De entre elas, destacam-se as mais importantes:

- a complexação do Cu aumenta com o pH, obtendo-se uma completa complexação para valores de pH superiores a 6.0 (McBride e Bouldin, 1984 in Adriano, 1986). Verifica-se ainda que a alta capacidade de adsorção da matéria orgânica desempenha um papel importante, uma vez que o Cu forma complexos bastante estáveis com os ácidos húmicos (estabilidade essa superior à dos complexos de Pb e Zn). Kuo et al., 1983 (in Adriano, 1986) verificou que a associação do Cu com a matéria orgânica atingia valores da ordem dos 36%;
- que o zinco apresenta as imagens com a sua maior expressão em locais onde os valores de pH se aproximam da neutralidade. A maior percentagem de adsorção deste elemento para valores elevados de pH deve-se a uma diminuição da competição de protões por locais de adsorção. Por outro lado, estudos efectuados revelaram que 75% dos teores de Zn se encontravam sob a forma facilmente remobilizável. Esta característica associada ao facto de que, para valores de pH inferiores a 7.0, o zinco apresenta uma mobilidade elevada, explicam as imagens obtidas. Refira-se ainda que a solubilidade do zinco no solo aumenta 100 vezes por cada decréscimo unitário do valor de pH. De igual modo, verifica-se um aumento na capacidade de quelatação quando se caminha para valores elevados de pH;
- que o Ni apresenta uma estabilidade bastante elevada para uma elevada gama de pH. Segundo Harter, 1983 (in Adriano, 1986) a adsorção do Ni em solos, para valores de pH entre 4.3 - 5.6, é em relação ao Pb, Cu e Zn a seguinte:



A retenção do Ni nos solos aumenta com o incremento de pH e para valores superiores a 6.5 a retenção é bastante acentuada. No entanto, em solos ácidos verifica-se que pode haver um aumento da solubilidade (mobilidade) do Ni e consequentemente uma diminuição da sua adsorção quando em presença dos iões Cl, SO₄ e NO₃ devido à presença de complexos altamente solúveis;

* que no caso do Cr, também os valores de pH afectam a solubilidade do Cr e consequentemente a sua adsorção. Long, 1983 (in Adriano, 1986), verificou que os mecanismos de adsorção do Cr são bastante complexos em relação a outros metais (Cu, Zn, Ni e Pb), devido fundamentalmente à variação do seu estado de oxidação.

O Cr tende a ser fracamente imóvel em ambientes onde o substrato apresenta uma composição bastante heterogénea e para valores variando entre 6.0 e 7.5, obtendo-se neste caso adsorção máxima para todas as espécies de Cr.

Sendo as dimensões das imagens geoquímicas condicionadas pela mobilidade e tendo sido apresentados argumentos que explicam a mobilidade relativa dos elementos estudados, cabe discutir e comparar as imagens geoquímicas:

Na zona do Vale de Erva, verifica-se que as imagens obtidas para o Cu e Zn reflectem o comportamento destes dois elementos em ambiente silicatado. Estas imagens apresentam uma estreita relação com os valores de pH do solo. Relativamente ao Ni e Cr, verifica-se que as imagens não têm expressão significativa e que se confinam a zonas onde os valores de pH se aproximam da neutralidade.

Relativamente ao Bloco do Águeda (zona de Assequins e Borralha), assinala-se para o Cu e Zn idêntico comportamento ao verificado para a zona do Vale de Erva. Contudo, no caso do Ni e Cr é mais notório o controle do pH na forma e extensão das anomalias. Na Borralha, as anomalias de Cr e Ni confinam-se às proximidades da linha de água. Na zona de Assequins, além de haver um controlo químico na definição das anomalias poderá existir também um controle mecânico (remobilização a partir de actividades agrícolas) dado que a introdução de metais nesta zona deve-se em parte à presença de resíduos sólidos.

5.5 - ESTUDO DA DISPERSÃO VERTICAL DE ELEMENTOS VESTIGIAIS UTILIZANDO SONDAgens COMO MEIO AMOSTRAL

O estudo da qualidade química dos solos, deve também incidir na análise do comportamento de elementos no que diz respeito à sua dispersão vertical.

Neste estudo, dado o interesse em analisar a variação de teores na vertical foram efectuadas três sondagens, designadamente, na zona do Vale de Erva, Assequins e Borralha. Paralelamente à amostragem em profundidade efectuou-se a recolha de uma amostra de solo à superfície (0 - 10 cm).

5.5.1 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

A figura 5.63 representa graficamente a variação de teores em profundidade dos elementos analisados na sondagem efectuada no Vale de Erva. Os valores de pH foram determinados a partir da agitação da amostra com água.

A sondagem vertical atingiu uma profundidade de 2.75 m tendo sido colhidas 12 amostras. A sondagem localizou-se perto da linha de água do Vale de Erva, em local onde foi detectada uma anomalia em Cu, Pb, Zn, Ni e Cr e que corresponde a terreno de exploração agrícola. Este local apresenta sinais de ser regado com água da linha de água

A amostra inicial colhida a uma profundidade de 10 cm apresentava uma tonalidade castanha avermelhada onde eram visíveis alguns laivos esbranquiçados. Até uma profundidade de 75 cm as amostras obtidas eram constituídas por areia grosseira a média apresentando calhaus com cerca de 1 cm de diâmetro. As amostras apresentavam tonalidades avermelhadas.

Entre 75 cm e 175 cm as amostras eram constituídas por areia média argilosa de cor castanha avermelhada, diminuindo a granulometria das areias em profundidade e aumentando a componente argilosa no mesmo sentido.

Entre 175 cm e 275 cm as amostras eram constituídas por areias argilosas com tonalidades cinzentas amareladas apresentando frequentemente calhaus de quartzo

SONDAGEM VERTICAL VALE DE ERVA

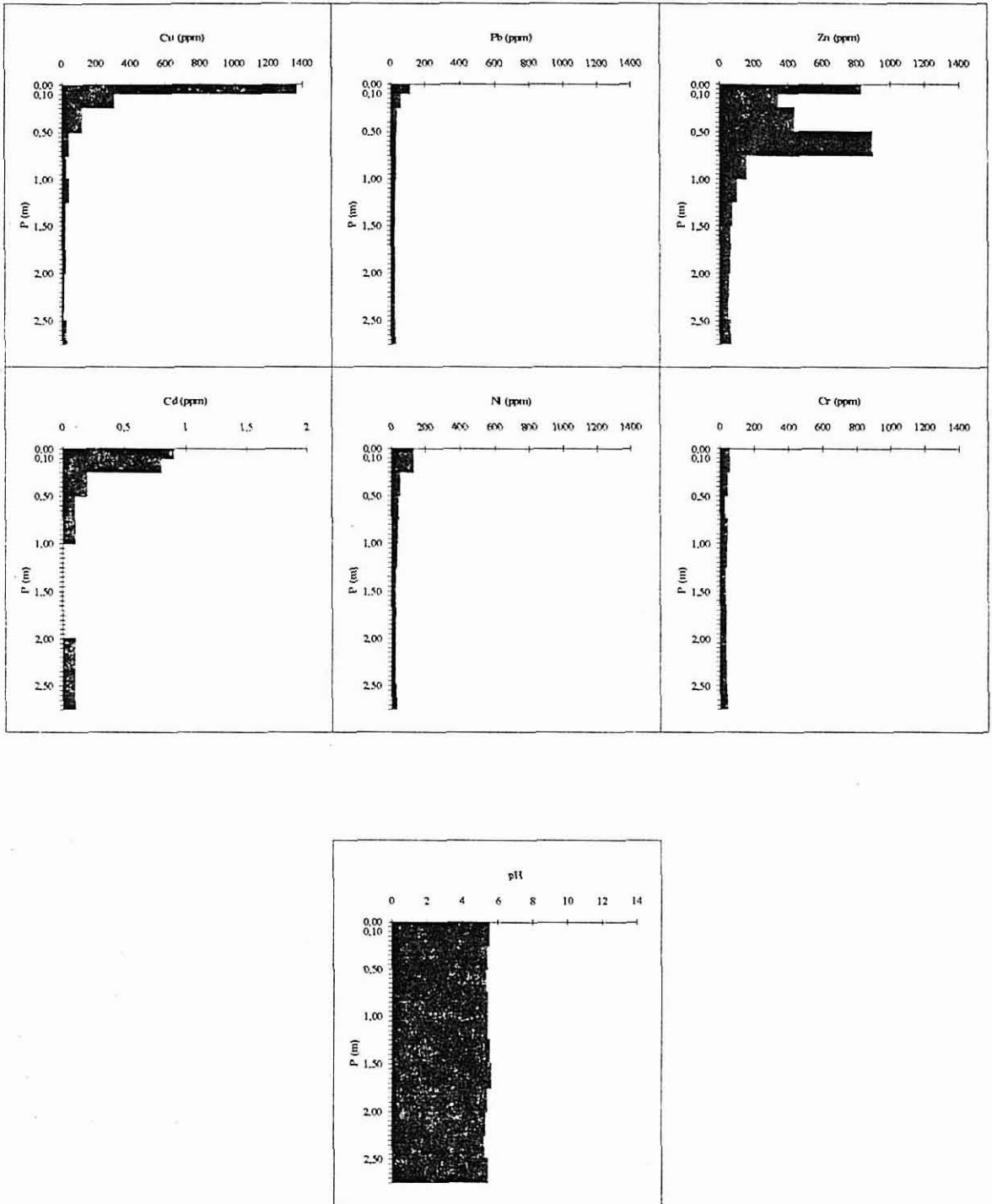


Figura 5.63 - Variação de teores em Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Cr e valores de pH numa sondagem vertical realizada no Vale de Erva.

rolados e angulosos.

Durante a realização da sondagem verificou-se que o nível freático se posicionava a cerca de 60 cm de profundidade.

As imagens geoquímicas dos elementos Cu, Pb, Ni e Cd em profundidade apresentam uma distribuição muito semelhante.

Note-se uma acumulação superficial (0-10 cm), variável de elemento para elemento, e um decréscimo progressivo que se vai manifestar, a partir dos 50 cm de profundidade, numa diminuição desses teores.

O zinco tem um comportamento ligeiramente diferente dos restantes elementos, já que a sua variação em profundidade não é gradual. O aumento de teores em zinco nos 60 cm de profundidade pode em parte estar associada ao posicionamento do nível piezométrico e por outro à relativa mobilidade deste elemento.

A variação vertical do Cr mantém-se constante ao longo do perfil.

Os valores de pH não parecem mostrar variações significativas em profundidade variando esses valores de 5.2 a 5.6.

A figura 5.64 mostra a variação em profundidade dos teores dos elementos analisados na sondagem realizada em Assequins.

A sondagem vertical efectuada na zona de Assequins atingiu uma profundidade de 3.25 m tendo sido colhidas 14 amostras.

A amostra inicial colhida a uma profundidade de 10 cm apresentava uma tonalidade castanha escura. Até uma profundidade de 75 cm as amostras obtidas apresentavam a mesma tonalidade com uma composição essencialmente argilosa. Entre os 75 cm e 150 cm as amostras apresentavam uma coloração acastanhada verificando-se que as amostras eram constituídas por argilas arenosas com grãos de quartzo de dimensões da ordem de alguns milímetros.

Entre 150 cm e 250 cm as amostras eram constituídas por argila arenosa de cor avermelhada acastanhada verificando-se que a percentagem de argila aumentava em profundidade relativamente à percentagem da componente arenosa.

SONDAGEM VERTICAL ASSEQUINS

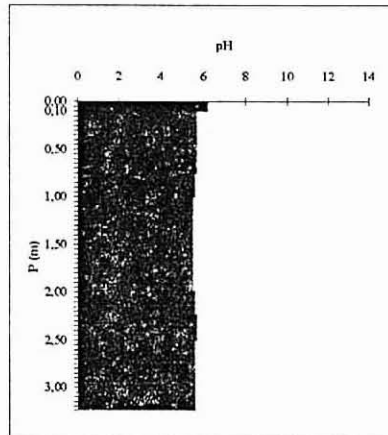
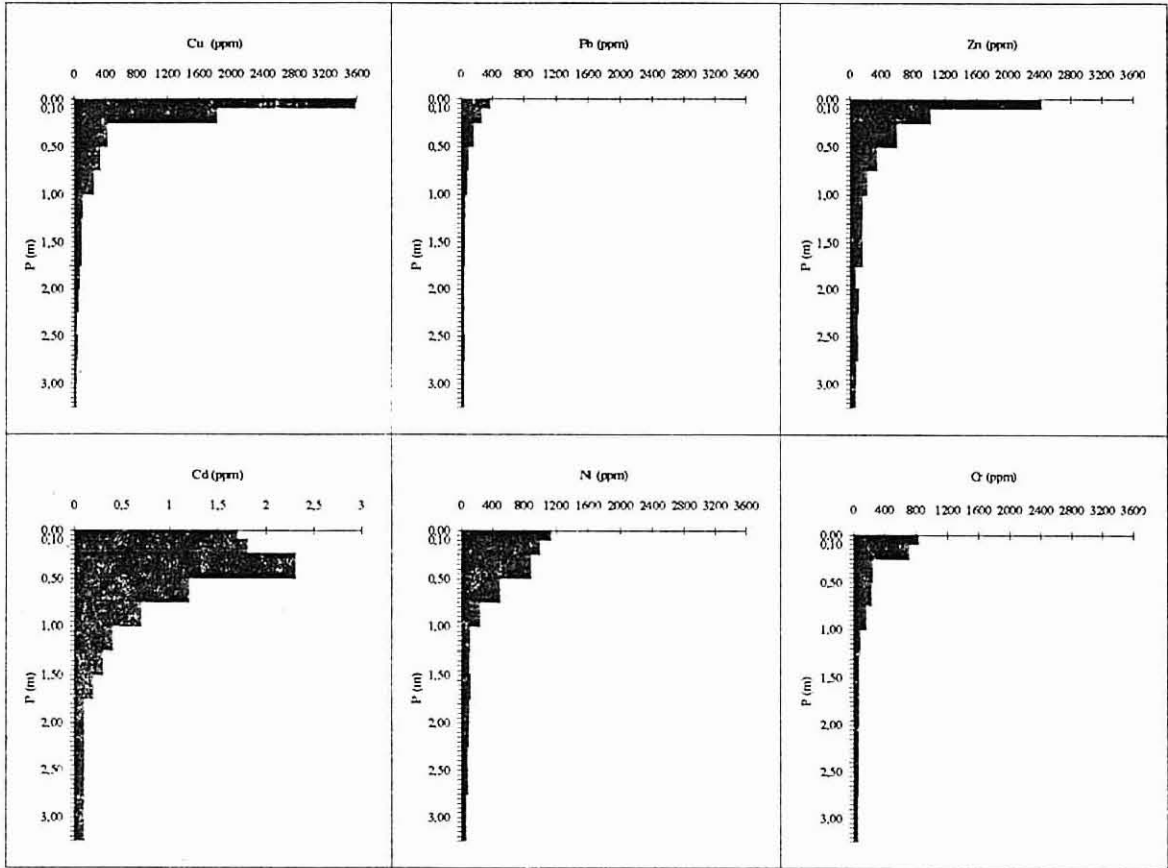


Figura 5.64 - Concentração de Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Cr e valores de pH na sondagem vertical realizada em Assequins.

Entre 250 cm e 325 cm as amostras eram constituídas por argilas arenosas com tonalidades castanhas escuras sendo visíveis laivos cinzentos escuros. Apresentavam esporadicamente calhaus de quartzo rolados com a dimensão de aproximadamente 1 cm.

O nível freático situava-se a 150 cm da superfície.

A análise da figura 5.64 permite-nos verificar que o comportamento dos elementos em profundidade é semelhante ao verificado na sondagem realizada na zona do Vale de Erva. No entanto, é visível que o impacto antropogénico é mais evidente uma vez que os teores obtidos são significativamente mais elevados.

Os elementos Cu, Zn, Ni, Cr e Cd apresentam valores elevados até uma profundidade de 100 cm de profundidade verificando-se posteriormente uma diminuição gradual dos teores até se obter um valor praticamente constante.

Os valores de pH são relativamente constantes ao longo de todo o perfil e variam de 6.2 a 5.7.

A figura 5.65 apresenta a variação vertical dos teores dos elementos analisados na sondagem realizada na Borralha.

A sondagem atingiu uma profundidade de 3.75 m tendo sido colhidas 16 amostras.

A amostra inicial colhida a uma profundidade de 10 cm era essencialmente constituída por terra vegetal, de coloração acastanhada com abundante matéria orgânica. Entre os 10 cm e 150 cm, as amostras obtidas eram constituídas por argila arenosa acastanhada com calhaus rolados abundantes variando entre 2 e 4 mm de diâmetro. Verifica-se uma separação nítida a 150 cm de profundidade marcada essencialmente por uma variação na coloração das amostras. Com efeito, as amostras apresentam tonalidades castanhas esverdeadas com laivos amarelados e com uma componente argilosa mais abundante. As colorações acinzentadas vão-se acentuando em profundidade.

O nível piezométrico localizava-se a 150 cm de profundidade.

A análise da figura 5.65 permitiu constatar que existe uma diminuição dos teores de Cu, Zn, Cd, Ni e Cr em profundidade. Os valores mais elevados ocorrem

SONDAGEM VERTICAL BORRALHA

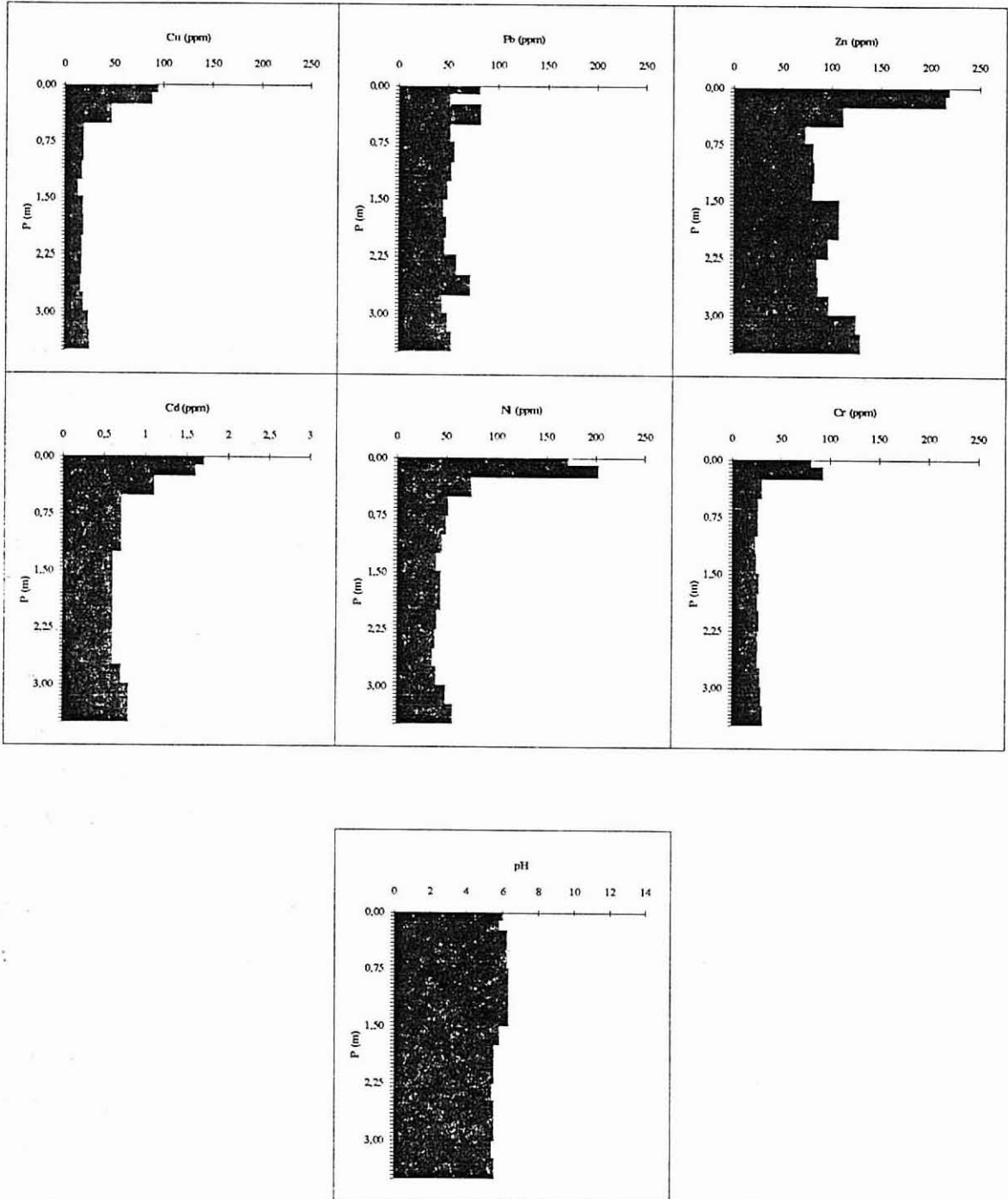


Figura 5.65 - Concentração de Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Cr e valores de pH na sondagem vertical realizada na Borralha.

nos primeiros 20 centímetros, sendo visíveis teores relativamente elevados até 50 centímetros. Os teores abaixo dos 50 centímetros são da mesma ordem de grandeza dos encontrados no Vale de Erva e Assequins.

A variação vertical do Pb não é significativa, verificando-se uma fraca diminuição dos valores em profundidade.

O valor de pH mantém-se constante ao longo da sondagem.

5.5.2 - SÍNTESE INTERPRETATIVA

O transporte de metais por águas poluídas e a sua utilização na rega, permite que haja uma acumulação na camada superficial do solo. A distribuição dos metais na vertical é significativamente influenciada pelas características do solo (textura e condutividade hidráulica) e pela natureza química dos metais.

A comparação dos resultados das três zonas permite-nos verificar que estas apresentam como característica geral um enriquecimento acentuado em Cu, Pb, Zn, Ni, Cr e Cd nos primeiros 20 centímetros. Existem, contudo, pequenas oscilações relativamente à sua extensão em profundidade. Assim, no caso do vale de Erva e Borralha, a acumulação em profundidade faz-se sentir até 50 cm, enquanto em Assequins essa acumulação atinge 1 metro de profundidade aproximadamente. A explicação reside no facto de que, no caso do Vale de Erva e Borralha, a introdução dos metais no sistema é feito basicamente a partir da utilização da água das ribeiras enquanto que no caso de Assequins, a perturbação do sistema dá-se pela deposição no terreno de resíduos sólidos. A lixiviação desses mesmos resíduos conduz a uma maior penetração dos elementos em profundidade.

A observação dos resultados permite verificar a existência duma variação sistemática das concentrações em profundidade, apresentando os elementos Cu, Pb, Zn, Ni, Cr e Cd uma distribuição muito semelhante entre si nas três sondagens. Assim, a uma acumulação superficial, segue-se uma constância de teores que representam o valor de fundo para este tipo de formações (Turekian and Wedepohl, 1961 (in Forstner e Salomons, 1980) apresentam para as formações os seguintes valores: Cu: 10-30 ppm; Pb: 7-10 ppm; Zn: 16-30 ppm; Ni: 2-9 ppm; Cr: 35 ppm

e Cd: 0.03 ppm).

Note-se que apesar de se verificar uma constância nos valores de pH, este desempenha conjuntamente com a matéria orgânica e o posicionamento do nível freático, um papel importante na obtenção de valores elevados nas amostras superficiais.

A utilização de águas contaminadas na rega, origina a formação de pequenas zonas inundadas que pelo efeito da evaporação ou da descida (nas épocas mais secas) do nível freático origina a precipitação dos elementos seguida da sua adsorção pela matéria orgânica. Este tipo de contaminação, do tipo hidromórfico, contribui para o desenvolvimento de um modelo, caracterizado pela acumulação nos horizontes superficiais do solo (Rose et al, 1979).

Por outro lado, a acumulação de metais nos níveis superiores é mais importante onde a componente húmifera é mais desenvolvida (Adriano, 1991). No caso do Vale de Erva e Borralha, constata-se que a camada orgânica do solo não é tão desenvolvida como em Assequins. Contudo, determinações efectuadas em amostras superficiais permitiram verificar que a percentagem em matéria orgânica nas três áreas referidas, era bastante elevada.

AS COMPONENTES DISSOLVIDA E PARTICULADA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS E A SUA IMPORTÂNCIA NO COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS VESTIGIAIS NO BINÓMIO ÁGUA-SEDIMENTO

6.1 - INTRODUÇÃO

Vulgarmente, os termos poluição e contaminação são usados indistintamente com o mesmo significado. Vários autores procuraram estabelecer uma diferença entre ambos os termos. Assim, Custódio e Llamas (1976) propõem a seguinte definição :” deve interpretar-se como *poluição* o acto de introduzir substâncias ou alterar as propriedades da água e *contaminação* o facto daí resultante (se a presença desta substâncias degrada a qualidade da água de modo considerável).

Fried em 1975 (in Oliveira da Silva, 1984) define *poluição* como a modificação das propriedades físicas, químicas e biológicas da água, restringindo ou impedindo o seu uso nas várias aplicações em que normalmente é utilizada”.

A poluição das águas adquire cada vez maior importância e pode resultar das mais diversificadas origens podendo ser agrupadas no entanto em três principais tipos: poluição agrícola, poluição urbana e poluição industrial .

No Concelho de Águeda a poluição do tipo industrial é a mais importante, uma vez que este concelho dispõe de uma actividade industrial diversificada.

Os vários tipos de funções que a água desempenha nesta indústria e a sua degradação dependem do tipo da laboração das unidades, da circulação e recirculação da água nos vários processos de fabrico e dos caudais envolvidos (ou seja do seu consumo efectivo) e ainda da variação das necessidades ao longo do tempo.

As operações associadas às unidades industriais existentes no Concelho de Águeda produzem poluentes que sendo particularmente tóxicos têm grande influência na rápida degradação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

A vertente mais importante na gestão da qualidade dos recursos hídricos será evitar a degradação da qualidade da água de maneira que permita melhorar as disponibilidades de água utilizável, já que a sua degradação é um factor limitante do desenvolvimento do sector industrial.

A poluição urbana advem principalmente da interferência de resíduos domésticos e está, em geral, relacionada com a ausência de uma rede de esgotos ou com o

lançamento dos esgotos directamente no rio sem prévio tratamento.

Este tipo de contaminação é tipicamente localizado ou pontual (contaminação resultante de poluição derivada das actividades fabris, de lixeiras ou de explorações pecuárias) e pode ter carácter periódico ou permanente.

A poluição agrícola resulta da infiltração das águas de regadio, assim como do arrastamento pelas águas da chuva de fertilizantes, sais, herbicidas e pesticidas. Este tipo de contaminação é do tipo extenso e, geralmente, manifesta-se lentamente.

O desenvolvimento das campanhas de sedimentos de linhas de água e de solos teve um papel fundamental na identificação das áreas susceptíveis de serem amostradas para a análise da qualidade da água.

Sabendo que um dos aspectos mais importantes na caracterização e identificação das fontes poluidoras industriais do concelho é a que se prende com as galvanoplastias e com os tratamentos de superfície (indústrias de veículos motorizados e de velocípedes, indústrias de ferragens, brinquedos, circuitos electrónicos, componentes eléctricos, anodizações e trefilaria) optou-se, face aos resultados obtidos anteriormente por seleccionar alguns pontos de amostragem que directamente estivessem sob a influência das indústrias. De modo a quantificar o impacto de trabalhos mineiros efectuou-se ainda uma amostragem na zona de Talhadas.

Seleccionou-se, assim, um total de 8 pontos de amostragem (seis amostras de águas superficiais, duas amostras de águas subterrâneas) distribuído da seguinte maneira pelas diferentes zonas seleccionadas:

- 3 pontos de amostragem na zona de Vale de Erva (2 amostras na linha de água e 1 amostra em poço de grande diâmetro);
- 1 ponto de amostragem na zona da Mourisca (amostra na linha de água);
- 1 ponto de amostragem na zona da Borralha (1 amostra de uma fonte);
- 1 ponto de amostragem na Mina das Talhadas (amostra na linha de água).

As colheitas e respectivas análises foram realizadas semanalmente durante o período compreendido entre 20 de Fevereiro de 1993 e 27 de Setembro de 1993 correspondente a 32 campanhas de amostragem.

No decorrer da campanha procedeu-se à análise dos seguintes parâmetros: pH, Condutividade, Temperatura, Potencial Redox (Eh), Oxibilidade, Bicarbonatos/Carbonatos, Fluoretos, Cloretos, Nitritos, Fosfatos, Nitratos, Sulfatos, Sílica, Amónio, Sódio, Potássio, Magnésio, Cálcio, Ferro, Cobre, Chumbo, Zinco, Manganés, Cádmiio, Cobalto, Níquel, Crómio, Alumínio, Cianetos e Sólidos Suspensos.

A análise semanal dos parâmetros descritos visava atingir as seguintes caracterizações:

- 1) detecção de algumas oscilações importantes no quimismo das águas imputada às variações sazonais;
- 2) detecção da regularidade nas descargas industriais;
- 3) identificação e quantificação da carga sólida.

Neste capítulo assumem-se as seguintes definições:

Dissolvido: concentração de um dado elemento numa solução após filtração desta por um filtro de poro 0.45 μm ;

Particulado: concentração de um dado elemento que foi retido numa membrana filtrante de poro 0.45 μm ;

Componente sólida: concentração do particulado em função da concentração dos sólidos suspensos

Concentração Total: concentração de um determinado elemento determinada numa amostra não filtrada após digestão ou a soma das concentrações correspondentes à componente dissolvida e à contribuição da componente sólida.

As amostras colhidas, dado o tipo de amostragem são uma representação instantânea da qualidade da água dos pontos amostrados.

De igual modo, acompanhou-se as variações das condições climáticas durante o período de amostragem, uma vez que, dada as características da maioria das amostras, estes parâmetros têm um peso significativo.

Pelo facto de ainda não haver em Portugal legislação sobre os valores máximos

admissíveis para os diferentes parâmetros analisados tomou-se como valores de referência o V.M.R. relativos aos Valores Máximos Recomendados na Água para Consumo Humano do Decreto-Lei n° 74/90.

6.2- AS COMPONENTES DISSOLVIDA E PARTICULADA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS

6.2.1 -MINA DE TALHADAS

A amostragem na zona das Talhadas (Fig.6.1) prende-se com a influência que a exploração mineira pode desenvolver em termos de acção poluítiva, devido à remoção e acumulação à superfície de material que contém elevados teores em metais e à própria circulação da água no interior da mina. A exposição atmosférica dos sulfuretos e minerais de alteração em minas inactivas onde existem escomboreiras provoca a meteorização, originando a libertação de grandes quantidades de ácido sulfúrico e metais pesados.

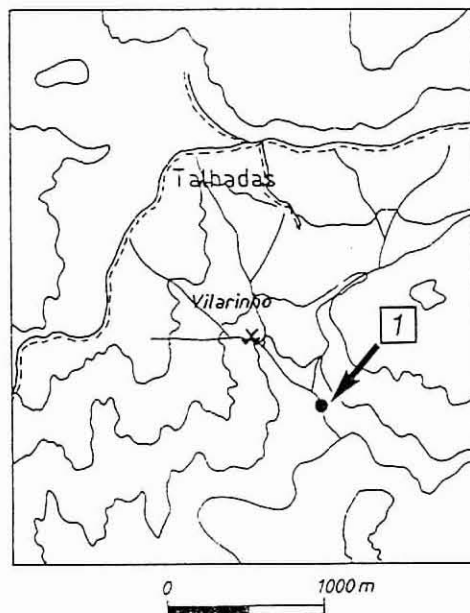


Figura 6.1 - Localização da amostragem na zona de Talhadas.

Estes focos de poluição atingem com facilidade os aquíferos superficiais originando uma contaminação fundamentalmente química. A produção destes “desperdícios” ácidos provoca, a juzante dos locais de implantação, modificações biogeoquímicas nas linhas de água.

A estação localiza-se numa linha de água que drena a mina de Talhadas. Situa-se aproximadamente a 100 metros de uma das entradas da mina. Apresenta um leito com cascalheira xistenta bastante grosseira e com uma tonalidade avermelhada, assinalando a presença de óxidos e hidróxidos de ferro. Nas suas proximidades situa-se o local onde era efectuado o tratamento do minério. A linha de água apresenta um forte caudal durante o período de Inverno, verificando-se uma diminuição não muito acentuada do seu caudal no período de estiagem. Este ponto de amostragem localiza-se a 250 metros da confluência com o rio Alfusqueiro.

6.2.1.1 - Componente dissolvida

No Quadro 6.1 apresentam-se os estatísticos dos dados correspondentes às características físico-químicas e químicas obtidos para a estação 1 (cujos resultados se encontram no Anexo V), após tratamento com técnicas de estatística descritiva univariada.

Da observação do Quadro 6.1 constata-se que as amostras de água da estação 1 apresenta valores bastante baixos de pH.

O aparecimento de valores baixos de pH é frequente em linhas de água que drenam zonas mineralizadas. Uma lenta oxidação dos sulfuretos, parcialmente imputada às bactérias, promove o incremento das concentrações em metais nas águas (por períodos bastante grandes - da ordem de várias décadas), originando também as soluções ácidas.

Sendo o envolvente da mina (escombeiras) constituído por material onde abundam sulfuretos de ferro, cobre, chumbo e zinco e ainda minerais de alteração, cabe apresentar o mecanismo responsável pela diminuição do pH nas águas que drenam a saída da mina. O exemplo que a seguir apresentamos refere-se ao principal componente (pirite) que rege o mecanismo.

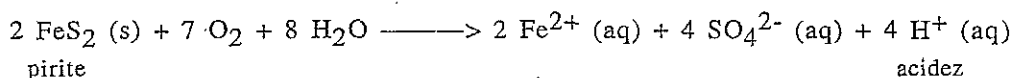
Quadro 6.1 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos e químicos da Estação 1.

VARIÁVEL	UNIDADE	MÉDIA	MEDIANA	MIN-MAX
Condutividade	$\mu\text{S/cm}$	171	164	85 – 308
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	16.5	17.8	8.3 – 21.2
Eh	mV	318	309	240 – 430
pH	-	4.3	4.2	3.4 – 5.1
Oxibilidade	mg/l	0.9	0.7	0.1 – 3.3
HCO ₃	ppm	0.6	0	0 – 6
F	ppm	0.2	0.2	0 – 0.5
Cl	ppm	11	11	9 – 12
NO ₂	ppb	3	3	0 – 17
HPO ₄	ppm	l.d.	l.d.	-
NO ₃	ppm	4	4	3 – 8
SO ₄	ppm	36	38	13 – 66
SiO ₂	ppm	13	13	8 – 20
NH ₄	ppb	34	25	7 – 154
Na	ppm	10	10	9 – 14
K	ppm	1	1	1 – 2
Mg	ppm	3	3	2 – 5
Ca	ppm	4	5	2 – 8
Fe	ppb	1542	1518	239 – 2760
Cu	ppb	438	445	166 – 780
Pb	ppb	22	10	10 – 111
Zn	ppb	3335	3407	1068 – 6572
Mn	ppb	115	108	35 – 242
Cd	ppb	17	17	4 – 33
Co	ppb	51	54	16 – 96
Ni	ppb	77	76	24 – 158
Cr	ppb	3	3	3 – 7
Al	ppb	1183	1267	186 – 2354
SS	mg/l	19	10	0 – 82

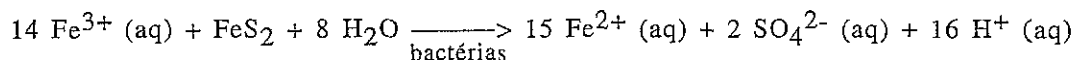
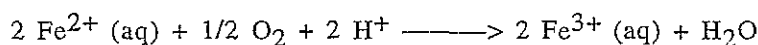
l.d. - limite de detecção

Durante a oxidação, são formados os iões H⁺, ferro ferroso e sulfato. A oxidação de FeS₂ e a libertação dos iões H⁺ para as águas (com a consequente diminuição dos valores de pH) faz-se segundo as seguintes etapas (Salomons, 1995):

Reacção inicial:



Ciclo de propagação:



Nestas etapas verifica-se que a pirite é oxidada, passando o S²⁻ a sulfato (SO₄²⁻) gerando H⁺ e libertando os iões Fe²⁺ para a solução. Uma vez iniciada esta reacção estabelece-se, a partir de uma oxidação atmosférica, um ciclo no qual o Fe²⁺ é oxidado a Fe³⁺ por acção das bactérias. O ião férrico é por sua vez capaz de oxidar a pirite - desempenhando o papel inicial do oxigénio atmosférico - produzindo Fe²⁺ e levando a uma diminuição dos valores correspondentes de pH.

Estas condições químicas explicam os teores de ferro, cobre, zinco e alumínio na solução.

Este facto pode ser constatado pela observação do Quadro 6.1. Com efeito, é notória a presença de elevados teores de Fe, Cu, Zn, Mn e Al.

As figuras 6.2 a, b e c apresentam a evolução temporal dos diferentes parâmetros analisados. Da análise das figuras pode-se constatar que a concentração destes poluentes pode sofrer variações significativas intimamente ligadas com as flutuações sazonais.

Durante os períodos de aumento de caudal, as concentrações de metais nos rios poluídos diminuem de modo apreciável. O efeito de diluição das concentrações resultantes do aumento de caudal da linha de água, na qual se posiciona a estação 1, leva a que as curvas obtidas para as variáveis SO₄²⁻, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cr e Al apresentem uma configuração típica em U.

Estudos efectuados sobre a flutuação dos teores associada às variações sazonais

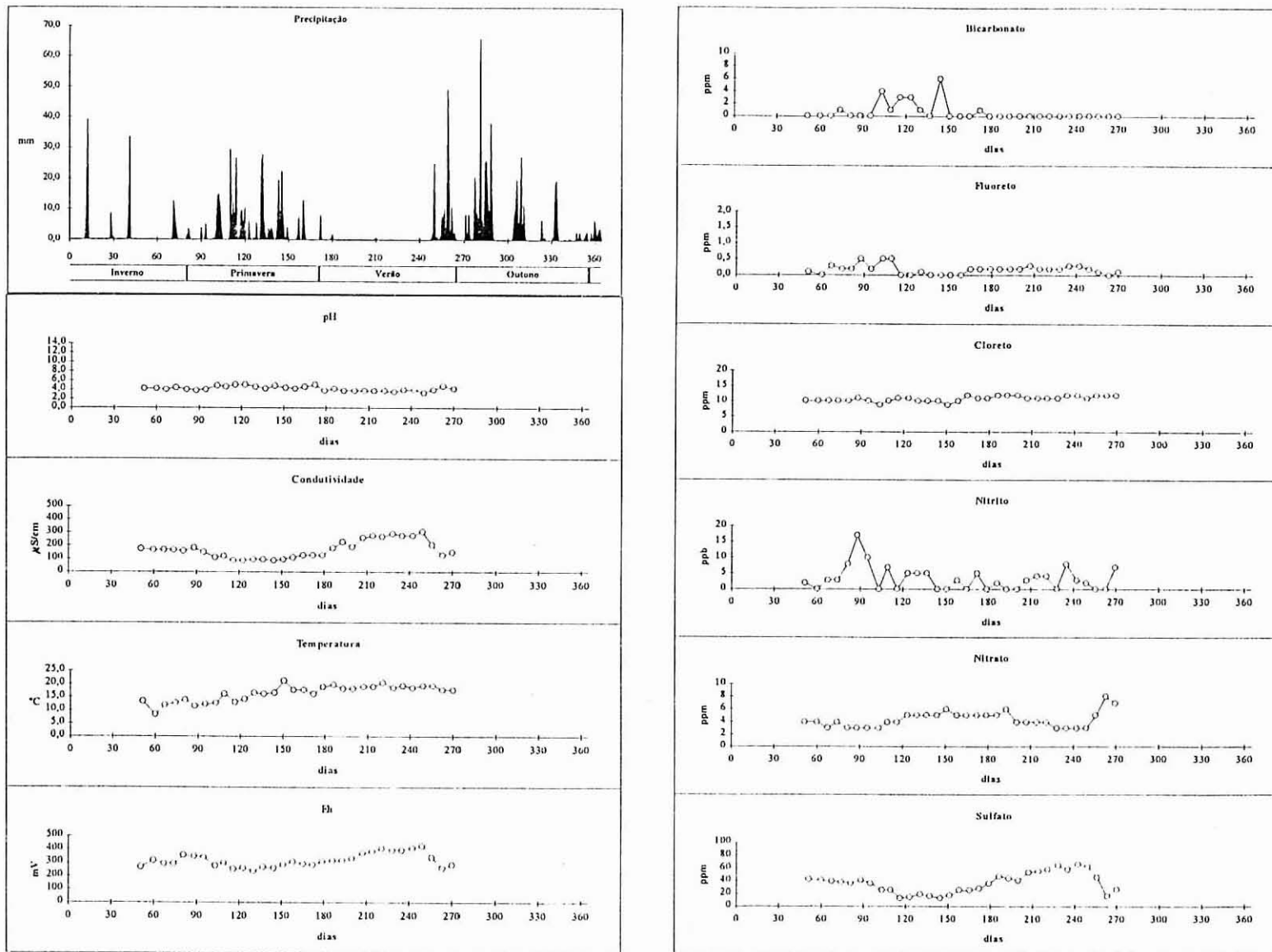


Figura 6.2 a - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 1.

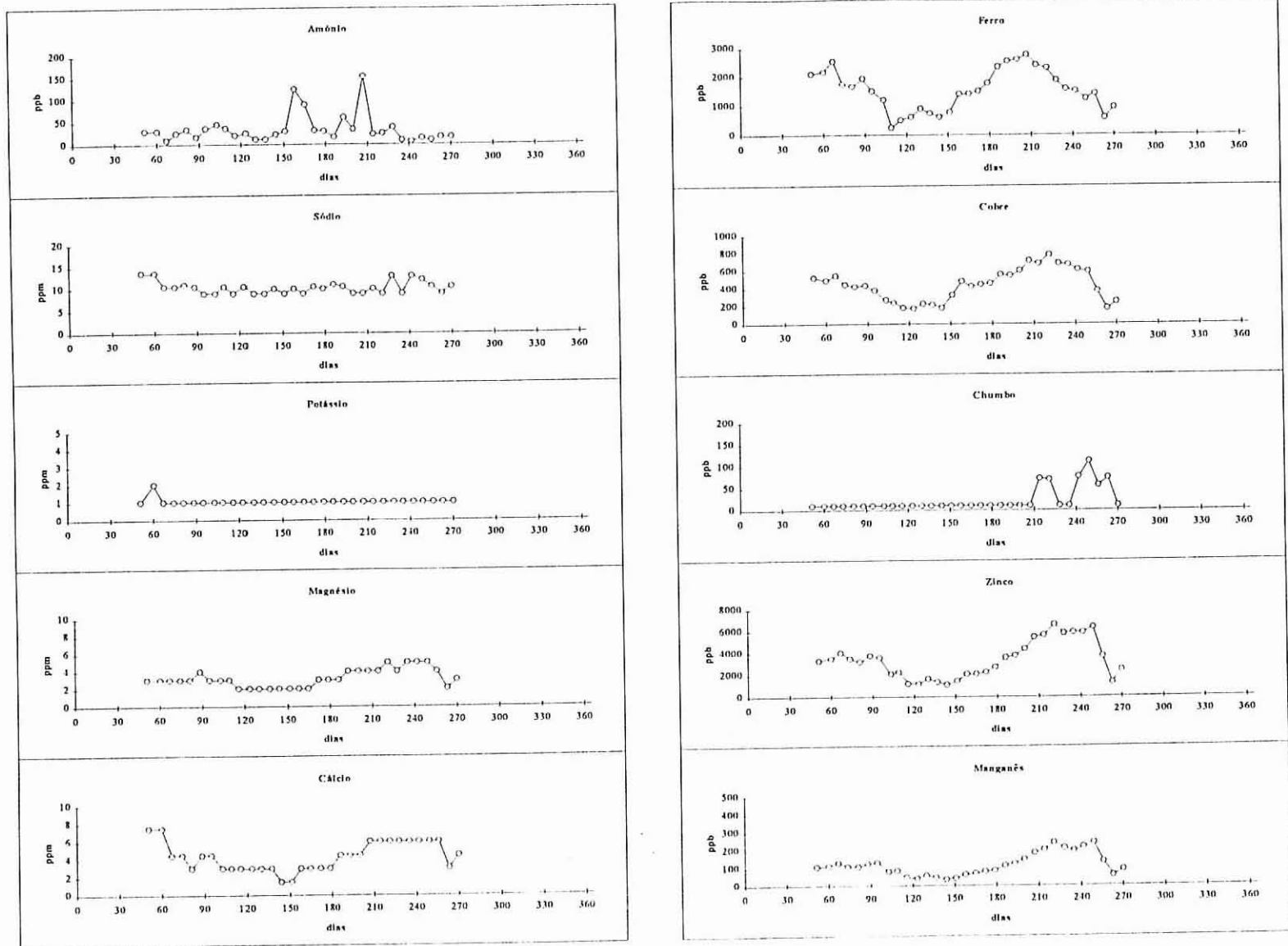


Figura 6.2b - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 1. (Continuação).

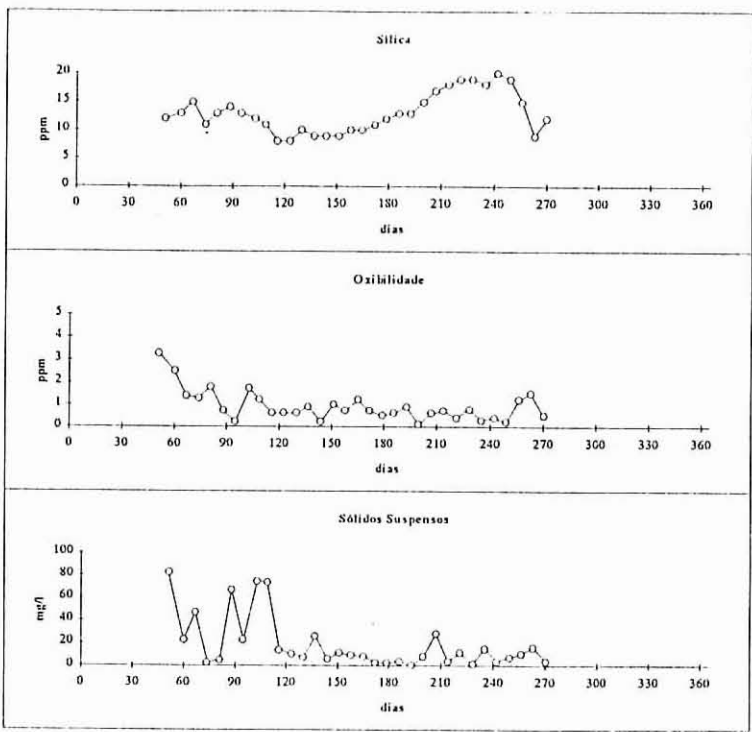
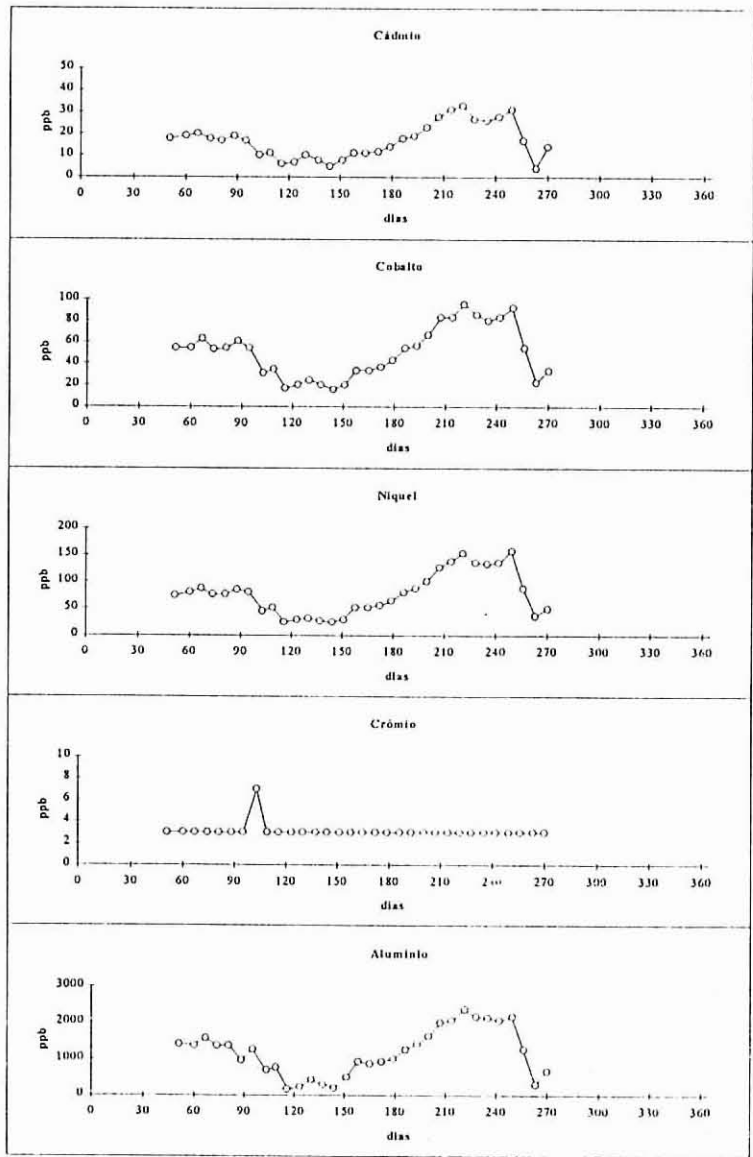


Figura 6.2c - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 1. (Continuação).

(Rose et al., 1979 e Cardoso Fonseca et al., 1984), chegaram a resultados idênticos aos observados na figura 6.2 a, b e c.

6.2.1.2 - Componente Particulada

Segundo Forstner e Salomons (1980), a distinção entre a matéria particulada e os constituintes dissolvidos é definida, operacionalmente, a partir do processo de filtração com membranas de poro 0.45 µm. Esta separação pode apresentar-se problemática devido à presença de colóides orgânicos e inorgânicos no material filtrado que podem conter altos teores em elementos vestigiais. Contudo a filtração a 0.45 µm pode-nos dar uma indicação da percentagem desses elementos transportados no material sólido (particulado). Os sólidos suspensos podem conter concentrações significativas e podem ser por vezes dominantes durante o transporte ao longo da linha de água (Horowitz, 1991).

Com a finalidade de estimar a contribuição da fase sólida no transporte de elementos vestigiais para diferentes valores de concentração em sólidos suspensos, seleccionaram-se duas amostras, uma correspondente ao período seco em que se verifica uma diminuição do caudal da linha de água e outra ao período de Inverno. Os valores calculados foram obtidos a partir das expressões definidas por Horowitz (1991).

$$[\text{Conc. da Componente Sólida } (\mu\text{g/l})] = [\text{Conc. particulado } (\mu\text{g/g})] \times [\text{Conc. Sólidos Suspensos } (\text{g/l})]$$

$$[\text{Conc. Total } (\mu\text{g/l})] = [\text{Conc. da Componente Sólida } (\mu\text{g/l})] + [\text{Conc. Dissolvido } (\mu\text{g/l})]$$

$$\text{Contribuição da Componente Sólida } (\%) = ([\text{Conc. da Componente Sólida } (\mu\text{g/l})] / [\text{Conc. Total}]) \times 100$$

No Quadro 6.2 apresentam-se os valores da contribuição da componente sólida em função da concentração total.

Nas amostras da linha de água que drena a mina de Talhadas, verifica-se que a quase totalidade dos metais se encontra na forma dissolvida (Quadro 6.2).

A figura 6.3 apresenta-nos a variação temporal do particulado para a estação 1.

Da análise da figura constata-se que para os períodos secos, o particulado

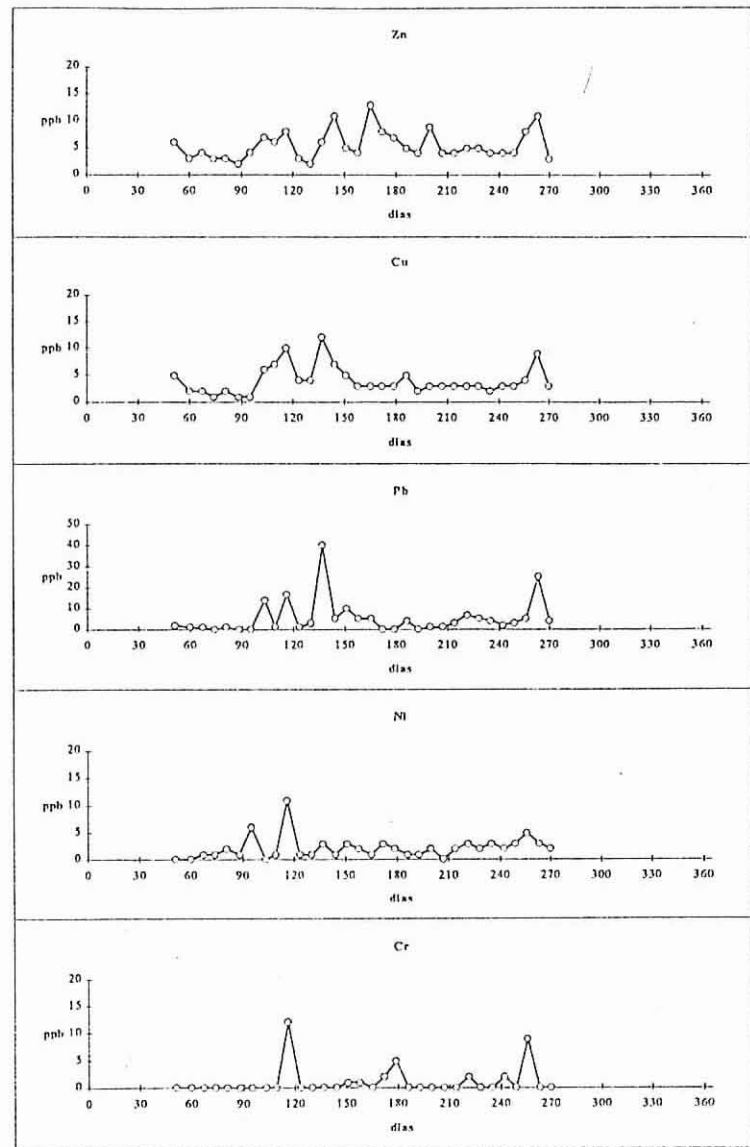
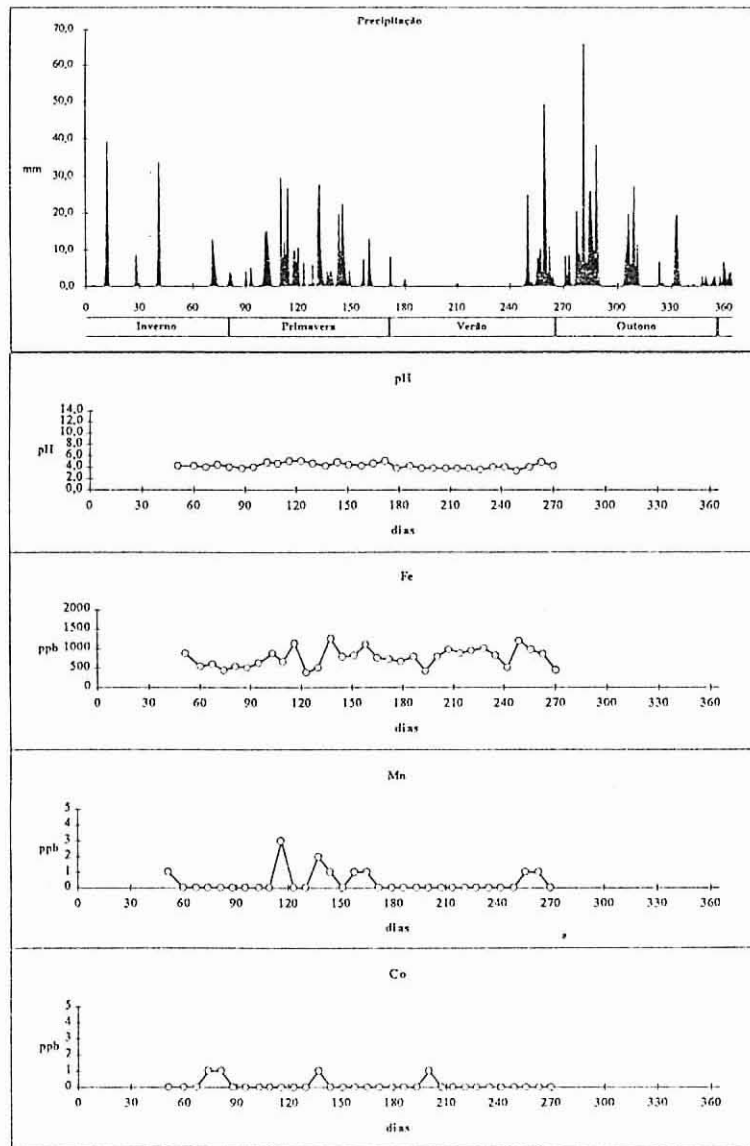


Figura 6.3 - Variação temporal de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Co, Ni e Cr no particulado da estação 1.

Quadro 6.2 - Contribuição da componente sólida na expressão dos teores em Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co e Ni em função da concentração total (valores em µg/l)

	INVERNO ⁽¹⁴⁾				VERÃO ⁽²³⁾			
	SS= 0.006 gr/l				SS= 0.004 gr/l			
	Dissol.	Part.	Total	%	Dissol.	Part.	Total	%
Fe	621	795	621	< 0.1	2413	980	2413	< 0.1
Cu	178	7	178	0	681	3	681	0
Pb	l.d.	l.d.	-	-	72	1	72	0
Zn	1068	11	1068	0	5635	4	5635	0
Mn	35	1	35	0	202	0	202	0
Cd	5	0	5	0	31	0	31	0
Co	16	0	16	0	84	0	84	0
Ni	24	1	24	0	139	0	139	0

(14) - Campanha de amostragem seleccionada para os cálculos.

apresenta concentrações em Cu, Pb, Zn, Mn, Co e Ni inferiores à das amostras colhidas nos períodos de maior precipitação.

Apesar da presença generalizada nos sedimentos drenados pelas águas ácidas de precipitados de ferro, as quantidades de catiões metálicos adsorvidos no particulado são relativamente baixas. Os valores de pH baixos explicam estes resultados. A diluição das águas acidificadas do rio, provocada pela entrada de água não contaminada de outros tributários, não aumenta o pH de modo significativo. Em face disto, os metais permanecem em solução. A jusante quando ocorre uma subida acentuada do pH devido a diluição com águas mais básicas, verifica-se precipitação dos referidos metais (Cardoso Fonseca et al., 1984).

6.2.2 - VALE DE ERVA

A figura 6.4 apresenta os locais seleccionados para a amostragem de águas superficiais na Zona do Vale de Erva.

A estação 2 localiza-se a montante da linha de água correspondendo à estação

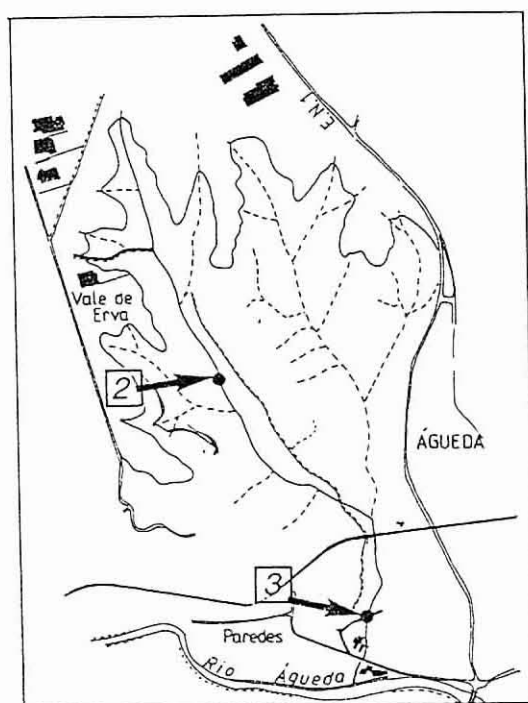


Figura 6.4 - Localização dos pontos de amostragem na zona de Vale de Erva.

mais próxima do local onde são lançados os efluentes fabris; troço particularmente afectado por descargas periódicas das indústrias localizadas na zona, não constitui porém a secção original da linha de água já que o seu leito sofreu um desvio que assenta, actualmente, sobre o grés do Triássico.

O leito da linha de água é constituído por material arenoso, bastante heterogéneo, onde podem ocorrer calhaus de quartzo de dimensões de cerca de 15 cm de diâmetro. Verifica-se ainda, nos locais onde a velocidade da corrente é menor, uma deposição de material bastante fino, de cor acinzentada. Na área de influência é possível verificar a ocorrência pontual de alguns efluentes domésticos.

No local de amostragem são visíveis canais de rega dos campos de cultivo.

A estação 3 localiza-se a jusante e é constituída pelo mesmo material da estação 2. É influenciada particularmente por actividades de índole agrícola, manifestando-

se pontualmente a influência de um tanque público de lavagem de roupa. Sofre um incremento de caudal proveniente de uma linha de água que conflui alguns metros acima do local de amostragem.

As águas apresentam na sua maioria uma coloração esbranquiçada após filtração mas quando a amostragem coincide com períodos de descarga a coloração é esverdeada.

As amostras de água analisadas nas duas estações apresentavam valores elevados de sólidos suspensos, sendo de assinalar os valores obtidos para a estação 2 que variaram entre 7 a 2477 mg/l.

6.2.2.1 - Componente dissolvida

No Quadro 6.3 apresentam-se os resultados da estatística descritiva univariada dos dados correspondentes às características físico-químicas e químicas, obtidos para as estações 2 e 3 e cujos resultados se encontram no Anexo V.

A análise dos resultados (Quadro 6.3) permite verificar que não existem diferenças significativas entre os valores médios de condutividade nas duas estações amostradas. No entanto, existe uma diferença significativa relativamente à amplitude de valores. A estação 3 possui uma maior amplitude de valores (181 $\mu\text{S/cm}$ e 1784 $\mu\text{S/cm}$) quando comparada com os valores obtidos na estação 2 (116 $\mu\text{S/cm}$ e 616 $\mu\text{S/cm}$). Esta diferença de amplitude é justificada por uma única amostra pelo que se podem admitir valores de condutividade muito próximos.

De igual modo também se verifica a existência de uma similaridade entre os valores médios da Temperatura (16.1 e 16.3°C) e do Eh (199.5 mV e 183.7 mV). As águas do Vale de Erva acusaram uma variação da temperatura entre 9.6°C e 26.0°C para a estação 2 e de 10.3°C a 20.3°C para a estação 3.

As estações 2 e 3 apresentam valores médios de pH bastante próximos (6.7 e 7.1) fazendo-se notar no entanto que a estação 3 apresenta como máximo de valores de pH um valor de 11.6. Este valor é pontual e corresponde a uma descarga que foi efectuada durante o período de amostragem. O efeito deste valor anómalo é no

Quadro 6.4 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos e químicos das estações 2 e 3.

VARIÁVEL	UNIDADE	ESTAÇÃO 2			ESTAÇÃO 3		
		MÉDIA	MEDIANA	MIN-MAX	MÉDIA	MEDIANA	MIN-MAX
Condutividade	μS/cm	359	333	116 – 616	373	333	181 – 1784
Temperatura	°C	16.1	16.0	9.6 – 26.0	16.3	16.4	10.3 – 20.3
Eh	mV	199	191	130 – 314	184	184	42 – 245
pH	-	6.7	6.8	5.4 – 7.4	7.1	7.0	6.5 – 11.6
Oxibilidade	mg/l	13.3	14.3	1.8 – 21.3	4.8	5.0	1.0 – 8.8
HCO ₃	ppm	50	48	8 – 119	68	50	31 – 565
F	ppm	0.7	0.4	0 – 3	0.3	0.2	0 – 2.2
Cl	ppm	42	3.9	11 – 104	44	45	23 – 54
NO ₂	ppb	625	203	18 – 2563	367	339	72 – 862
HPO ₄	ppm	0.4	0	0 – 3	0.4	0.4	0 – 1.4
NO ₃	ppm	45	21	3 – 177	30	26	9 – 76
SO ₄	ppm	28	22	6 – 202	28	27	16 – 47
SiO ₂	ppm	13	14	6 – 20	10	10	7 – 13
NH ₄	ppb	2467	1901	193 – 10875	1307	1080	0 – 3810
Na	ppm	39	31	9 – 103	36	35	14 – 89
K	ppm	11	10	4 – 21	9	7	5 – 71
Mg	ppm	2	2	1 – 8	5	5	1 – 7
Ca	ppm	9	8	5 – 22	18	18	9 – 25
Fe	ppb	85	32	2 – 288	253	121	4 – 4089
Cu	ppb	2797	1230	152 – 10472	2351	187	47 – 65219
Pb	ppb	19	10	10 – 224	l.d.	l.d.	-
Zn	ppb	10926	6565	1107 – 46575	6047	837	4 – 124680
Mn	ppb	41	36	15 – 140	30	31	5 – 49
Cd	ppb	l.d.	l.d.	-	l.d.	l.d.	-
Co	ppb	l.d.	l.d.	-	l.d.	l.d.	-
Ni	ppb	1982	1395	230 – 9084	405	140	4 – 3290
Cr	ppb	1142	50	4 – 26426	56	11	4 – 911
Al	ppb	95	41	4 – 1011	107	33	4 – 2120
CN	ppb	332	136	10 – 900	14	10	0 – 30
SS	mg/l	323	136	7 – 2477	42	26	0 – 125

l.d. - limite de detecção

entanto diluído se compararmos os respectivos valores da mediana (6.8 e 7.0).

Relativamente aos valores dos aniões (HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) e catiões (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) não existe uma amplitude de valores muito significativa entre as estações 2 e 3.

Em ambos os casos, verifica-se que de entre os catiões analisados, o sódio é o catião predominante na composição química das águas, enquanto que para os aniões são predominantes o bicarbonato e o cloreto.

Ainda do Quadro 6.3 pode-se constatar que a estação 2 apresenta valores médios mais elevados em metais pesados (Cu, Zn, Ni e Cr) e também em nitritos, nitratos e amónio em comparação com a estação 3. Este aumento nos valores médios pode ser justificado pelo facto de que a estação 2 se situa mais perto das unidades industriais e que a estação 3 sofre a influência de uma linha de água não contaminada.

A ligação do nitrito, nitrato e sulfato aos metais pesados poderá ser a indicação de que estes metais podem estar associados a estas espécies químicas como resultado dos processos inerentes à actividade industrial existentes na zona.

Os coeficientes de correlação estatisticamente significativos para um $P < 0.05$ assinalam a existência em ambas as estações de uma correlação bastante forte (superior a 0.6) entre as variáveis condutividade, nitrato, sulfato, sódio, assim como se deve destacar uma forte ligação entre as variáveis Cu, Zn e Ni para ambas as estações e pontualmente para o Cr e Pb na estação 2.

Verifica-se ainda no caso da estação 3 que existe uma forte correlação entre o alumínio e os sólidos em suspensão o que de certo modo está de acordo com os resultados obtidos por diferentes autores que confirmam a existência de colóides de alumínio para esta amplitude de valores de pH.

As figura 6.5 a, b e c e 6.6 a, b e c apresentam as variações temporais das concentrações dos diferentes elementos analisados para as estações 2 e 3.

Da observação das figuras 6.5 e 6.6 é visível a existência de uma certa periodicidade nas descargas efectuadas, traduzida pelo aparecimento de picos resultantes de valores bastante anómalos para alguns aniões e catiões (NO_2^- , NO_3^-

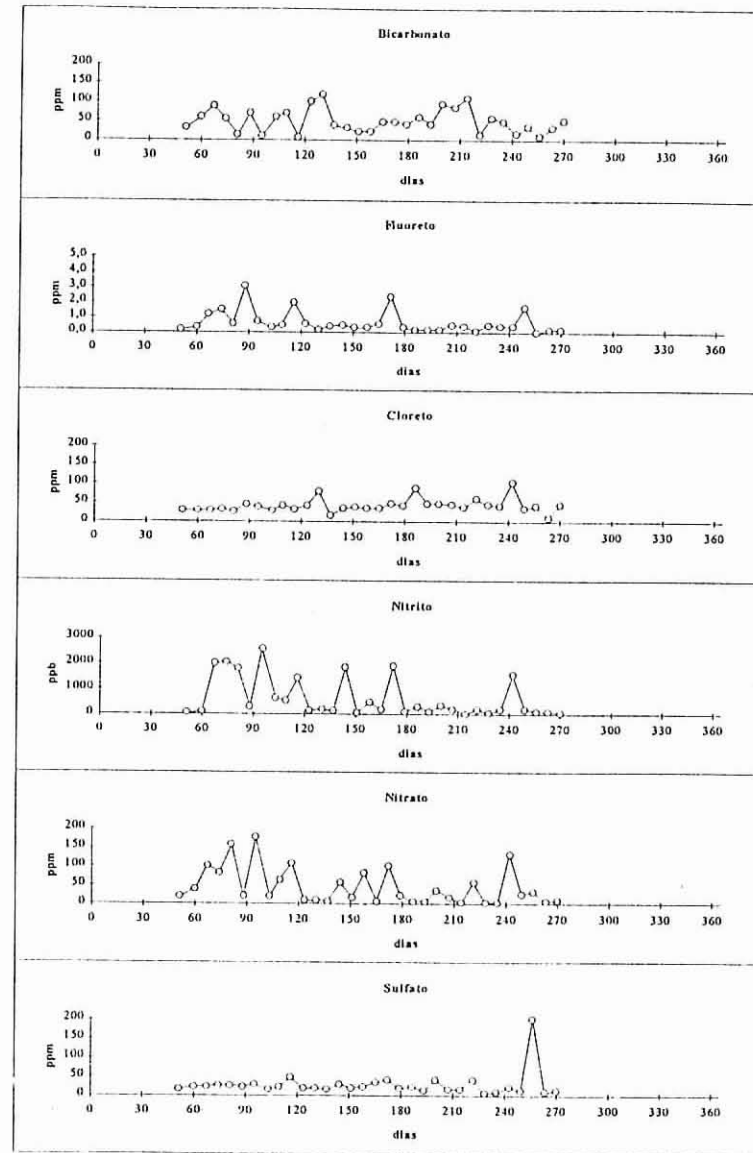
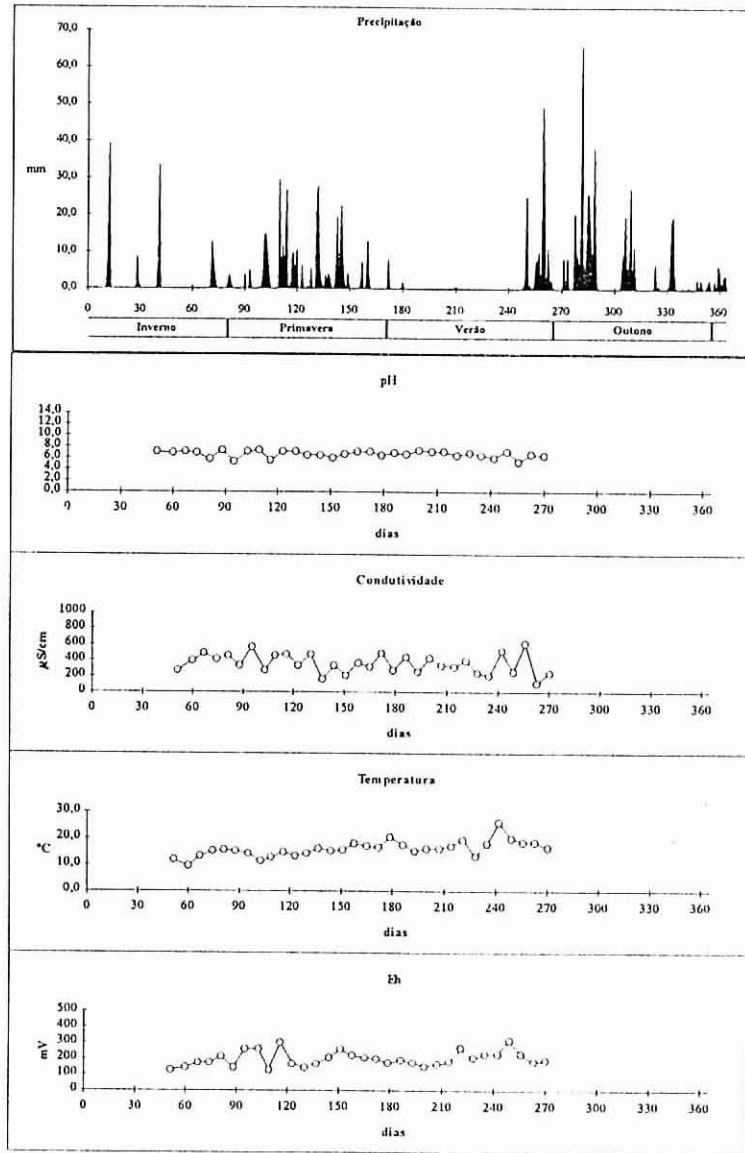


Figura 6.5a - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 2.

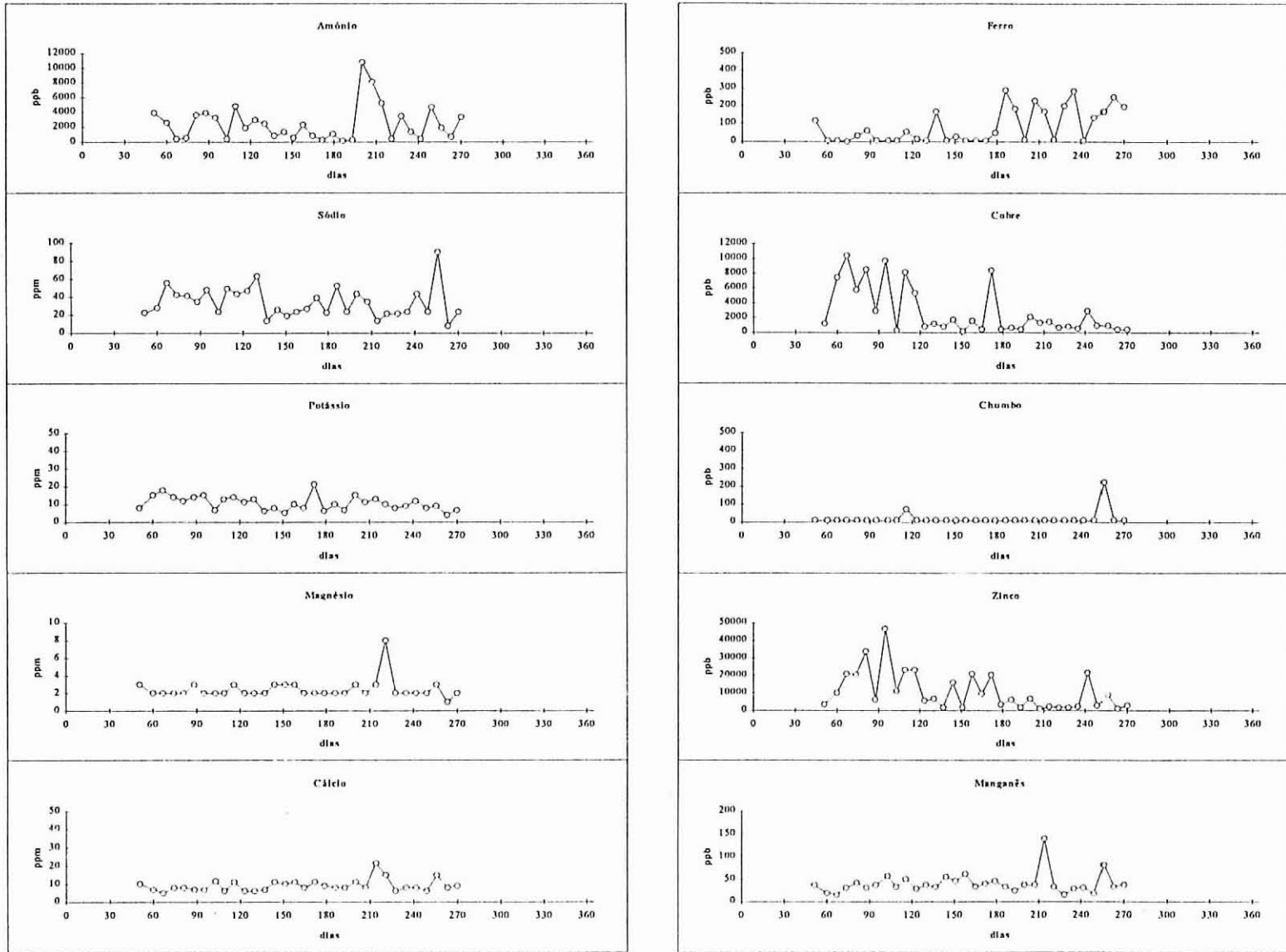


Figura 6.5b - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 2. (Continuação).

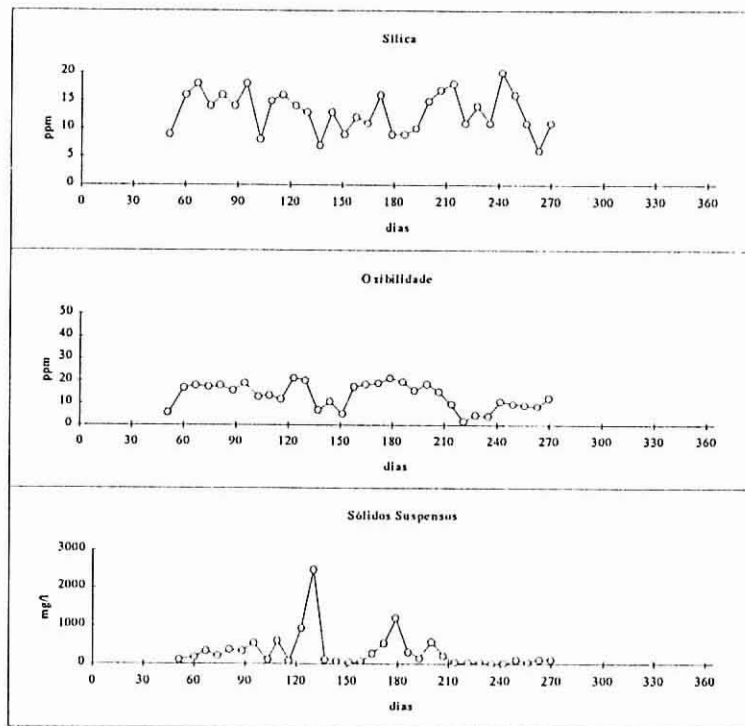
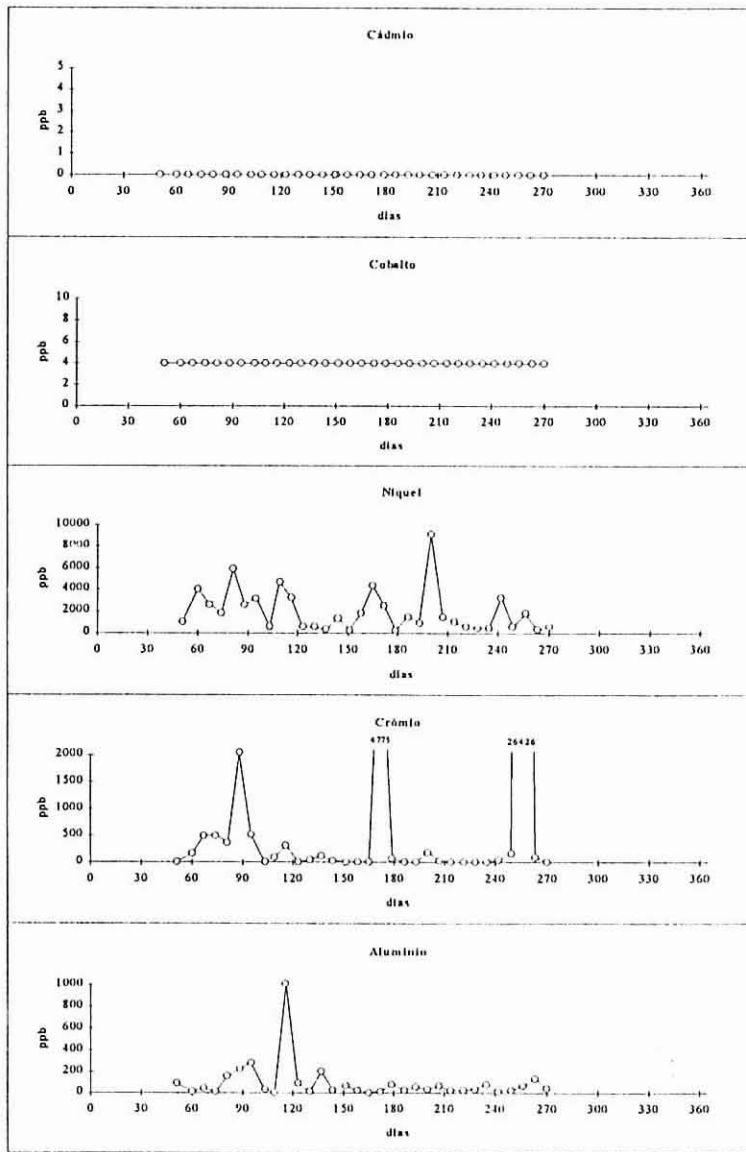


Figura 6.5c - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 2. (Continuação).

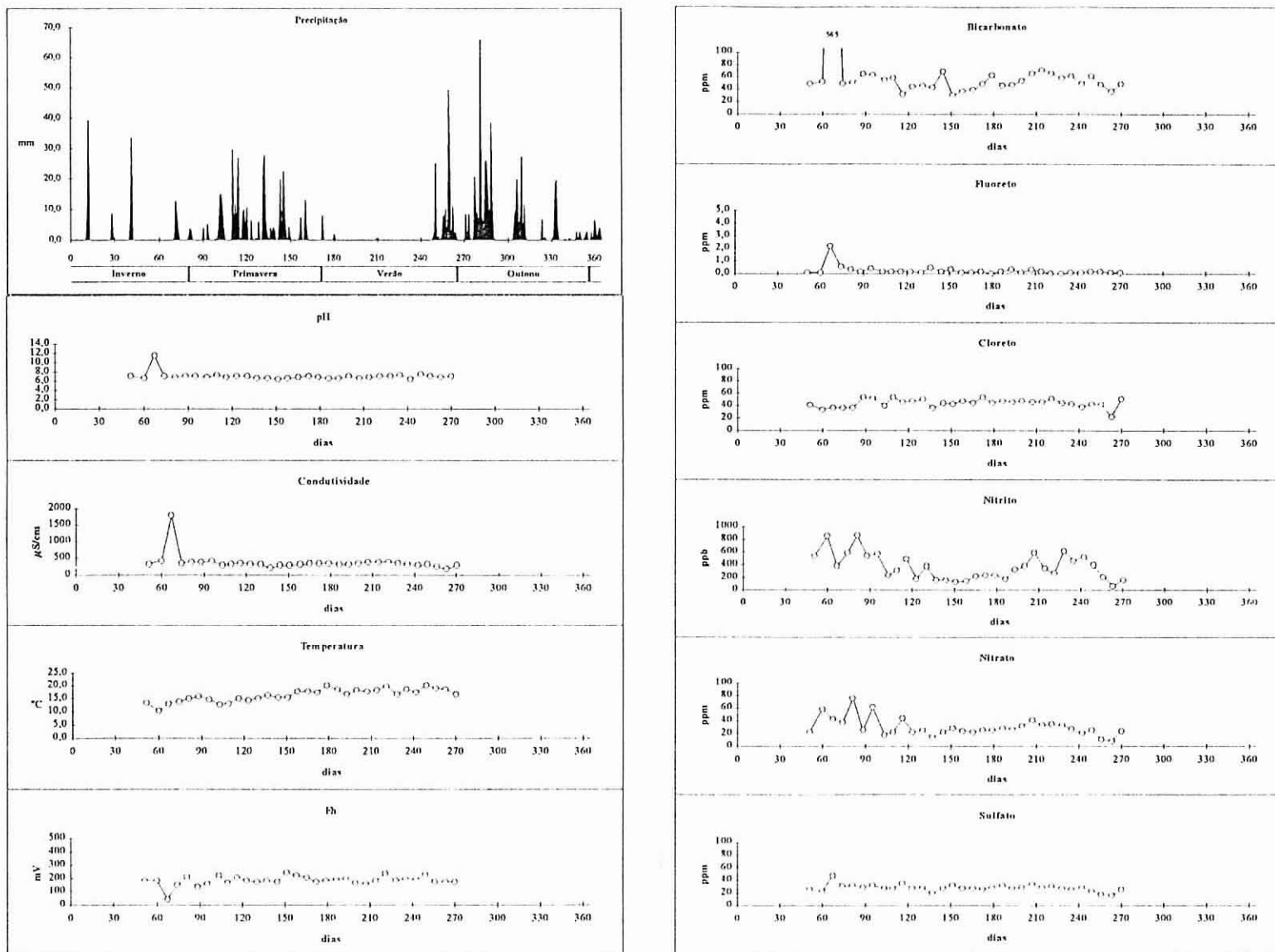


Figura 6.6a - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 3.

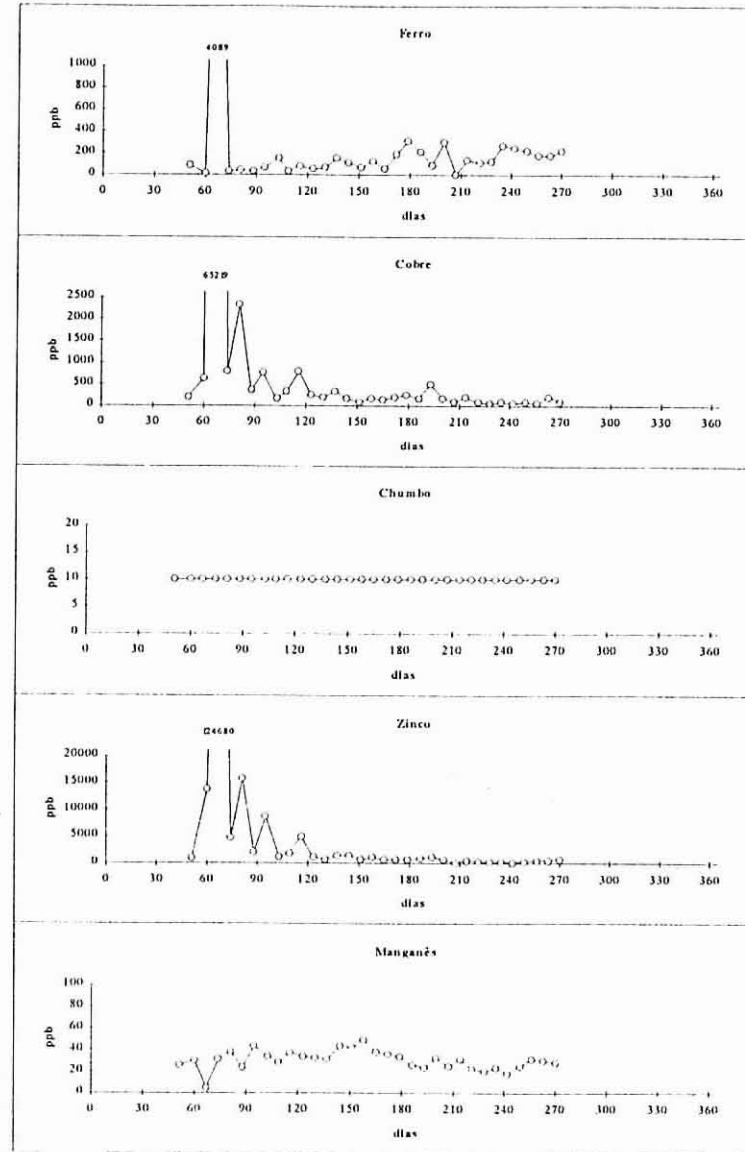
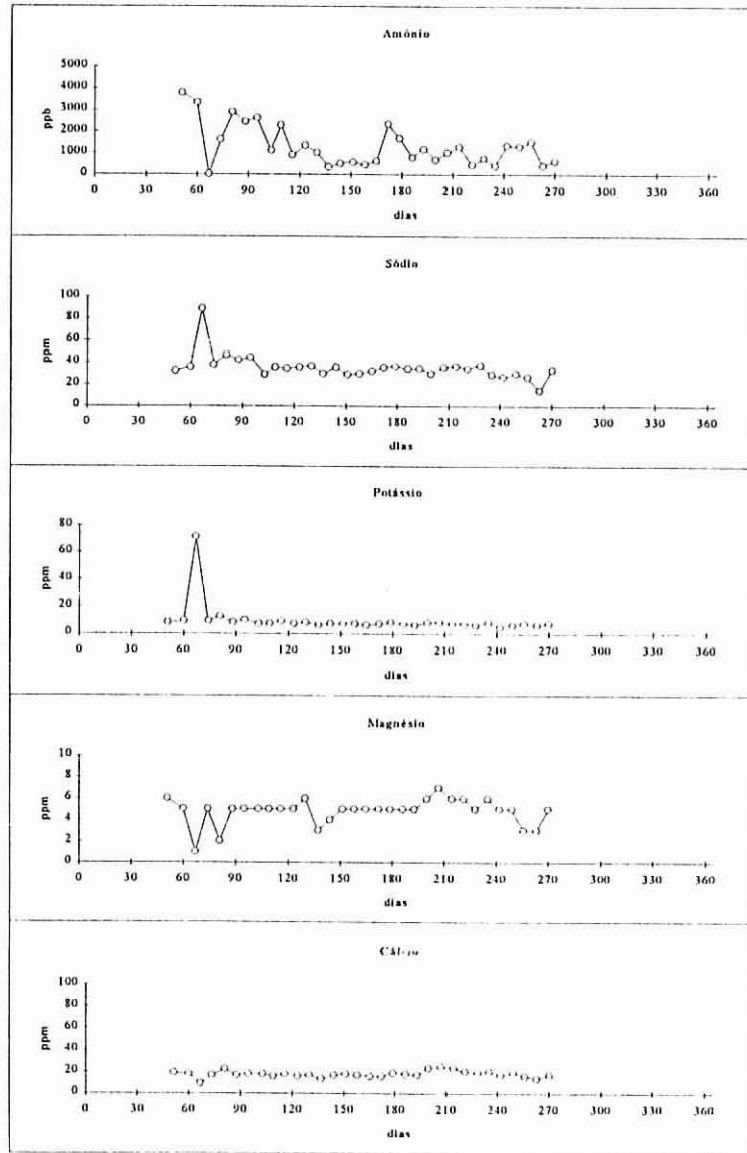


Figura 6.6b - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 3. (Continuação).

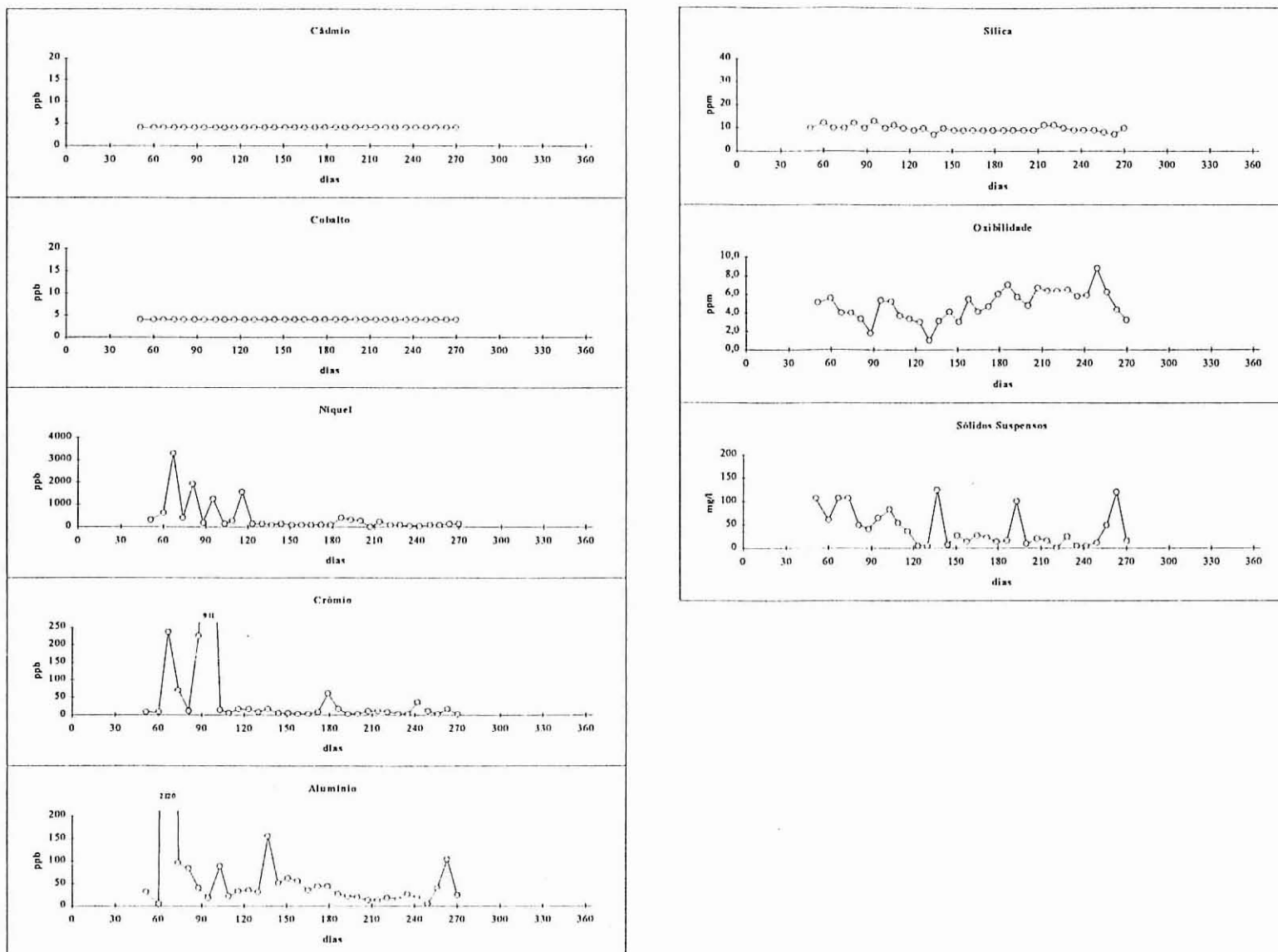


Figura 6.6c - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 3. (Continuação).

, NH_4^+ , Fe, Cu, Zn, Ni e Cr). A diminuição dos teores durante o período de Verão é imputada à diminuição da actividade industrial no Verão.

Paralelamente, no Verão os efluentes domésticos e actividades agrícolas aumentam a concentração de sulfatos e de amoníaco. Concomitantemente com esta situação pode-se assistir a uma fixação e portanto a uma diminuição das concentrações de metais pesados.

A contaminação por detergentes (provenientes das actividades domésticas e industriais) apresenta um aspecto curioso dadas as suas propriedades físicas, designadamente, de modificadores de tensão superficial.

O aparecimento de valores elevados de nitritos, nitratos e amónio associados aos picos anómalos tradutores de possíveis descargas (Fig. 6.5 a e b e 6.6 a e b) evidencia que aqueles valores poderão ter uma origem diversificada e de modo algum não ser imputados a uma única causa.

As imagens obtidas para o Cu e para o Zn e esporadicamente para o Ni são bastante semelhantes, distinguindo-se nitidamente da imagem obtida para o Cr. Este facto sugere-nos a existência de dois tipos de descargas, uma rica em Cu-Zn-Ni e outra em Cr, como se pode verificar nas figuras 6.5 b e c e 6.6 b e c. Com efeito, apesar de existir uma coincidência aparente dos picos de Cu-Zn-Ni e Cr, este último aparece sempre deslocado em relação aos outros elementos. Saliente-se que as descargas ricas em Cr apresentam teores que podem atingir 26426 ppb. Pontualmente, pode ocorrer a coincidência de picos de Cu, Zn, Ni e Cr (Fig. 6.6 b e c).

As concentrações em cianetos são também elevadas nas análises efectuadas na Estação 2. Os valores não se encontram representados dado o número diminuto de determinações (10 determinações). No entanto, da análise do Quadro 6.3 pode-se constatar que os valores obtidos variaram de 10 a 900 ppb. Note-se que os valores mais elevados surgem nas amostras de água que apresentam valores elevados em Cu.

A presença da espécie iónica CN^- nas águas poderá ser explicado pelo processo industrial utilizado. Com efeito, é frequente em processos industriais deste tipo (galvanoplastias e materiais metálicos) a presença de cianeto.

A potencial fonte de contaminação responsável pela presença dos elevados

teores (resíduos de cianetos, cobre, chumbo, níquel, crómio, zinco) é a actividade industrial transformadora.

Por outro lado, é notório o aumento dos sólidos suspensos nos períodos de maior precipitação (Fig. 6.5 c e 6.6 c) já que um aumento no caudal do rio aumenta a capacidade de arrastamento do material que se depositou em épocas de menor caudal e por outro lado aumenta ainda a capacidade de erosão do fundo da linha de água.

Quadro 6.4 - Comparação dos valores obtidos para as estações 2 e 3 com os valores de referência estabelecido pelo Decº Lei 74/90.

VARIÁVEL	VALOR DE REF ^a	ESTAÇÃO 2		ESTAÇÃO 3	
		MÉDIA	MÉD/REF	MÉDIA	MÉD/REF
	(ppb)				
Fe	5000	85	0.02	253	0.05
Cu	200	2797	13.9	2351	11.8
Pb	5000	19	0.003	l.d.	-
Zn	2000	10926	5.5	6047	6.0
Mn	200	41	0.2	30	0.15
Cd	10	l.d.	-	l.d.	-
Co	50	l.d.	-	l.d.	-
Ni	500	1982	4.0	405	0.8
Cr	1000	1142	11.4	56	0.6
Al	5000	95	0.02	107	0.02
NO ₃	30*	45	1.5	30	1

* - valor em ppm; l.d. - limite de detecção

Os valores calculados para as variáveis Cl, SO₄, HCO₃, Na, K, Mg e Ca atribuem um carácter de admissibilidade a estas águas; por outro lado os valores obtidos para os elementos vestigiais excedem os limites estabelecidos pelo Decreto-Lei nº 74/90 para águas de consumo com fins agrícolas.

Os resultados obtidos através da análise das águas da estação 2 e 3 permitem com efeito confirmar o grau de contaminação existente no local. De um modo geral, observa-se a presença de teores médios elevados, que ultrapassam os valores máximos

recomendáveis (VMR) estabelecidos no Decreto-Lei nº 74/90. Os quocientes obtidos no Quadro 6.4 traduzem no seu conjunto, níveis de poluição bastante elevados em Cu, Zn, Ni e Cr para a estação 2 e em Cu e Zn para a estação 3. Note-se, porém, que para os picos de descarga, correspondente aos valores máximos obtidos, as razões para os elementos Cu, Zn, Ni e Cr são extremamente elevados, atingindo para o caso do Cu razões que variam de 52 a 326, para o Zn de 23 a 62, para o Ni de 18 a 66 e para o Cr de 26 a 9.1

6.2.2.2 - Componente particulada

O teor de metais no material em suspensão é afectado por inúmeros factores, entre os quais figura a velocidade da corrente fluvial que controla o tipo de material em suspensão. Sob condições de fluxo normal, a componente principal da matéria em suspensão é denominada lama original. Quando o débito é elevado, a erosão do leito provoca a formação de uma suspensão com características diferentes, designada de lama de erosão.

No Quadro 6.5 apresenta-se a contribuição da componente sólida no transporte

Quadro 6.5 - Contribuição da componente sólida na expressão dos teores em Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni e Cr em função da concentração total (valores em µg/l).

	INVERNO ⁽¹²⁾				VERÃO ⁽²⁵⁾				DESCARGA ⁽⁷⁾			
	SS= 2.477 gr/l				SS= 0.026 gr/l				SS= 0.556 gr/l			
	Dissol.	Part.	Total	%	Dissol.	Part.	Total	%	Dissol.	Part.	Total	%
Fe	4	3510	12	68	11	195	11	< 0.1	4	860	5	11
Cu	1255	56499	1394	10	655	237	655	0	9799	4698	9802	< 0.1
Pb	10	4140	21	51	10	21	10	0	10	453	10	3
Zn	6824	36497	6914	13	1978	40	1978	0	46575	8195	46575	0
Mn	37	51	37	0.3	34	0	34	0	39	3	39	0
Ni	532	203	533	< 0.1	548	9	548	0	3165	130	3165	0
Cr	47	204	48	1	4	11	4	0	522	1171	523	0.1

(12, 25 e 7) - Campanha de amostragem seleccionada para os cálculos.

de elementos vestigiais na estação 2 correspondendo a três situações distintas: uma descarga industrial, uma amostra correspondente ao período de Inverno e outra correspondente ao período seco.

O cálculo foi efectuado tendo em atenção a importância dos sólidos suspensos e os teores de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni e Cr, quer na componente dissolvida, quer no particulado.

Da observação do Quadro 6.5 é possível verificar que o particulado adquire especial importância nas situações de descarga e para o período de Inverno. Contudo, verifica-se existirem diferenças assinaláveis entre estas duas situações, nomeadamente, para o Cu, Zn, Mn, Ni e Cr.

Aumentando o caudal aquando duma descarga, este aumento é pontual e não é comparável ao aumento de caudal verificado no período de Inverno, já que este é contínuo.

Se no caso de uma descarga, a presença de material particulado, se deve fundamentalmente à própria descarga e a uma contribuição diminuta do material depositado no leito da linha de água, no Inverno, a presença do particulado é essencialmente, atribuída à lama de erosão. Este efeito é assinalável em virtude de estarmos em presença de massas de água pouco profundas.

Esta contribuição faz-se sentir nos elementos como o Cu, Zn, Mn, Ni e Cr. Relembremos que nos períodos de menor caudal, o material transportado em suspensão vai-se depositando no leito da linha de água. Este material em suspensão apresenta teores bastante elevados de Cu, Zn, Ni e Cr. Quando há um aumento significativo do caudal, o material é novamente remobilizado, originando um aumento significativo da sua importância nos teores totais.

Nos períodos de Verão, a linha de água apresenta caudais significativamente reduzidos pelo que a contribuição do particulado não é assinalável.

No Quadro 6.6 pode ver-se a importância da componente sólida na estação 3, para três situações distintas, um período de caudal intenso, um período de caudal reduzido e uma situação de descarga.

Da observação do Quadro 6.6 podemos verificar que no caso da estação 3 se

Quadro 6.6 - Contribuição da componente sólida na expressão dos teores em Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni e Cr em função da concentração total (valores em $\mu\text{g/l}$).

	INVERNO ⁽¹²⁾				VERÃO ⁽²⁵⁾				DESCARGA ⁽⁷⁾			
	SS= 0.006 gr/l				SS= 0.001 gr/l				SS= 0.065 gr/l			
	Dissol.	Part.	Total	%	Dissol.	Part.	Total	%	Dissol.	Part.	Total	%
Fe	65	788	65	< 0.1	109	640	110	< 0.1	66	470	66	< 0.1
Cu	188	75	188	< 0.1	90	63	90	0	771	1048	771	< 0.1
Pb	l.d.	6	6	100	l.d.	7	7	100	l.d.	83	83	100
Zn	827	39	827	0	280	59	280	0	8652	695	8652	< 0.1
Mn	32	1	32	0	22	3	22	0	43	0	43	0
Ni	132	4	132	0	98	11	98	0	1269	46	1269	< 0.1
Cr	10	4	10	0	10	7	10	0	911	198	911	< 0.1

(12, 25 e 7) - Campanha de amostragem seleccionada para os cálculos.

observa o mesmo comportamento dos elementos Cu, Zn, Ni e Cr para as três situações. No entanto constata-se que em termos percentuais os valores são bastante menores.

A explicação para a obtenção destes valores encontra-se na redução acentuada dos sólidos suspensos. A diminuição destes valores entre as duas estações dá-se fundamentalmente por uma deposição do material particulado ao longo da linha de água e por conseguinte por uma redução da sua percentagem na estação 3 e por outro lado devido à influência de uma linha de água secundária que conflui com a linha de água, antes do ponto de amostragem correspondente à estação 3.

A figura 6.7 e 6.8 apresentam a evolução temporal no particulado das concentrações de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr nas estações 2 e 3. A importância do particulado no transporte dos elementos-traço é forte no caso da estação 2 e em menor grau na estação 3.

Quando observamos os teores dos elementos Cu, Pb, Zn, Ni e Cr no particulado, verifica-se que as suas imagens são semelhantes (Fig. 6.7 e 6.8).

A análise das figuras poderia levar a concluir que a não-existência de períodos

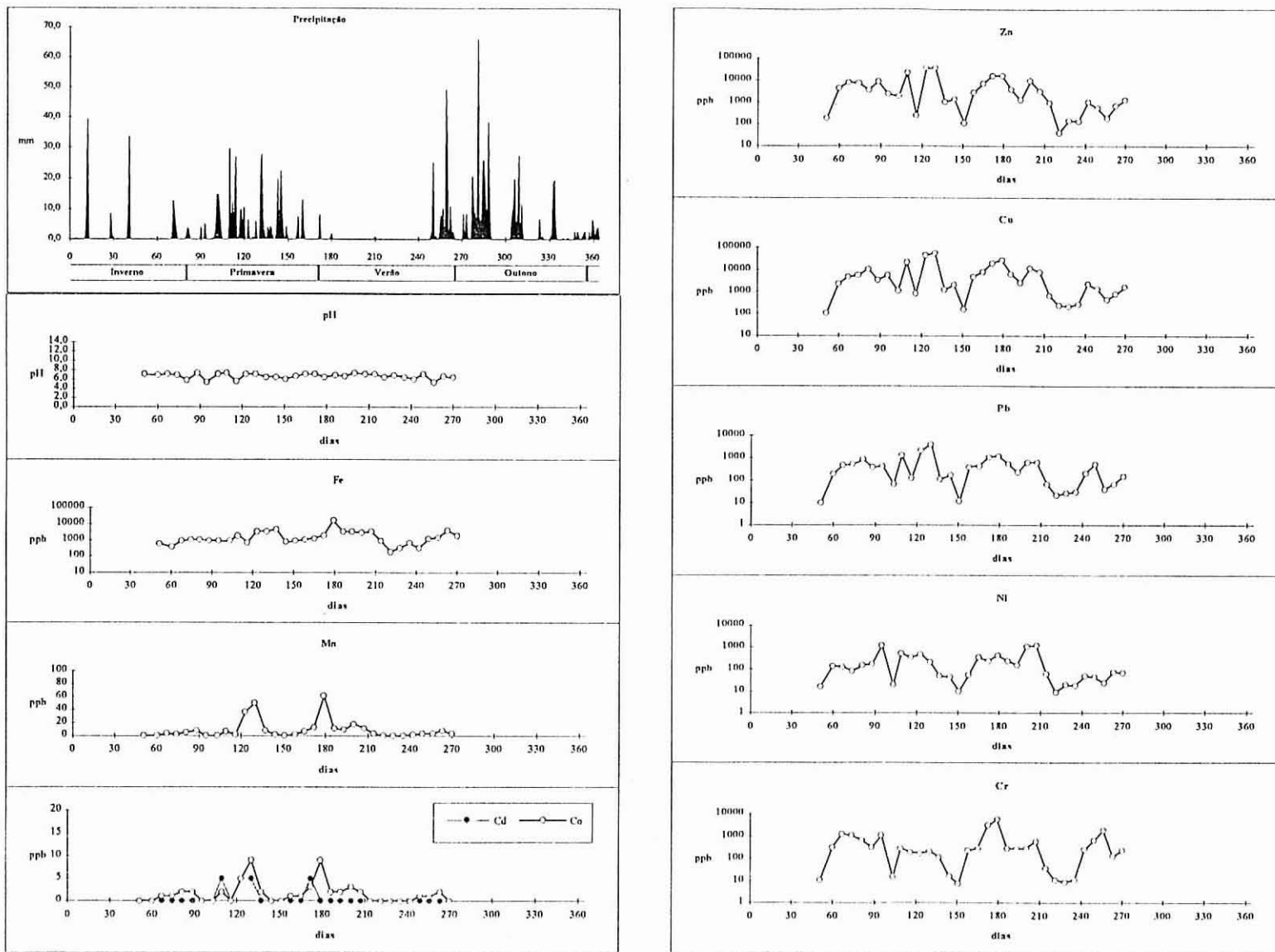


Figura 6.7 - Variação temporal de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Co, Ni e Cr no particulado da estação 2.

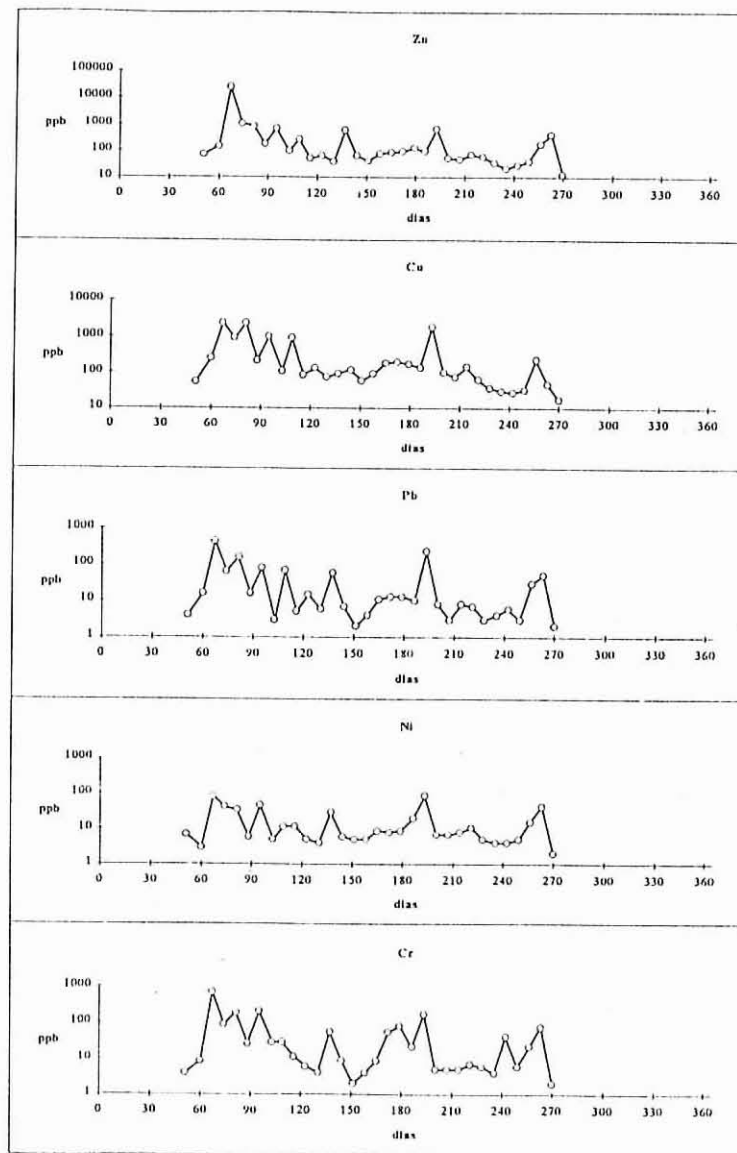
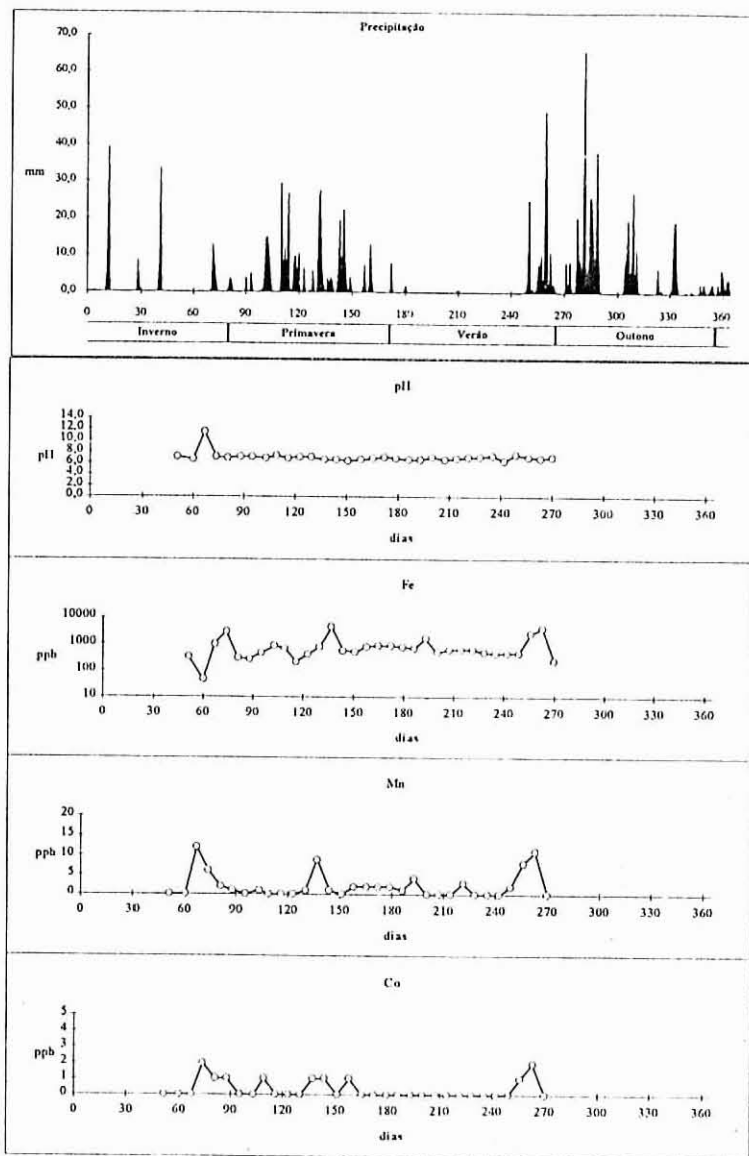


Figura 6.8 - Variação temporal de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Co, Ni e Cr no particulado da estação 3.

de pluviosidade conduziria a uma diminuição dos teores no particulado das estações 2 e 3; Só que a situação nas duas estações é complexa e as descargas periódicas aí existentes anulam o efeito que, eventualmente, poderia ser imputado à ausência de pluviosidade.

O aumento verificado nos períodos de maior pluviosidade é imputado à maior capacidade de arrastamento do material depositado no leito do rio e à lama de erosão.

6.2.3 - MOURISCA

A Estação 4 (Fig. 6.9) localiza-se a montante da ponte da Aguieira na estrada N° 573. Assenta sobre formações gresosas do Triássico. Os fundos são arenosos cobertos por uma fina camada de material que se deposita ao longo da linha de água e que corresponde a material transportado em suspensão.

O local de amostragem localiza-se em zona de utilização agrícola e sofre forte influência de efluentes industriais oriundos das unidades fabris que se localizam a montante desta estação.

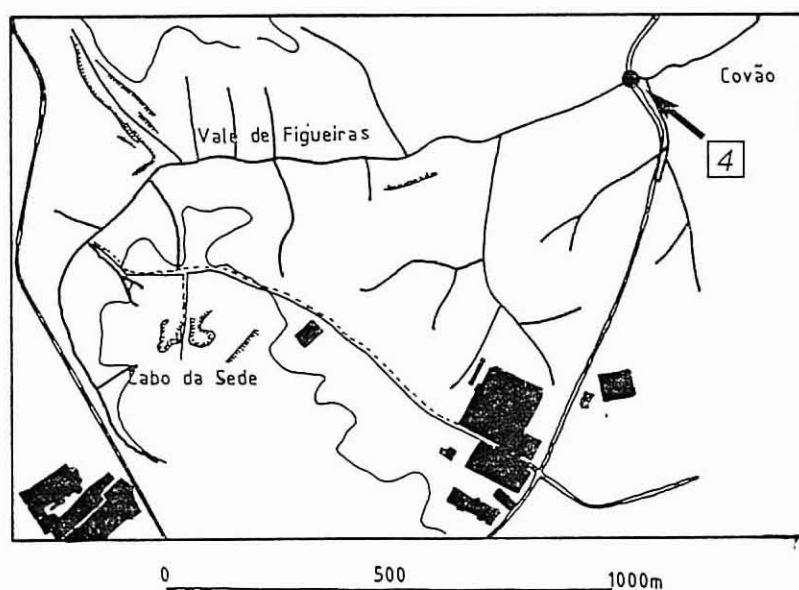


Figura 6.9 - Localização do ponto de amostragem na zona da Mourisca.

Esta linha de água apresenta um caudal razoável durante o ano, com excepção do período de Verão, em que o caudal é substancialmente reduzido graças a um pequeno açude existente a montante.

6.2.3.1 - Componente dissolvida

No Quadro 6.7 apresentam-se os resultados da estatística descritiva univariada dos dados correspondentes às características físico-químicas e químicas, obtidos para a estação 4 e cujos resultados se encontram no Anexo V.

A análise dos resultados (Quadro 6.7) permite verificar a não-existência de diferenças assinaláveis entre os valores da média e da mediana para a condutividade, temperatura e Eh. Assinale-se uma forte variabilidade de valores para as variáveis condutividade, temperatura e Eh, sendo que para a condutividade e Eh ele deve ser imputada às descargas industriais. No caso da temperatura, a variabilidade dos valores reflectem as variações de temperatura inerentes às diferentes estações do ano.

Relativamente aos aniões (HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) e catiões (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) verifica-se não existirem diferenças entre os valores obtidos para a média e para a mediana.

Contudo, da observação da amplitude de valores verifica-se que existe uma assinalável flutuação dos mesmos para o caso do Na^+ e do HCO_3^- .

Como no Vale de Erva existe uma dominância do Na^+ no que respeita os catiões e uma dominância do Cl^- e do HCO_3^- para os aniões.

A análise do Quadro 6.7 permite-nos ainda constatar que esta estação apresenta forte influência de descargas de unidades industriais. Com efeito, verifica-se a existência de valores elevados de Cu, Ni, Cr, NH_4 , NO_2 e CN. A forte ligação do NH_4 ao Cu, Ni e Cr é evidenciada pelos coeficientes de correlação elevados, superiores a 0.7. Refira-se que os valores obtidos para o CN são extremamente elevados.

A figura 6.10 a, b e c mostra as variações temporais das características físico-químicas e químicas da estação 4.

Quadro 6.7 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 4.

VARIÁVEL	UNIDADE	MÉDIA	MEDIANA	MIN-MAX
Condutividade	$\mu\text{S/cm}$	348	346	191 – 608
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	15.1	15.8	6.5 – 20.2
Eh	mV	184	173	138 – 351
pH	-	7.0	7.1	6.4 – 7.6
Oxibilidade	mg/l	4.1	3.6	0.6 – 18.1
HCO ₃	ppm	74	72	20 – 217
F	ppm	0.4	0.3	0 – 1.1
Cl	ppm	50	50	35 – 65
NO ₂	ppb	197	153	10 – 503
HPO ₄	ppm	1.1	0.4	0 – 19
NO ₃	ppm	12	11	4 – 20
SO ₄	ppm	25	26	18 – 32
SiO ₂	ppm	11	10	5 – 28
NH ₄	ppb	1567	873	81 – 5951
Na	ppm	40	40	19 – 115
K	ppm	7	7	5 – 11
Mg	ppm	5	6	0 – 8
Ca	ppm	19	21	7 – 25
Fe	ppb	137	117	41 – 317
Cu	ppb	168	69	12 – 2893
Pb	ppb	l.d.	l.d.	-
Zn	ppb	120	107	45 – 268
Mn	ppb	178	175	44 – 309
Cd	ppb	l.d.	l.d.	-
Co	ppb	l.d.	l.d.	-
Ni	ppb	717	424	164 – 7636
Cr	ppb	12	4	4 – 180
Al	ppb	45	39	21 – 91
CN	ppb	305	30	0 – 3100
SS	mg/l	50	23	1 – 213

l.d. - limite de detecção

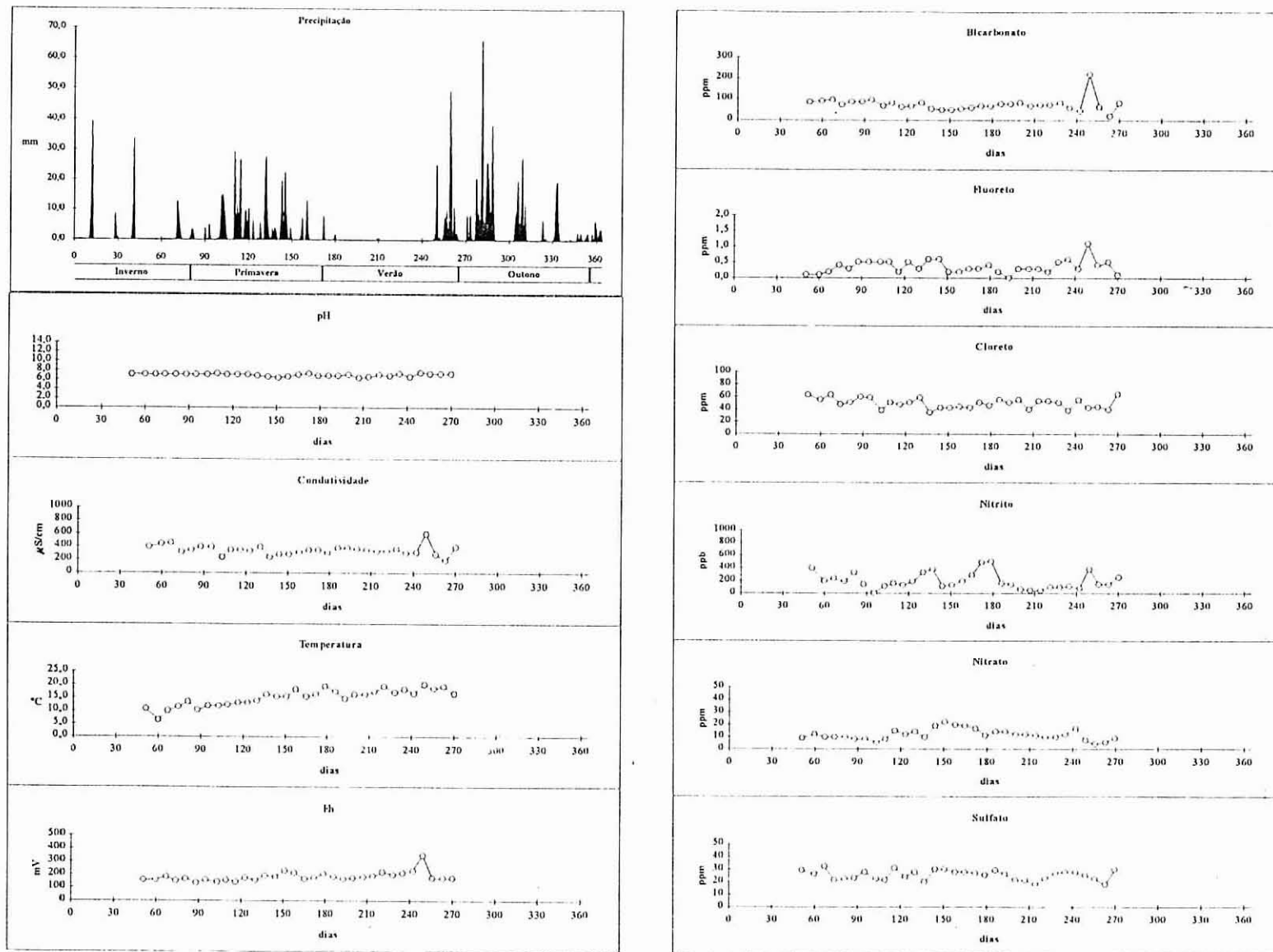


Figura 6.10 a - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 4.

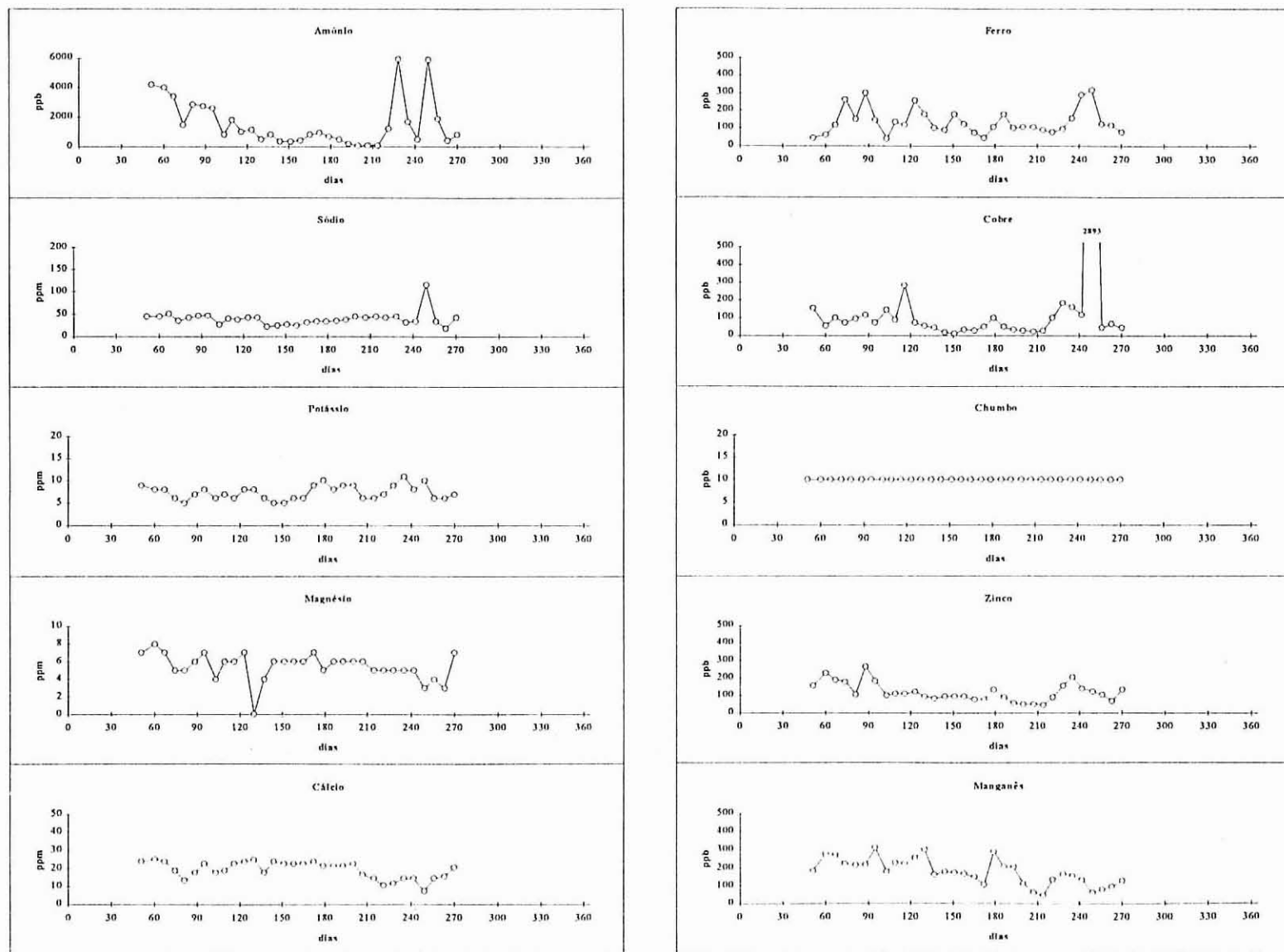


Figura 6.10b - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 4. (Continuação).

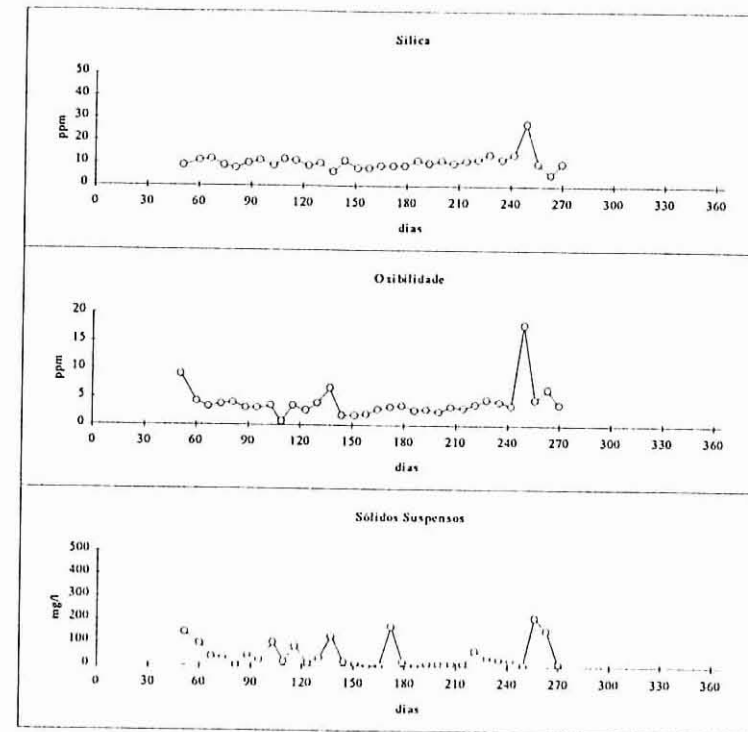
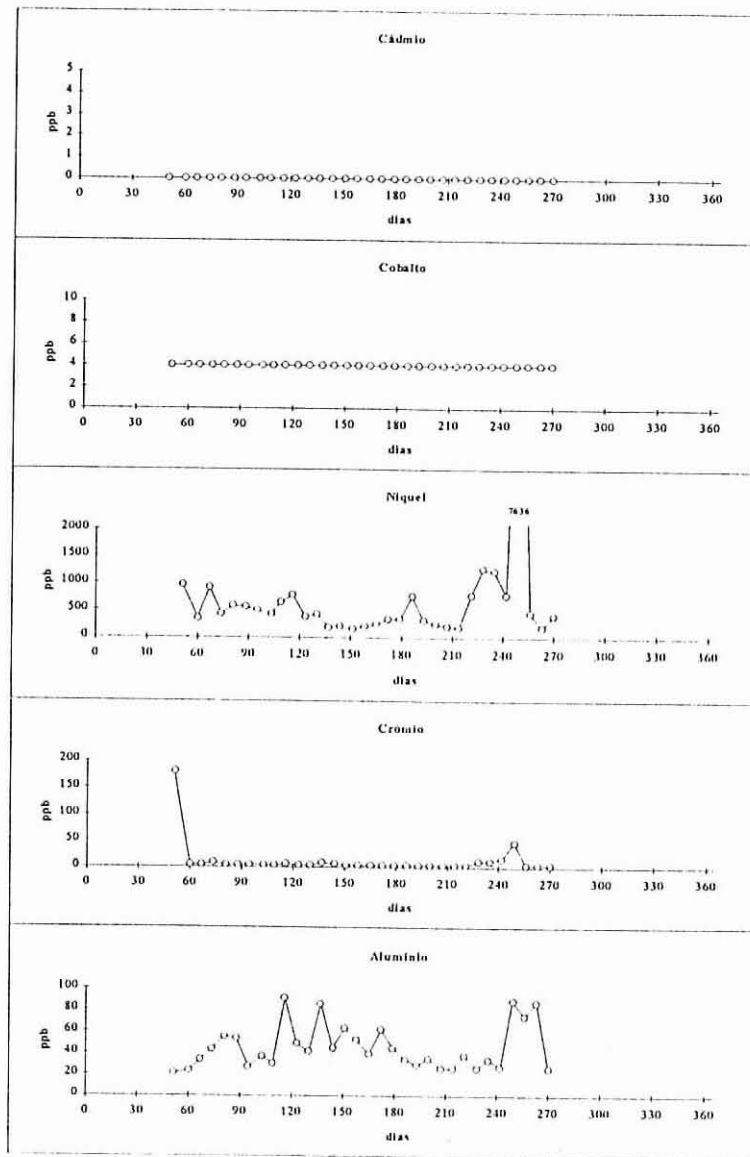


Figura 6.10c - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 4. (Continuação).

Da observação da figura 6.10 a e b verifica-se a existência de uma constância nos valores, ao longo do período de amostragem, para as variáveis pH, condutividade, Cl, NO₃, SO₄, Na, K, Mg e Ca.

Relativamente aos elementos vestigiais, é visível a existência de picos de descarga ao longo do período de amostragem, não sendo contudo tão evidente a sua periodicidade (Fig. 6.10 b e c). Destaque-se, no entanto, a existência de uma descarga cujos valores em Cu (2893 ppb) e Ni (7636 ppb) são bastante elevados. Essa descarga foi efectuada no fim da época de Verão, não existindo precipitação. Verifica-se a coincidência dos picos das variáveis NH₄, HCO₃, Na e Si com o Cu e Ni. Tal facto é indicação de que, estas variáveis estão associadas ao processo industrial utilizado.

Os valores calculados para as variáveis HCO₃, Cl, NO₃, SO₄, Na, K, Mg e Ca atribuem um carácter de admissibilidade a estas águas; contudo, os valores obtidos para os elementos vestigiais excedem os limites estabelecidos pelo Dec^o Lei 74/90 para águas de consumo para fins agrícolas.

Quadro 6.8 - Comparação dos valores obtidos para a estação 4 com os valores de referência estabelecidos pelo Dec^o Lei 74/90.

VARIÁVEL	VALOR DE REF ^a	ESTAÇÃO 4	
		MÉDIA	MÉD/REF
	(ppb)		
Fe	5000	137	0.03
Cu	200	168	0.84
Pb	5000	l.d.	-
Zn	2000	120	0.06
Mn	200	178	0.89
Cd	10	l.d.	-
Co	50	l.d.	-
Ni	500	717	1.4
Cr	1000	12	0.12
Al	5000	45	0.01
NO ₃	30*	12	0.4

* - valor em ppm

Da análise do Quadro 6.8 constata-se que as águas superficiais da estação 4 apresentam razões em Ni que lhe conferem níveis de poluição elevada que inviabilizam a sua utilização na rega. Em períodos de descarga verifica-se um aumento das razões em Ni e Cu para valores próximos das 15 unidades para o Ni e de 2 unidades para o Cr. A obtenção de valores desta ordem de grandeza, atribui a estas águas características que inviabilizam a sua utilização para a rega dado que estes elementos, quando presentes em concentrações elevadas ocasionam efeitos tóxicos em diferentes tipos de culturas.

6.2.3.2- Componente Particulada

No Quadro 6.9 apresenta-se a contribuição da componente sólida no transporte de elementos vestigiais para diferentes valores de concentração em sólidos suspensos e que, simultaneamente, correspondem a três situações distintas verificadas para a estação 4 no decorrer da campanha de amostragem: uma descarga industrial, uma amostra correspondente ao período de Inverno e outra correspondente ao período de Verão.

Quadro 6.9 - Contribuição da componente sólida na expressão dos teores em Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni e Cr em função da concentração total (valores em $\mu\text{g/l}$).

	INVERNO ⁽¹⁰⁾				VERÃO ⁽²⁴⁾				DESCARGA ⁽²⁹⁾			
	SS= 0.087 gr/l				SS= 0.009gr/l				SS= 0.010 gr/l			
	Dissol.	Part.	Total	%	Dissol.	Part.	Total	%	Dissol.	Part.	Total	%
Fe	118	1805	118	0.1	88	845	88	< 0.1	317	2090	317	< 0.1
Cu	284	17	284	< 0.1	26	21	26	0	2893	1129	2893	< 0.1
Pb	l.d.	l.d.	-	-	l.d.	l.d.	-	-	l.d.	l.d.	-	-
Zn	110	58	110	< 0.1	45	17	45	0	125	2036	125	< 0.1
Mn	222	7	222	0	44	2	44	0	61	18	61	0
Ni	772	128	772	< 0.1	188	13	188	0	7636	405	7636	< 0.1
Cr	6	19	6	< 0.1	0	9	0.1	100	48	69	48	0

(10, 24, 29) - Campanha de amostragem seleccionada para os cálculos; l.d. - limite de detecção

Da observação do Quadro 6.9 é possível verificar que o particulado apresenta comportamentos distintos quando se compara a situação correspondentes aos períodos de Inverno e de Verão.

Assim, é visível a influência do aumento de caudal na linha de água traduzida pelos valores elevados obtidos no particulado para a variável Fe. Estando a linha de água assente sobre materiais gresosos do Triássico, a erosão do leito originada pelo aumento de caudal justifica a obtenção destes resultados. Durante o período de Verão há um abaixamento do caudal e conseqüentemente uma diminuição dos valores.

Destaque-se o caso excepcional da variável Cr que apresenta valores percentuais elevados mas que em termos de concentração total não tem expressão. A justificação para a obtenção destes valores pode ser atribuída ao arrastamento de pequenas partículas sólidas que se encontrem depositadas no leito da linha de água.

Relativamente à situação de descarga, é visível que a contribuição da componente sólida é praticamente nula, podendo afirmar-se que os elementos vestigiais se encontram preferencialmente sob a forma dissolvida.

A comparação dos valores obtidos em situação de descarga e época invernos, permite constatar que os teores de elementos vestigiais no particulado das descargas são superiores aos determinados na época de Inverno. Os valores percentuais para a contribuição da componente sólida na situação de descarga para o Fe, Cu, Ni e Cr são semelhantes aos da época de Inverno por artifício de cálculo (valor em sólidos suspensos reduzido na descarga e inferior ao da época de Inverno).

A figura 6.11 apresenta as variações temporais das concentrações dos elementos vestigiais no particulado. Da observação da figura é possível constatar que existe uma similaridade entre as imagens obtidas para o Cu, Zn e Ni denotando a ligação destas variáveis à componente sólida. As variáveis Cr e Pb apresentam uma imagem distinta das imagens obtidas para o Cu, Zn e Ni, denotando também uma ligação à componente sólida.

Os valores obtidos devem-se fundamentalmente à actividade industrial e ainda a uma ligeira remobilização do material depositado.

Relativamente à carga resultante da erosão do leito da linha de água, verifica-

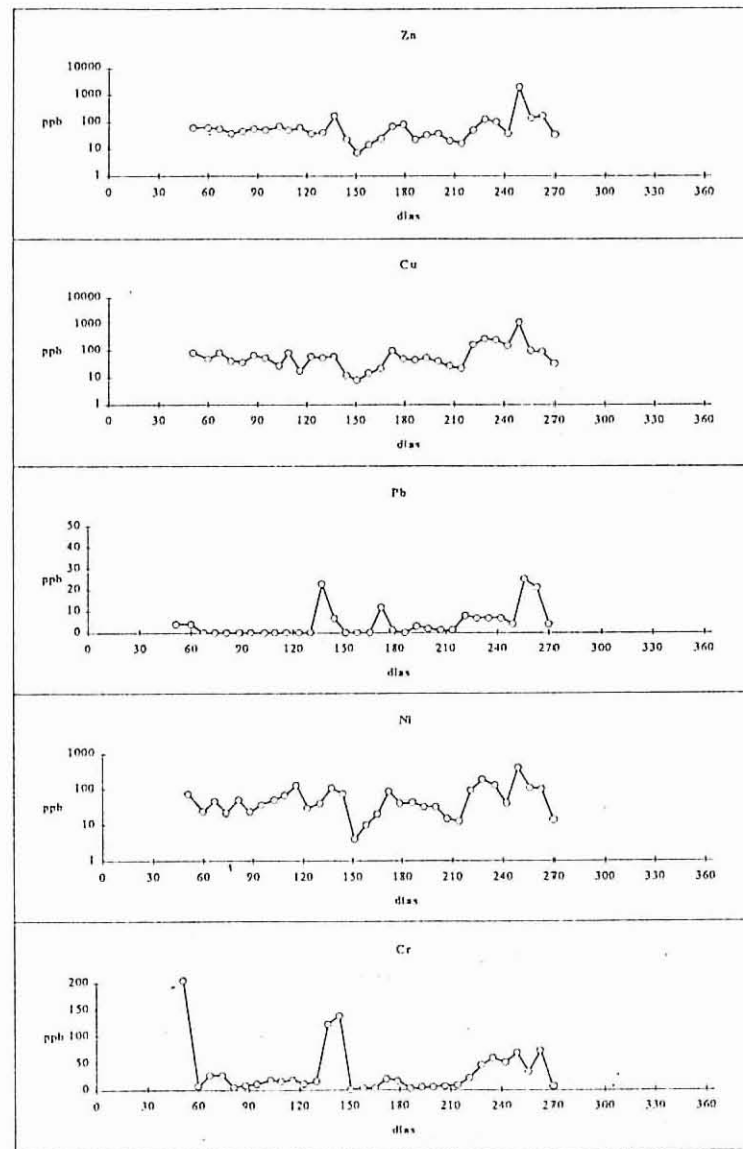
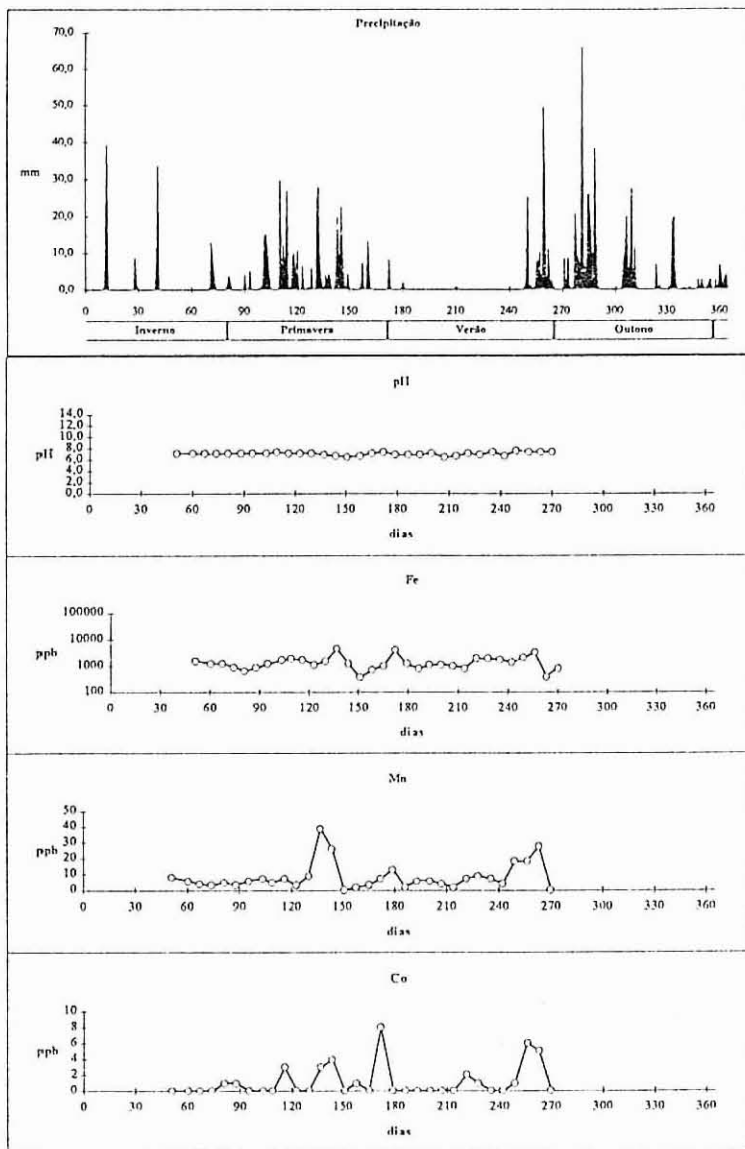


Figura 6.11 - Variação temporal de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Co, Ni e Cr no particulado da estação 4.

-se que também neste caso, o período de menor caudal contribui com uma menor percentagem da componente sólida, fazendo-se reflectir nos valores obtidos de Fe, Co e Mn.

6.3- A COMPONENTE DISSOLVIDA EM AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

O facto de ambas as estações corresponderem a amostras de águas subterrâneas (poço de grande diâmetro e fonte municipal), associadas à localização nas proximidades de fontes poluidoras de origem antrópica confere importância ao estudo da eventual participação das referidas interferências na contaminação das águas.

Nas águas subterrâneas provenientes de poços e fontes, a componente dissolvida tem uma importância maior na acumulação e transporte de metais em relação à componente particulada. Nas nossas amostras, verificou-se que o particulado não apresentava teores significativos nos elementos analisados. Como tal, só se discutem os resultados obtidos para a componente dissolvida. A figura 6.12 apresenta a

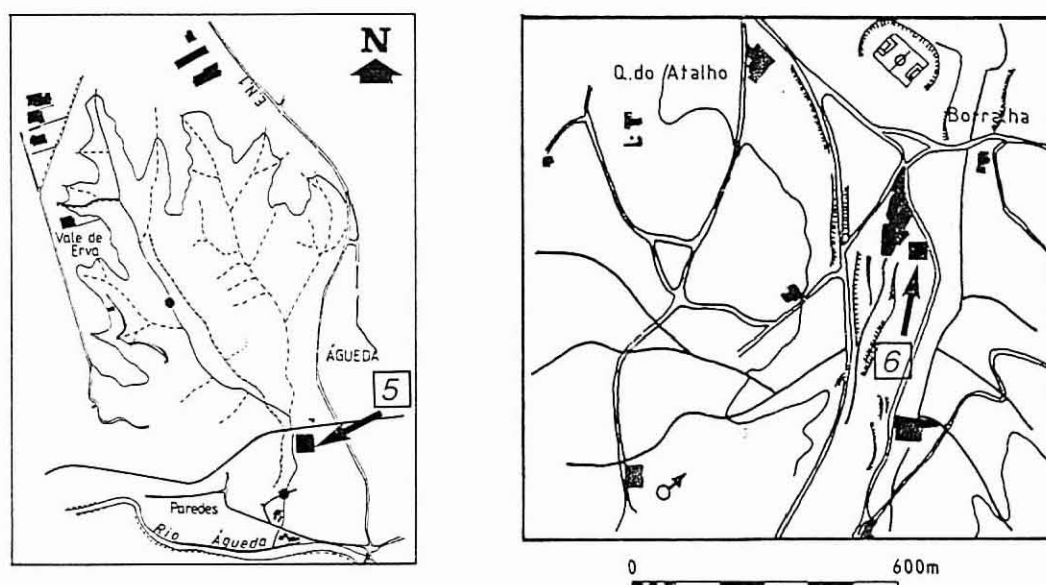


Figura 6.12 - Localização do ponto de amostragem na zona do Vale de Erva e Borralha.

localização das amostras.

A estação 5 é constituída por um poço de grande diâmetro, e está situada na zona de aluvião; este poço é frequentemente utilizado para fins de rega e tem uma profundidade média da ordem dos 10 metros.

O Quadro 6.9 apresenta os resultados da estatística descritiva univariada dos dados correspondentes às características físico-químicas e químicas da componente dissolvida das amostras da estação 5 e cujos resultados se apresentam no Anexo III.

A análise do Quadro 6.9 permite-nos constatar que esta estação apresenta valores de condutividade elevados. A origem destes valores deve-se fundamentalmente ao tempo de contacto destas águas com as formações aquíferas.

Relativamente à temperatura, verifica-se haver uma oscilação nos valores obtidos sendo esta atribuída às variações térmicas inerentes às diferentes estações do ano.

Os valores médios de pH (pH 6.4) estão de acordo com os valores obtidos para este tipo de formações (Hem, 1989).

As variáveis Cl, SO₄, SiO₂, Na, K, Mg e Ca não apresentam diferenças significativas entre o valor da média e o da mediana, dada a não existência de *outliers* na população.

Relativamente aos elementos vestigiais verifica-se que a estação 5 apresenta para a maioria dos elementos analisados valores abaixo do limite de detecção do método (Pb, Cd, Co e Cr) ou valores inferiores ao VMR pelo Dec^o Lei 74/90 (caso do Cu e Fe).

Nas figuras 6.13 a, b e c encontra-se representada a evolução temporal dos parâmetros analisados na estação 5.

A análise dos resultados permite constatar que o HCO₃ apresenta uma quebra acentuada nos teores para o período correspondente ao Verão, verificando-se idêntica redução nos valores de pH, condutividade, Ca, Mg e Al.

Essa redução de teores deve-se fundamentalmente ao aumento da temperatura que induz a uma diminuição de pH e da concentração de HCO₃ dissolvido (Hem, 1982; Domenico et al., 1990).

Quadro 6.10 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 5.

VARIÁVEL	UNIDADE	MÉDIA	MEDIANA	MIN-MAX
Condutividade	$\mu\text{S/cm}$	438	458	322 – 639
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	17.0	17.7	12.6 – 20.5
Eh	mV	192	188	122 – 315
pH	-	6.4	6.7	5.4 – 7.3
Oxibilidade	mg/l	1.5	1.2	0.4 – 4.8
HCO ₃	ppm	93	101	30 – 154
F	ppm	0.1	0.0	0.0 – 0.8
Cl	ppm	53	54	40 – 60
NO ₂	ppb	78	35	9 – 404
HPO ₄	ppm	l.d.	l.d.	-
NO ₃	ppm	33	26	19 – 89
SO ₄	ppm	37	38	33 – 41
SiO ₂	ppm	13	13	11 – 16
NH ₄	ppb	198	189	5 – 456
Na	ppm	32	32	23 – 36
K	ppm	11	10	9 – 13
Mg	ppm	5	5	4 – 7
Ca	ppm	47	42	23 – 74
Fe	ppb	68	17	4 – 540
Cu	ppb	5	4	4 – 24
Pb	ppb	l.d.	l.d.	-
Zn	ppb	19	10	4 – 164
Mn	ppb	31	30	4 – 59
Cd	ppb	l.d.	l.d.	-
Co	ppb	l.d.	l.d.	-
Ni	ppb	7	4	4 – 14
Cr	ppb	l.d.	l.d.	-
Al	ppb	24	25	4 – 43
SS	mg/l	33	15	0 – 202

l.d. - limite de detecção

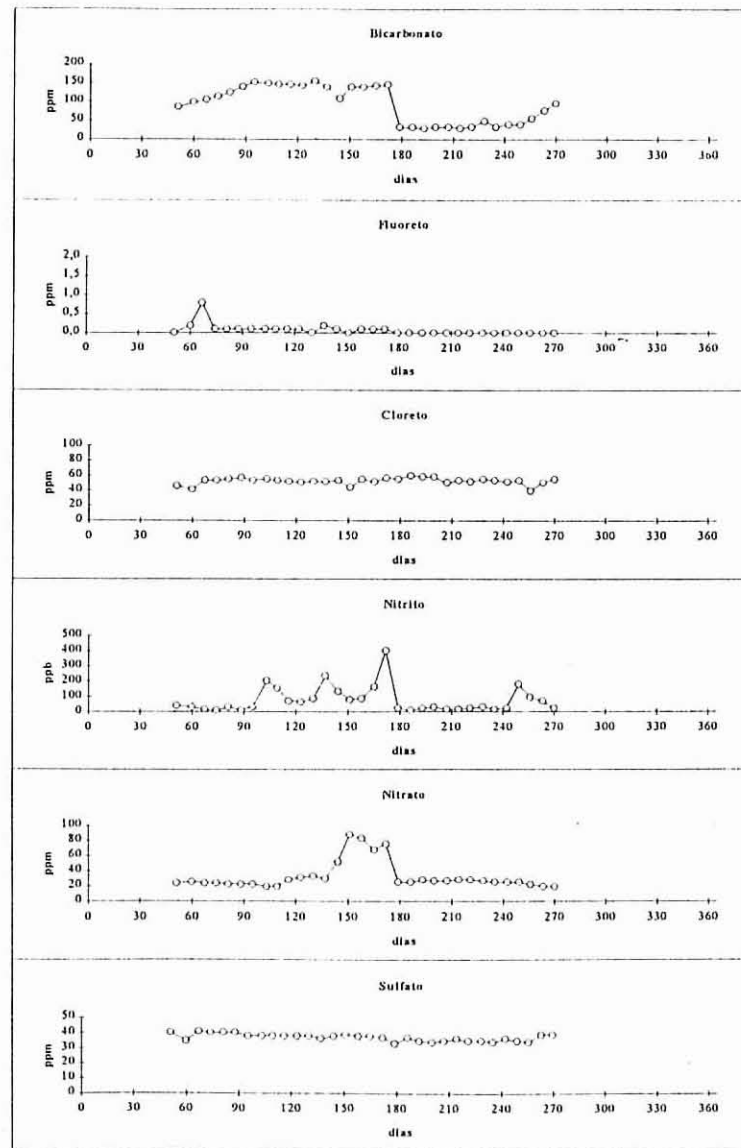
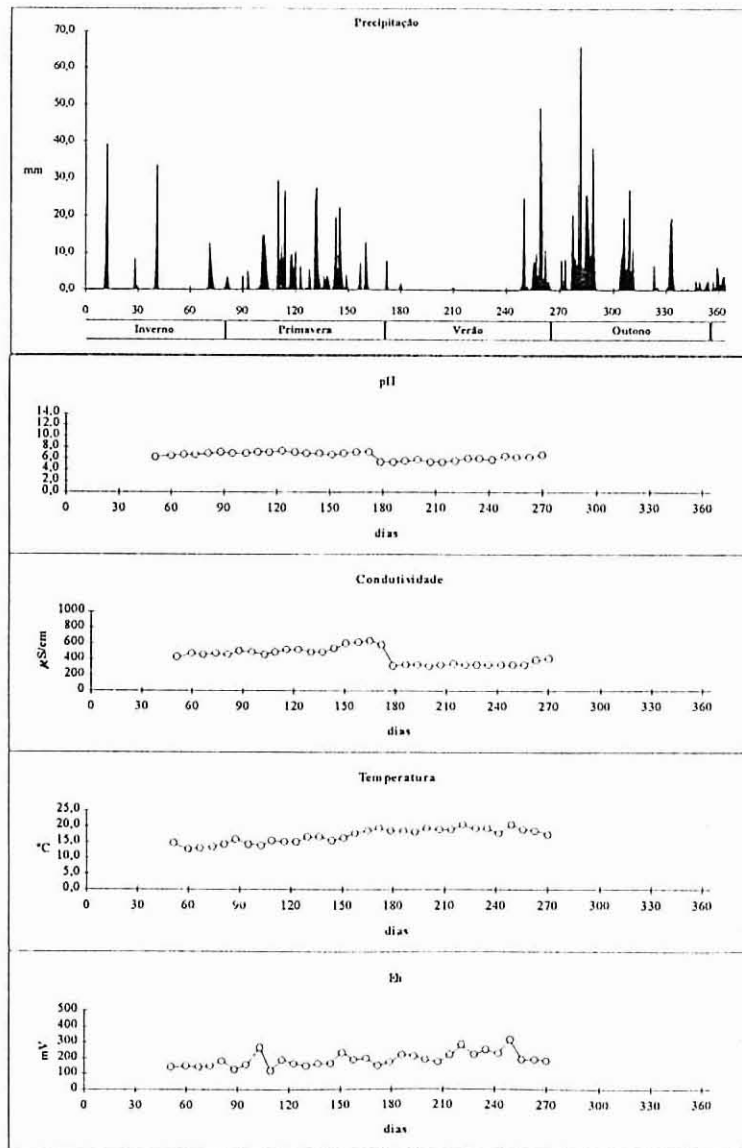


Figura 6.13a - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 5.

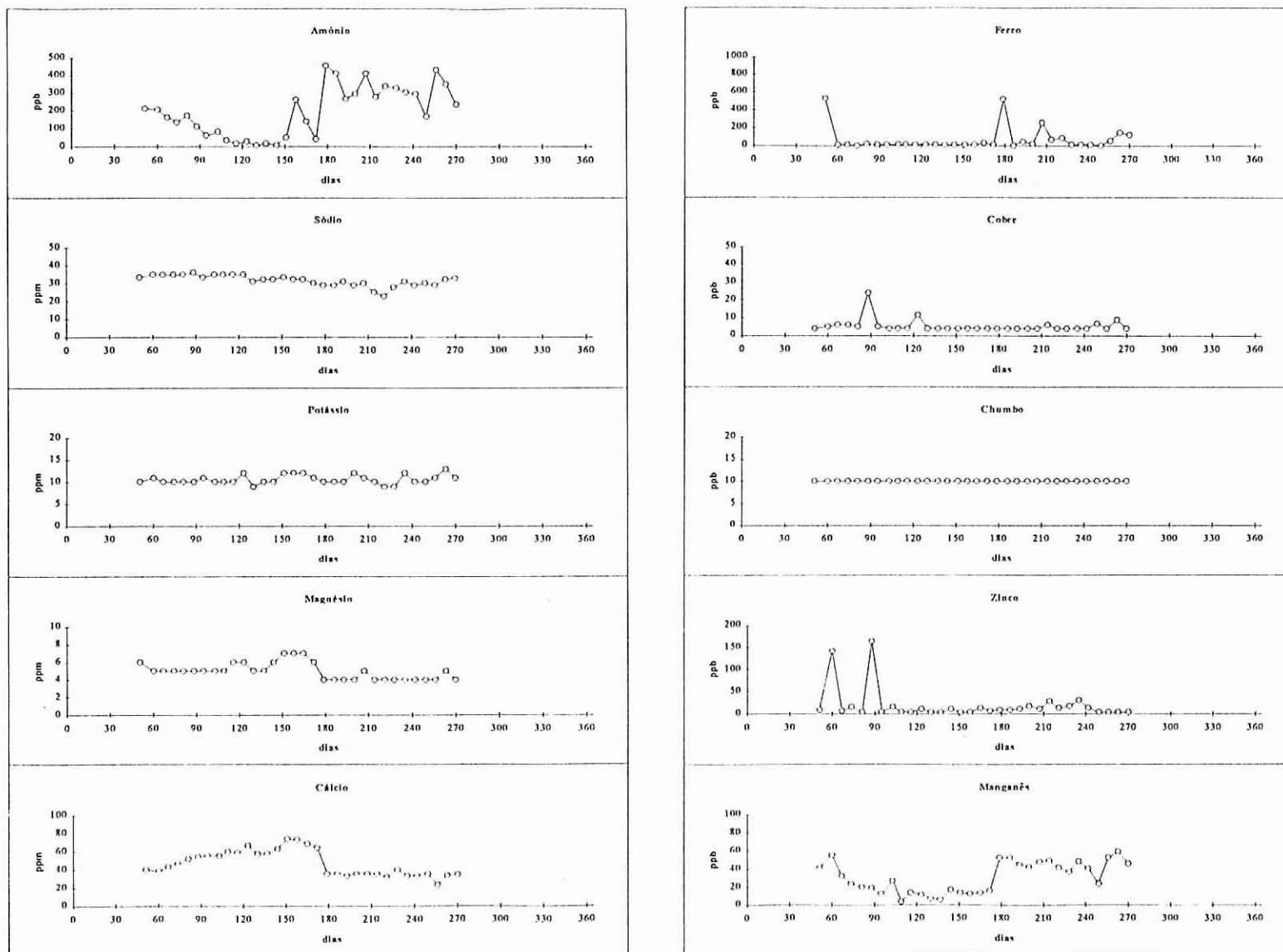


Figura 6.13b - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 5. (Continuação).

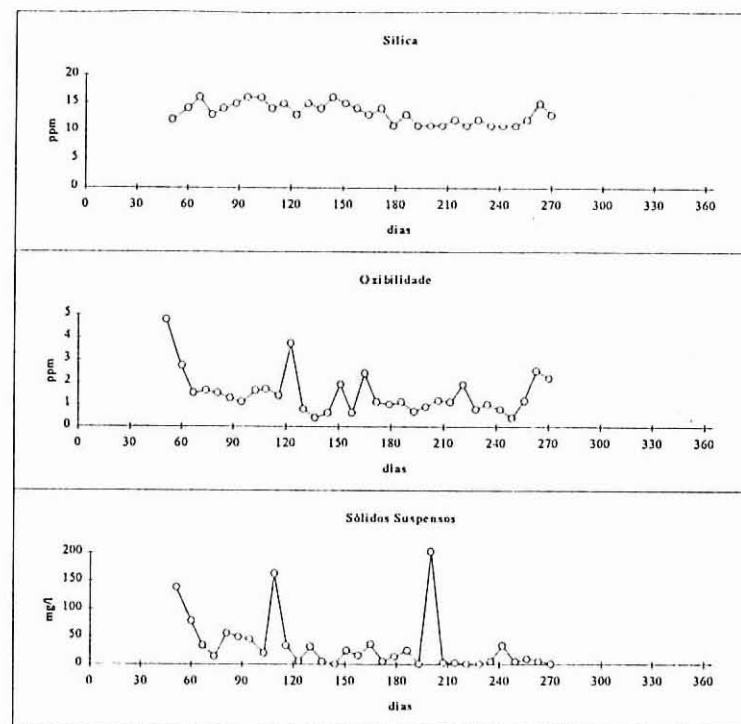
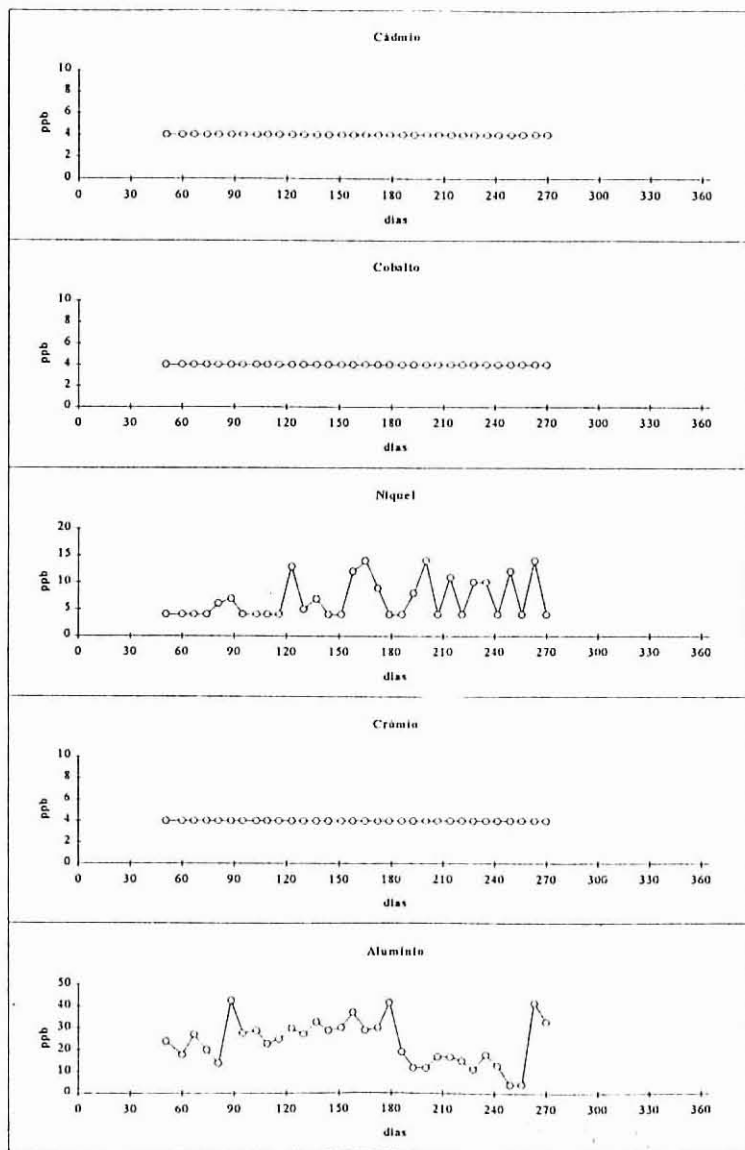


Figura 6.13c - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 5. (Continuação).

As variáveis F, Cl, e SO_4 apresentam uma constância ao longo das 32 campanhas que se traduz por uma fraca variação dos teores à volta da média. Idêntico comportamento se faz sentir para os catiões Na e K.

Note-se a ocorrência de valores bastante elevados para NO_2 , NO_3 e NH_4 , com comportamentos temporais diferenciados. Enquanto que o NO_2 e NO_3 apresentam valores mais elevados no período correspondente à Primavera, o NH_4 atinge a sua maior expressão no período correspondente ao Verão.

A diminuição dos teores de NO_3 acompanhada de um aumento nos valores de NH_4 é teoricamente atribuída a um fenómeno de redução de NO_3 induzida pela presença de matéria orgânica (Appelo e Postma, 1994).

Contudo, a observação da figura 6.13 b permite-nos constatar que os valores de NH_4 não podem ser atribuídos a este fenómeno uma vez que, para o período considerado, existe uma redução nos teores de HCO_3 e por outro lado os valores de Eh obtidos inviabilizam a ocorrência deste fenómeno.

Sendo assim, torna-se evidente que a presença de elevados teores de NH_4 no período de Verão se deve fundamentalmente a uma introdução de NH_4 resultante de actividades de índole agrícola.

No que concerne os elementos vestigiais, destaca-se o comportamento do Zn, Ni, Mn e Al. Para o Zn refira-se o carácter pontual de ocorrência de valores elevados (excedendo os 100 ppb) enquanto que para o Ni se nota uma certa irregularidade na ocorrência dos valores elevados. Apesar dos valores obtidos serem baixos verifica-se não existir uma tendência nos resultados obtidos que permitam associá-la a outras variáveis.

Relativamente ao Mn, verifica-se que esta variável apresenta teores elevados no período correspondente ao Verão. O Mn^{2+} é consideravelmente mais estável que o Fe^{2+} nas águas em contacto com a atmosfera e pode ser transportado em altas concentrações sem que ocorram fenómenos de complexação. Este fenómeno explica a ocorrência de valores elevados de Mn e de valores bastante baixos de Fe.

A variável Al apresenta um comportamento idêntico ao verificado para as variáveis HCO_3 , Ca e Mg. A diminuição dos teores de Al é imputada à coprecipitação

deste elemento com o Ca e Mg (Hem, 1989). Refira-se a obtenção de valores elevados de sólidos suspensos (SS) quando ocorre a diminuição dos valores de Al.

Quadro 6.11 - Comparação entre valores de referência estabelecidos pelo Decº Lei 74/90 para águas subterrâneas para consumo humano e os valores obtidos na estação 5.

VARIÁVEL	VALOR DE REF ^o	ESTAÇÃO 5	
		MÉDIA	MÉD/REF
	(ppb)		
Fe	50	68	1.4
Cu	100	5	0.05
Pb	50	l.d.	-
Zn	100	19	0.19
Mn	50	31	0.62
Cd	5	l.d.	-
Co	-	l.d.	-
Ni	50	7	0.14
Cr	50	l.d.	-
NO ₂ *	100	78	0.78
NO ₃ *	25	33	1.32
SO ₄ *	25	37	1.48
NH ₄ *	50	198	3.96

* - valores em ppm

A análise do Quadro 6.11 indica-nos que as águas correspondentes à estação 5 apresentam relações inferiores à unidade para os elementos vestigiais Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni e Cr e relações superiores a 1 para as variáveis SO₄, NO₃, NH₄ e Fe.

A obtenção destes valores confere a estas águas características que inviabilizam a sua utilização para o consumo humano, devido às elevadas razões obtidas para as variáveis NO₃, SO₄ e NH₄. No Quadro 6.11 apresenta-se a comparação entre os teores médios obtidos na amostra com os valores de referência de águas subterrâneas

para consumo humano estabelecidos pelo Dec^o Lei 74/90. Contudo estes valores não inviabilizam a sua utilização para a rega, se bem que os valores em NO_3 sejam um pouco elevados e pontualmente possam atingir valores de 3.6. No entanto, dado que a máxima utilização desta estação ocorre nos períodos de Verão com uma redução acentuada nos valores de NO_3 , não é aconselhado utilizar esta água para fins agrícolas.

A estação 6 (Fig. 6.12) corresponde a uma fonte municipal localizada na zona da Borralha e é frequentemente designada por fonte da Motoesa. Sendo uma fonte com uma utilização diária de mais de 50 habitantes, merece atenção especial porque se trata de um bem fundamental e imprescindível e também porque se localiza numa zona com forte actividade industrial.

A nascente que alimenta esta fonte localiza-se a 350 metros a NW estando o seu perímetro de influência sob forte influência de unidades industriais.

A fonte apresenta um caudal elevado de $37 \text{ m}^3/\text{dia}$, verificando-se uma ligeira redução no caudal de período de Verão.

O Quadro 6.12 apresenta os resultados da estatística descritiva univariada dos dados correspondentes às características físico-químicas e químicas obtidas para a estação 6 e cujos resultados se apresentam no Anexo V.

De igual modo ao verificado para a estação 5, os valores obtidos na estação 6 para a condutividade, reflectem a natureza da água.

O valor médio de pH obtido confere a estas águas um carácter ligeiramente ácido.

As variáveis HCO_3 , Cl, NO_3 , SO_4 , SiO_2 , Na, K, Mg, Ca, Pb, Ni, Cr e Al não apresentam diferenças significativas entre o valor da média e o da mediana.

Saliente-se, no entanto, o comportamento das variáveis NH_4 , Fe e Ca que apresentam uma grande amplitude de valores.

As figuras 6.14 a, b e c mostram a evolução temporal dos parâmetros analisados na estação 6.

Quadro 6.12 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 6.

VARIÁVEL	UNIDADE	MÉDIA	MEDIANA	MIN-MAX
Condutividade	μS/cm	387	390	359 – 406
Temperatura	°C	16.2	16.4	12.7 – 20.4
Eh	mV	237	231	195 – 287
pH	-	5.6	5.7	5.1 – 6.2
Oxibilidade	mg/l	0.4	0.1	0.0 – 1.8
HCO ₃	ppm	28	27	18 – 39
F	ppm	0.1	0.0	0.0 – 0.7
Cl	ppm	42	43	32 – 48
NO ₂	ppb	2	0	0 – 20
HPO ₄	ppm	l.d.	l.d.	-
NO ₃	ppm	80	81	70 – 95
SO ₄	ppm	33	33	27 – 36
SiO ₂	ppm	8.9	9.0	8 – 11
NH ₄	ppb	15	10	0 – 104
Na	ppm	25	25	20 – 29
K	ppm	4	4	3 – 8
Mg	ppm	14	13	12 – 18
Ca	ppm	23	23	19 – 28
Fe	ppb	7	4	2 – 51
Cu	ppb	5	4	4 – 13
Pb	ppb	l.d.	l.d.	-
Zn	ppb	12	8	4 – 50
Mn	ppb	44	39	22 – 89
Cd	ppb	l.d.	l.d.	-
Co	ppb	l.d.	l.d.	-
Ni	ppb	12	13	4 – 22
Cr	ppb	128	128	88 – 167
Al	ppb	18	19	4 – 35
SS	mg/l	27	26	0 – 73

l.d. - limite de detecção

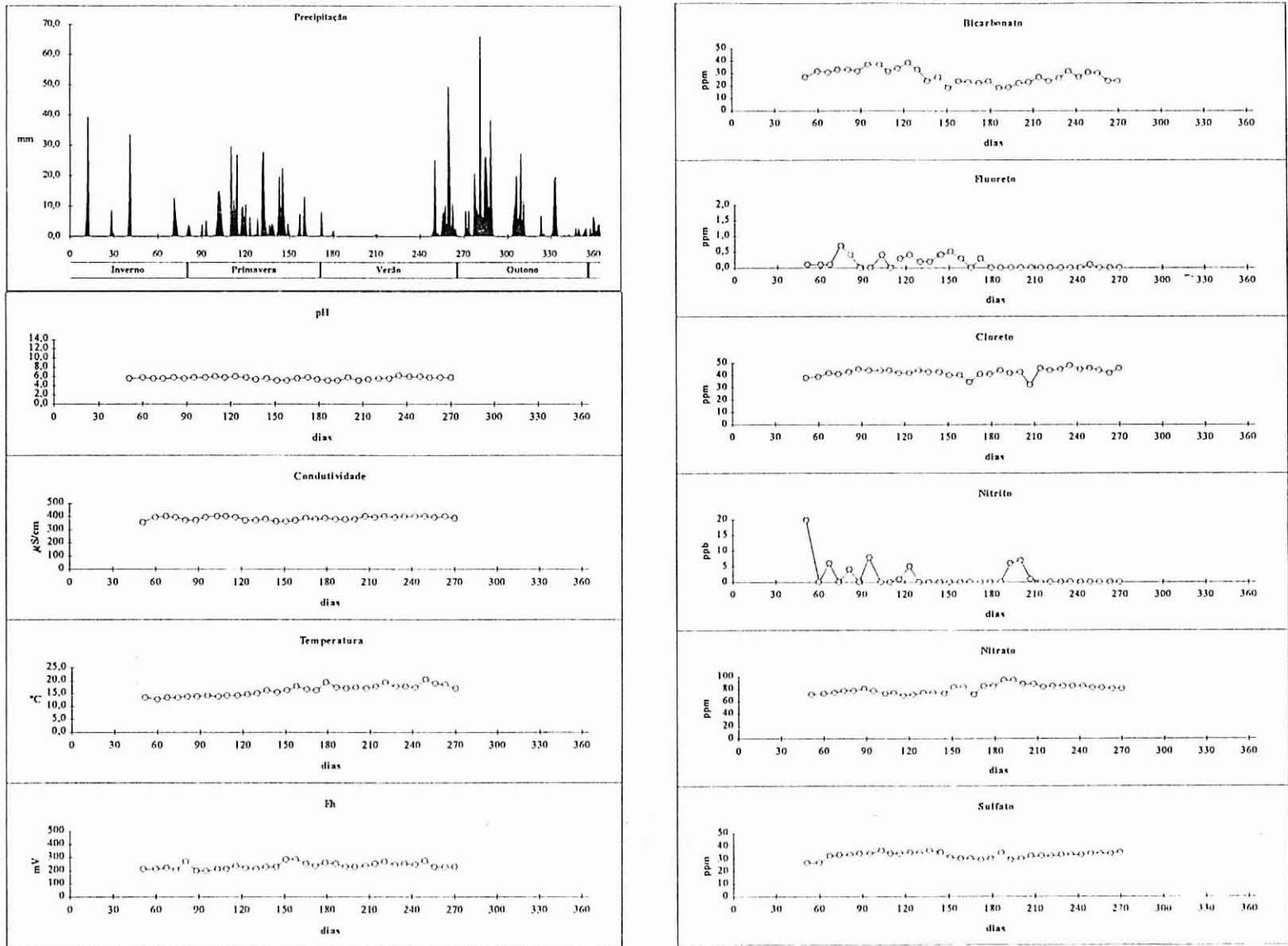


Figura 6.14a - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 6.

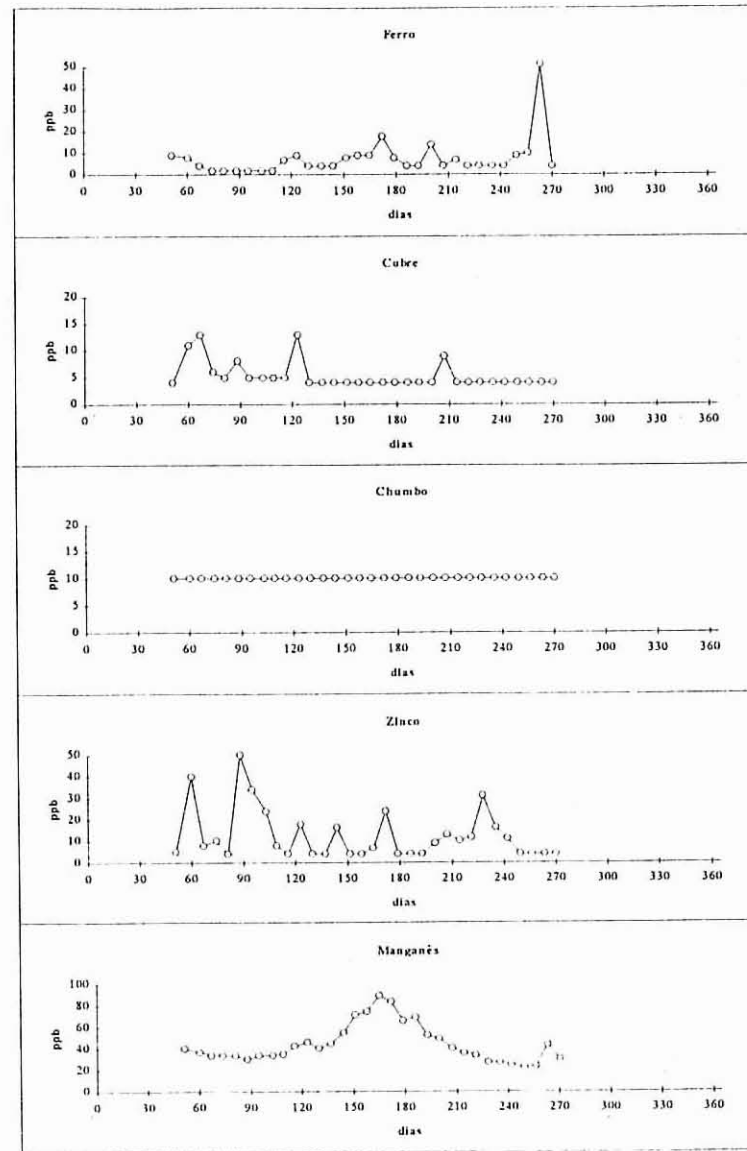
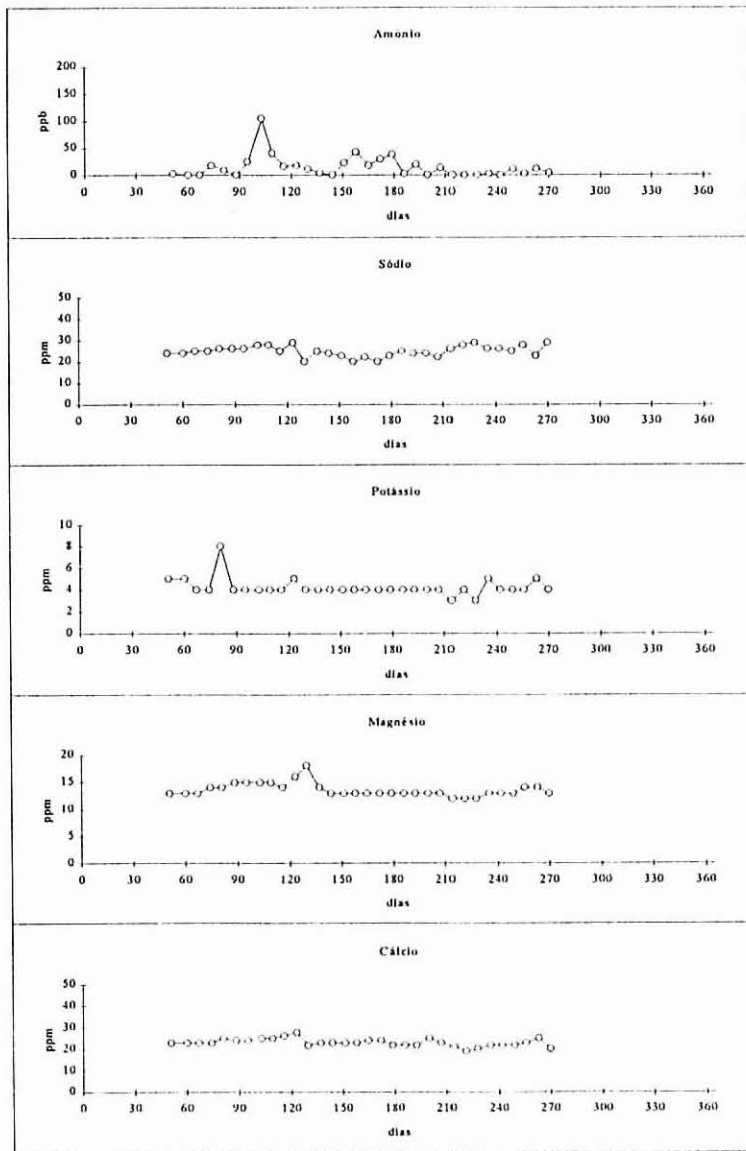


Figura 6.14b - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 6. (Continuação).

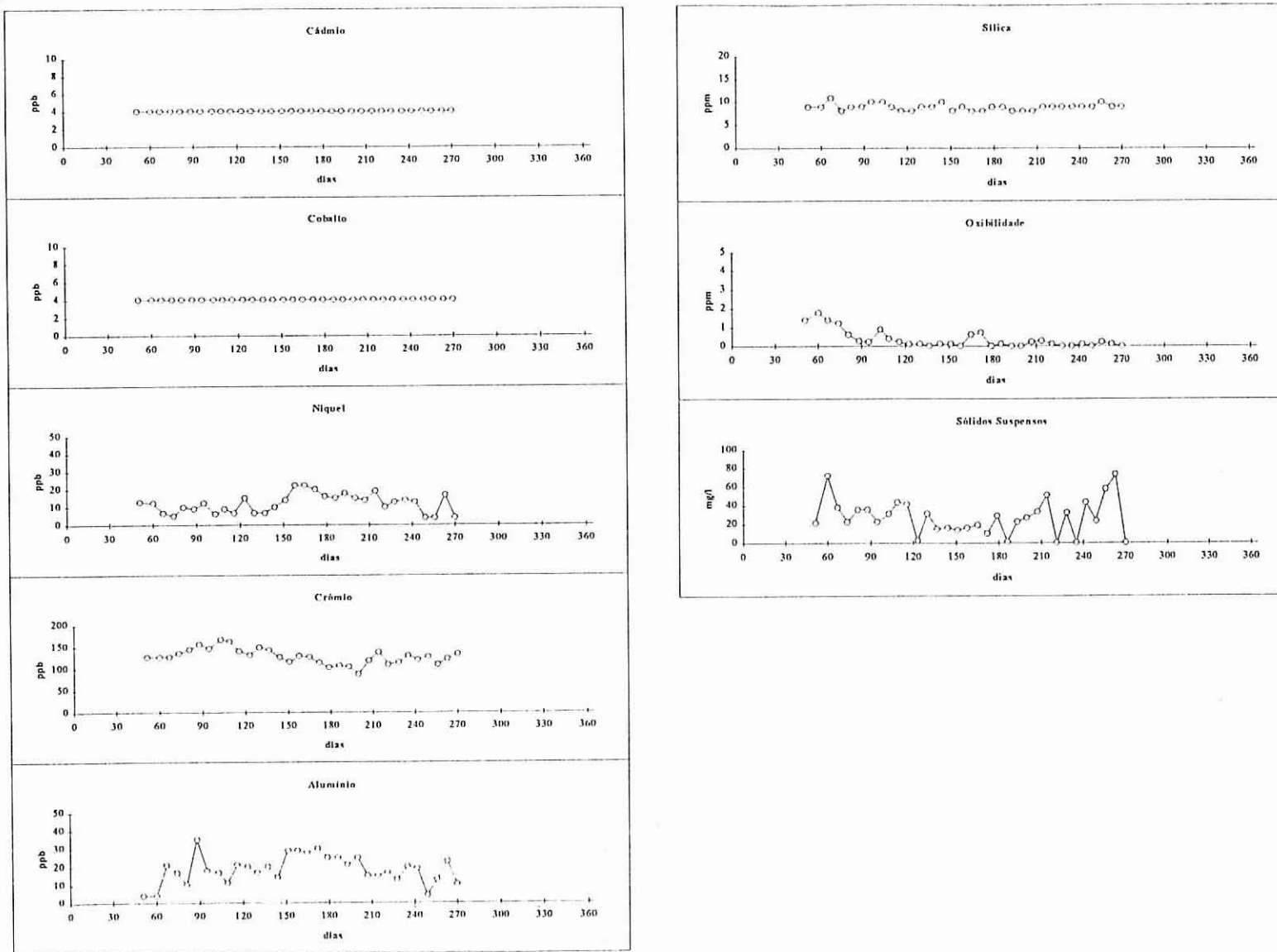


Figura 6.14c - Variação temporal dos parâmetros físico-químicos e químicos da estação 6. (Continuação).

Da análise da figura verifica-se que as variáveis pH e condutividade apresentam uma constância de valores ao longo de todo o período de amostragem. As variações que se fazem sentir não são significativas.

As variações de temperatura entre a Primavera e Verão oscilam entre os 3 e os 4 °C.

As imagens obtidas para o HCO₃, Ca e Mg são bastante semelhantes, verificando-se uma pequena descida dos valores no período de Verão. Os Cl, NO₃, SO₄, Na e K apresentam valores constantes ao longo do período de amostragem.

As imagens obtidas para o NO₂, NH₄, Fe, Cu, Zn, Mn, Ni e Cr não apresentam ligação entre si nem com as restantes variáveis.

No caso do Zn, verifica-se existir uma irregularidade nos valores elevados, enquanto que para o Ni e Cr se verificar existirem valores uniformes se bem que o

Quadro 6.13 - Comparação entre valores de referência estabelecidos pelo Decº Lei 74/90 para águas subterrâneas para consumo humano e os valores obtidos na estação 6.

VARIÁVEL	VALOR DE REF ^a	ESTAÇÃO 6	
		MÉDIA	MÉD/REF
	ppb		
Fe	50	7	0.14
Cu	100	5	0.05
Pb	50	10	0.2
Zn	100	12	0.12
Mn	50	44	0.88
Cd	5	l.d.	-
Co	-	l.d.	-
Ni	50	12	0.24
Cr	50	128	2.56
NO ₂	100	2	0.02
NO ₃	25*	80	3.2
SO ₄	25*	33	1.3
NH ₄	50*	15	0.3

* Valor em ppm; l.d. - limite de detecção

Cr apresente valores elevados. No entanto, apesar desta uniformidade verifica-se que estas variáveis apresentam um comportamento diferenciado, dado existir um ligeiro aumento dos teores de Ni no Verão. No caso do Cr verifica-se uma ligeira diminuição dos valores em idêntico período.

No Quadro 6.13 apresenta-se a comparação entre os valores estabelecidos pelo Decº Lei 74/90 e os valores médios obtidos para a estação 6.

A análise do Quadro 6.13 permite constatar que a estação 6 apresenta razões superiores a 1 para o Cr, NO₃ e SO₄. A obtenção destes valores inviabiliza a sua utilização como água para consumo humano, vejam-se, a este título, os valores elevados obtidos para a variável Cr.

Refira-se que o Mn apresenta uma razão baixa, mas em períodos correspondentes à obtenção de valores mais elevados (89 ppb na água) a mesma pode atingir valores de 1.8.

A variável NH₄ apresenta um valor médio baixo responsável pela obtenção de valores de razão de 0.3. No entanto, se considerarmos os valores máximos, verifica-se que a razão poderá adquirir uma certa expressão, podendo atingir valores de 2.08

6.4 - SÍNTESE INTERPRETATIVA

Nas águas naturais os elementos vestigiais encontram-se sob a forma dissolvida e sob a forma particulada. Esta dualidade de formas que coexistem num determinado sistema origina uma complexidade de fenómenos por vezes difíceis de caracterizar.

A importância destas formas é controlada por numerosos factores sendo os mais importantes a origem das águas (subterrânea ou superficial), a natureza do substrato e os impactos a que esses sistemas estão sujeitos.

Neste trabalho foi possível verificar que nas águas superficiais sob influência antropogénica, o particulado pode ter uma importância significativa para os elementos Cu, Zn, Ni e Cr não sendo no entanto de desprezar a contribuição da componente dissolvida.

Gibbs (1973) ao estudar o transporte e repartição dos elementos vestigiais em zonas não poluídas do rio Amazonas e do rio Yukon, verificou que 90% do total das concentrações e transporte era devido às partículas em suspensão, mas que em linhas de água com elevada influência antropogénica a fracção dissolvida podia, em alguns casos, superar os valores obtidos para o particulado. Idêntico resultado foi obtido por Lacerda em 1987 na Bacia de Sepitiba no Brasil.

Esta importância faz-se sentir de uma forma mais expressiva nos períodos de descarga e no período de Inverno.

Os valores obtidos nas estações 1, 2, 3 e 4 representam o comportamento complexo da componente dissolvida e do particulado em meios sob a influência de uma forte componente industrial em diferentes períodos do ano.

Teoricamente os comportamentos da componente dissolvida e do particulado podem ser representados esquematicamente na figura 6.15.

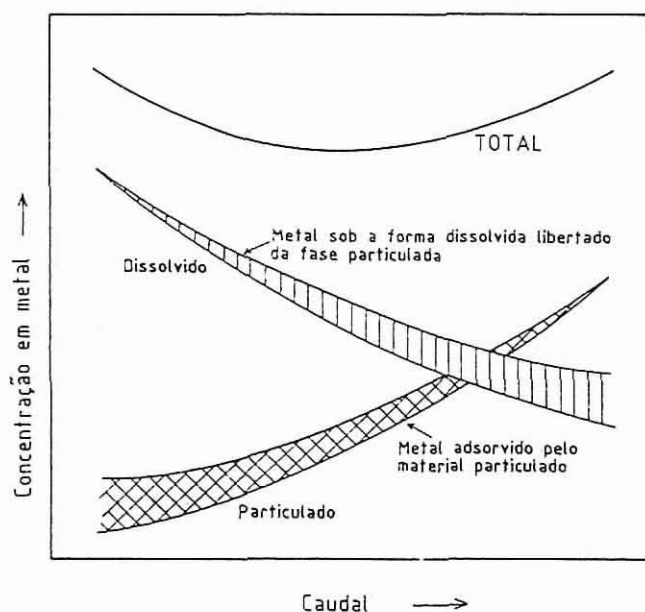


Figura 6.15 - Representação esquemática dos modos de transporte dos elementos vestigiais.

As linhas mais grossas representam a tendência geral da componente dissolvida e do particulado, com o aumento do caudal. Da observação da figura 6.15 é visível uma diminuição da componente dissolvida promovida por um efeito de diluição e um aumento do particulado com o aumento do caudal como resultado da ressuspensão das partículas depositadas no leito do rio e/ou erodidas do próprio leito. As áreas sombreadas acima das linhas mais espessas indicam a maior ou menor tendência de ocorrência de efeitos de adsorção ou remobilização no particulado.

Verifica-se que ocorre uma diminuição na adsorção de cátions com o aumento do caudal. Este efeito é explicado pela ocorrência de uma elevada percentagem de material grosseiro que usualmente apresenta baixa capacidade de troca, pela menor quantidade disponível de cátions dissolvidos devido ao efeito de diluição e ainda pelo curto tempo de residência tanto da componente dissolvida como do particulado.

Por outro lado, verifica-se que a libertação de cátions metálicos do particulado para a solução aumenta com o incremento no caudal devido a processos de dessorção e processos de diluição.

A análise dos resultados permite-nos verificar que nos sistemas estudados existe uma concordância com os fenómenos apresentados na figura 6.15 para os períodos de Inverno e de Verão.

No entanto, verifica-se que nos períodos de descarga podem ocorrer fenómenos que se sobrepõem ao mecanismos naturais e que explicam a ocorrência de picos que apresentam desvios à tendência natural. A forte contribuição da componente sólida, pode nestes casos originar o aumento de teores de alguns elementos vestigiais (caso do Cu, Zn, Ni e Cr) não acompanhado pelo incremento de outros, marcadamente geológicos (caso do Fe, Co e Mn).

Esta complexidade de fenómenos, associada ao não conhecimento dos processos industriais por um lado e à multiplicidade de processos por outro, dificulta a interpretação dos resultados e não permite estabelecer um modelo para este tipo de sistemas.

Relativamente às águas subterrâneas, verifica-se que a componente dissolvida é a mais importante e como tal adquire especial destaque a presença de valores

elevados de Cr e de NO_3 , NH_4 e NO_2 . Sendo águas frequentemente utilizadas para consumo humano, a presença de Cr (estação 6) e de NO_3 , NH_4 e NO_2 (estação 5 e 6) em valores que excedem os V.M.R pelo Dec^o Lei 74/90 levam-nos a concluir que a contaminação química também se faz sentir nas águas subterrâneas. Torna-se assim necessário controlar as áreas de influência destes locais de modo a evitar a sua contaminação, dado que os mecanismos de descontaminação são processos extremamente lentos.

6.5 - COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS VESTIGIAIS NO BINÓMIO ÁGUA/SEDIMENTO

6.5.1 - INTRODUÇÃO

O material inorgânico ocorre nas águas superficiais em diferentes fases móveis como, por exemplo, as formas catiónicas e aniónicas, complexos orgânicos, partículas coloidais em suspensão e iões adsorvidos na matéria em suspensão. A partição dos elementos entre estas fases móveis depende das propriedades químicas do elemento, e das propriedades físico-químicas do meio.

Nas águas superficiais não influenciadas por fenómenos de origem poluitiva, a especiação dos elementos realizada no sentido de encontrar uma explicação para as diferentes formas em que os elementos se encontram no meio, é importante. A especiação dá também uma informação valiosa no que concerne a mobilidade dos elementos e à sua potencial toxicidade.

Os factores que influenciam a especiação são a solubilidade dos elementos, o seu estado de oxidação, a adsorção e dessorção no particulado, as condições do pH e Eh e os processos bioquímicos (Florence, 1982).

Numa rede de drenagem poluída, uma percentagem apreciável do teor dum elemento é transportada sob formas não iónicas, principalmente como constituintes solúveis da matéria orgânica e em material suspenso de origem orgânica e inorgânica (Rose et al., 1979). Os constituintes orgânicos derivam tanto da produção biológica como de efluentes domésticos e inorgânicos das descargas industriais (efluentes

industriais) ou da lixiviação de antigas minas ou mesmo de minas em actividades.

Os sedimentos de linhas de água adquirem a sua carga a partir de processos de erosão natural ou processos provocados por acções antrópicas (rejeição de efluentes domésticos, industriais e agrícolas). Assim, a concentração de metais nos sedimentos é consequência da composição química das rochas da área de influência do local do estudo, da poluição antropogénica (entradas de efluentes), de fenómenos de deposição e adsorção dos metais nas superfícies de partículas e de sedimentação de material particulado sob a forma de hidróxidos e sulfuretos metálicos.

As amostras de sedimentos apresentam uma composição complexa estando presentes na sua constituição os iões de troca, os óxidos de manganés, os óxidos e hidróxidos de ferro, a matéria orgânica e o resíduo silicatado, para além dos constituintes metálicos de origem poluente anteriormente referidos.

Os poluentes podem agregar-se às partículas que constituem os sedimentos de linhas de água e são frequentemente transportados a distâncias significativamente menores do que os poluentes dissolvidos (Robinson, 1970).

Este comportamento de assimilação origina uma acumulação de poluentes no sedimento daí resultando que as concentrações do mesmo metal na água permaneçam abaixo dos limites toleráveis.

A assimilação de um metal depende das características do sedimento e da sua afinidade para estar ligado a uma determinada fase suporte. A facilidade com que se processa essa ligação é elevada quando os metais são introduzidos no sistema sob a forma solúvel. Quando os metais são introduzidos como componente particulada, os processos de troca líquido/fase suporte desenrolam-se com lentidão, já que os metais têm de passar do particulado para a fase líquida para depois serem ligados a uma determinada fase suporte. Fenómenos de precipitação, adsorção e complexação estão na origem do aparecimento de elevadas concentrações de metais pesados nos sedimentos.

Estes metais não são fixados permanentemente pelos sedimentos podendo ser libertados quer por alteração das características físico-químicas do meio quer pela acção de agentes químicos e biológicos (Chakrapani e Subramanian, 1993).

Este mecanismo de troca sedimento-água atribuído ao sedimento, por um lado um papel importante na explicação da poluição nas águas, por outro um papel de armadilha na captação dos metais. O binómio água-sedimento desempenha assim um papel controlador das concentrações da maioria dos metais no sistema água-sedimento.

Na figura 6.16 apresenta-se esquematicamente os processos físico-químicos determinantes na troca de metais durante o transporte.

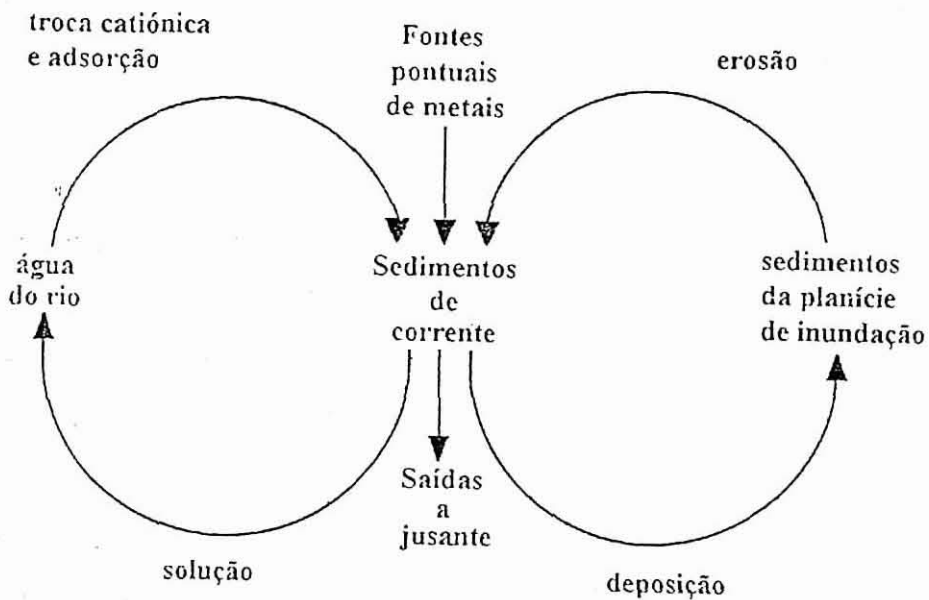


Figura 6.16 - Processos físico-químicos determinantes na troca de metais durante o transporte.

6.5.2 - MECANISMOS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO EM SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA

As partículas existentes nos sistemas naturais são caracterizadas pela sua grande diversidade.

Podem distinguir-se cinco mecanismos de acumulação dos elementos metálicos: a adsorção, a precipitação de compostos metálicos, a coprecipitação dos metais com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e ainda com carbonatos, a associação com compostos orgânicos e a incorporação no material cristalino.

As experiências efectuadas ao longo deste trabalho indicam os catiões de troca, a matéria orgânica, os amorfos de ferro, como suportes na fixação e retenção dos metais.

Existindo uma forte contribuição nas áreas estudadas da componente facilmente remobilizável, simularam-se laboratorialmente condições extremas que se aproximavam de um sistema contaminado sujeito a uma fonte antrópica. Por outro lado, simulou-se ainda um sistema em que as condições se aproximavam das existentes num meio não contaminado.

6.5.2.1 - Comportamento de uma amostra de sedimento em presença de uma amostra de água oriunda de uma descarga industrial.

O primeiro ensaio realizado neste âmbito, visava verificar qual o comportamento de uma amostra de sedimento perante uma amostra de água contaminada por um efluente industrial.

De modo a tentar eliminar os problemas inerentes neste tipo de experiências (definir o meio operacional que se aproxime das condições reais do sistema), a amostra de sedimento utilizada na experiência foi recolhida na área de influência de uma unidade industrial na zona do Vale de Erva.

A amostra foi analisada em três dias diferentes, tendo-se efectuado um total de 20 análises, com o intuito de se obter um valor médio das concentrações em Cu, Pb, Zn, Ni e Cr. A decomposição utilizada foi a mistura triácida 3 ml de HCl + 2 ml de HNO₃ + 1 ml de HF. As leituras foram efectuadas utilizando a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atómica.

Paralelamente, efectuou-se a análise da amostra de água recolhida no mesmo local da colheita da amostra de sedimento. Dada a elevada concentração em sólidos

suspensos (da ordem dos 1300 mg/l) efectuou-se a filtração da amostra por etapas, utilizando filtros Millipore 0.45 μm , de modo a garantir a obtenção de uma solução em que estivesse representada a componente dissolvida. Após a filtração, a amostra foi analisada utilizando a técnica de ICP.

Refira-se ainda que a amostra apresentava uma coloração esverdeada, e que quando agitada revelava abundante espuma o que traduz a presença de tenso-activos. O pH da amostra de água era de 8.7.

No Quadro 6.14 apresentam-se as concentrações médias de Cu, Pb, Zn, Ni e Cr obtidas para a amostra seleccionada e para a amostra de água.

Quadro 6.14 - Concentrações médias de Cu, Pb, Zn, Ni e Cr na amostra de sedimento (ppm) e água (ppb).

AMOSTRA	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
Sedimento	1433	183	1797	339	239
Água	7560	34	42680	2516	622

A análise do particulado, obtido após filtração, aplicando técnicas de Espectrofotometria de Absorção Atómica, Fluorescência de RX e Fotometria de Chama permitiu obter os seguintes resultados (Quadro 6.15).

Para se verificar o comportamento sob diferentes condições de pH, seleccionou-se uma gama de valores de pH entre 4 e 9. O domínio de valores de pH seleccionado foi mais vasto ao verificado nos sistemas naturais, dado estarmos em presença de sistemas perturbados por factores de natureza antrópica.

A acidificação das soluções foi efectuada empregando ácido nítrico concentrado. Após acidificação, foram efectuadas novas leituras de modo a confirmar os valores obtidos, o que se expressa no Quadro 6.14.

A amostra de sedimento foi sujeita a uma sequência de agitação de modo a proporcionar o contacto da amostra com a solução. Os períodos de agitação selec-

-cionados foram de 20, 40, 80, 160, 320'e 640 minutos perfazendo um total de 1260 minutos. As análises foram efectuadas, imediatamente após cada período de agitação, aplicando a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica.

Quadro 6.15 - Concentrações médias de elementos maiores e vestigiais no resíduo.

ELEMENTO	UNIDADES	TEOR
Cu	ppm	6819
Pb	ppm	121
Zn	ppm	485
Ni	ppm	1263
Cr	ppm	351
MgO	%	0.04
Al ₂ O ₃	%	2.56
SiO ₂	%	43.38
CaO	%	0.09
TiO ₂	%	0.05
Fe ₂ O ₃	%	0.33
MnO	%	0.07
Na ₂ O	%	0.50
K ₂ O	%	0.69
PR	%	52.23

A figura 6.17 apresenta as diferentes curvas de adsorção obtidas para as diferentes condições experimentais.

Os valores apresentados foram calculados tendo em atenção as diferenças obtidas entre os teores iniciais de cada um dos elementos presentes na amostra de sedimento e os teores finais obtidos na mesma amostra após um determinado período de agitação.

A análise da figura 6.17 permite verificar que para valores de pH 4.0 o Cu e Ni são extraídos dos sedimentos e para valores superiores a 5 a percentagem de adsorção do Ni aumenta com os valores de pH.

Para o Cu, constata-se que para valores extremos de pH 5.0 e 9.0 a adsorção é baixa detectando-se um pico de adsorção para 6.0.

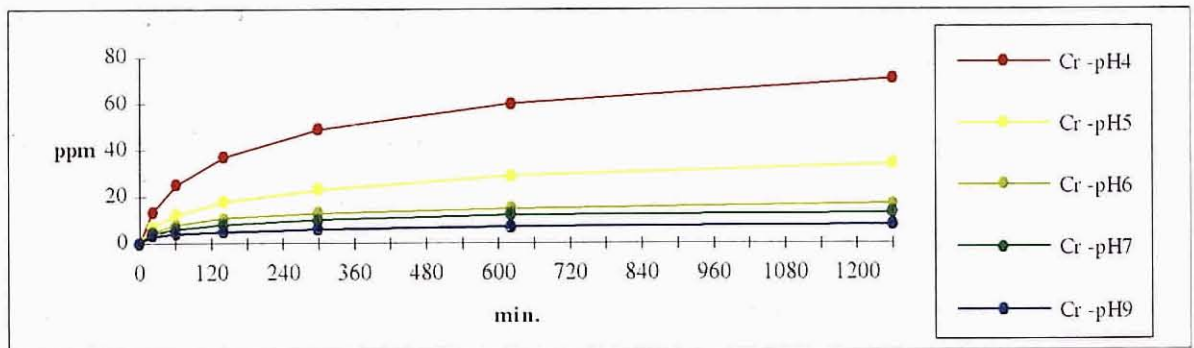
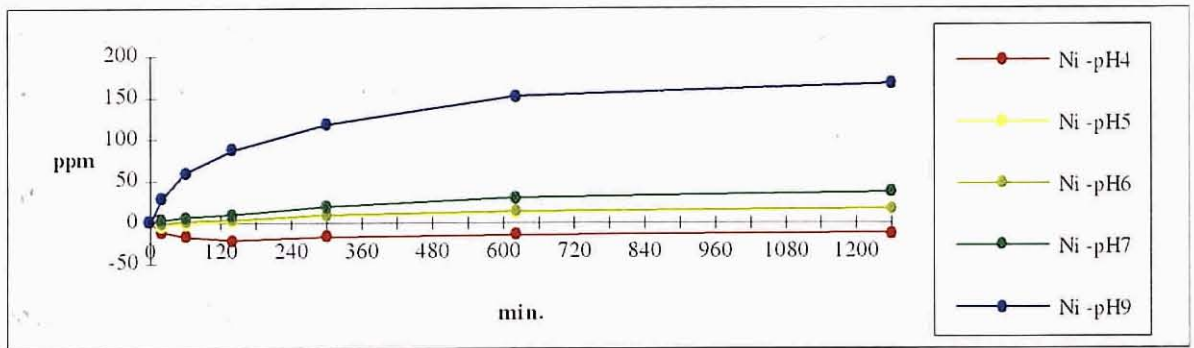
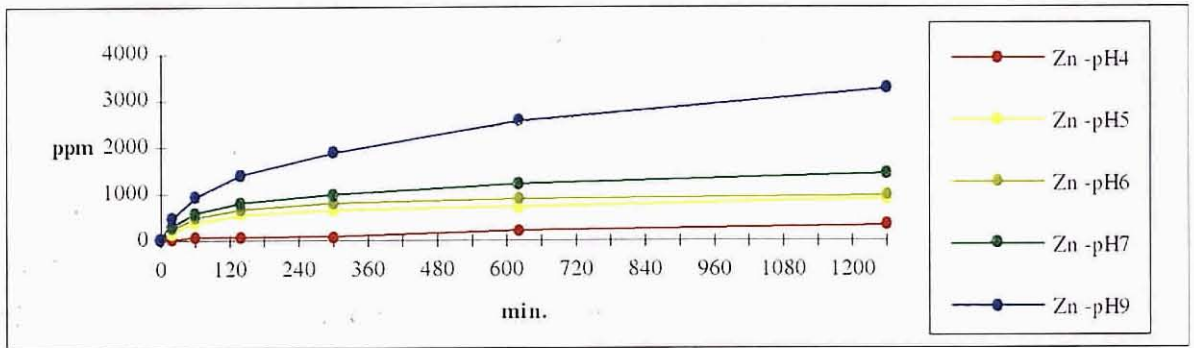
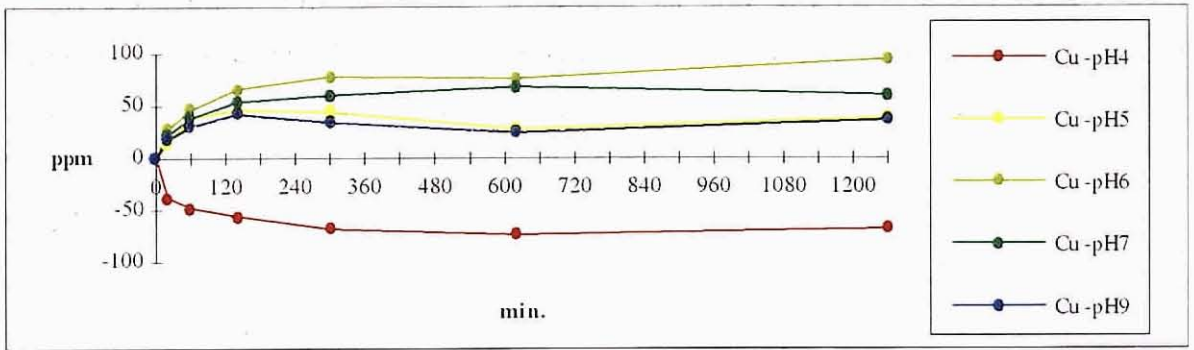


Figura 6.17 - Curvas de adsorção de Cu, Zn, Ni e Cr para diferentes valores de pH.

Benes (1980), admite que as curvas de adsorção dos elementos vestigiais apresentam dois máximos, um para condições próximas da neutralidade e outro em regiões francamente alcalinas. O pico encontrado na região próxima da neutralidade é explicado pela troca entre os elementos vestigiais e os iões H^+ e OH^- previamente adsorvidos. O segundo pico, situado em zonas francamente alcalinas é interpretado a partir da troca iónica na parte externa da dupla camada eléctrica.

Da observação da figura 6.17 é ainda possível destacar que o Zn e o Cr apresentam comportamentos distintos. O Zn apresenta uma taxa de adsorção elevada com o aumento dos valores de pH enquanto que a adsorção do Cr diminui significativamente para valores elevados de pH.

Este aumento significativo nas concentrações de Zn à medida que o valor de pH aumenta deve-se fundamentalmente, a que este elemento é fortemente adsorvido em meio básico. Este facto é atribuído a uma diminuição da competição dos protões por locais de adsorção. A adsorção do Zn em meio não poluído inicia-se para valores de pH de 6.0-6.5 atingindo um máximo de adsorção a pH 8.0 (80% de adsorção).

Bourg (1992), em estudos efectuados sobre a distribuição termodinâmica das formas dissolvidas e adsorvidas do Zn e Ni em função do pH, verificou que a adsorção máxima de Zn e Ni ocorre para valores de pH situados entre 8 e 9. As curvas de adsorção são semelhantes às obtidas experimentalmente em meios aquosos que contêm iões OH^- como agentes complexantes.

Para o caso do Cr constata-se um decréscimo da taxa de adsorção com o aumento dos valores de pH. Verifica-se existir uma maior adsorção do elemento Cr para valores de pH mais ácidos. À medida que nos deslocamos no sentido da neutralidade esse valor vai diminuindo.

Segundo Adriano (1986) a adsorção do crómio depende significativamente da valência do elemento. Verificou-se que a adsorção de Cr (VI) decresce à medida que o pH aumenta, não havendo adsorção para valores de pH superiores a 8.5.

No Quadro 6.16 apresentam-se os valores de concentração de Cu, Pb, Zn, Ni e Cr após um período de agitação de 1260 minutos para diferentes valores de pH.

Quadro 6.16 - Valores de concentração de Cu, Pb, Zn, Ni e Cr nos sedimentos após um período de agitação de 1260 minutos .

ELEMENTO	V. INICIAL	pH 4.0	pH 5.0	pH 6.0	pH 7.0	pH 9.0
Cu	1433	1365	1471	1527	1493	1461
Pb	183	184	182	182	181	181
Zn	1797	2125	2693	2758	3228	5055
Ni	339	326	355	356	375	506
Cr	239	310	273	256	252	247

6.5.2.2 - Comportamento de uma amostra de sedimento em presença de uma amostra de água não contaminada

Esta experiência teve como objectivo principal verificar qual o comportamento de uma amostra de sedimento de linha de água quando em presença de uma amostra de água não contaminada.

De igual modo, sujeitou-se a amostra a diferentes valores de pH considerando um período total de 1260 minutos. A escolha deste período de tempo prende-se com os resultados obtidos nos ensaios de adsorção previamente realizados.

A amostra de água utilizada nesta experiência continha as mesmas características hidroquímicas das amostras colhidas na zona, sem por isso, estar contaminada. A colheita da amostra de água (amostra do fundo geoquímico) realizou-se na zona do vale de Erva II (Fig. 5.19 a 5.22) considerada como zona não perturbada.

A figura 6.18 apresenta os valores percentuais de extracção em função do pH. Da observação da figura 6.18 podemos constatar que o Zn e o Ni apresentam o mesmo comportamento, verificando-se uma diminuição da percentagem de extracção com o aumento do pH. No entanto, esta diminuição da percentagem de extracção não implica a obtenção de teores baixos de Zn e Ni nas águas, já que os valores absolutos destes elementos nas águas dependem do respectivo teor nas amostras dos sedimentos (Fig. 6.18 e Quadro 6.17).

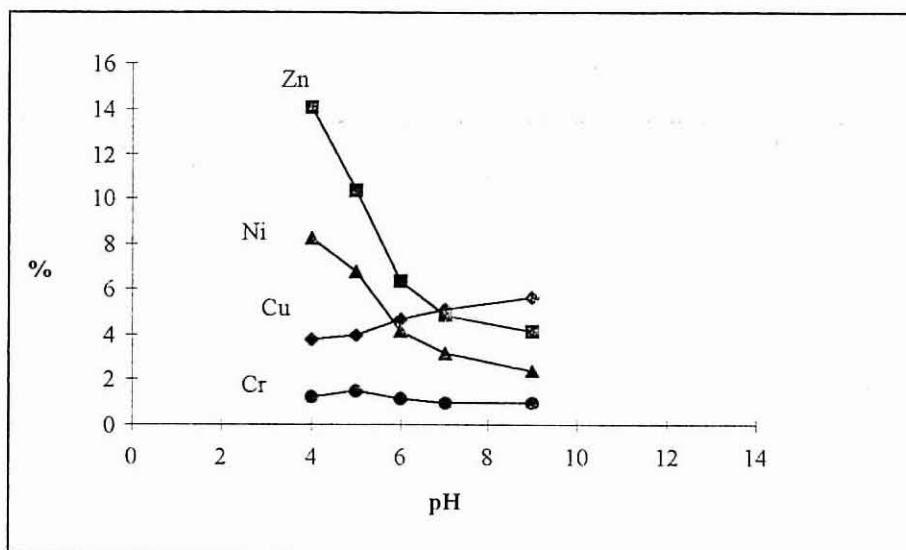


Figura 6.18 - Valores percentuais de extração para diferentes valores de pH.

Quadro 6.17 - Valores de concentração de Cu, Pb, Zn, Ni e Cr na água após um período de agitação de 1260 minutos para diferentes valores de pH.

ELEMENTO	V. INICIAL ppm	pH 4.0 ppb	pH 5.0 ppb	pH 6.0 ppb	pH 7.0 ppb	pH 9.0 ppb
Cu	183	54454	57320	67351	78083	80248
Zn	1797	253377	186888	113211	86256	73677
Ni	339	28137	23052	13899	10848	8136
Cr	239	2868	3585	2629	2390	2390

Benes (1980), verificou que as soluções ácidas eram susceptíveis de deslocar elementos vestigiais devido à competição dos H^+ pelos mesmos locais de adsorção. Além disso, podem levar à dissolução das espécies adsorvidas ou mesmo à dissolução e modificações químicas do adsorvente. Estes efeitos conjugados podem ser os responsáveis pelo aumento da extração de elementos vestigiais em condições ácidas. (Quadro 6.17).

Ainda na figura 6.18, podemos verificar que a extração do Cr em termos

percentuais é baixa sendo, no entanto, os valores em absoluto mais elevados, excedendo os valores máximos recomendáveis estabelecidos pelo Dec^o Lei 74/90.

Para o Cu constata-se um comportamento diferenciado, sendo de realçar um aumento da percentagem de extracção com o aumento do pH (Fig. 6.18 e Quadro 6.17). Estes resultados são concordantes com os obtidos quando da utilização de uma amostra de água contaminada.

6.5.2.3 - Ensaio de adsorção selectiva de Cu e Zn num meio não contaminado

Com a finalidade de se efectuar o estudo do comportamento do Cu e do Zn relativamente aos fenómenos de adsorção, seleccionou-se uma amostra de sedimentos de linha de água que apresentasse características semelhantes às dos ensaios anteriores e que não estivesse contaminada.

A campanha de amostragem de sedimentos de linhas de água permitiu definir uma zona na qual os teores eram baixos (Vale de Erva II-Fig.5.18 e 5.20). Esta zona foi a seleccionada para a colheita de uma amostra não contaminada.

A análise da amostra de sedimento de linha de água por Espectrofotometria de Absorção Atómica permitiu obter os seguintes teores médios para os diferentes elementos (Quadro 6.18).

Quadro 6.18 - Valores médios de Cu, Pb, Zn, Ni e Cr na amostra de sedimento de linha de água recolhida na zona de Vale de Erva (ppm).

AMOSTRA	Cu	Zn
Sedimento	25	73

A análise por Difracção de RX revelou a presença de quartzo, caulinite, siderite, calcite, feldspato potássico e plagioclase e também a presença de interestratificados de argila (ilite-esmectite).

A determinação da capacidade de troca catiónica (CTC) na fracção inferior a 80 mesh permitiu obter um valor de 3 meq/100g.

Sendo a contribuição percentual da fracção argilosa na classe inferior a 80 mesh de cerca de 20%, estima-se para a capacidade de troca da fracção argilosa o valor de 15 meq/100g valor este que está de acordo com os resultados apresentados por Stumm, (1992).

No Quadro 6.19 apresentam-se os valores de capacidade de troca catiónica (CTC) dos minerais de argila mais comuns nos solos.

Quadro 6.19 - Capacidade de troca dos minerais de argila mais comuns nos solos.

AMOSTRA	C.T.C meq/100 g
Caulinite	3 - 15
Haloisite	5 - 50
Montmorilonite	80 - 150
Ilite	10 - 40
Clorite	10 - 40
Vermiculite	100 - 150
Fracção Orgânica	150 - 500

As soluções dopadas com os diferentes elementos (soluções simples ou soluções compostas) foram construídas utilizando uma água com características idênticas à da amostra utilizada no estudo do comportamento de um de sedimento em presença de uma amostra de água não contaminada. Assim, para a preparação destas soluções foram escolhidas concentrações idênticas às da amostra de água correspondente a uma descarga industrial (Quadro 6.14).

Se bem que tenham sido seleccionados para este estudo os elementos Cu, Pb, Zn, Ni e Cr só se estudou o comportamento do Cu e Zn. A sua escolha justificase pelo facto destes elementos apresentarem concentrações muito elevadas na amostra de água utilizada (Quadro 6.14).

O valor de pH das soluções foi obtido empregando uma solução de NaOH 100 g/l. A utilização do NaOH no ajuste do pH prende-se com o facto de que os mecanismos de adsorção para valores de pH elevados (superiores a 7.0) são

semelhantes aos obtidos em meios aquosos que contêm iões OH⁻ como agentes complexantes.

A presença do ião sódio nas soluções não inibe este mecanismo.

As amostras de sedimento foram sujeitas a uma sequência de agitação de modo a proporcionar o contacto da amostra com a solução. Os períodos de agitação seleccionados foram de 20, 40, 80, 160, 320, 640 minutos perfazendo um total de 1260 minutos de agitação.

O estudo das fases-suporte demonstrou que os catiões de troca, os amorfos de ferro e a matéria orgânica são os principais suportes na fixação e retenção de metais. Este facto confere a esta matriz um certo grau de complexidade que se manifesta nos resultados obtidos ao longo das experiências com as diferentes soluções.

A discussão dos mecanismos de adsorção dos elementos vestigiais Zn e Cu é efectuada tendo em atenção os três suportes mineralógicos mais importantes:

Os *catiões de troca*, iões que se encontram adsorvidos à superfície das partículas (orgânicas e inorgânicas) ou nos espaços intercamadas das argilas, podem ser facilmente substituídos por iões da fase líquida. Os processos de troca iónica (adsorção não selectiva - Freedman et al., 1994) resultam do desequilíbrio de cargas eléctricas à superfície das partículas sólidas. Este desequilíbrio pode ser compensado pela captura de iões de carga oposta à da superfície da partícula adsorvente, formando-se uma dupla camada eléctrica de carácter difuso. A força de ligação ião-partícula, do tipo das forças de Van der Waals, é variável, mas em geral relativamente fraca. A este tipo de adsorção dá-se o nome de adsorção física ou adsorção não-específica.

São inúmeros os factores que controlam a reversibilidade dos processos de adsorção (troca iónica) destacando-se pela sua importância, a natureza do adsorvente [tipo de estrutura, dimensões e superfície específica das partículas, ponto isoeléctrico, pH do meio, características dos iões envolvidos no processo de troca (valência, energia de hidratação) e a sua concentração na solução].

A *matéria orgânica* dos solos e sedimentos, que compreende vários grupos de

natureza complexa, da qual o húmus constitui a fracção mais activa (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina), apresenta uma propriedade muito importante que consiste na formação de complexos organo-metálicos do tipo quelato que podem ser ou não solúveis em água. Estes complexos não se dissociam e os iões metálicos, fortemente retidos no interior das suas estruturas em anel, ficam impedidos de participar em reacções químicas com outras substâncias da solução.

A matéria orgânica, para além de exercer um papel fundamental no transporte de metais devido à sua capacidade de adsorção, tem ainda uma função de destaque nos processos diagenéticos pós-deposicionais. Sabe-se também, que as partículas em suspensão em águas naturais estão recobertas por películas orgânicas, factor que vai determinar, substancialmente, o comportamento hidrodinâmico destas partículas e as características de adsorção.

A estabilidade desses complexos é independente do ligando e parece estar mais relacionada com o tipo de ião metálico que entra na sua constituição.

A matéria orgânica, tal como as argilas, apresenta uma elevada capacidade de troca catiónica, que se intensifica com o aumento do pH (Brooks, 1972).

Os amorfos de ferro apresentam uma elevada capacidade de captura de metais e são estáveis numa gama variável de valores de pH. A captura dos metais pelos amorfos de Fe pode ter lugar por um dos seguintes mecanismos, ou pela sua combinação: coprecipitação e adsorção química.

Refira-se que a dissolução e precipitação alternadas e o elevado grau de hidratação que se verifica nos sedimentos de linhas de água, tendem a manter os óxidos e hidróxidos de ferro num estado amorfo ou de baixa cristalinidade. Tal facto origina estruturas altamente desordenadas que favorecem a incorporação não estequiométrica dos metais.

As figuras 6.19 e 6.20 apresentam as curvas de adsorção do Zn e Cu para as diferentes simulações.

A análise das figuras 6.19 e 6.20 permite constatar que o Zn e Cu foram adsorvidos pela amostra ao longo do período de agitação.

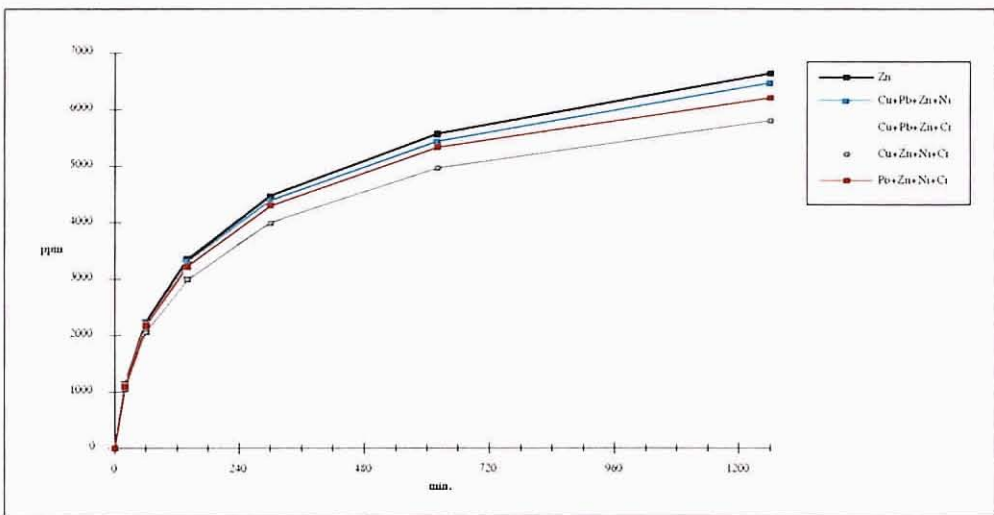
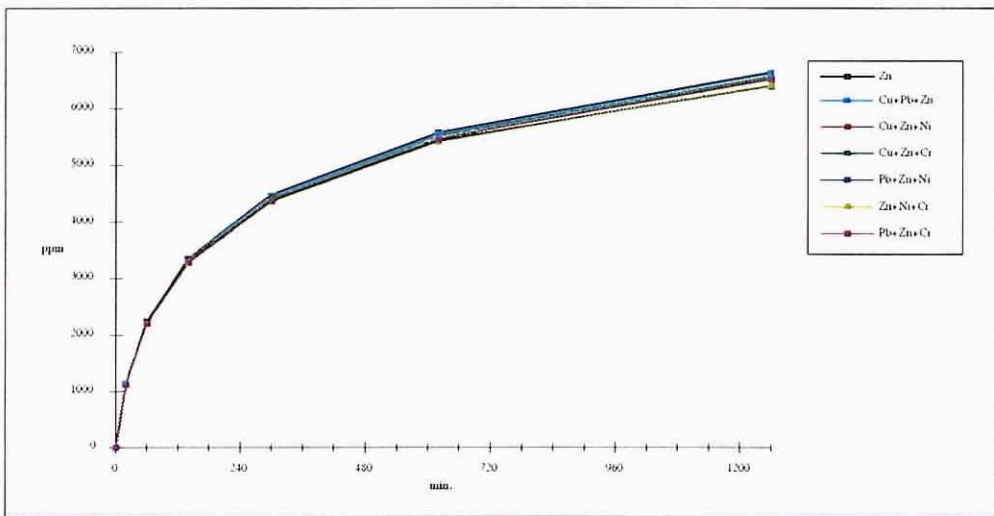
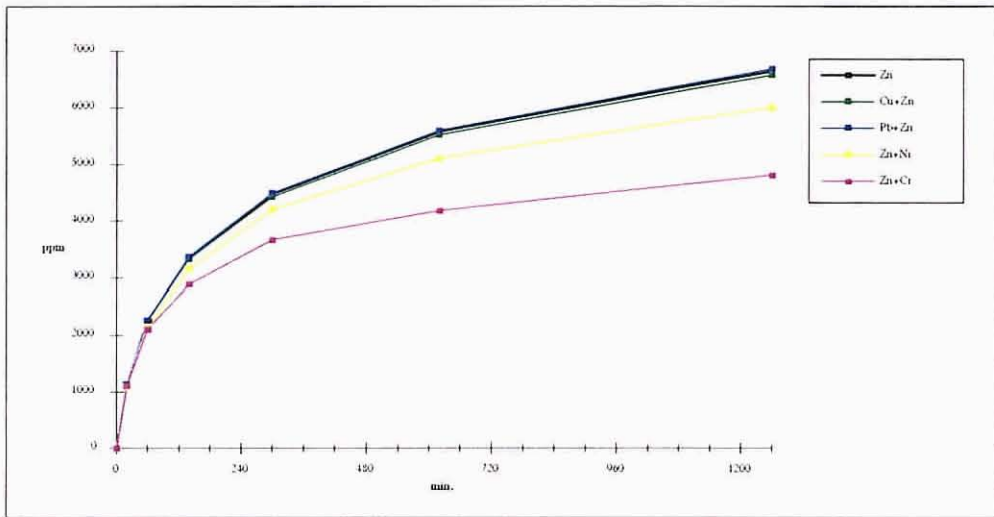


Figura 6.19 - Curvas de adsorção do Zn após simulação laboratorial com soluções dopadas simples e compostas.

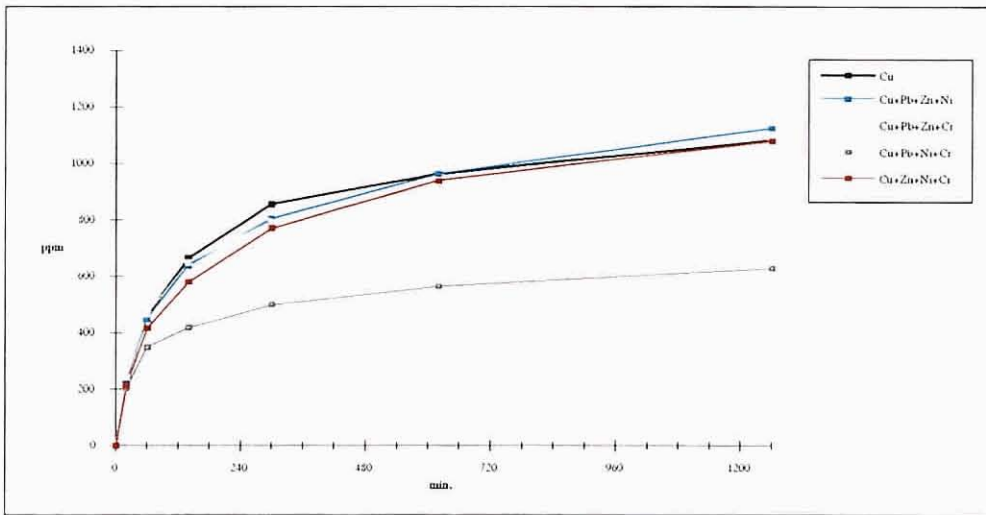
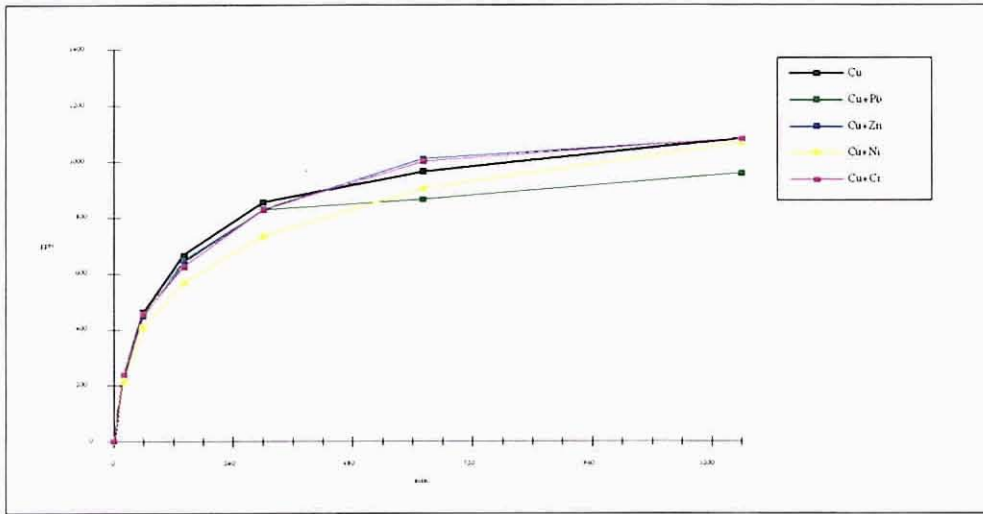


Figura 6.20 - Curvas de adsorção do Cu após simulação laboratorial com soluções dopadas simples e compostas.

Para o elemento Zn (Fig. 6.19a) verifica-se que a presença dos elementos Cu, Pb e Ni não influencia significativamente a adsorção deste elemento, traduzido pela obtenção de curvas de adsorção *versus* tempo muito semelhantes. Contudo, constata-se que quando em presença do Cr a taxa de adsorção diminui para valores da ordem de 70%. Benjamin e Blomm (1981) verificaram que a presença de Cr^{6+} não tem influência directa na adsorção de metais como o Zn mas ao ocupar os locais de troca

existentes nas superfícies das partículas impede os metais de competirem por esses locais.

Na figura 6.19b, verifica-se que a introdução de dois elementos além do Zn nas soluções compostas não interfere na adsorção deste elemento.

Na figura 6.19c, constata-se que a presença dos pares Cu-Cr e Cu-Ni-Cr nas soluções inibe a adsorção do Zn, verificando-se que essa inibição pode atingir valores de 22% (solução composta de Cu, Pb, Zn e Cr) e de 13% (solução composta de Cu, Zn, Ni e Cr).

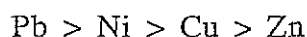
Na figura 6.20 apresentam-se duas vertentes experimentais, uma delas mostrando a influência de um elemento isoladamente sobre o Cu e outra expressando uma situação mais complexa (soluções compostas de 3 elementos ou mais).

Da observação da figura 6.20a constata-se uma diminuição da adsorção do Cu pelo sedimento em presença da solução composta Cu+Pb (84% de adsorção).

Na figura 6.20b verifica-se uma diminuição significativa da adsorção do Cu pelo sedimento em presença do Pb, Ni e Cr (53% de adsorção).

Da observação das figuras 6.19 e 6.20 concluímos sobre o comportamento da amostra de sedimento no processo de adsorção do Cu e Zn em presença de matrizes simples e complexas. Cabe analisar estes resultados em função dos suportes mineralógicos existentes nas amostras dos sedimentos.

Relativamente aos minerais de argila, verifica-se que o valor do pH pode dominar o processo de adsorção destes elementos. Os iões H^+ competem com os elementos vestigiais pelos locais de troca no sistema. A afinidade selectiva dos minerais de argila para certos elementos não se encontra completamente estabelecida uma vez que factores como a valência dos iões, a hidratação, a electronegatividade e o potencial de ionização desempenham papel importante (Tuin e Tells, 1988). Mitchell (1964) estabeleceu uma sequência empírica para os elementos Cu, Pb, Zn e Ni:



A maior afinidade do Pb para a estrutura dos minerais de argila deve-se ao seu raio iónico ser similar ao ião K^+ (ião inicialmente incorporado pelos minerais de argila). Uma vez que os potenciais de ionização do Cu e do Zn são similares (Cu: 2.71 eV e Zn: 2.70 eV) a diferente adsorção destes dois elementos é atribuída a efeitos de polarização. O Cu possui um electrão não emparelhado na orbital 3d e, conseqüentemente, é mais fortemente polarizável do que o Zn, exibindo uma grande afinidade para os locais de troca. O ião Zn não ocupa os locais de troca na estrutura das argilas.

Se bem que se atribua às argilas um papel relevante na adsorção de grande parte do elemento Cu, estudos efectuados não atribuem às argilas um papel importante na adsorção daquele elemento. Tal facto deve-se possivelmente a outros processos que ocorrem antes da adsorção pelas argilas e que reduz o teor existente em solução. Por outro lado, Jenne (1976), (in Salomons e Wititman, 1983) refere que o papel mais importante para os minerais de argila na adsorção de metais por solos e sedimentos é a precipitação e floculação de minerais secundários.

Numerosos autores (Scholkovitz, 1976; Boyle et al., 1977; Creñar et al., 1981; Fox e Wofsy, 1983 e Wehrli et al., 1989) efectuaram estudos de modo a definir a importância e os mecanismos de adsorção de elementos vestigiais pelos de ferro.

A capacidade de fixação de elementos vestigiais pelos amorfos de ferro, é uma manifestação de um fenómeno de interface sólido-líquido. A fixação dos elementos vestigiais pelos óxidos secundários pode ser levada a efeito por uma combinação de mecanismos das quais se destacam a coprecipitação, a adsorção, a formação de complexos, a troca iónica e a incorporação.

Boyle e Nichol (1981) chegaram à conclusão de que os amorfos de ferro adsorvem e complexam o Pb e Zn em grande percentagem.

Assim, relativamente ao Zn e Cu, verifica-se que a capacidade de adsorção destes elementos por parte do sedimento é imputada a uma adsorção selectiva pelas fases mineralógicas existentes ou aos elementos vestigiais presentes (maior ou menor afinidade destes elementos para serem adsorvidos em presença de determinadas condições do meio).

6.5.2- SÍNTESE INTERPRETATIVA

Os elementos vestigiais estão presentes nos sistemas aquáticos sob a forma de hidróxidos, clorretos, sulfatos, complexos carbonatados e espécies iônicas livres. As proporções relativas das diferentes formas depende das constantes de equilíbrio e das condições de Eh-pH.

As experiências efectuadas no sentido de estudar o comportamento dos elementos vestigiais no binómio água-sedimento, isto é, os mecanismos de adsorção/dessorção em sedimentos de linhas de água permitiram constatar que:

- no estudo do comportamento de uma amostra de sedimento em presença de uma amostra de água proveniente de uma descarga industrial, o pH desempenha um papel importante no processo de adsorção/dessorção do Cu, Zn, Ni e Cr;
- na avaliação do comportamento de uma amostra de sedimento contaminada em presença de água não contaminada, o pH desempenha também um papel controlador nos mecanismos de extracção. Assim, verifica-se que para o Zn e Ni um aumento de pH corresponde a uma diminuição em termos absolutos dos teores determinados na água. Para o Cu, verifica-se que com o aumento de pH ocorre um incremento dos teores na amostra de água. O Cr não sofre variações apreciáveis;
- na abordagem dos mecanismos de adsorção selectiva do Cu e Zn em meio não contaminado em presença de matrizes simples (elemento isolado) e matrizes complexas (presença de um ou mais elementos em solução) verificou-se que a composição da solução desempenha um papel regulador na adsorção daqueles elementos. Assim, para o Zn, a presença dos pares Cu-Cr e Cu-Ni-Cr nas soluções inibe a adsorção de Zn, podendo essa inibição atingir valores da ordem dos 20%. Para o Cu o comportamento é idêntico ao do Zn, sendo de realçar uma diminuição significativa de adsorção do Cu pelo sedimento quando na presença de outros elementos.

Assim, a mobilização e fixação de elementos vestigiais nos sedimentos depende da variação do pH e da complexidade do meio aquoso.

Os fenómenos de adsorção originam que elevadas quantidades de elementos vestigiais lançadas para as linhas de água sejam adsorvidas pelos sedimentos. Tal facto, leva a que estes funcionem como armadilha para os diferentes elementos introduzidos no sistema. O grau de eficácia dos mecanismos de adsorção não é o mesmo para os diferentes elementos estudados. Torna-se assim necessário ter em atenção que um sistema perturbado perante condições diversas pode reagir de modo diferente ao esperado em consequência das diferentes componentes que interactivam nesse sistema.

CONCLUSÕES

A conceptualização deste estudo sustentou-se no conhecimento da existência de múltiplos problemas de índole ambiental no concelho de Águeda. A complexidade dos processos envolvidos e a presença de sistemas perturbados, implicou a utilização de diferentes abordagens para a caracterização geoquímica global do Concelho.

1. O concelho de Águeda apesar de estar localizado numa zona tradicionalmente agro-florestal, apresenta um forte crescimento industrial. O sector da metalomecânica ligeira é o mais representado no concelho, localizando-se nele algumas das maiores unidades nacionais do ramo de actividade.

O concelho divide-se numa parte de dimensão industrial (parte ocidental) e numa outra (interior) praticamente deserta, pouco populosa em termos humanos e industriais. Este comportamento está condicionado pela geomorfologia e pela geologia. Assim, o concelho encontra-se dividido em duas zonas: uma a Oeste, de relevo suave às quais correspondem terraços fluviais, depósitos plio-pleistocénicos e formações gresosas do Triássico e outra a Este com forte influência serrana e que geomorfologicamente é representada por formações ante-ordovícicas.

A conjugação de informação de índole sócio-económica, geológica, climatológica e pedológica permitiu definir um cenário globalizante das diferentes características da área estudada.

2. Para efeitos de uma avaliação inicial da problemática da poluição no Concelho de Águeda definiu-se, com base numa campanha global de recolha de sedimentos, a distribuição regional dos elementos estudados e efectuou-se a inventariação das zonas anómalas quer de origem mineira quer de origem antrópica. A utilização da análise factorial com rotação Varimax estabeleceu a estrutura da distribuição das variáveis e permitiu identificar e visualizar grupos de elementos com idêntico comportamento. Definiram-se assim três agrupamentos de variáveis: **Co, Mn, Cd e Fe** (factor 1-litológico), **Cr e Ni**

(factor 2-marcada pela poluição de carácter antrópico) e **Cu, Pb e Zn** (factor 3-mineralização e poluição). A primeira associação de variáveis está ligada à faixa de xistos metamorfizados e permite efectuar a separação da parte superior da Bacia do Águeda instalada no soco Hercínico e a parte inferior instalada na Orla meso-cenozoica Ocidental Portuguesa.

A análise do comportamento espacial da associação de variáveis Cr e Ni permite-nos a identificação de várias anomalias geoquímicas que se posicionam no perímetro urbano de Águeda. Esta associação marcadamente antrópica, destaca as zonas do Vale de Erva, Assequins, Borralha e Mourisca como zonas fortemente influenciadas pelas actividades industriais.

A associação Cu, Pb e Zn reflecte a acção conjugada de actividades mineiras e de actividades antrópicas. Destaca-se a anomalia posicionada na zona das Talhadas que assinala a presença de uma mina inactiva (mineralização rica em Cu) e outra anomalia na zona de Mosteirinho com características diferentes da anterior [Zn-Cd-(Pb)]. As anomalias de origem antrópica coincidem com as assinaladas para a associação Cr e Ni.

A utilização deste modelo metodológico permitiu concluir que as anomalias existentes no soco hercínico eram iminentemente imputadas a mineralizações e que associações Cr-Ni e Cu-Pb-Zn estão em íntima ligação com as actividades industriais.

3. O estudo pormenorizado das zonas seleccionadas, de acordo com os resultados obtidos na campanha global, designadamente as zonas do Vale de Erva, Assequins, Borralha e Mourisca, foi realizado empregando a Análise em Componentes Principais na vertente correlação ordinal.

Assim, foi possível constatar que as variáveis Cu, Pb, Zn, Ni e Cr estavam associadas nas quatro zonas estudadas, e que a natureza silicatada do meio foi posta em evidência pela associação SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO e CaO .

O cálculo do Índice de Geoacumulação indica as zonas do Vale de Erva e Mourisca como áreas fortemente poluídas, apresentando para o Cu, Zn, Ni e Cr

valores superiores a 5. As zonas de Assequins e da Borralha apresentam Índices de Geoacumulação inferiores, conferindo um menor grau de poluição a estas zonas.

4. A utilização da Extração Química Selectiva Sequencial permitiu concluir que os mecanismos de dispersão dos diferentes elementos estudados (Cu, Pb, Zn, Ni e Cr) variam em função do contexto em que as amostras se enquadram. Assim, enquanto que nas amostras provenientes de antigos trabalhos mineiros os elementos analisados são regidos por dois mecanismos de dispersão, o químico e o mecânico, nas amostras fortemente influenciadas por actividades de índole antrópica os elementos são governados, fundamentalmente, por uma dispersão do tipo química.

Com efeito, é nas amostras de sedimentos da Mina de Talhadas que estamos em presença das duas componentes de dispersão, a mecânica e a química. A primeira, exemplificada pela existência de sulfuretos, minerais neoformados e óxidos de ferro cristalinos e a segunda pela ligação do Cu, Pb e Zn aos amorfos de ferro.

Por outro lado, a percentagem elevada da componente fortemente solúvel extraída pela H₂O a pH 6.0 em todas as amostras de sedimentos e solos e o comportamento do Ni, Cu, Pb, Zn e Cr no acetato de amónio e reagente de Tamm na obscuridade, revelando uma afinidade desses elementos com os amorfos de ferro e iões de troca, demonstra que os elementos se encontram sob a forma disponível implicando, à priori, que a dispersão dos elementos nas amostras de solos e sedimentos é essencialmente química.

A dominância deste mecanismo de dispersão implicou o estudo da dispersão horizontal e vertical dos elementos vestigiais.

A utilização de critérios no estabelecimento da cartografia dos elementos vestigiais nos solos permitiu concluir que as imagens obtidas eram condicionadas pela dispersão horizontal dos elementos em meio silicatado e que os valores de pH condicionavam fortemente a forma e expressão dessas

anomalias.

Os elementos Cu e Zn apresentam um comportamento idêntico nas zonas estudadas, verificando-se uma estreita relação das imagens obtidas com o valor de pH do solo.

Para o Ni e Cr, verifica-se que esse controlo é mais evidente na zona de Assequins e Borralha.

O estudo da dispersão vertical permitiu concluir que a distribuição dos metais é fortemente influenciada pelas características do solo e que o enriquecimento superficial acentuado se dá essencialmente nos primeiros 20 centímetros. A extensão das anomalias em profundidade pode variar entre 50 e 100 cm e depende fundamentalmente do tipo de actividade que se desenrola no local (actividade agrícola - introdução de metais por rega; actividade industrial - deposição de resíduos sólidos) e que condiciona a maior ou menor penetração dos elementos em profundidade.

É possível ainda constatar a existência de uma variação sistemática dos teores em profundidade e que os valores obtidos a uma profundidade de 3 metros representam o valor de fundo para as formações em questão.

5. Nas águas superficiais de sistemas perturbados existe uma dualidade de formas que originam fenómenos difíceis de caracterizar. O estudo realizado nas componentes dissolvida e particulada permitiu concluir da significativa importância do particulado para os elementos Cu, Zn, Ni e Cr, sendo de assinalar que essa importância se faz sentir de uma forma mais expressiva nos períodos de descarga e no período de Inverno.

Nestes casos, a forte contribuição da componente sólida pode originar o aumento dos teores de alguns elementos vestigiais permitindo destacar a componente antrópica (Cu, Zn, Ni e Cr) da componente marcadamente geológica (Fe, Co e Mn). A complexidade dos fenómenos, associada ao não conhecimento dos processos industriais e à sua multiplicidade, dificulta a interpretação dos resultados e não permite estabelecer um modelo para este tipo de sistemas. O

estudo de águas superficiais na zona da Mourisca e Vale de Erva revelou que estas apresentavam valores de Cu, Zn, Ni, Cr e CN que excedem os valores máximos recomendáveis pelo Dec^o Lei 74/90 para águas superficiais.

O estudo das águas subterrâneas (Borralha e Vale de Erva) permitiu concluir sobre a importância da componente dissolvida sendo de destacar a presença de elevados teores em Cr, NO₃, NH₄ e NO₂, que excedem os valores máximos recomendáveis pelo Dec^o Lei 74/90 de águas para consumo humano.

Estando a zona sob influência de uma forte componente industrial em diferentes períodos do ano, verificou-se que os resultados nos sistemas estudados concordavam com o esquema dos modos de transporte dos elementos vestigiais, constatando-se, no entanto, que nos períodos de descarga ocorrem fenómenos que se sobrepõem aos mecanismos naturais.

6. A existência nas amostras duma percentagem importante da componente solúvel colocou a problemática do comportamento dos elementos no binómio água-sedimento.

Em contraste com os catiões maiores e aniões, em que os processos são controlados por reacções de ácido-base e de precipitação-dissolução, nos elementos vestigiais, esse controlo deve-se fundamentalmente a reacções com superfícies sólidas.

Assim, no estudo do comportamento de uma amostra de sedimento em presença de uma amostra de água proveniente de uma descarga industrial verificou-se que o pH desempenha um papel importante no processo de adsorção/dessorção do Cu, Zn, Ni e Cr.

Por outro lado, na avaliação do comportamento de uma amostra de sedimento contaminada em presença de água não contaminada, o pH desempenha também um papel controlador nos mecanismos de extracção. Constatou-se que para o Zn e Ni um aumento de pH corresponde a uma diminuição, em termos absolutos, dos teores determinados na água. Para o Cu um aumento de pH implica um incremento dos teores na amostra de água. O Cr não sofre

variações apreciáveis.

Da abordagem dos mecanismos de adsorção selectiva do Cu e Zn em meio não contaminado e em presença de matrizes simples (elemento isolado) e matrizes complexas (presença de um ou mais elementos em solução) concluiu-se que a composição da solução desempenha um papel regulador na adsorção daqueles elementos. Assim, para o Zn e Cu, a presença dos pares Cu-Cr e Cu-Ni-Cr nas soluções inibe a adsorção destes elementos, podendo essa inibição atingir valores da ordem dos 20% no caso do Zn.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- AIDA-ASSOCIAÇÃO INDUSTRIAL DE ÁGUEDA (1988) - A região económica de Águeda e a Associação Industrial de Águeda; 15 pp.
- ADA - ASSOCIAÇÃO INDUSTRIAL DE AVEIRO (1990) - A indústria do Distrito de Aveiro. Associação Industrial do Distrito de Aveiro; 27 pp.
- ADRIANO, D.C. (1986) - Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag; 533 pp.
- ADRIANO, D.C. (1991) - Biogeochemistry of trace metals. Advances in trace substances research. Lewis Publishers; 513 pp.
- AHRENS (1954) - The lognormal distribution of the elements: a fundamental law of geochemistry and its subsidiary. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Vol.5; 49 - 73.
- AHRENS (1954 a) - The lognormal distribution of the elements. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Vol.6; 121 - 131.
- AJAYI, T. R. (1981) - Statistical analysis of stream sediment data from the Ifeilesha area of southwest Nigeria. *J. Geochem. Explor.*, 15; 539-548 pp.
- ALCOFORADO, M. J.; ALEGRIA, M. F.; PEREIRA, A. R. E SIRGADO, C. (1982) - Domínios bioclimáticos em Portugal, definidos por comparação dos índices de Gaussen e de Emberger. Linha de acção de geografia física. Relatório nº14. Centro de Estudos Geográficos. I.N.I.C.
- ALMEIDA DA SILVA, P. (1987) - Parque Industrial de Águeda. Associação Industrial de Águeda e Banco de Fomento Nacional; 31 pp.
- AMADO, F. L.; SILVA, E. F.; DUARTE, A. C. E CARDOSO FONSECA, E. (1989) - Aplicação da Cromatografia Iónica no Controlo da Qualidade de Água. *Geociências, Revista da Universidade de Aveiro*, Vol.4; fasc. 1; 87-96.
- ANDERSON, M. A. AND RUBIN, A. J. (1981) - Adsorption of Inorganic at Solid-Liquid Interfaces. *Ann Arbor Science*; 353 pp.
- ANUÁRIO ESTATÍSTICO DA REGIÃO CENTRO (1992) - XIII Recenseamento 1992. Instituto Nacional de Estatística. Direcção Regional do Centro; 154 pp.
- APELLO, C. A. J. AND POSTMA, D. (1994) - Geochemistry, groundwater and pollution. A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield; 536 pp.
- APTE, S.C. AND HOWARD, A.G. (1986) - Determination of Dissolved Inorganic Selenium (IV) and Selenium (VI) Species in Natural Waters by Hidride Generation Atomic Absorption Spectrometry, Vol.1: 379-382.

-
- ASTM (1984) - American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards. Water Environmental Technology, Vol. 11.01.
- ATLAS CLIMATOLÓGICO DE PORTUGAL (1974) - Atlas Climatológico de Portugal Continental. Serviço Meteorológico Nacional. Lisboa (Edição Preliminar).
- ÁVILA MARTINS, J. (1962) - Contribuição para o conhecimento geológico da região do Caramulo. Memória nº 35. Separata da Revista da Faculdade de Ciências de Lisboa, 2ª Série, C, Vol. IX, Fasc. 2º; 123-228.
- BARBOSA, B. P. (1981) - Notícia Explicativa da Folha 16-C de Vagos. Carta Geológica de Portugal na escala 1: 50000. Direcção Geral de Geologia e Minas. Serviços Geológicos de Portugal; 60 pp.
- BATISTA, A. C. V. D. P. M. (1992) - Tratamento de dados geoquímicos da região do Fundão. Análise comparativa de métodos geomatemáticos. Dissertação para obtenção de grau de Mestre em Geoquímica; 164 pp.
- BATLEY, G. E. AND GARDNER D. (1977) - Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis. Water Research, Vol. 11: 745 - 756.
- BEETSMA, J.J. (1995) - The late Proterozoic/Paleozoic and Hercynian Crustal Evolution of the Iberian Massif, N Portugal, as traced by geochemistry and Sr-Nd-Pb isotope systematics of Pre-Hercynian terrigenous sediments and Hercynian granitoids. Tese de Doutoramento na Vrije Universiteit Amsterdam; 223 pp.
- BENES, P AND MAJER, V. (1980) - Trace Chemistry of Aqueous Solutions. General Chemistry and Radiochemistry. Academia, Prague 1980; 252 pp.
- BENJAMIN, M. M. AND BLOOM, N. S. (1981) - Effect of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide. In Adsorption from Aqueous Solution (Edited by Tewari P. H.), Plenum Press, New York; 41-60 pp.
- BOGLE, E.W. AND NICHOL, I. (1981) - Metal transport, partition and fixation in drainage waters and sediments in Carbonate Terrain in South-Eastern Ontário. Journal of Geochemical Exploration, 15; 405-422.
- BOLLE, J. N.; MARTIN, H.; SONDAG, F. AND CARDOSO FONSECA, E. (1988) - Selective Chemical extraction of uranium from mineral, soil and stream sediments samples at Horta da Vilariça, northeastern-Portugal. Uranium, 4; 327-340.
- BOLVIKEN (1971) - A statistical approach to the problem of interpretation in geochemical prospecting. Toronto. IGES; 564-567.
- BOYLE, E. A; EDMOND, J. M. AND SHOLKOVITZ, E. R. (1977) - The mechanisms of iron removal in

BIBLIOGRAFIA

- estuaries. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 41; 1313-1324.
- BRENNER, I.B.; LANG, Y.; LE MARCHAND, A. AND GROSDELLON (1987) - A versatile technique for multielement ICP-AES analysis of geological samples. *American Laboratory*; 17-32
- BRODIE, K.; FRARY, B.; STURMAN, B. AND VOTH, L. (1983) - An Automated Vapor Generation Accessory for Atomic Absorption Analysis. *Varian Instruments at Work*, Nº AA-38; 8pp.
- BROOKS, R.R. (1972) - *Geobotany and biochemistry in mineral exploration*. Harper's Geoscience Series, New York; 290 pp.
- BROOKS, R.R.; RYAN, D.E. AND ZHANG HANFEI (1981) - Atomic Absorption Spectrometry and other instrumental methods for quantitative measurements of arsenic. *Analytica Chimica Acta*, 131; 1-16.
- BRUM FERREIRA, A. (1978) - Planaltos e Montanhas do Norte da Beira. *Estudo de Geomorfologia*. Memórias do Centro de Estudos Geográficos, nº4;
- CAETANO, L. J. (1986) - A Indústria no Distrito de Aveiro. Análise geográfica relativa ao eixo rodoviário principal (E.N. N.º1) entre Malaposta e Albergaria -a- Nova. Comissão de Coordenação da Região Centro, Coimbra, Vol.1;621 pp.
- CAMERON, E. M. (1967) - A computer program for factor analysis of geochemical and other data. *Paper, Geol. Survey of Canada*, 67/34; 42 p.
- CAMPBELL, N. A. (1984) - Mixture Models and Atypical Values. *Mathematical Geology*, Vol.16, Nº5; 465-477.
- CARDOSO FONSECA, E. (1982) - Emploi de l'extraction chimique sélective séquentielle et détermination des phases-support du Pb et du Zn en milieu silico-alumineux lors de altération supergène: exemple du prospect de Sanguinheiro (SE Aveiro-Portugal). *Comunicações Serv. Geol. de Portugal*, 8 (2); 267-283.
- CARDOSO FONSECA, E. E SERRANO PINTO, M. (1977) - O uso do limiar de anomalia em prospecção geoquímica: visão geral e alguns comentários. *Comun. Serv. Geol. de Portugal*, 62; 335-359.
- CARDOSO FONSECA, E.; VIEGAS, L.; PEDROSO LIMA, L. AND SOARES J. (1984) - Uma aplicação da análise factorial em prospecção geoquímica (Minas da mata da raíinha-Penamacor). *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, Tomo 70, Fasc. 1; 73-83.
- CARDOSO FONSECA, E., ARAÚJO, J. R., HALL, A. E LUCAS, M. F. (1984) - Variação sazonal do Cu, Zn e Pb na bacia hidrográfica do Rio Vouga: implicações em prospecção geoquímica. *Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol., Univ. Coimbra*, nº 98; 101-123 pp.

-
- CARDOSO FONSECA, E. AND MARTIN, H. (1986) - The selective extraction of Pb and Zn in selected mineral and soil samples, applications in geochemical exploration (Portugal). *J. Geochem. Explor.*, 26; 231-248.
- CARDOSO, J. C.; BESSA, M. T. E MARADO, M. B. (1973) - Carta de Solos de Portugal (1/ 1.000.000). *Agron. Lusit.* (33); 481-602.
- CARRINGTON DA COSTA, (1931) - O Paleozoico Português. Síntese e Crítica. Dissertação de Doutouramento na U.P.Porto.
- CASIMIRO MENDES, J. E ZORRO GONÇALVES, M. (1980) - O Clima de Portugal. Contribuição para o estudo do Balanço Climático de água no solo, e da classificação climática de Portugal Continental. Fasc. XXIV. Instituto Nacional de Metereologia e Geofísica; 283 pp.
- CASIMIRO MENDES, J. E ZORRO GONÇALVES, M. (1980a) - O Clima de Portugal. Contribuição para o estudo do Balanço Cronológico de água no solo, nos meses e no ano, em Portugal Continental. Fasc. XXV. Instituto Nacional de Metereologia e Geofísica; 218 pp.
- CARTA MINEIRA DE PORTUGAL (1960) - Carta Mineira de Portugal à escala 1: 500000. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos elaborada pelas Circunscrições Mineiras do Norte e Sul em colaboração com os Serviços Geológicos.
- CHAO, T. T. (1972) - Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Am. Proc.*, 36; 764-768.
- CHAO, T. T. (1976) - The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Economic Geology*, 71; 1560-1569.
- CHAO, T. T. (1984) - Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal Geochem. Exploration*, 20 (1); 101-135.
- CHAO, T. T. AND SANZOLONE, R. F. (1992) - Decomposition techniques. *Journal Geochem. Exploration*, 44 ; 65-106.
- CHAUSSEPIED, M. (1977) - Manuel des methods de Prelevement et d'Analises: Caracteristiques Physicochimiques et Hydrobiologiques. Volume 1. Reseau National d' Observations de la Quality du Milieu Marine, Brest.
- CHAKRAPANI, G.J. AND SUBRAMANIAN, V. (1993) - Heavy metals distribution and fractionation in sediments of the Mahanadi River basin, India. *Environmental Geology*, 22; 80-87.
- CHORK, C. Y. AND SALIMEN, R. (1989) - Spatial filtering of exploration geochemical data using EDA and

BIBLIOGRAFIA

- robust statistics. *Journal of Geochemical Exploration*, 34. Elsevier Science Publishers; 221 - 243 pp
- CLOSS, L. G. AND NICHOL, I. (1975) - The role of factor analysis and regression analysis in the interpretation of geochemical reconnaissance data. *Can. J. Earth Sci.*; 1316-1330 pp.
- COBA (CONSULTORES PARA OBRAS, BARRAGENS E PLANEAMENTO, S. A.) (1989 a) - Estudo de Caracterização, Perspectivas de Desenvolvimento e Gestão dos Recursos Hídricos na região do Vouga. Relatório Nº2 - Caracterização da Situação Actual. Tomo 1: Geomorfologia, Geologia e Climatologia. Ministério do Planeamento e Administração do Território. Direcção Geral dos Recursos Naturais; 109 pp.
- COBA (CONSULTORES PARA OBRAS, BARRAGENS E PLANEAMENTO, S. A.) (1989 b) - Estudo de Caracterização, Perspectivas de Desenvolvimento e Gestão dos Recursos Hídricos na região do Vouga. Relatório Nº2 - Caracterização da Situação Actual. Tomo 4: Recursos Hídricos. Ministério do Planeamento e Administração do Território. Direcção Geral dos Recursos Naturais; 200 pp.
- COBA (CONSULTORES PARA OBRAS, BARRAGENS E PLANEAMENTO, S. A.) (1989 c) - Estudo de Caracterização, Perspectivas de Desenvolvimento e Gestão dos Recursos Hídricos na região do Vouga. Relatório Nº2 - Caracterização da Situação Actual. Tomo 9: Uso actual da terra (A): Memória e Desenhos. Ministério do Planeamento e Administração do Território. Direcção Geral dos Recursos Naturais; 20 pp.
- COLETO FIANO, I. Y MAESTRO SALMERON, M. T. (1988) - Recogida y Conservation de Muestras (in Águas Subterrâneas: Instrumentation, medida e toma de muestras). Curso Internacional de Hidrologia Subterrânea. Prensa XXI SA; 378 pp.
- COLVOS, G.; HESTA, N. H.; RICCI, G. A. AND SHEPARD, L. S. (1981) - Ion Chromatography with Atomic Absorption Spectrometric Detection for determination of Organic and Inorganic Arsenic Species. *Anal. Chem.*, 53 (4); 610-613.
- CRERAR, D. A.; MEANS, J. L.; YURETICH, R. F.; BORCSIK, M. P.; AMSTER, J. L.; HASTINGS, D. W.; KNOX, G. W.; LYON, K. E. AND QUIETT, R. F. (1981) - Hydrochemistry of the New Jersey coastal plain, II. Transport and deposition of iron, carbon, and selected trace elements in stream, ground and estuary water. *Chem. Geol.*, 33; 23-44.
- CRUCES, M. M. (1984) - Métodos de Análise: Clássicos e Nutrientes. Instituto Hidrográfico, Vol. 1.
- CUSTÓDIO E. Y LLAMAS, M. R. (1976) - Hidrologia Subterrânea. Ediciones Omega, Barcelona.
- DAVEAU, S. (1980) - Dois mapas climáticos de Portugal: nevoeiro e nebulosidade, contrastes térmicos. Relatório nº8. Centro de Estudos Geográficos, Lisboa; 51 pp.
- DAVIS, J. C. (1973) - Statistics and Data Analysis in Geology. John Wiley; 550 pp.

-
- DAVIS, J. C. (1986) - Statistics and Data Analysis in Geology. John Wiley; 646 pp.
- DECRETO LEI Nº 74/90 - Diário da República nº 55 1ª Série de 7 de Março de 1990; 981-1024 pp.
- DIAS CORREIA, A. A. (1980) - Bioquímica nos solos, nas pastagens e forragens. Fundação Calouste Gulbenkian; 777 pp.
- DIAS DE CARVALHO, A. (1971) - Minas de cobre e chumbo entre o Caima e o Alfusqueiro. I Congresso Hispano - Luso - Americano de Geologia Económica. Tomo I, Secção 4. Investigação Mineira, Madrid; 19-23.
- DIÁRIO REGIONAL DE AVEIRO E VISEU (1993) - Águeda - qualidade da água colocada em causa:SMAS respondem e divulgam análises; 16 pp.
- DIONEX (1987) - Ion Chromatography Cookbook. A practical guide to quantitative analysis by Ion Chromatography. Dionex.
- DOMENICO, P. A. AND SCHWARTZ, F. W. (1990) - Physical and Chemical Hydrogeology. John Wiley and Sons; 824 pp.
- DOMINGOS, L.C.G.; FREIRE, J. L.S.; SILVA, F. G.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, E. E RIBEIRO, A. (1983) - The structure of intramontane upper Carboniferous Basins in Portugal. In M.J. L.Sousa e J. T. Oliveira (Editors), The Carboniferous of Portugal. Mem.Serv. Geol. Portugal, 29; 187-194.
- ELRICK, K.A. AND HOROWITZ, A.J. (1986) - Analysis of rocks and sediments for arsenic, antimony and selenium by wet digestion and Hydride Generation Atomic Absorption. Varian Instruments at Work, Number AA-56; 5pp.
- ELSOKKARY AND MULLER (1990) - Assessment and speciation of Cr, Ni, Pb and Cd in the sediments of the river Nile, Egypt. Sci. Total Environ. 97/98; 455 - 463.
- EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1982) - Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater (EPA/604/4-82/029) . United States Environmental Agency; 402 pp.
- EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1983) - Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometric: method for trace element analysis of water and wastes (method 200.7) . United States Environmental Agency; 430 pp.
- ERGIN, M.; SAYDAM, C.; BASTÜRK, Ö; ERDEM, E. AND YÖRÜK, R. (1991) - Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn estuary and Izmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. Chemical Geology, 91; 269 - 285 pp.

BIBLIOGRAFIA

- ESCOFIER, B. ET PÁGES J. (1990) - Analysis Factorielles Simples et multiples. Objectifs, méthodes et interprétation. Dunod, Paris; 267 pp.
- EXPRESSO (1991) - Poluição de crómio ameaça Águeda. Jornal o "Expresso" de 15 de Novembro de 1991.
- EXPRESSO (1993) - A água que nos consome. Dossier da Revista do Expresso de 2 de Outubro de 1993; 62 pp.
- FERREIRA MAGALHÃES, M. C. (1989) - Química de formação dos minerais secundários contendo Arsenatos e Fosfatos Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro; 353 pp.
- FILIPEK, L. H. AND THEOBALD, P. K. JR (1981) - Sequential extraction techniques applied to a porphyry copper deposit in the basin and range province. Journal of Geochemical Exploration, 14; 155-274.
- FLEMING, D.E. AND TAYLOR, G.A. (1978) - Improvement in the determination of total arsenic by Arsine Generation and Atomic – Absorption Spectrophotometry using a Flame – Heated Silica Furnace. Analyst, January: 101–105.
- LORENCE, T. M. (1982) - The speciation of trace elements in waters. Talanta 29; 345-364.
- FÖRSTNER, U. AND SALOMONS, W. (1980) - Trace metal analysis on polluted sediments. Part1 - Assesment of sources and intensities. Envir. Technol. Lett.1: 494-505.
- FÖRSTNER, U. AND SALOMONS, W. (1984) - Metals in the Hydrocycle. Springer - Verlag; 349 pp.
- FÖRSTNER, U. AND WITTMAN, G. T. W. (1981) - Metal Pollution in the Aquatic Environment. Spring Verlag, Berlin; 110-270 pp.
- FOX, L. E. AND WOFYSY, S. C. (1983) - Kinetics of removal of iron colloids from estuaries. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 211-216.
- FRANKLIN, O. (1985) - Development and applications of ion chromatography. American Laboratory; 7 pp.
- FREEDMAN, Y. E.; MAGARITZ, M.; LONG, G. L. AND RONEN, D. (1994) -Interaction of metals with mineral surfaces in a natural groundwater environment. Chemical Geology 116; 111-121.
- G.M.I.E. - GABINETE MUNICIPAL DE INTERVENÇÃO ECOLÓGICA (1988) - A poluição dos tratamentos de superfície no concelho de Águeda. Diagnóstico e Proposta de soluções. Câmara Municipal de Águeda. Associação Industrial de Águeda. Secretaria de Estado do Ambiente; 84 pp.
- GARRETT, R. G. (1969) - The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. Econ. Geol., 64; 568-574.

-
- GARRETT, R. G. (1973) - The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. *Econ. Geol.*, 68; 282-283.
- GARRETT, R. G. AND NICHOL I. (1969) - Factor analysis in the interpretation of regional geochemical stream sediment data. *Q. Color. School Mines*, 64;245-264 pp.
- GARRETT, R. G.; KANE, V. E.. AND ZEIGLER, R. K. (1980) - The Management and Analysis of Regional Geochemical Data. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 13 Nº1/2: 115-152 pp.
- GIBBS, R. J. (1973) - Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science*, 180; 71-73.
- GJERDE DOUGLAS, T. AND FRITZ, S. F. (1987) - *Chromatographic Methods*. Verlag Heidelberg Basel New York..
- GODINHO, M. M. (1974) - Sobre o plutonometamorfismo da região de Guardão (Carmulo-Portugal). *Memórias e Notícias Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra*, 78; 37-77.
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1954) - *Geochemistry*. Clarendon Press, Oxford; 730 pp.
- GOMES, C.S.F. E SERRANO, L. (1980) - As argilas do jazigo sedimentar de Aguada de Cima. Aspectos mineralógicos. *Sociedade Geológica de Portugal*, Vol. XXII, Lisboa; 405-412.
- GOMES, T. I.; COELHO, G. S. P. S. E COELHO, E. M. F. (1992) - A indústria no Concelho de Águeda: o mercado de trabalho. Trabalho efectuado no âmbito da cadeira de Economia Regional; 100 pp
- GRADE, J. E CASAL MOURA, A. (1977) - As argilas do jazigo de Aguada de Cima: síntese dos resultados do seu estudo tecnológico aplicada à exploração. *Boletim de Minas, D.G.M.S.G.*, Vol.14, nº2.
- GRADE, J. E CASAL MOURA, A. (1981) - Le bassin sédimentaire d'Aguada de Cima (Centre du Portugal). *Sociedade Geológica de Portugal*, Vol. XXII, Lisboa; 197-207.
- GRASSHOFF'S, K. (1976) - *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie; 131 pp.
- GRIA - GABINETE DA RIA DE AVEIRO (1988) - Volumes relativos ao 1º, 2º e 3º relatórios semestrais.
- GUNN, A. M. (1983) - An automated hydride generation atomic absorption spectrometric method for the determination of total arsenic in raw and potable waters. *Water Research Centre TR191*; 31 pp.
- HALL, A. E LUCAS, M.F.B. (1981) - Analysis of ammonia in brackish waters by the indophenol blue technique: Comparison of two alternative methods. *Rev. Port. Química*, 23, 205.
- HARDING, J. P. C. AND WHITON, B. A. (1978) - Zinc, Cadmium and Lead in water sediments and submerged plants of the Derwent Reservoir, Northern England. *Wat. Res.* 12, 307 - 316.
-

BIBLIOGRAFIA

- HELING, D.; ROTHE, P.; FÖRSTNER, U. E STOFFERS, P. (1990) - Sediments and Environmental Geochemistry. Selected Aspects and Case Histories. Springer - Verlag; 371 pp.
- HEM, J.D. (1989) - Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water (3 edition). U. S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254; 263 pp.
- HOWART, R. J. AND SINDING-LARSEN, R. (1983) - Multivariate Analysis in Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting. Edited by R. J. Howart, Handbook of Exploration Geochemistry, Volume 2, Elsevier, Amsterdam; 437 pp.
- HOPKINS, D. M. (1991) - An analytical method for hydrogeochemical surveys: inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry after using enrichment coprecipitation with cobalt and ammonium pyrrolidine dithiocarbamate. Journal of Geochemical Exploration, 41: 349 - 361.
- HORMING, F.; KRON, M.D. AND COHEN, Y. (1989) - Trace metal distribution in sediments and benthic fauna of Haifa Bay, Israel. Estuarine, Coastal and Shelf Science (29); 43-56.
- HOROWITZ, A. J. (1991) - A primer on sediment -trace element chemistry. Lewis Publishers, 2^o Edition; 136 pp.
- HUNT, D. T. E. AND WILSON, A. L. (1986) - The chemical analysis of water. General principles and techniques. The Royal Society of Chemistry; 683 pp.
- I.N.E. (1991) - XIII Recenseamento Geral da População. Instituto Nacional de Estatística.
- IVANCIC, I. AND DEGOBBIS, D. (1984) - An optimal Manual procedure for ammonia analysis in natural waters by the indophenol blue method. Water Resources, Vol. 18, N^o9; 1143 - 1147.
- JANEIRO, A. (1987) - Qualidade das Águas em Portugal Continental. SEARN.
- JANSSENS, E.; SCHUTYSER, P. AND HOSTE, J. (1984) - Determination of metals in surface water samples using a commercial computer-controlled monochromator. Applications Jobin Yvon Division D'Instruments S.A.; 2 pp.
- JARVIS, I. AND JARVIS, K. E. (1992) - Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry in exploration geochemistry. Journal of Geochemical Exploration, 44; 139 - 200.
- J.O.C.E.- JORNAL OFICIAL DAS COMUNIDADES EUROPEIAS (1986) - Directivas do Conselho de 12 de Junho de 1986 relativas à protecção do ambiente e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração Directiva da CEE 86/278/CEE.
- JULIVERT, M., FONTBOLE, J. M., RIBEIRO, A. E CONDE, L. E. N. (1972) - Mapa tectónico de la Península

-
- Ibérica-y Baleares. Memoria explicativa (1974). Inst. Geol. Min. España; 113 pp.
- KENT, A.; HOROWITZ, A. AND HOROWITZ, E. (1986) - Analysis of rocks and sediments for arsenic, antimony and selenium, by wet digestion and hydride generation atomic absorption. Varian Instruments at Work-AA-56; 5 pp.
- LACERDA, L. D.; PFEIFFER, W. C. AND FISZMAN, M. (1987) - Heavy metal distribution, availability and fate in Sepitiba Bay, S.E. Brazil. *The Science of the Total Environment*, 65; 163-173.
- LECOMTE P. AND SONDAG, F. (1980) - Regional geochemical reconnaissance in the Belgian Ardennes, secondary dispersion patterns in stream sediments. *Mineralium Deposita*, 15(1); 47-60.
- LEPELTIER (1969) - A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Economic Geology*, Vol.64; 538 - 550.
- LOUMA, S. N. AND JENNE, E. A. (1975) - Factores affecting the availability of sediment-bound cadmium to the estuarine deposit-feeding clam *Macoma balthica*. Proc. 4th Nat. Symp. on Radioecology, Corvallis. ERDA Rep. 750503; 283-291.
- LORING, D. H. (1978) - Geochemistry of zinc, copper and lead in the sediments of the estuary and Gulf of St. Lawrence. *Can. J. Earth Sci.*, 15: 757-772.
- LORING, D.H. AND RANTALA, R.T.T. (1992) - Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews*, 32; 235-283.
- MARGARIDA VAIRINHO, M. E CARDOSO FONSECA, E. (1990) - Distribuição de Fe, Mn, Zn e Pb na zona de oxidação supergénica do jazigo da Preguiça (Alto Alentejo, Portugal). Determinação das fases suporte do Zn, Pb e Cu por Extração Química Selectiva Sequencial. *Geociências, Revista da Univ. de Aveiro*, Vol. 4, fasc.1; 97-110 pp.
- MARTIN, J. M. ; NIREL, P. AND THOMAS, A. J. (1987) - Sequential Extraction Techniques: Promises and Problems. *Marine Chemistry* 22; 313-341 pp.
- MARTIN, H.; WILHELM, E.; LAVILLE-TIMSIT, L.; LECOMTE, P.; SONDAG, F. AND WARNANT, P. (1984) - Enhancement of stream-sediment geochemical anomalies in Belgium and France by selective extractions and mineral separation. *Journal Geochem.Explor.*, 20; 179-203.
- MEDINA, J. M. P. G. (1988) - Contribuição para o conhecimento da litoestratigrafia e da estrutura do Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico (Região do Caramulo-Portugal). Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, Universidade de Aveiro; 51 pp.
- MENDIA DE CASTRO (1986a) - Carta litológico-geotécnica do Concelho de Albergaria a Velha. Notícia
-

BIBLIOGRAFIA

- Explicativa. Ministério do Plano e da Administração do território. Direcção-Geral da Administração Autárquica; 25 pp.
- MENDIA DE CASTRO (1986b) - Carta litológico-geotécnica do Concelho de Anadia. Notícia Explicativa. Ministério do Plano e da Administração do território. Direcção-Geral da Administração Autárquica; 25 pp.
- MENDIA DE CASTRO (1986c) - Carta litológico-geotécnica do Concelho de Águeda. Notícia Explicativa. Ministério do Plano e da Administração do território. Direcção-Geral da Administração Autárquica; 25 pp.
- MIESCH A. T. (1967) - Theory of error in geochemical data. U. S. geological Survey Prof. Paper; 574A.
- MOREIRA, J. C. B. (1974) - Substâncias minerais não metálicas do distrito de Aveiro. Contribuição para o conhecimento das suas indústrias extractiva e transformadora. Separatas do Vol. XXIII, Fascs. 1-2 de "Estudos, Notas e Trabalhos" do Serviço de Fomento Mineiro, Vol. 19; 89 pp.
- MORIARTY, F. AND HANSON, H.M. (1988) - Heavy metals in sediments of the river Ecclesbourne, Derbyshire. Wat. Res. Vol.22 N°4; 475-480.
- MULLER (1979) - Schwermetall in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. Umschau, 79; 778-783.
- MURTEIRA, B. F. J. AND BLACK, G. H. J. (1983) - Estatística Descritiva. McGraw-Hill; 285 pp.
- NAKATA, F.; HARA, S.; MATSUO, H.; KUMAMARU, T. AND MATSUSHITA, S. (1985) - Fractional determination of Chromium (III) and Chromium (VI), via Ion Chromatography with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Detection. Anal. Sci.1(2); 157-160.
- NICHOL, I., GARRETT, R. G. AND WEBB, J. S. (1969) - The role of some statistical and mathematical methods in the interpretation of regional geochemical data. Econ. Geol., 64; 204-220 pp.
- OLIVEIRA DA SILVA, M. (1984) - Hidrogeologia do Algarve Oriental. Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para a obtenção do Grau de Doutor em Geologia; 247 pp.
- PALAIN, C. (1976) - Une série détritico terrigène les "Grés de Silves": Trias e Lias inférieur du Portugal. Serviços Geológicos de Portugal (D.G.G.M.), Memória n°25.
- PARSONS, M.L.; MAJOR, S. AND FORSTER, A. R. (1983) - Trace element determination by Atomic Spectroscopic Methods. Status of Art. Applied Spectroscopy, Vol. 37(5); 411-418.
- P.D.M. (1988) - Plano Director Municipal do Concelho de Águeda: 6 Volumes.
- PEARCE, F.M. (1991) - The use of ICP-MS for the analysis of natural waters and an evaluation of sampling techniques. Environmental Geochemistry and Health, Vol. 13(2); 50-55.

-
- PERA, T, CUNHA, M., BARROS, M. E DIAS, A. (1977) - Concentração de metais pesados e pesticidas nos sedimentos das zonas do estuário do Sado usadas para cultivo de ostras. *Comun. Serv. Geol. Port.*, T. LXII; 85 - 134.
- PEREIRA, E.; GONÇALVES, L. S. M. E MOREIRA, A. (1980) - Notícia Explicativa da Folha 13-D de Oliveira de Azeméis. *Carta Geológica de Portugal na escala 1: 50000*. Direcção Geral de Geologia e Minas. Serviços Geológicos de Portugal; 68 pp.
- PEREIRA GIL, M. C. (1988) - Estudo ecológico das diatomáceas dos rios Águeda, Agadão e Alfusqueiro. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro; 389 pp, 71 plates.
- PEREIRA, H. E SOUSA, A. J. (1991) - Análise de Dados Geológico-Mineiros. AFAIRS - Departamento de Minas do Instituto Superior Técnico.
- PONS, J.; PARRA, M. AND JULIUS, C. (1988) - Teneurs en métaux lourds des sédiments fins de la baie de Fort-de France, Martinique, Petites Antilles françaises. *Oceanol. Acta*, 11; 47-54 pp.
- RAURET, G.; RUBIO, R.; LOPEZ-SANCHEZ, J. F. AND CASASSAS, E. (1988) - Determination and speciation of copper and lead in sediments of a mediterranean River (River Tenes, Catalonia, Spain). *Water Res.* 22, N°4; 449-455.
- RIBEIRO, A.; MONTEIRO, M E CONDE, L. (1974) - Carta Tectónica de Portugal à escala 1: 1000000. Editada pelos Serviços Geológicos de Portugal.
- RIBEIRO, C. (1860) - Memória sobre o Grande Filão Metalífero que passa ao Nascente D'Albergaria a Velha e Oliveira de Azeméis. *Academia Real das Sciencias de Lisboa*, Tomo II Lisboa; 51-105 pp.
- ROBINSON, A. R. (1970) - Sediment, our greatest pollutant? Winter Meeting, Amer. Soc. Agric. Engin. Paper 70 - 701, in *Focus on Environmental Geology* edited by Ronald Tank, Oxford University Press; 538 pp.
- ROGADO, Q. E RAMOS, F. (1982) - Notas acerca dos solos do Médio e Baixo Vouga. C.N.R.O.A., Aveiro.
- ROGADO, Q. E RAMOS, F. (1985) - Carta preliminar dos solos do Baixo Vouga. C.N.R.O.A., Aveiro.
- ROGADO, Q. E RAMOS, F. (1988) - Carta de Solos- Vale do Águeda. Ministério da Agricultura, Pescas e Alimentação. Direcção Geral de Hidráulica e Engenharia Agrícola P.23 R.3.89; 113 pp.
- ROSE, A. W. (1979) - The mode of occurrence of trace metals in soils and stream sediments applied to geochemical exploration. *Geoch. Exploration, Spec Vol. 2*, Vol.11; 587-593.
- ROSE, A. W., HAWKES, E. H. AND WEBB, J. S. (1979) - *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press, London;
-

BIBLIOGRAFIA

- ROSE, A. W., WESOLOWSKI, D. AND SMITH, A. T. (1983) - Ground-Water geochemistry of uranium and other elements, Montecello Area, New York. *J. Geochem. Explor.*, 19; 163-186 pp.
- ROSE, A. W. AND SUHR, N. H. (1971) - Major element content as a means of allowing for background variation in stream-sediment geochemical exploration. Boyle, R.W. (edition). *Geochem. Explorat., CIM Spec. Vol.11*; 587-593.
- SAAGER, R. AND SINCLAIR, A. J. (1974) - Factor analysis of stream sediment geochemical data from the Mount Nansen area, Yukon Territory. Canada. *Mineral deposita*, 9; 243-252..
- SALOMONS, W. (1995) - Environmental impact of metals derived from mining activities. Process, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52; 5-23.
- SALOMONS, W. AND FORSTNER, U. (1980) - Trace metal analysis on polluted sediments. Part II: Evaluation of Environmental Impact. *Environmental Technology Letters*, Vol. 1;506-517 pp.
- SERRANO, L. (1979) - A carga em suspensão transportada pelo rio Cértima. Primeira Abordagem. *Bol. Mus. Lab. Min. e Geol. da faculdade de Ciências*, 6(1); 285-295.
- SAHU, K. C. AND BHOSALE, U. (1991) - Heavy metal pollution around the island city of Bombay, India. Part I: quantification of heavy metal pollution of aquatic sediments and recognition of environmental discriminants. *Chemical Geology*, 91; 263 - 283 pp.
- SHAW, D. M.(1961) - Element distribution law in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 23: 116-134.
- SILVA, M. O. (1984) - Hidrogeologia do Algarve Oriental. Tese de Dissertação para obtenção do Grau de Doutor: 260 pp.
- SINCLAIR (1974) - Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*, 3(2); 129-149.
- SINCLAIR (1976) - Applications of probability graphs in Mineral Exploration. *Association of Exploration Geochemists, Special Volume n°4*; 95 pp.
- SMALL, H. (1989) - Ion Chromatography. Plenum Press; 276 pp.
- SMALL, H.; STEVANS, T.S. AND BAUMAN, W. C.(1975) - Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection. *Anal. Chem.* 47; 1801-1809.
- SHOLKOVITZ, E. R. (1976) - Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 40; 831-845.

-
- SOARES DA GRAÇA, S. (1988) - Águeda Antiga - Antologia Serafim Gabriel Soares da Graça. Artipol, 170 pp.
- SOARES DE CARVALHO, G. (1946) - As formações geológicas mais antigas da orla mesozóica ocidental de Portugal. Dissertação de Doutoramento na Universidade de Coimbra.
- SOARES, J., RODRIGUES, L., VIEGAS, L., PEDROSO LIMA, L. E CARDOSO FONSECA, E. (1985) - Cartografia de Imagens Geoquímicas por Filtragem Linear: Aplicação à Área de Fundação-Penamacor. Comun. Serv. Geol. Portugal, Tomo 71, fasc.2; 223-230 pp.
- SOLORZANO, L. (1986) - Determination of ammonia in natural waters by the phenolypochlorite method. Limnol. Oceanogr., 14; 799-801.
- STEWART, B. M. (1985) - Effect of temperature on the formation of indophenol blue in a spectrophotometric method for the determination of ammonia. Water Research, Vol.19, Nº11; 1443 – 1445.
- STEVANS, T. S.; DAVIES, J. C. AND SMALL, H. (1981) - Hollow fiber ion exchange suppressor for Ion Chromatography. Anal. Chem.53; 1488.
- STRICKLAND, J.D.H. AND PARSONS, T. R. (1972) - A Practical Handbook of Seawater Analysis. 2nd Edition, Vol. 167; 310 pp. Bulletin of the Fisheries Research Board of Canada, Ottawa.
- STUMM, W. (1992) - Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley & Sons, INC.; 428 pp.
- SUNDBY, B.; SILVERBERG, N. AND CHESSELET, R. (1981) - Pathways of manganese in an open estuarine system. Geochim. Cosmochim. Acta, 45: 293-307.
- TEIXEIRA, C. (1972) - Carta Geologica de Portugal 1: 500000. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- TEIXEIRA, C. E GONÇALVES, F. (1980) - Introdução à Geologia de Portugal. Instituto Nacional de Investigação Científica; 475 pp.
- TENNANT, C. B. AND WHITE, M. L. (1959) - Study of the distribution of some geochemical data. Economic Geology 54 (7):1281-1290.
- TERASHIMA, S. (1976) - The determination of arsenic in rocks, sediments and minerals by arsine generation and atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta, 86;43-51.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, G.C. AND BISSON, M. (1979) - Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 51: 844-851.
- TILLER, K.G.; MERRY, R.H.; ZARCINAS, B.A. AND WARD, T.J. (1989) - Regional Geochemistry of Metal-

BIBLIOGRAFIA

- Contaminated Surficial Sediments and Seagrasses in Upper Spencer Gulf, South Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* (28); 473-493.
- THOMPSON, K.C. AND THOMERSON, D.R. (1974) - Atomic absorption studies on the determination of antimony, arsenic, bismuth, germanium, lead, selenium, tellurium and tin by utilising the generation of covalent hydrides. *Analyst* 99; 595-601.
- TRIPATHI, V. S. (1979) - Factor Analysis in geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.*,11(3); 263-275.
- TUIN, B. J. W. AND TELS, M. (1988) - Extractibility and distribution of six heavy metals in artificialy polluted and waste site clay soils. In: *Heavy metals in the hydrocycle*. Edited by M. Astrue and J.N. Lester; 705 pp.
- VIETZ, J. G. AND O'LEARY, R. M. (1992) - The role of atomic absorption spectrometry in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 44; 107 -138.
- VONK, N. (1984) - Ion Chromatography with a higt-capacity Ion.Exchanger and refractive index ultraviolet and conductivity detection systems. *European Spectroscopy News*, 53; 25-27.
- VOTH-BEACH, L.M. AND SHRADER, D.E.(1980) - Reduction of Interferences in the Determination of Arsenic and Selenium by Hydride Generation. *Spectroscopy*, Vol.1; N°0; 5 pp.
- WEBB, J. S. (1971) - Regional Geochemical Reconnaissance in Medical Geography. *Geol. Soc. Americ. Man*, 123; 31-42.
- WEHRLI, B.; SULZBERGER, B. AND STUMM, W, (1989) - Redox processes catalyzed by hydrous oxide surface. *Chemical Geology*, 78; 167-179.
- WELZ, B. AND MELCHER, (1981) - Mutual interactions in the hydride technique in atomic absorption spectrometry. Part 1 - Influence of selenium on arsenic determination. *Analytica Chimica Acta*, 131; 17-25.
- WELZ, B. AND SCHUBERT-JACOBS, M. (1986) - Mechanisms of Transition Metal Interferences in Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. Part 4—Influence of acid and Tetrahydroborate Concentrations on Interferences in Arsenic and Selenium Determinations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol.1; 23–27 pp.
- WOODSWORTH, G. J. (1971) - A geochemical drainage survey and its implications for metalogenesis, Central Coast Mountains, British Columbia. *Econ. Geol.*,66;1104-1120 pp.
- WORKING PARTY ON STABILIZATION OF SAMPLES FROM THE HYDROCHEMISTRY TEAM OF THE GERMAN CHEMISTIS ASSOCIATION (1980) - Preservation of Water Samples. *Water Research*, Vol.15; 233-241 pp.

ZHANG, J.; HUANG, W.W. AND MARTIN, J.M. (1988) - Trace Metals Distribution in Huanghe (Yellow River) Estuarine Sediments Estuarine, Coastal and Shelf Science (26); 499-516.

ANEXO I

RESULTADOS ANALÍTICOS CORRESPONDENTES À CAMPANHA GLOBAL DE RECOLHA DE SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA

ANEXO I

N°	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
1	557225	500725	27	57	232	21	39	34	245	3,6	2,1
2	557300	500700	76	65	270	32	48	30	303	3,6	2,8
3	557538	500968	21	78	206	17	23	12	202	1,7	2,7
4	557638	500850	33	104	116	10	21	12	46	1,6	2,1
5	557950	501065	14	46	165	15	20	11	72	1,5	3,0
6	558113	501150	19	58	108	17	22	7	176	1,6	3,0
7	558050	501175	18	52	192	17	24	10	126	1,9	3,0
8	560075	502350	14	39	113	17	26	21	266	2,1	2,1
9	559925	502350	12	40	100	15	24	19	153	1,9	2,3
10	559925	502188	13	39	101	14	24	21	163	2,1	2,3
11	559850	501888	14	39	123	15	24	21	178	1,9	2,3
12	559900	501625	13	48	91	11	20	22	138	1,9	2,1
13	560000	501413	11	46	110	15	27	25	186	2,1	2,4
14	558625	501478	38	49	57	11	14	4	57	0,9	2,4
15	558125	501450	17	56	145	20	30	15	149	2,6	3,2
16	558025	501500	17	50	40	18	31	22	333	2,6	2,5
17	557900	501713	8	44	91	13	17	7	65	1,3	2,4
18	557450	501600	32	54	72	15	33	32	143	4,0	2,3
19	556950	500800	37	63	175	33	51	31	368	4,4	2,6
20	556913	500638	47	75	150	25	54	40	134	6,4	2,8
21	556875	500875	34	54	159	35	52	31	422	3,9	2,6
22	556913	501650	31	45	86	33	46	28	339	3,9	2,4
23	557038	501625	27	45	902	16	37	27	122	3,0	2,0
24	557113	501363	26	78	197	25	38	20	385	3,1	3,2
25	557175	501113	30	57	200	23	42	33	242	3,2	2,3
26	557300	501100	23	45	184	18	33	42	110	3,0	2,2
27	560675	500313	23	49	89	17	25	27	296	3,4	2,5
28	560775	500225	26	38	79	20	31	46	217	3,7	2,9
29	560950	500150	13	57	99	17	22	22	136	2,4	3,1
30	560525	500350	31	115	118	22	38	35	238	4,2	2,9
31	560425	500175	15	50	97	17	23	24	133	2,4	3,0
32	559975	501100	16	47	132	18	24	23	228	2,3	3,1
33	559925	500813	13	47	108	18	24	25	162	2,4	2,9
34	559900	500650	17	53	116	19	27	28	197	2,4	3,0
35	559775	500700	25	165	210	19	27	28	114	1,7	3,1
36	559650	500825	16	49	115	20	26	26	192	2,4	3,1
37	559500	500800	18	51	108	19	35	27	94	3,3	3,0
38	559288	500413	19	54	124	21	25	24	285	2,4	3,1
39	559187	500425	25	48	126	17	23	24	283	2,0	2,7
40	559113	500288	24	57	113	22	38	30	152	3,5	3,2
41	559400	500625	19	51	171	21	26	31	285	2,5	3,1
42	558575	499338	47	119	135	21	31	29	153	3,1	2,2
43	558425	499125	880	235	229	38	53	33	269	5,0	4,9
44	557600	499213	269	87	195	28	45	44	187	3,6	3,2
45	560513	499775	10	25	49	14	18	19	160	2,1	2,0
46	560450	499850	19	53	67	23	26	16	254	2,3	3,5
47	560275	499945	18	52	48	21	26	21	234	2,3	3,3
48	560063	500063	9	43	19	18	22	22	133	2,0	3,1
49	559825	500163	14	50	110	23	25	18	229	2,1	3,6
50	558975	500025	15	47	111	21	25	21	324	2,1	3,1

Sedimentos de linhas de água - Campanha global.

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
51	559013	499798	15	48	119	19	26	26	190	2,3	3,1
52	559675	500375	20	50	121	20	24	19	169	2,1	3,1
53	554700	497438	98	107	130	19	23	22	94	2,5	3,6
54	554850	497625	109	88	236	20	24	21	147	2,1	3,8
55	558150	499913	16	52	105	19	26	15	138	2,1	3,5
56	558263	499750	20	48	141	24	33	29	224	2,6	3,6
57	557938	500100	24	66	150	32	34	21	315	2,6	4,0
58	557038	499950	610	326	497	31	32	15	302	3,0	5,8
59	557725	499938	673	487	284	24	31	25	117	2,6	4,7
60	557238	500013	373	2451	99	12	13	12	10	3,7	2,4
61	557550	500350	316	696	462	27	23	17	22	33,6	5,2
62	557625	500388	11	68	264	22	30	27	64	1,7	3,5
63	558363	501275	14	15	91	15	16	7	39	0,9	2,7
64	558275	500238	9	16	36	18	17	7	33	0,7	3,5
65	559100	499688	20	54	208	30	51	35	201	4,1	4,0
66	558900	499738	20	15	134	23	30	22	226	2,3	3,5
67	559338	498775	14	12	97	43	54	31	366	5,1	3,3
68	559075	498925	31	20	158	36	44	34	201	3,5	3,1
69	558725	498400	20	15	98	30	42	28	200	3,7	3,1
70	558438	499550	32	13	118	39	58	30	273	4,8	3,3
71	558425	499688	18	13	102	21	30	31	163	2,7	3,1
72	558288	499575	17	16	140	30	33	25	171	2,4	3,2
73	557500	499713	71	26	160	19	23	22	60	1,7	3,6
74	556150	498825	39	22	325	56	58	35	362	3,5	4,4
75	556238	499150	57	32	259	37	60	38	229	4,3	4,1
76	556813	499650	37	12	73	20	31	30	182	3,9	2,3
77	556863	499725	61	20	206	30	50	38	171	3,8	3,9
78	557200	499688	65	96	168	17	43	40	147	3,8	2,4
79	557463	499950	42	65	250	16	43	27	122	1,9	2,2
80	556863	498763	22	55	156	19	32	32	177	2,6	2,3
81	557350	499525	169	79	301	22	31	37	160	1,8	4,3
82	556925	499345	21	62	138	20	32	36	183	2,6	2,1
83	557063	499588	199	85	305	21	26	27	211	2,3	3,1
84	554725	497650	37	60	255	56	100	37	471	3,8	3,2
85	555125	497750	36	66	205	34	53	39	564	5,0	2,3
86	555225	497625	26	73	253	19	30	25	149	1,8	2,9
87	555550	497800	257	73	222	22	24	22	201	2,7	2,5
88	555788	497948	202	71	316	20	26	24	189	1,9	3,3
89	556275	498363	321	65	316	42	56	42	503	4,3	2,5
90	555600	497575	25	71	265	37	55	51	375	4,4	3,0
91	555863	498088	42	76	194	15	20	24	130	1,6	2,2
92	556263	498498	164	73	322	20	24	30	203	2,4	2,9
93	556625	499000	199	82	230	20	25	27	165	2,1	2,5
94	557088	499008	99	74	252	20	27	32	156	2,3	2,5
95	554025	497700	238	89	250	19	24	24	141	2,7	2,7
96	554475	496950	27	72	114	36	53	46	401	5,5	2,0
97	553788	496088	59	61	118	14	21	22	73	2,0	2,0
98	553675	496010	26	57	74	15	28	31	70	3,6	1,7
99	553875	495675	32	55	230	29	48	30	258	4,8	2,5
100	553238	495625	23	94	291	18	29	21	123	2,6	2,9
101	553288	494700	37	73	365	47	65	29	348	5,1	3,5

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

ANEXO I

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
102	552950	494275	40	60	110	50	51	35	632	5,2	2,8
103	552900	493925	36	61	159	107	59	35	1356	4,3	3,5
104	552563	492313	34	49	236	42	64	35	396	4,7	3,1
105	552370	492013	111	70	252	17	25	23	122	2,6	3,5
106	552363	491675	37	54	240	42	68	37	487	4,9	3,1
107	551150	491075	155	64	210	16	24	24	110	2,6	3,3
108	552638	495475	396	60	738	107	62	36	1163	3,8	3,3
109	552225	494200	46	105	283	40	57	34	309	4,1	3,6
110	554263	496800	73	71	176	15	21	23	101	2,2	2,7
111	552850	494978	101	60	205	15	23	25	118	2,4	2,7
112	552375	494175	98	58	199	17	24	25	120	2,4	2,8
113	552013	493425	81	62	175	14	22	26	113	2,5	2,2
114	552000	492250	231	67	263	19	28	26	143	2,7	3,5
115	551863	491405	151	82	203	18	28	36	151	2,6	2,9
116	546975	497760	29	35	47	10	20	21	90	1,2	1,6
117	545225	488175	150	41	84	13	16	16	165	1,6	1,4
118	545500	488200	40	39	149	8	17	13	145	1,7	1,3
119	545363	488575	45	40	48	8	14	14	69	1,4	1,4
120	544813	488500	38	40	38	10	21	20	61	1,8	1,4
121	546450	488750	92	56	326	12	69	30	107	2,3	1,7
122	546250	488238	6	38	29	8	20	11	80	1,9	1,4
123	545875	487625	40	49	74	11	23	21	244	3,4	1,6
124	545950	487175	14	33	40	8	13	18	275	1,2	1,2
125	545200	486675	9	62	51	18	29	32	266	2,3	2,1
126	547200	486500	17	42	50	11	25	23	72	1,8	1,7
127	547063	486350	306	193	798	6	458	262	68	1,4	1,5
128	545988	487150	2106	278	5966	18	13618	47730	73	5,6	6,7
129	547275	487300	14	55	37	20	29	26	129	1,9	2,9
130	547475	487650	9	37	27	6	15	14	61	1,2	1,0
131	546925	487738	15	78	69	13	40	24	251	1,9	1,7
132	546663	487738	18	65	145	15	44	25	98	1,9	2,3
133	546425	486875	52	2842	3905	20	29	39	200	2,0	5,0
134	546150	486900	58	34	105	8	419	126	97	1,7	1,4
135	544900	486963	39	29	38	12	16	20	240	1,1	1,7
136	545000	486950	25	24	23	6	8	10	116	0,6	1,1
137	544600	487063	43	35	90	18	25	28	2781	2,1	2,0
138	543950	487275	23	31	50	15	24	27	259	2,1	1,9
139	544325	487775	15	29	41	14	19	22	280	1,5	1,8
140	544275	487925	29	36	47	19	25	27	198	1,9	2,0
141	544263	488425	16	48	67	18	24	25	111	2,3	2,5
142	544000	488750	151	53	87	11	18	13	203	1,4	1,7
143	543575	488438	10	51	55	15	16	14	341	1,4	1,8
144	543375	487950	17	33	38	13	44	17	295	1,5	1,7
145	543788	487625	11	46	255	13	12	17	209	0,8	1,4
146	546850	486250	13	50	58	12	22	16	228	2,3	1,8
147	546525	485950	28	320	1898	20	93	76	214	1,2	2,1
148	546525	485638	27	208	440	10	123	60	147	0,9	1,8
149	546075	485850	30	70	102	13	22	31	107	2,0	2,0
150	541488	494038	14	40	37	11	13	13	124	1,1	1,9
151	541650	493700	57	45	54	15	20	17	118	1,9	2,4
152	542075	493488	35	38	45	16	20	15	155	0,9	2,4

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
153	542725	493150	28	42	71	17	18	13	78	1,8	2,3
154	542800	493063	37	40	38	20	21	14	75	1,8	2,3
155	543013	493825	117	45	35	20	24	16	44	1,4	2,5
156	543338	493470	21	50	31	15	18	13	40	0,9	2,0
157	543413	492525	22	39	45	15	16	13	38	1,1	2,2
158	543588	492325	29	43	51	18	149	53	106	1,2	2,3
159	543850	493370	37	66	28	17	19	16	64	1,2	2,2
160	544088	492810	58	35	54	20	27	22	44	1,5	2,5
161	544313	492788	9	39	35	18	22	15	45	1,9	2,3
162	544563	492900	19	59	39	17	99	46	33	2,1	2,7
163	544600	493050	7	41	40	25	26	16	92	2,8	2,6
164	544775	493523	7	40	38	22	21	12	99	2,3	2,4
165	544138	494050	30	192	98	17	24	19	41	1,7	2,6
166	542625	494645	7	35	26	13	14	11	15	0,7	2,0
167	541938	495275	26	243	65	27	25	18	110	7,4	3,4
168	542775	494650	18	38	39	19	24	17	28	1,7	2,4
169	544300	494395	11	48	41	21	24	19	29	4,9	2,7
170	543800	492063	31	40	59	21	28	21	185	2,1	2,7
171	544300	491575	41	72	103	17	29	34	87	1,5	2,4
172	544650	491600	180	45	129	21	31	25	212	2,2	2,7
173	545588	491850	63	58	84	19	25	20	304	1,4	2,5
174	545300	491994	49	58	232	17	21	19	60	0,9	2,5
175	546125	491875	68	45	82	14	21	16	43	0,8	2,5
176	546450	491900	401	73	478	12	121	168	32	0,8	2,4
177	546325	492338	325	57	301	18	152	172	26	0,8	2,3
178	545775	493025	2344	122	2722	14	967	623	66	1,0	3,0
179	545625	493400	105	51	369	20	1270	496	41	1,2	2,8
180	546000	492625	549	58	763	12	342	286	17	0,7	2,2
181	546425	492425	53	80	53	13	18	14	32	0,7	2,3
182	546200	493075	55	45	40	15	19	11	23	0,8	2,2
183	546475	492750	93	67	65	16	22	12	69	1,1	2,7
184	546675	493725	30	58	77	21	95	56	62	1,1	2,5
185	546975	493188	40	40	79	10	67	99	81	0,7	1,6
186	547400	492600	55	53	101	16	117	90	94	0,8	2,4
187	547525	492638	15	92	39	18	26	27	187	1,1	2,4
188	547913	492075	62	58	83	21	83	69	76	1,1	2,8
189	548150	492225	168	63	149	14	18	13	59	0,8	2,1
190	548075	492688	26	53	53	18	24	15	48	0,9	2,4
191	548050	492975	9	32	19	7	8	9	39	0,3	1,6
192	548225	493475	44	42	72	31	40	21	197	1,2	2,9
193	548150	493563	46	57	57	21	32	20	1027	1,3	2,9
194	547975	493425	29	44	41	17	24	16	683	0,8	2,7
195	547550	493925	10	36	36	14	20	15	827	1,0	2,3
196	548525	492525	58	54	357	51	93	38	393	3,8	3,3
197	548750	492688	61	44	77	54	54	37	175	0,3	3,2
198	547525	491436	981	118	828	21	236	140	70	1,1	3,0
199	549288	492938	45	48	664	95	124	35	1134	3,9	3,6
200	549275	493025	82	59	3154	57	116	42	563	3,3	3,5
201	549725	493500	28	60	785	32	51	32	105	1,8	3,0
202	549713	493975	14	38	55	16	34	31	93	2,7	2,2
203	540400	494000	23	52	66	20	36	44	53	2,4	2,4

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

ANEXO I

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
204	540375	493825	47	206	338	42	56	36	203	2,8	3,6
205	541038	494288	41	75	75	13	26	30	32	2,1	2,0
206	540875	493500	780	97	516	17	44	36	59	2,9	2,6
207	540175	493488	51	72	276	123	53	30	1001	2,7	2,7
208	549650	492200	9	42	50	16	29	23	71	2,2	2,1
209	549950	491425	65	56	189	36	49	28	435	2,5	2,9
210	549400	491488	36	77	102	48	59	54	812	6,3	3,4
211	550800	492250	63	73	103	17	38	31	75	2,7	2,2
212	553488	492038	26	88	49	10	18	39	48	2,1	2,3
213	553775	492550	57	71	71	21	33	35	52	3,3	2,6
214	553775	492775	36	69	95	31	35	41	128	2,9	2,6
215	554150	493325	39	67	164	24	36	36	106	2,8	2,9
216	553820	493250	40	64	212	44	47	41	216	3,0	3,1
217	553725	493713	55	54	70	21	34	44	90	3,4	2,7
218	553675	493888	32	40	37	21	27	36	29	3,1	2,8
219	554175	492963	84	69	91	17	34	36	82	2,8	2,7
220	557300	493550	26	62	226	27	45	32	138	2,8	2,4
221	556975	493513	39	48	211	56	72	71	574	5,2	3,5
222	556750	493500	27	44	186	28	42	31	192	3,1	2,7
223	555900	493875	26	54	125	22	36	36	130	3,4	2,3
224	555725	493788	32	86	200	27	38	35	109	2,9	2,9
225	555713	493650	79	50	192	36	46	33	225	3,8	3,2
226	556300	493088	34	177	255	28	41	42	181	3,5	3,0
227	556363	492713	34	185	361	34	46	34	150	3,7	3,6
228	555800	492725	34	69	105	31	38	41	174	3,7	2,9
229	555313	492413	33	90	209	34	47	32	174	3,1	3,5
230	554875	492475	39	260	471	38	57	38	225	3,7	4,1
231	554750	492313	39	297	355	31	52	31	206	3,6	3,3
232	551550	491975	34	198	44	19	28	35	31	2,6	3,0
233	551313	493875	54	61	66	17	27	32	69	2,7	2,7
234	551988	494963	47	55	46	21	34	35	85	3,5	3,1
235	552750	496688	41	43	95	38	49	37	78	3,2	3,0
236	552913	495900	40	42	124	66	79	33	455	3,6	3,6
237	553075	496550	24	29	56	17	29	41	39	2,9	2,7
238	553538	497000	40	51	95	34	43	34	118	3,2	3,5
239	553813	497113	39	55	109	50	45	35	267	3,4	3,3
240	552063	493963	52	99	468	111	85	30	914	4,3	5,9
241	551850	493063	74	205	443	82	97	32	498	3,8	5,6
242	551838	493225	66	117	419	99	65	32	563	4,0	4,6
243	543700	491325	41	55	67	20	26	18	737	2,8	3,0
244	543000	491700	11	40	13	10	10	6	56	0,5	2,0
245	542875	492000	71	51	69	18	23	18	53	1,2	2,8
246	540538	495538	236	170	344	31	46	21	162	2,6	5,1
247	541050	495650	48	94	102	28	36	18	247	3,1	3,5
248	540963	494613	24	38	24	10	13	9	133	0,5	2,1
249	540850	494775	24	38	40	16	21	15	218	1,1	2,6
250	541150	494000	155	64	197	20	25	16	285	3,0	2,9
251	541225	493825	23	43	46	10	11	11	312	1,0	1,4
252	541313	493713	50	47	40	14	16	10	99	1,2	2,0
253	543125	490925	3	46	66	15	18	14	247	1,2	2,0
254	543275	491038	34	36	36	12	10	10	757	0,9	1,5

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
255	542500	491050	15	42	32	15	14	8	63	5,8	2,4
256	542325	490925	9	45	23	9	11	7	33	1,2	1,4
257	542250	490663	13	36	49	21	19	23	563	2,3	2,0
258	542225	490225	9	35	43	12	19	16	78	2,1	1,6
259	542938	489600	38	52	58	18	24	15	184	3,3	2,1
260	543475	490225	14	39	34	14	15	14	50	1,0	2,1
261	543413	490650	9	35	27	11	11	12	596	0,4	1,3
262	543138	489450	12	32	30	13	13	14	66	1,6	1,9
263	543488	489713	39	40	47	18	16	15	325	1,1	1,4
264	544475	489600	15	41	41	12	20	21	45	2,0	1,5
265	544125	490000	14	46	53	13	16	15	423	1,1	1,5
266	543850	490625	11	33	36	15	21	14	2424	0,7	2,0
267	545913	491163	35	62	233	20	28	29	1838	1,3	2,1
268	545575	491150	87	55	87	15	19	17	444	0,8	2,1
269	544900	491063	26	40	39	11	14	12	2302	0,5	1,8
270	546900	491125	192	211	567	24	42	32	484	2,3	3,5
271	547125	490775	4	225	27112	10	10	1562	121	1,9	2,7
272	547550	490650	175	114	583	12	650	499	75	1,0	2,6
273	546175	490263	27	45	55	17	24	17	392	1,1	2,0
274	546113	490100	101	40	63	9	20	20	79	1,1	1,4
275	545625	489063	66	53	68	15	25	19	130	1,0	2,8
276	545775	489275	11	44	36	14	24	22	61	1,3	2,2
277	546613	489225	32	47	67	12	18	15	94	0,9	1,9
278	546763	489150	55	32	39	6	23	10	93	0,8	0,9
279	546988	489000	3462	87	83	82	57	37	0,9	0,9	2,2
280	547250	489275	47	56	203	6	232	131	73	0,8	1,2
281	547350	489225	84	60	118	6	191	285	89	1,7	1,4
282	547563	489825	38	57	74	15	24	16	90	1,0	2,3
283	547450	490275	28	38	77	14	75	57	60	1,4	2,5
284	547950	490413	119	66	154	16	30	24	104	1,3	2,7
285	548238	490325	34	60	92	25	36	25	237	2,1	2,7
286	547625	490000	46	73	94	22	62	46	63	0,9	3,2
287	547050	489725	18	39	44	11	21	22	72	0,9	3,9
288	547013	489800	73	53	62	15	25	18	95	1,1	2,4
289	547713	489050	19	38	43	10	17	18	72	1,1	1,6
290	547700	488988	17	56	49	15	33	25	51	1,5	2,3
291	548700	490338	29	61	110	47	53	27	2121	2,9	3,0
292	549450	490413	22	51	84	31	40	28	582	2,9	2,5
293	549425	490250	24	52	74	24	33	26	94	2,4	2,4
294	548425	489763	26	50	64	13	28	23	94	1,2	2,1
295	547950	490875	117	93	241	17	30	23	95	1,8	2,8
296	548800	490555	2788	363	1417	25	212	120	176	4,3	3,4
297	549350	490700	58	56	163	40	52	28	531	4,1	2,7
298	549813	490735	295	47	336	19	38	26	145	2,5	1,9
299	550550	491125	75	28	64	20	42	29	288	2,2	2,1
300	550150	490463	60	61	106	19	30	25	188	1,6	2,7
301	550838	491138	23	41	98	32	56	47	439	2,6	3,2
302	551325	491200	116	59	104	23	37	37	144	2,8	3,3
303	552575	490950	44	68	124	36	47	37	125	2,4	3,7
304	552613	490688	20	53	61	17	26	33	61	1,9	2,9
305	552800	490525	36	68	297	49	70	29	193	2,8	3,5

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

ANEXO I

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
306	551550	490638	26	42	85	31	48	31	127	2.1	2.8
307	551700	490538	18	29	95	28	56	49	125	2.9	2.9
308	552188	490113	56	67	266	51	79	36	324	3.0	3.6
309	552275	490050	39	65	399	33	105	35	160	2.6	4.2
310	551863	490000	19	64	208	20	36	22	114	2.0	3.0
311	552813	489950	20	34	26	13	21	43	13	2.1	2.6
312	552850	488788	15	63	282	14	20	17	98	1.1	2.8
313	552188	488938	46	52	189	57	74	32	423	3.0	3.2
314	552450	489125	28	49	202	30	57	30	214	2.7	3.0
315	552350	488413	28	46	168	23	48	31	176	2.8	3.0
316	552438	488463	30	42	81	30	46	32	172	3.2	3.2
317	552250	488000	30	40	96	24	48	35	214	2.7	2.9
318	552375	487975	40	45	110	45	73	34	207	2.8	3.1
319	555288	487825	47	40	76	22	49	29	108	2.0	2.8
320	549963	490238	19	28	45	18	28	22	93	1.6	2.3
321	549625	489800	15	35	67	25	38	28	557	3.0	3.0
322	550125	489663	24	58	69	18	37	33	80	2.9	3.4
323	550713	489525	16	49	50	18	40	21	7	1.5	3.3
324	551225	489913	27	65	211	24	43	27	352	2.5	3.3
325	551338	490150	28	67	359	28	44	29	209	2.0	3.2
326	552950	489125	31	51	173	38	49	35	167	1.9	3.3
327	552938	489650	15	64	444	21	29	28	132	1.8	3.4
328	553100	488338	36	32	35	18	28	36	13	1.4	3.0
329	553350	488250	29	49	92	146	48	28	682	1.9	3.3
330	553975	488138	35	53	107	46	56	33	150	2.2	3.0
331	553975	488213	39	61	203	27	65	35	64	2.1	3.3
332	553325	487688	63	50	54	19	34	40	100	2.2	2.9
333	552175	487638	27	32	53	24	39	29	136	1.6	2.8
334	552275	487413	40	44	77	50	67	34	368	2.0	3.0
335	552438	487150	50	43	73	32	58	31	155	2.2	3.0
336	552375	486975	19	23	54	23	38	41	81	2.0	2.6
337	553913	487088	99	44	76	22	37	42	117	2.2	2.8
338	553788	487088	67	49	68	21	35	36	146	1.8	3.1
339	553675	486875	47	40	56	23	41	36	111	1.9	3.2
340	553475	486488	34	32	87	36	64	32	104	2.1	3.0
341	553813	486413	28	39	138	132	117	36	774	1.7	3.4
342	553900	486313	32	34	66	39	62	33	130	2.2	3.2
343	554068	486275	37	37	180	114	113	35	425	1.9	3.4
344	554125	486250	20	35	64	35	64	36	100	1.4	3.0
345	554675	486000	37	33	129	101	93	32	427	2.1	3.2
346	554563	487000	36	32	73	27	42	41	93	2.6	3.0
347	554725	487338	39	57	144	35	40	41	95	2.5	3.1
348	554613	487350	65	45	60	25	38	36	66	2.7	3.1
349	554425	487125	91	36	49	22	34	37	100	1.9	2.8
350	553025	486825	33	38	88	34	74	27	216	2.4	3.2
351	552700	486763	23	32	29	15	25	26	76	1.9	2.8
352	555450	486963	23	45	41	15	20	30	25	1.7	2.8
353	555813	486663	25	46	44	15	25	38	99	2.0	2.8
354	555963	486488	36	52	90	27	43	32	152	4.3	3.5
355	556275	485850	60	89	659	272	250	43	3962	6.1	9.3
356	557013	485275	35	51	228	45	64	35	355	2.7	3.7

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
357	554863	487500	34	69	272	67	77	33	412	3,2	3,7
358	555025	487475	60	61	235	107	71	38	622	2,8	3,6
359	555400	487500	85	92	298	61	56	38	394	2,1	3,8
360	555775	487163	39	123	242	28	50	35	159	4,2	3,7
361	555675	487175	84	90	93	16	28	33	69	2,6	3,0
362	556375	486563	30	67	172	53	54	35	207	2,7	3,4
363	556325	486650	26	41	66	24	41	35	96	2,4	3,0
364	556500	486463	32	81	165	37	47	36	209	3,8	3,2
365	556825	486250	42	103	546	213	115	35	1282	3,1	4,7
366	556888	485850	26	58	212	35	41	30	185	3,0	3,2
367	557063	485375	37	86	530	30	60	37	89	1,7	4,9
368	557475	484538	33	54	56	15	32	41	42	2,5	3,0
369	557388	484500	33	37	167	64	85	34	330	2,9	3,4
370	555288	488063	27	70	197	47	67	38	262	2,7	3,4
371	555800	487988	18	47	117	25	51	32	88	2,3	3,1
372	555300	488613	42	55	201	227	70	30	1946	4,1	3,5
373	555988	489313	33	68	171	31	34	47	619	3,4	3,0
374	556450	489300	64	154	633	43	75	34	292	2,8	5,0
375	556575	489200	46	107	369	70	50	32	390	2,4	5,1
376	557150	489300	39	83	486	31	72	34	121	2,3	5,1
377	557400	488875	28	85	235	28	44	32	106	2,8	3,5
378	556913	489238	30	70	337	32	48	29	228	2,8	3,4
379	557275	489450	69	62	426	47	44	29	548	2,2	4,5
380	554463	489175	26	63	198	26	39	32	129	2,9	3,2
381	554600	489000	40	88	377	154	78	34	1102	2,9	4,9
382	554763	489100	26	59	260	45	71	36	239	3,0	3,4
383	555200	489675	47	38	175	59	78	34	235	3,6	3,4
384	555625	489738	41	41	198	37	57	33	174	3,1	3,1
385	555725	489763	54	69	1351	51	97	31	225	2,4	6,7
386	556963	490600	25	93	297	79	50	31	746	5,2	4,3
387	556425	490338	82	105	654	41	145	91	383	4,3	5,4
388	557125	490475	36	66	162	41	37	31	246	2,5	3,4
389	557175	490413	44	102	238	33	50	39	131	3,0	4,0
390	557100	489750	29	127	323	45	38	30	246	1,8	3,6
391	554525	491163	17	81	386	23	24	28	151	1,7	3,7
392	555063	491038	30	90	98	24	36	31	118	3,3	3,1
393	555700	490938	25	60	80	27	31	32	102	1,7	3,0
394	554325	490625	30	41	45	20	28	37	31	1,9	3,1
395	554300	490450	41	46	47	35	35	40	124	2,5	3,4
396	554588	491600	40	119	61	21	36	40	113	1,9	3,1
397	555200	491400	43	199	422	48	57	34	256	3,2	4,6
398	556900	492125	33	66	207	34	47	36	113	2,4	3,4
399	556275	491975	28	116	290	34	44	35	109	2,4	4,0
400	542625	495375	28	92	75	18	26	13	99	2,9	3,2
401	542700	495400	13	35	30	10	13	10	25	0,4	2,1
402	543088	495800	94	389	245	19	36	23	92	2,3	3,2
403	543525	495930	53	277	183	22	37	22	119	2,3	3,2
404	543565	496235	7	32	72	15	23	20	47	1,2	2,6
405	543835	496335	28	51	162	15	21	10	102	1,0	2,8
406	544600	496725	39	44	152	19	146	160	316	2,1	2,5
407	544885	496780	26	39	107	14	99	180	125	0,9	2,1

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

N°	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
408	544375	496675	21	38	63	12	56	53	124	1,3	2,0
409	544310	496580	16	33	32	11	15	9	56	0,7	2,0
410	544075	496585	34	66	64	17	31	22	283	2,0	2,7
411	543095	495135	29	35	37	15	23	21	42	1,2	2,7
412	543375	495130	28	75	54	11	15	9	56	0,7	2,1
413	543575	495200	113	60	48	17	24	13	112	1,2	2,6
414	543620	495180	31	50	46	14	19	9	48	0,9	2,4
415	543850	495100	58	43	50	14	20	11	57	1,0	2,3
416	543945	495020	21	33	28	13	17	7	22	0,9	2,4
417	543750	494950	34	52	30	15	21	12	23	0,8	2,4
418	544480	495108	9	37	21	12	17	16	23	0,4	2,2
419	544425	495155	30	48	25	11	15	10	46	0,7	2,0
420	544535	495075	11	45	28	14	19	12	26	1,0	2,3
421	544695	495275	6	40	28	10	12	6	14	0,3	2,1
422	544905	495160	29	38	23	12	16	18	27	0,7	2,1
423	544935	495240	41	48	160	12	18	13	122	1,2	2,1
424	545345	495300	113	62	55	12	17	21	156	1,7	2,1
425	545070	494725	10	33	25	18	17	9	76	1,0	1,9
426	545100	494750	16	43	36	17	24	94	114	1,2	2,6
427	541335	494535	36	58	68	19	23	14	240	1,1	2,2
428	545955	495195	673	88	2012	27	843	1083	138	1,5	2,9
429	546505	495025	12	53	39	21	33	26	65	1,8	2,9
430	546010	494745	61	53	500	24	1934	1138	63	1,4	3,2
431	546135	495360	189	88	917	22	464	419	162	1,5	3,2
432	546975	495585	42	41	42	21	31	18	63	1,5	2,9
433	546825	495425	670	48	1070	18	969	2114	55	1,0	2,8
434	546860	495380	413	94	249	16	1263	1392	37	1,1	2,7
435	547355	495625	8	30	33	25	17	12	631	1,1	1,7
436	547430	495875	43	73	77	17	32	26	92	0,7	2,3
437	547595	496090	35	71	78	14	23	17	114	1,5	2,1
438	547695	495950	115	61	366	10	177	233	108	1,0	1,8
439	547700	496050	71	40	206	9	87	134	58	0,7	1,7
440	547905	495970	28	53	63	19	32	25	108	2,6	2,7
441	547820	495745	20	46	82	13	22	21	78	1,3	2,1
442	548100	495535	109	47	72	23	33	23	267	1,7	2,9
443	548110	494960	19	50	45	21	29	18	203	1,3	2,7
444	548200	495070	18	38	41	14	23	22	44	1,0	2,1
445	548275	494850	5	35	15	10	12	8	14	0,2	1,9
446	548050	495115	31	33	41	17	23	17	46	0,8	2,6
447	548390	494810	4	44	18	11	14	9	14	0,3	2,2
448	547400	496360	7	31	29	7	12	12	93	0,8	1,3
449	547005	496745	48	46	42	21	21	11	79	1,0	2,8
450	547225	496870	80	57	146	18	85	146	107	2,4	2,4
451	547450	496735	43	46	120	21	52	48	60	2,6	2,7
452	547155	496990	91	52	110	24	40	29	198	3,1	2,8
453	546725	496980	23	41	70	15	23	12	46	1,1	2,2
454	546750	497075	47	45	73	16	26	13	104	1,2	2,4
455	546750	497415	46	82	96	11	75	83	68	1,4	1,8
456	546770	497460	37	52	180	22	52	35	107	3,5	2,8
457	546565	497500	15	27	44	15	25	20	58	1,2	2,0
458	545990	497950	20	36	61	21	38	22	99	2,1	2,6

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
459	546265	497975	26	23	37	14	23	23	110	1,1	1,9
460	546060	497985	11	30	45	13	26	15	58	1,3	2,0
461	545295	498160	12	24	36	12	20	20	183	1,2	1,7
462	545700	497965	17	49	90	19	25	20	438	1,2	2,5
463	544825	498170	58	73	58	19	44	26	62	1,9	2,4
464	544325	497745	34	313	130	22	42	20	116	1,9	2,7
465	548565	495770	45	69	82	20	37	34	145	2,7	2,2
466	548800	495525	32	74	63	14	32	26	54	2,1	2,0
467	549000	495130	38	80	163	42	54	36	268	2,8	2,9
468	549000	495050	29	96	256	68	82	36	564	2,5	3,1
469	549375	495320	520	85	53	27	42	39	110	2,7	2,6
470	549605	495065	43	91	111	23	43	39	72	2,6	2,8
471	549685	494735	21	74	71	27	38	55	143	4,1	2,2
472	550380	495025	29	113	280	26	64	35	102	3,0	3,5
473	550100	495360	48	96	190	24	45	30	108	2,2	2,9
474	550485	495475	35	96	225	19	41	26	50	1,5	2,7
475	551140	495900	22	37	29	11	21	26	29	2,8	1,8
476	551430	495550	26	52	45	21	37	41	20	2,4	2,9
477	551480	496005	21	41	28	15	33	44	18	2,5	2,4
478	548700	496500	51	97	142	19	37	44	135	2,3	2,4
479	548800	496225	70	70	98	27	49	40	286	3,0	2,7
480	549000	496050	35	52	210	45	60	34	353	3,0	3,0
481	549060	496125	66	83	92	33	50	37	249	2,9	2,7
482	549500	495950	40	46	138	28	60	40	298	2,8	2,9
483	549805	495965	42	48	148	38	46	29	172	2,2	2,8
484	550070	496090	22	37	23	11	25	40	19	2,2	1,9
485	550815	496175	24	48	103	24	64	35	29	2,0	2,7
486	550050	496385	25	46	30	25	64	33	28	1,9	2,7
487	550375	496675	31	46	107	23	47	33	41	2,5	2,8
488	550210	496865	29	57	110	64	58	38	203	6,3	4,0
489	550125	497350	27	36	76	26	54	36	30	2,6	2,7
490	547950	496275	47	51	121	26	45	33	239	2,7	2,5
491	549325	497000	44	58	91	25	36	36	123	2,0	2,5
492	549285	496700	33	41	78	25	39	34	184	2,6	2,5
493	550655	496960	95	39	56	21	41	36	57	2,2	2,7
494	550690	498450	116	51	138	37	61	39	244	2,4	2,9
495	550975	496900	77	39	80	36	52	36	239	3,1	2,8
496	551200	497005	40	41	120	22	46	52	38	3,4	2,7
497	551325	497000	40	28	70	20	45	54	38	3,8	2,5
498	551335	496885	77	36	91	39	54	32	305	3,1	2,8
499	551635	496775	34	40	58	24	42	34	67	2,7	2,8
500	551625	497195	33	38	51	17	33	34	45	2,5	2,5
501	551875	497325	37	39	47	19	32	39	107	3,0	2,6
502	551835	497150	34	36	50	15	32	37	40	2,8	2,3
503	551300	497810	36	33	59	16	33	33	29	6,7	2,1
504	550405	497775	27	33	83	29	49	37	124	2,9	2,5
505	549850	497630	34	46	92	84	65	39	833	3,9	3,1
506	549320	497575	290	41	63	30	41	39	116	2,7	2,4
507	548620	496900	49	40	97	23	46	39	176	3,6	2,5
508	548625	496960	67	42	92	21	43	34	109	2,7	2,4
509	547895	496870	87	61	161	24	45	35	492	3,0	2,5

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
510	547845	497245	33	55	170	25	56	37	181	3,2	2,7
511	547685	497370	22	36	97	13	32	42	61	1,4	1,9
512	546935	497745	29	40	64	10	21	24	60	1,3	1,7
513	546850	498150	29	44	108	24	46	33	277	2,8	2,2
514	546850	498375	73	37	74	16	27	22	264	1,7	2,1
515	546175	498775	40	212	190	17	27	19	174	1,9	2,6
516	546175	498188	31	51	90	24	44	34	184	3,8	2,6
517	545950	498250	37	37	47	15	24	16	125	1,0	2,1
518	545650	498450	8	31	39	12	22	22	44	0,8	1,8
519	545340	498500	29	37	38	12	21	119	133	1,0	1,8
520	545405	499100	39	124	113	18	28	18	146	1,7	2,9
521	548030	497300	35	55	122	18	42	30	97	2,3	2,1
522	548620	497575	125	47	105	18	39	33	191	2,9	2,5
523	548875	497885	44	38	120	24	62	36	178	2,9	2,8
524	549000	498045	57	60	150	26	45	59	66	2,3	2,9
525	549700	498305	37	54	109	121	50	37	1042	3,6	3,3
526	550020	498475	52	37	140	108	52	35	609	3,2	3,2
527	549650	498970	33	43	130	27	45	40	98	2,5	3,0
528	550280	498250	53	41	240	108	96	38	740	5,1	4,5
529	550875	498350	60	52	57	21	31	68	106	5,2	3,3
530	551555	498335	42	50	164	147	72	32	1028	5,1	3,7
531	552800	497885	78	70	111	38	47	41	146	2,5	3,2
532	553200	499125	35	38	64	23	40	38	95	2,7	2,9
533	554800	499550	44	61	102	30	40	38	180	2,5	2,7
534	555000	499925	68	47	64	25	41	40	110	3,0	3,1
535	552150	497925	66	54	115	105	38	40	889	2,2	3,2
536	552320	497875	52	42	82	43	41	40	246	2,4	3,5
537	555885	501105	46	46	77	30	47	40	82	2,5	3,2
538	555100	500275	41	43	200	51	64	39	435	3,1	3,2
539	555650	501050	36	39	158	40	54	40	334	3,1	2,9
540	554925	500650	37	50	124	30	50	41	101	3,1	3,0
541	554975	500675	28	38	76	25	41	35	83	2,1	2,6
542	554800	500750	35	52	131	37	54	40	139	2,8	3,1
543	554775	500125	41	53	124	48	84	40	270	2,7	3,1
544	554475	499800	37	48	146	42	53	38	273	2,9	3,3
545	553825	499925	32	79	113	24	40	41	115	2,5	2,7
546	553725	499525	36	46	113	31	55	39	78	2,2	2,7
547	553975	499375	35	83	153	32	48	38	135	2,7	2,9
548	553675	499025	61	50	330	390	120	37	3091	2,8	3,5
549	553400	498875	80	208	453	177	186	39	1990	3,2	4,0
550	552925	498325	29	67	68	17	34	42	64	2,5	2,6
551	553150	498450	26	80	165	23	46	46	54	3,0	3,0
552	553100	498275	34	51	148	28	52	40	190	3,0	2,4
553	548800	496715	59	84	156	21	34	44	62	1,5	2,5
554	550375	500825	35	58	54	16	33	36	67	2,5	2,2
555	551700	501000	47	73	125	24	41	38	46	2,5	2,6
556	551825	500925	50	92	189	28	40	39	40	2,6	3,1
557	552825	500250	117	74	88	24	32	44	93	3,1	2,2
558	552800	499725	42	73	112	50	34	41	409	4,0	2,7
559	552575	499200	45	63	105	43	35	47	312	3,1	2,0
560	552625	499100	64	73	139	36	47	37	307	2,8	3,0

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Co ppm	Ni ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe %	Cd ppm
561	552650	498100	29	75	180	83	66	39	446	2,4	3,1
562	552075	498300	25	70	250	121	106	39	864	2,5	4,6
563	551650	498400	34	64	180	47	52	40	211	3,1	2,6
564	551475	498500	45	66	305	80	82	36	512	3,0	3,7
565	552200	498675	65	83	257	86	53	40	715	2,4	3,4
566	551550	500800	29	73	96	20	35	39	37	2,3	2,5
567	551600	500300	26	100	119	20	38	39	52	2,6	2,4
568	551900	499850	33	86	79	21	41	40	23	2,5	2,6
569	552100	499725	30	89	115	24	44	38	58	1,9	2,3
570	552200	499450	25	69	61	17	33	39	35	2,0	2,4
571	551675	499025	49	70	180	44	44	38	270	1,9	3,0
572	550750	498975	54	57	190	52	68	39	208	2,6	5,3
573	550525	498900	40	51	155	33	70	36	141	2,2	3,5
574	550250	499250	110	79	343	42	58	40	342	2,2	3,8
575	550525	499850	45	85	418	39	60	34	237	3,3	3,8
576	550650	500075	110	108	319	51	60	41	469	3,0	3,6
577	550475	500150	60	318	314	104	52	37	746	2,8	4,2
578	550950	500600	36	103	180	51	39	39	319	2,9	3,1
579	551350	500225	28	90	144	22	37	38	52	2,3	2,7
580	550300	500050	70	232	850	124	76	36	832	3,2	7,8
581	549325	498550	39	47	99	37	65	40	96	3,2	3,6
582	548750	498525	67	51	86	27	41	34	411	2,6	2,8
583	548150	497700	28	65	84	12	21	39	85	1,2	1,8
584	548325	497625	33	47	162	24	46	40	135	2,9	2,7
585	547800	498300	51	76	82	22	37	22	223	3,0	2,8
586	547800	498400	83	52	122	19	50	26	322	1,5	2,4
587	548000	498950	48	51	43	14	25	31	179	2,4	2,4
588	547750	499675	38	55	130	33	54	37	292	3,0	3,0
589	547950	499725	80	59	153	44	66	32	637	2,3	3,1
590	548000	499875	43	64	135	40	57	35	918	3,5	3,1
591	547012	500075	34	52	96	27	51	34	198	2,6	2,8
592	548850	500575	51	62	240	229	87	39	1195	2,8	3,6
593	548800	500950	34	55	192	147	74	36	770	3,9	3,2
594	549525	501050	41	62	57	19	34	40	37	2,1	2,7
595	548625	499500	37	50	136	62	68	36	789	3,1	3,1
596	548625	499550	32	49	97	58	57	36	1008	3,2	3,4
597	549250	498600	49	42	76	43	37	35	194	3,5	3,0
598	548825	500175	44	64	101	35	54	40	294	2,6	3,2
599	547100	498700	31	56	86	19	27	24	132	1,4	2,6
600	547275	498800	62	44	54	19	25	19	84	1,0	2,5
601	547325	499400	10	33	51	20	30	19	59	0,7	2,5
602	547375	499500	14	36	45	21	30	35	74	1,4	2,8
603	547475	499625	28	36	75	20	44	31	259	2,0	3,1
604	547425	498700	8	27	40	17	28	26	49	1,2	2,5
605	547550	501125	42	45	52	14	21	16	75	1,1	2,1
606	546225	500650	75	63	86	18	24	21	101	1,2	2,5
607	546050	500925	38	61	54	24	21	24	77	1,1	2,8
608	545625	500775	43	75	74	21	25	22	82	1,2	2,8
609	545750	501100	25	47	60	24	39	19	110	1,8	2,6
610	545750	500350	87	71	85	22	30	20	138	2,1	3,1
611	545925	499950	23	240	105	17	21	18	99	1,5	3,2

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
612	546275	499925	35	48	76	17	21	19	157	1,3	2,5
613	546250	499725	24	55	62	14	17	20	56	0,9	2,2
614	557563	488663	28	69	1457	23	43	54	172	2,6	2,4
615	557700	488563	44	192	622	40	46	32	244	3,3	4,3
616	557713	488925	27	51	175	13	35	34	49	2,2	2,2
617	557975	488800	30	119	286	19	37	31	107	2,2	2,5
618	558125	488500	32	115	577	51	53	33	202	2,2	4,3
619	558000	488275	100	177	227	15	28	37	137	2,0	2,6
620	557938	487675	68	189	193	10	31	34	99	2,3	2,5
621	558350	488175	22	119	114	13	31	36	84	2,4	1,9
622	558638	488288	86	170	233	13	38	27	47	2,6	2,1
623	558050	487500	35	78	173	23	38	36	116	3,4	2,7
624	558150	487288	30	61	99	14	34	38	67	3,0	2,5
625	558475	487200	42	94	239	25	41	39	141	2,9	2,8
626	558500	487675	56	160	319	32	37	34	462	2,6	3,0
627	558700	487425	31	89	81	21	36	48	89	2,7	2,3
628	558925	487188	139	85	182	29	40	31	232	2,4	2,5
629	559388	486825	31	63	265	26	48	30	159	2,8	2,7
630	559150	486525	147	82	153	30	49	38	229	4,4	2,9
631	558888	486688	35	101	204	21	43	41	139	2,9	2,7
632	559388	485488	47	89	423	117	79	34	1089	3,1	3,9
633	558850	485475	44	61	361	59	63	34	425	2,8	3,3
634	559600	485038	51	66	139	16	50	40	96	3,1	2,4
635	559950	485238	43	73	197	35	44	30	343	2,6	2,8
636	560475	484575	40	45	79	14	31	35	74	2,5	2,4
637	560700	484925	23	59	110	12	31	31	69	2,7	2,2
638	559525	486525	27	79	92	16	36	42	99	2,6	2,1
639	559625	486400	44	77	620	38	55	33	253	3,6	3,1
640	559800	486300	37	63	261	27	62	36	108	3,8	3,7
641	560175	486213	25	60	115	20	40	33	80	3,6	2,9
642	560325	486150	34	62	258	28	58	32	148	3,4	3,0
643	560563	485850	64	59	434	133	113	37	894	3,7	4,1
644	560763	485900	47	86	241	42	67	35	361	4,1	3,8
645	561088	485863	43	63	179	30	52	37	206	3,1	3,1
646	561525	485925	22	81	104	13	34	40	95	3,5	2,3
647	561650	485900	28	85	101	25	51	34	103	3,4	2,9
648	562150	485988	25	60	153	21	38	41	156	3,4	2,6
649	561975	485863	47	58	273	72	65	32	578	2,7	3,5
650	556225	491925	30	78	242	30	52	35	168	2,9	3,9
651	556475	492925	29	111	194	30	54	38	151	3,1	4,0
652	561200	485563	29	60	184	27	63	31	133	3,4	2,9
653	559750	486025	35	63	92	20	40	38	103	3,7	2,7
654	560075	485888	32	50	68	22	42	37	67	2,7	2,9
655	560450	485350	33	61	94	30	83	43	65	4,1	3,0
656	559200	487100	25	76	107	4	43	34	100	3,6	2,7
657	559363	487013	38	75	248	34	50	29	189	3,1	3,8
658	559625	487013	43	44	410	47	55	28	358	1,7	3,1
659	559988	486988	34	104	356	35	56	34	175	2,7	3,5
660	560188	486525	22	60	63	15	36	38	57	3,5	2,2
661	560300	486438	31	113	212	21	43	36	113	3,2	2,5
662	560675	486200	42	99	191	15	39	36	121	3,9	2,5

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
663	561000	486138	27	78	224	17	41	28	83	2,8	2,3
664	561450	486850	28	85	222	22	52	38	144	3,2	2,7
665	561513	486813	20	58	122	16	32	29	110	3,1	2,2
666	561675	486425	31	168	119	20	35	32	63	3,6	1,6
667	561738	486625	43	44	313	31	99	29	77	3,1	2,9
668	561988	486625	29	39	86	33	37	35	297	2,8	2,5
669	562238	486600	26	55	157	33	50	34	202	3,4	2,9
670	562313	486625	77	55	202	43	43	28	575	2,4	3,6
671	561125	487475	33	57	95	22	43	32	117	3,9	2,9
672	561225	487575	27	46	61	21	32	34	92	2,8	2,6
673	561400	487375	60	30	59	17	43	34	66	2,6	2,3
674	560450	486738	17	66	82	15	33	35	75	2,7	2,6
675	560500	487763	46	67	321	31	41	33	265	2,5	3,1
676	560325	488100	24	72	173	41	28	33	390	2,7	3,1
677	560300	488463	51	96	261	23	44	31	117	2,6	3,2
678	560188	488413	31	82	139	50	36	33	349	2,9	3,1
679	559625	488738	19	71	115	20	29	29	71	2,4	2,6
680	559575	488800	23	95	144	21	39	30	91	3,2	2,8
681	559450	488700	25	117	128	18	32	40	59	3,5	2,8
682	559063	489113	21	95	189	18	37	30	73	3,2	2,8
683	559438	489438	21	90	141	17	33	29	60	2,7	2,4
684	559763	489275	23	38	61	11	24	26	30	2,0	2,3
685	559775	489600	29	78	183	21	40	31	129	2,8	3,0
686	560063	489400	23	53	92	16	33	28	69	3,1	2,6
687	560338	489175	34	58	223	28	58	50	171	3,3	3,0
688	560538	489288	26	60	126	18	34	39	103	3,1	2,8
689	560000	489675	45	74	334	33	56	35	178	3,2	3,0
690	559950	489813	29	59	218	19	38	38	60	3,3	2,5
691	559825	489963	32	47	161	22	38	27	143	3,1	2,0
692	559750	490063	19	51	94	9	30	28	71	3,9	1,6
693	559338	490000	45	72	275	31	42	24	270	3,1	2,1
694	558750	490150	35	208	247	18	54	32	160	4,8	1,9
695	558663	490175	27	106	142	18	40	27	92	4,4	1,9
696	557613	489475	29	101	330	21	35	30	181	2,8	2,7
697	557600	489638	44	207	176	13	27	33	82	3,3	2,1
698	557800	489813	22	107	168	12	32	31	108	4,0	1,8
699	557975	489950	31	117	218	16	40	28	73	3,8	2,2
700	558088	490125	29	196	289	18	42	31	124	4,2	2,3
701	558163	490200	25	116	243	15	42	30	102	4,3	2,0
702	558238	490250	34	85	388	28	55	25	156	3,4	3,0
703	560013	490550	48	75	349	96	63	26	1435	3,4	3,2
704	559688	490600	28	80	144	15	39	25	220	3,7	1,8
705	559563	490700	17	55	69	8	25	26	71	3,2	1,5
706	559650	490900	31	28	92	30	46	34	333	4,2	1,7
707	559350	490850	26	99	112	10	32	25	108	3,5	1,6
708	559175	490800	23	87	138	9	38	27	72	3,3	1,7
709	559138	490950	25	102	140	13	37	28	88	4,1	1,9
710	558763	491250	32	105	441	30	64	25	299	3,4	3,7
711	558625	491150	46	188	486	29	78	26	475	3,9	3,9
712	558525	491000	24	75	112	20	42	31	99	4,5	1,9
713	557988	489663	36	90	475	28	55	24	113	2,9	3,0

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
714	557850	489538	31	106	393	22	63	29	209	4,6	2,9
715	557638	489038	61	180	294	20	51	25	197	3,6	3,2
716	557475	488413	32	104	651	86	74	31	614	3,8	4,2
717	557563	488050	31	102	398	32	49	37	279	2,1	4,0
718	557500	487800	39	164	820	44	93	29	607	2,4	5,2
719	557588	487475	31	121	338	71	97	30	509	4,2	4,3
720	557850	487250	60	169	1174	71	58	28	1260	3,5	8,6
721	557950	487088	35	56	84	17	30	35	118	3,7	2,6
722	557850	486838	39	59	208	37	81	31	184	3,2	3,5
723	557838	486400	30	96	225	19	48	31	172	3,6	3,4
724	557900	486363	84	62	547	93	162	32	475	3,4	5,0
725	558400	486900	35	38	58	17	41	37	67	2,6	2,9
726	558463	486575	34	36	99	23	52	34	194	4,4	3,1
727	558550	486288	35	37	79	14	22	35	121	3,9	2,5
728	558675	486000	83	34	546	143	238	25	949	5,4	4,8
729	558725	485613	30	53	76	21	38	35	90	2,9	3,4
730	558725	485488	40	58	213	46	61	30	318	2,8	3,7
731	559625	484125	39	111	309	37	46	30	292	3,2	4,0
732	559425	483950	35	81	201	20	51	29	144	2,9	3,5
733	559300	484138	26	77	260	35	44	29	203	2,9	3,9
734	559075	484650	105	108	1509	104	113	29	744	4,3	9,1
735	558675	484750	31	58	94	20	38	28	165	3,8	3,3
736	558625	484913	25	60	87	17	35	31	114	3,4	3,2
737	558500	485275	22	45	70	15	35	30	85	2,5	2,3
738	558338	485388	23	53	70	18	35	41	83	2,5	2,5
739	558088	484888	29	85	162	14	34	31	93	2,5	3,3
740	558638	484000	13	39	61	15	30	23	90	2,4	2,3
741	558488	483938	32	58	595	22	44	39	99	3,3	2,9
742	558913	483875	18	34	114	16	30	27	105	2,3	2,1
743	558575	483588	24	40	79	18	32	34	66	3,2	2,9
744	558438	483500	43	41	141	113	59	28	1603	7,3	3,9
745	546288	485463	17	40	70	13	21	18	67	1,2	1,9
746	546263	484363	110	61	301	15	110	126	274	1,4	1,8
747	547050	484275	6	29	27	10	14	14	51	1,1	1,7
748	547000	484400	95	176	283	13	52	83	75	1,1	2,5
749	546750	485250	17	42	47	13	18	14	77	0,8	1,9
750	547575	484288	22	33	57	13	21	17	59	1,0	2,2
751	548400	484913	29	60	59	15	23	21	63	1,3	2,4
752	548688	485488	27	113	99	10	15	20	90	0,9	2,0
753	548875	485725	15	27	42	11	17	15	62	1,0	1,9
754	549050	485850	19	41	46	12	17	10	147	1,1	1,9
755	548800	485850	19	35	42	12	19	13	193	2,0	1,7
756	548850	486325	52	79	88	16	26	19	125	1,2	2,4
757	549013	486350	18	33	42	10	15	10	74	0,7	1,6
758	549125	486200	20	45	50	17	29	19	125	1,7	2,6
759	548663	486763	46	47	58	16	28	19	115	1,3	2,6
760	549125	487388	116	49	73	18	27	19	87	1,4	2,8
761	549188	487770	136	40	56	11	19	17	39	1,1	2,1
762	549038	487775	15	46	34	15	25	23	111	1,2	2,5
763	548913	487663	14	52	39	20	33	24	102	2,1	3,1
764	548838	488450	13	46	52	16	22	18	45	1,4	2,3

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
765	549438	488825	16	51	58	18	26	34	23	1,7	2,6
766	548813	488638	90	58	347	12	26	22	74	3,5	1,4
767	548650	488725	68	60	129	8	22	27	49	1,9	1,1
768	547513	485125	19	44	37	6	18	20	44	1,4	1,4
769	547825	485463	12	22	22	4	11	27	27	0,9	1,0
770	548100	485263	24	34	27	5	10	11	39	2,1	1,2
771	548213	485625	18	50	67	10	17	19	211	1,2	1,8
772	548450	488475	47	79	179	9	22	19	106	1,8	1,5
773	548275	488288	31	43	89	10	21	19	108	2,0	1,8
774	548175	488000	15	43	50	7	20	21	75	1,6	1,6
775	548275	487200	25	19	53	3	10	9	53	0,6	1,0
776	548050	486250	65	37	61	6	16	16	106	1,2	1,4
777	547975	487138	11	43	36	8	22	16	148	1,8	1,8
778	547975	486550	10	37	36	6	20	16	84	1,7	1,5
779	548000	486900	7	32	30	6	15	19	61	1,3	1,2
780	547463	485800	61	39	53	8	18	16	124	1,3	1,7
781	547063	485550	15	1912	1429	8	47	116	140	0,4	2,3
782	548963	484950	95	35	45	6	16	23	60	1,2	1,5
783	549300	484550	29	29	23	5	10	33	24	1,1	1,1
784	549525	484688	89	60	89	7	28	38	74	1,3	1,5
785	549638	484850	25	34	39	6	13	18	64	1,2	1,6
786	549400	485600	34	43	43	4	10	21	75	0,8	1,0
787	549925	485638	17	23	37	7	16	23	94	1,3	1,2
788	550275	485650	17	28	42	6	17	27	61	1,6	1,2
789	550438	485825	12	23	28	3	13	14	51	0,8	1,1
790	550513	486025	8	17	19	3	9	14	45	0,8	0,9
791	550600	486525	5	23	32	6	10	17	86	2,1	1,2
792	551013	486525	4	27	22	7	12	12	34	0,9	1,3
793	551300	486775	12	32	25	7	15	21	62	1,4	1,3
794	551488	486300	13	24	32	7	14	17	59	1,3	1,0
795	551538	486600	14	41	36	12	28	20	88	2,0	1,7
796	552163	486163	46	41	68	23	42	26	312	1,9	2,2
797	552200	485550	25	41	40	15	31	27	46	2,5	2,2
798	552738	485650	11	25	17	6	17	24	34	2,3	1,4
799	552938	485900	37	37	39	14	30	33	115	2,2	1,8
800	553288	485963	73	44	42	16	34	28	102	2,6	1,9
801	553563	485413	54	39	64	209	56	32	1507	2,3	2,5
802	553825	485475	33	26	47	34	42	32	229	2,1	2,1
803	549550	487750	35	59	82	12	28	22	99	1,9	2,2
804	549575	488238	69	42	52	8	19	21	51	2,6	1,7
805	549513	487563	15	44	29	5	15	14	59	1,2	1,0
806	549863	487213	25	49	45	11	26	23	51	1,9	2,0
807	550225	487838	47	61	93	18	31	29	124	2,5	2,6
808	550475	487538	8	30	32	5	11	15	131	1,4	1,2
809	550475	488163	24	48	58	15	28	25	55	3,4	2,3
810	551050	488475	17	60	41	8	22	32	35	2,4	1,6
811	551350	488138	8	35	39	10	21	23	60	1,9	1,6
812	551200	488075	23	56	78	17	41	46	29	4,4	2,5
813	550925	487500	19	42	38	8	17	19	43	1,9	1,4
814	553175	485163	20	29	79	12	26	28	40	3,4	1,7
815	553550	485038	34	30	320	33	50	30	168	2,3	2,1

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

ANEXO I

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
816	553500	484950	35	32	57	32	43	29	215	2,1	2,2
817	550125	484763	15	35	45	11	17	14	73	1,0	1,8
818	550263	484700	21	37	36	14	21	18	78	1,6	2,2
819	550988	484500	16	37	34	16	26	28	53	2,3	2,5
820	551388	484575	17	32	25	16	27	31	26	2,5	1,9
821	551938	484275	10	25	21	13	18	21	26	1,7	2,2
822	551450	484125	21	25	30	12	20	21	60	1,7	2,1
823	551750	484000	29	30	26	13	20	25	31	1,8	2,1
824	550825	484325	28	37	34	20	24	34	121	1,8	2,4
825	550300	484413	12	20	20	11	15	15	41	1,1	1,7
826	549988	484413	19	52	38	21	30	35	23	1,7	3,1
827	551000	484988	9	32	26	13	18	18	56	1,2	2,1
828	551575	485100	25	74	112	14	21	27	81	1,2	2,2
829	551488	485313	35	26	44	22	31	23	139	1,9	2,4
830	551813	485175	23	29	49	17	23	21	94	1,7	2,1
831	552150	485150	24	41	51	17	26	25	97	1,9	1,9
832	552100	484863	59	89	157	17	31	28	69	2,0	2,6
833	552613	485175	17	27	31	18	24	22	58	2,5	2,1
834	552513	484850	88	35	36	15	24	30	41	2,0	2,6
835	553038	485038	20	32	22	17	21	25	31	2,1	2,2
836	552700	484675	11	23	19	9	14	17	25	1,3	1,7
837	552613	484375	23	38	31	21	32	42	16	2,7	3,2
838	554550	485038	41	37	67	78	52	34	599	1,8	3,2
839	554238	485150	31	34	78	24	34	44	120	2,2	2,7
840	556163	485300	24	32	41	21	32	40	66	2,4	3,1
841	556325	485275	19	81	79	38	47	34	192	2,4	2,9
1025	545700	500775	55	56	1104	12	18	20	166	1,2	1,8
1026	545688	500950	22	45	301	12	23	12	99	1,3	2,2
1027	545775	501388	14	41	48	11	22	13	60	1,7	2,0
1028	545775	501663	23	39	57	15	31	15	76	2,4	2,2
1029	545888	501613	35	32	67	22	40	21	299	3,3	2,4
1030	546063	501575	17	32	44	14	26	13	47	1,6	2,2
1031	546050	510500	22	34	42	15	23	14	88	1,5	2,3
1032	546038	501713	17	28	49	15	29	12	87	2,0	2,1
1033	545825	501975	59	49	79	13	29	17	156	1,9	2,3
1034	545900	502088	55	39	65	11	24	22	122	1,7	2,0
1035	546113	502513	33	133	69	12	36	27	108	2,4	1,9
1036	546450	502025	24	28	60	16	27	16	149	2,4	2,6
1037	546838	501975	10	40	32	13	23	21	80	2,5	2,6
1038	547375	501825	15	45	85	11	21	15	69	2,6	1,8
1039	547650	502000	329	45	82	12	22	17	112	1,8	1,7
1040	547638	502100	46	62	111	10	23	30	107	1,9	1,9
1041	547425	502475	52	43	65	11	26	22	173	2,4	2,1
1042	547375	502450	38	46	87	13	28	22	110	2,2	1,9
1043	547875	502050	100	50	70	19	35	23	498	3,7	2,1
1044	547938	502475	81	38	47	13	28	19	279	2,7	2,2
1045	547925	502438	144	45	75	18	32	23	299	3,2	2,2
1046	547825	502350	82	41	59	13	33	31	355	2,7	2,1
1047	547538	503025	23	49	99	17	36	24	197	3,3	2,1
1048	547738	502925	26	39	59	11	24	25	137	2,5	2,0
1049	548000	502775	32	58	48	8	31	20	50	3,3	1,6

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
1050	547925	502850	72	52	118	28	51	21	303	3,2	2,5
1051	547875	503088	23	35	469	14	36	35	76	3,4	2,2
1052	547700	503463	20	70	123	13	28	12	219	1,7	2,3
1053	548250	503413	38	86	385	43	90	22	730	3,1	2,9
1054	548213	503250	25	32	35	12	30	23	56	2,9	2,4
1055	548450	503163	49	39	123	25	64	20	115	2,6	2,6
1056	548688	503113	42	46	56	14	29	28	49	2,6	2,2
1057	548650	502638	44	52	208	86	57	22	540	3,2	3,0
1058	548525	502625	119	41	88	16	39	21	94	2,6	2,1
1059	548625	502250	103	47	248	88	110	23	756	2,7	3,0
1060	548450	502175	41	43	121	18	46	19	154	2,6	1,9
1061	548313	501900	50	53	103	33	54	21	518	3,3	2,6
1062	548175	501925	40	45	152	41	64	20	622	2,3	3,0
1063	547975	501775	30	53	58	20	41	18	164	3,3	2,4
1064	547863	501813	85	49	79	16	37	20	451	3,1	2,3
1065	547575	501500	73	30	114	9	24	12	146	2,4	1,7
1066	547875	501525	27	57	121	41	48	20	1222	3,6	2,9
1067	548088	501425	29	55	118	97	77	20	4482	7,6	3,2
1068	549125	501913	27	36	38	11	30	29	23	1,8	2,8
1069	549138	502413	25	32	47	11	25	34	32	2,3	1,9
1070	548975	502600	26	56	46	13	28	30	29	2,9	2,2
1071	549050	502688	108	36	61	14	28	28	73	2,7	1,9
1072	549375	502250	11	23	18	6	14	20	9	2,0	1,5
1073	549888	502188	19	31	63	11	33	21	24	2,1	1,9
1074	549700	502150	20	40	119	9	24	23	14	2,2	2,0
1075	551425	502625	48	42	1487	10	56	47	77	3,7	2,8
1076	551563	502450	108	49	50	25	32	29	135	3,2	2,2
1077	551550	502188	25	62	100	13	31	34	51	3,5	1,8
1078	551550	502125	33	40	110	13	34	58	71	3,1	1,7
1079	551750	501925	27	88	90	34	46	34	524	10,5	3,7
1080	552225	501875	25	49	94	19	39	32	175	3,3	2,0
1081	552275	502300	19	48	39	9	25	32	34	2,9	1,7
1082	552350	502463	21	71	59	8	27	58	43	3,3	1,7
1083	552613	502288	30	72	76	14	38	33	52	3,5	2,3
1084	552950	502250	29	30	60	13	34	30	78	2,7	1,5
1085	552563	501975	27	39	54	13	24	52	58	3,9	1,8
1086	552738	501775	35	45	42	11	32	30	41	3,0	1,7
1087	552838	501725	33	36	44	13	33	32	72	2,7	1,8
1088	552925	501650	22	31	33	11	28	43	55	2,3	2,0
1089	553288	501450	24	24	35	12	29	38	50	3,1	2,0
1090	553225	501350	36	36	85	24	39	35	164	3,0	2,5
1091	551738	501725	30	41	43	12	35	42	57	2,8	2,1
1092	551825	502600	115	46	60	17	36	35	100	2,6	2,0
1093	550925	502575	24	73	82	15	30	41	52	2,4	2,3
1094	550788	502763	22	22	24	8	21	47	15	2,3	1,7
1095	548800	503788	32	87	184	110	55	23	722	3,6	3,0
1096	549000	503650	52	53	65	18	29	40	74	3,5	3,1
1097	549438	503150	24	26	68	15	33	53	63	2,3	1,8
1098	549613	503250	45	83	132	35	52	47	153	3,3	2,6
1099	549850	503200	35	43	88	18	41	32	95	2,3	2,3
1100	550500	503338	62	100	1093	29	54	38	117	3,8	2,3

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

ANEXO I

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
1101	550200	503875	12	30	237	6	12	43	6	2,0	1,1
1102	550863	504375	26	64	120	23	34	34	61	2,9	2,3
1103	550638	504225	34	87	72	13	26	55	31	4,0	2,1
1104	550538	504125	35	32	37	13	18	70	16	3,9	2,1
1105	550950	502038	29	42	49	15	29	55	64	4,1	1,9
1106	550450	502175	23	157	69	14	28	76	33	3,1	2,3
1107	549963	501850	24	52	44	10	28	33	33	2,9	2,0
1108	550200	502113	101	64	116	32	72	47	102	8,1	2,9
1109	551325	501163	46	92	135	11	24	36	59	2,9	2,0
1110	551650	500963	92	57	99	13	31	33	40	2,8	2,0
1111	551800	500913	49	115	285	73	40	33	268	3,3	3,1
1112	554150	498063	28	253	188	36	36	39	133	3,5	2,4
1113	554388	498363	28	49	107	17	54	34	44	3,0	2,3
1114	554438	498400	45	51	146	44	69	30	51	2,6	2,4
1115	555075	498450	48	46	224	71	92	30	171	3,1	2,5
1116	555275	498375	24	29	63	10	22	39	51	2,9	2,0
1117	555375	498350	28	33	31	12	23	36	28	3,5	2,1
1118	555650	498325	26	34	30	13	23	36	29	3,6	2,0
1119	555700	498350	19	41	36	7	18	29	22	2,2	1,8
1120	555838	498538	50	63	115	25	51	40	112	4,5	2,4
1121	555925	499025	27	60	74	30	51	43	69	2,1	1,9
1122	556213	498825	49	72	306	45	54	37	86	3,7	3,1
1123	556100	499375	27	142	72	10	27	31	34	3,4	2,0
1124	556938	499625	35	41	125	20	47	37	79	4,3	2,1
1125	554425	496950	29	59	759	24	46	38	74	3,0	2,0
1126	554800	496850	43	81	249	40	41	32	158	3,5	2,3
1127	555200	497000	35	43	270	23	49	27	296	2,8	2,4
1128	556200	497575	37	52	229	23	33	25	146	2,1	1,9
1129	556175	497750	39	69	272	37	38	37	267	2,6	2,8
1130	556150	497838	41	81	423	19	29	25	253	2,7	1,9
1131	556538	498200	31	45	95	18	32	24	135	2,6	1,4
1132	557050	497625	46	79	125	20	32	25	262	4,5	2,5
1133	557113	496950	26	99	118	16	27	31	83	2,7	2,0
1134	557000	497150	25	99	114	14	29	32	71	2,9	1,8
1135	556375	496675	59	40	297	59	48	22	970	2,9	3,3
1136	556063	496313	36	65	400	40	56	27	343	3,0	3,5
1137	556000	496275	62	52	368	59	58	30	333	2,9	3,5
1138	555788	496550	35	39	347	101	56	32	1145	2,5	3,7
1139	554200	496150	64	62	288	22	53	29	231	2,9	2,8
1140	555000	496275	34	67	240	19	31	24	149	3,1	2,5
1141	555088	496150	34	35	368	53	73	23	845	2,8	4,1
1142	555900	495800	38	42	352	75	69	26	917	2,9	3,6
1143	555825	495725	32	51	160	46	45	24	537	2,7	2,1
1144	555438	495675	27	49	89	11	32	35	151	2,9	1,1
1145	556000	495000	49	49	465	176	112	24	1834	2,6	6,1
1146	556375	495250	19	40	70	8	26	21	81	2,6	1,1
1147	556300	495725	23	38	101	31	28	24	476	2,6	1,8
1148	553988	495600	33	68	151	32	38	34	128	4,5	2,1
1149	554925	495000	24	111	200	18	36	33	121	3,8	1,8
1150	555675	495000	34	217	243	19	38	32	86	3,7	2,3
1151	555725	494900	41	65	387	46	75	32	502	3,1	4,2

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
1152	555175	494438	28	63	530	39	57	31	220	2,5	3,9
1153	555075	494175	21	70	81	10	28	67	72	3,1	1,6
1154	554888	494038	35	120	118	34	48	33	392	4,3	2,6
1155	554450	493200	27	75	109	16	35	29	84	2,7	2,6
1156	554400	493075	117	55	75	9	25	28	45	2,7	1,6
1157	544413	492975	35	91	177	23	41	35	117	3,4	2,4
1158	554075	492700	29	66	83	16	24	40	112	2,4	2,3
1159	554000	492550	45	52	48	11	28	35	43	3,5	2,3
1160	554113	492200	68	70	77	12	27	38	61	4,0	2,0
1163	553113	491413	63	93	75	15	28	35	60	2,6	2,3
1164	553275	491488	23	54	41	8	21	28	25	2,9	1,4
1165	553250	491863	27	85	122	234	92	25	3740	7,1	3,9
1166	556050	492713	8	44	92	9	11	19	82	1,2	2,3
1167	555588	492238	8	39	96	13	16	15	81	1,0	2,4
1168	555113	493063	38	67	164	30	53	34	185	3,2	3,1
1169	556788	494800	22	46	111	23	36	33	194	5,4	2,4
1170	556913	494850	24	49	101	17	27	25	187	2,1	2,0
1171	557850	495200	21	46	62	13	26	32	91	2,6	2,0
1172	557900	495900	31	31	59	12	28	34	109	3,5	1,9
1173	558975	496625	27	41	116	29	56	36	142	3,1	2,8
1174	558550	496275	28	44	76	15	45	34	94	3,0	2,0
1175	558988	496550	33	61	265	45	100	30	454	4,0	2,6
1176	558425	496375	24	37	50	6	12	67	17	2,1	0,9
1177	558388	496025	42	37	100	43	75	24	267	2,9	1,7
1178	558500	495588	47	45	116	30	100	115	313	5,5	2,1
1179	558800	494700	5	40	106	11	9	1	89	0,7	2,8
1180	558725	494650	35	38	99	17	31	59	142	2,5	1,7
1181	558725	494850	49	42	163	43	90	35	337	3,8	2,1
1182	558788	494913	30	33	66	10	32	39	69	3,0	1,5
1183	558688	493738	61	54	455	184	116	20	3130	4,4	5,0
1184	558700	493325	26	86	78	14	31	33	80	2,9	1,7
1185	558825	493175	34	33	87	18	31	43	151	3,0	1,6
1186	558788	493125	33	66	118	16	33	46	111	3,3	1,5
1187	558575	493163	15	48	85	7	23	27	48	2,3	1,2
1188	558463	493225	24	55	97	10	28	28	63	3,0	1,4
1189	558175	493250	29	62	130	21	35	35	151	3,5	2,9
1190	557163	493213	29	45	70	15	37	35	94	3,4	1,5
1191	557075	493138	33	26	97	26	61	47	260	5,3	1,7
1192	557938	497900	24	37	66	7	22	40	73	2,8	1,3
1193	558000	497825	98	52	84	25	35	36	154	2,2	1,8
1194	558100	497738	25	49	66	7	22	34	55	2,9	1,6
1195	557988	499013	41	137	102	8	25	60	23	3,0	1,5
1196	558038	498475	24	27	110	60	62	26	354	2,7	1,4
1197	557725	498938	31	73	95	12	34	34	68	3,4	1,6
1198	557950	498625	32	100	143	22	74	85	154	4,6	2,3
1199	559450	497200	40	36	79	12	23	25	92	2,7	1,5
1200	559813	497500	39	34	92	22	42	49	167	3,5	2,7
1201	559875	497725	34	33	101	30	57	53	169	3,7	2,1
1202	559325	497688	37	41	66	21	33	52	135	2,9	2,5
1203	559250	497525	36	44	112	41	38	50	468	3,0	3,2
1204	559175	497525	23	39	61	14	30	48	55	2,7	2,5

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

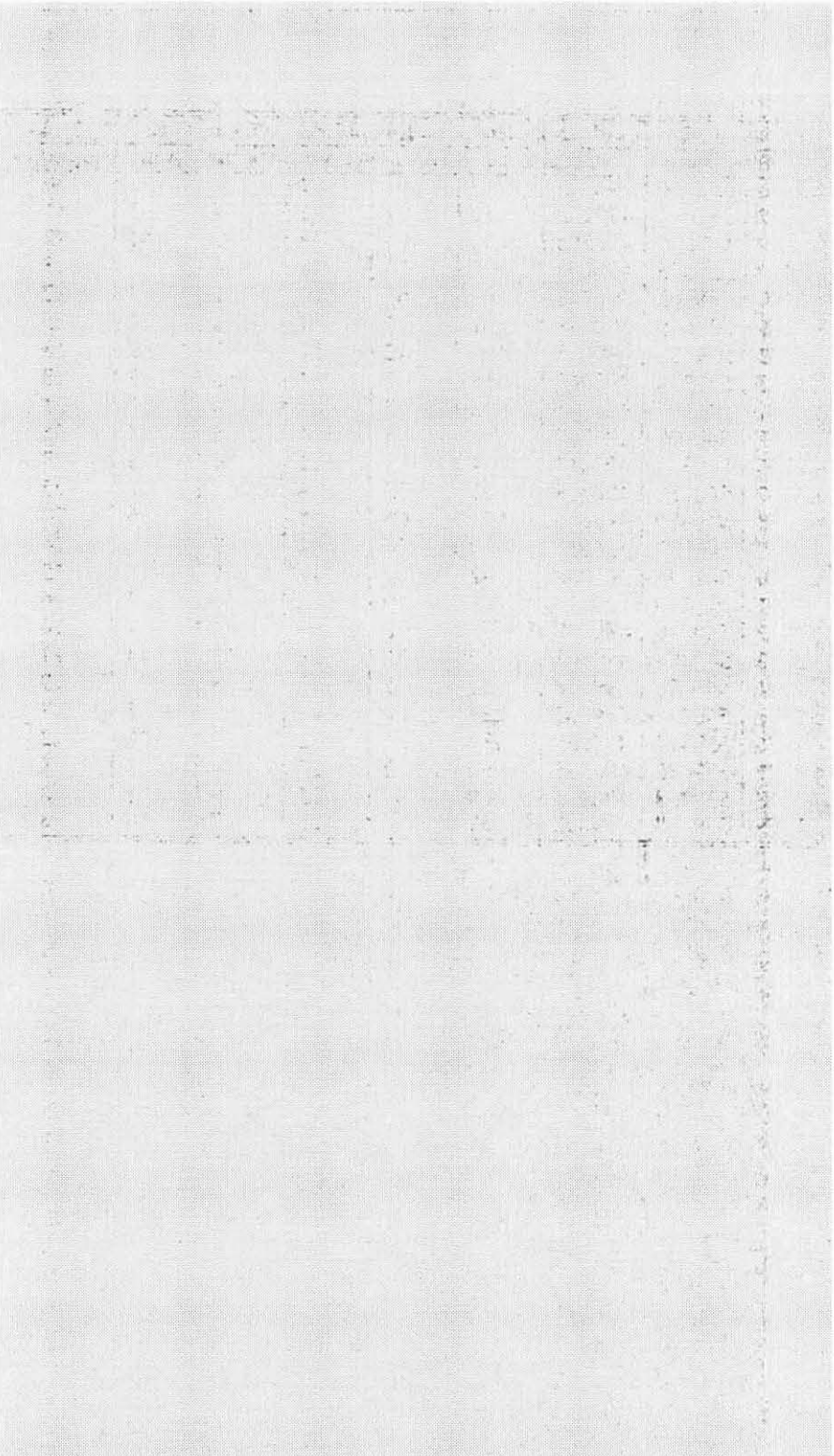
Nº	M	P	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
1205	558925	497863	23	40	108	19	38	48	101	2,9	2,5
1206	563550	496650	35	51	102	21	39	56	127	2,8	2,1
1207	562763	497025	21	41	69	17	31	43	69	2,5	2,7
1208	562563	497475	8	27	27	8	14	29	27	1,1	1,1
1209	562475	497375	21	44	75	14	23	32	66	1,7	2,5
1210	562500	496850	6	57	35	10	14	7	25	0,6	2,1
1211	562838	496450	11	46	63	14	18	10	185	0,8	3,0
1212	562000	497463	50	89	105	29	35	44	219	3,7	3,2
1213	561000	497588	14	85	66	20	37	13	34	1,5	2,5
1214	561413	497475	30	62	106	26	38	35	190	2,2	3,4
1215	561713	496750	19	46	112	17	27	29	73	2,3	2,2
1216	562400	496400	13	46	59	13	16	10	76	0,7	2,7
1217	562425	496275	7	50	55	12	14	6	22	0,7	2,7
1218	561613	496300	5	44	36	12	16	27	27	1,2	2,3
1219	561613	496188	10	42	61	13	18	12	20	0,8	2,3
1220	561575	495938	9	44	53	13	21	18	22	0,9	2,3
1221	561688	495850	6	50	66	15	17	7	20	0,9	3,0
1222	561825	495725	7	52	50	12	14	6	17	0,5	2,3
1223	561325	496300	16	41	105	16	26	28	113	1,6	2,7
1224	561150	495863	22	55	82	22	34	27	50	2,0	2,3
1225	561413	496625	27	66	75	10	26	33	61	3,1	1,1
1226	561175	496925	21	62	142	12	24	38	70	2,5	1,3
1227	560600	496513	32	74	135	21	40	37	70	3,4	1,7
1228	560713	495950	24	51	130	11	27	31	54	2,5	0,7
1229	560475	496075	28	64	109	8	19	44	56	2,8	0,9
1230	560525	496188	32	69	176	18	31	48	77	1,7	2,2
1231	559913	496563	22	37	62	9	24	34	39	3,2	0,6
1232	559338	497000	30	30	79	16	38	32	100	3,6	1,0
1233	559338	496800	22	20	54	12	25	48	64	2,7	1,0
1234	559188	495188	27	43	93	20	35	38	112	3,4	0,9
1235	559363	495700	27	69	88	16	43	40	112	2,8	0,7
1236	559275	496088	25	40	98	16	35	39	77	2,9	1,1
1237	559338	495950	18	51	90	14	30	34	51	2,6	1,3
1238	559363	495775	24	50	78	13	28	42	53	3,1	1,0
1239	557775	496913	29	31	82	16	43	42	117	3,5	1,5
1240	557613	494825	33	54	92	19	28	42	112	2,5	1,4
1241	554650	491375	11	41	100	13	16	17	72	1,1	1,5
1242	555125	491663	26	166	427	21	32	29	105	2,6	2,5
1243	556725	492225	19	73	111	13	25	31	103	2,3	1,1
1244	556438	491500	35	77	242	20	41	38	106	3,6	2,0
1245	556663	491663	31	108	178	23	40	33	58	3,4	1,5
1246	557088	491913	39	71	274	21	41	43	100	3,1	1,1
1247	558025	491425	22	62	111	12	31	31	69	2,7	0,9
1248	558175	491413	48	239	176	20	48	36	92	4,2	1,7
1249	558313	491375	35	145	222	29	41	33	218	3,0	2,4
1250	558613	491450	23	97	144	12	37	35	102	3,8	1,9
1251	558675	491575	24	153	221	15	42	31	71	3,3	2,8
1252	558700	492600	23	61	86	12	34	86	102	3,7	1,6
1253	558575	492625	27	93	209	17	46	64	85	3,9	2,1
1254	558525	492600	22	73	109	12	31	50	111	3,6	1,7
1255	557950	492663	28	81	144	14	42	36	108	3,5	2,0

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

Nº	M	P	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Co ppm	Ni ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe %	Cd ppm
1256	558050	492525	19	48	79	6	22	30	38	2,6	1,5
1257	538488	490125	39	29	45	4	5	11	55	1,0	1,0
1258	538550	490588	34	66	40	662	41	32	105	1,8	5,3
1259	538875	490200	5	24	11	42	5	13	67	0,4	0,8
1260	538963	490313	69	65	110	11	14	22	107	1,1	1,6
1261	538625	490888	101	39	44	8	14	25	104	1,5	1,5
1262	539138	490875	102	42	51	13	17	18	95	1,2	2,0
1263	539375	490963	58	47	44	5	7	23	53	1,0	1,2
1264	540100	491200	122	217	79	8	17	31	145	0,9	1,6
1265	540000	491750	106	96	114	4	12	25	102	0,8	1,6
1266	540875	491413	114	48	101	14	25	23	151	2,0	2,2
1267	540650	490838	93	52	138	8	18	25	124	0,9	1,9
1268	540900	490625	176	65	101	15	26	23	378	1,8	2,8
1269	541275	490950	50	34	41	7	12	24	339	1,3	1,4
1270	541175	490088	92	47	71	9	15	15	148	0,8	1,9
1271	541250	489713	9	19	12	1	2	6	84	0,4	0,8
1272	540875	489438	34	30	30	4	7	10	52	0,6	1,1
1273	540363	489163	69	36	28	12	14	11	71	1,3	2,1
1274	540338	490588	50	65	123	8	17	19	117	1,3	2,0
1275	540338	489963	227	36	42	7	11	8	71	0,8	1,7
1276	539475	490350	139	50	62	13	18	12	66	1,1	2,4
1277	539425	490275	62	32	23	4	8	8	35	0,6	1,3
1278	539338	490175	80	34	25	9	11	8	70	1,0	1,9
1279	539088	489800	52	30	25	7	10	8	93	1,0	1,6

Sedimentos de linhas de água - Campanha global (continuação).

ANEXO II



**MOSAICO FOTOGRÁFICO DIGITAL
ASSINALANDO AS ZONAS SELECIO-
NADAS**



MOURISCA

ASSEQUINS

VALE DE ERVA

BORRALHA

ANEXO III

RESULTADOS ANALÍTICOS CORRESPONDENTES À CAMPANHA DE RECOLHA DE SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA NO PERÍMETRO URBANO DE ÁGUEDA

Nº	M	P	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Co	Ni	Cr	Cd	As	Se	MgO	Al2O3	SiO2	CaO	TiO2	Na2O	K2O	P.Rubro	
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	546380	491613	8008	547	63	873	20	12	401	378	1,10	8,50	1,70	0,30	9,06	81,35	0,27	0,35	0,42	4,12	2,66	
2	546440	491870	6406	616	115	1084	29	12	303	426	1,30	7,40	1,60	0,26	9,93	76,31	0,58	0,46	0,38	4,75	4,88	
3	546470	491950	6406	426	74	560	30	12	294	387	1,00	9,30	1,60	0,23	9,48	78,67	0,20	0,89	0,45	4,84	2,86	
4	546475	492113	8477	210	62	328	30	16	157	127	1,10	9,80	1,00	0,73	12,39	72,81	0,23	0,54	0,42	4,91	5,68	
5	546463	492205	4969	393	44	424	16	10	203	196	1,00	8,30	1,50	0,45	10,08	78,70	0,15	0,28	0,48	5,26	3,26	
6	546410	492265	4885	787	61	1228	30	12	636	314	1,10	14,60	2,00	0,48	10,03	78,35	0,16	0,34	0,52	5,62	3,53	
7	456335	492310	8270	1318	82	2434	27	15	1036	472	1,30	9,60	1,50	0,59	11,98	71,77	0,18	0,62	0,60	5,02	7,02	
8	546270	492350	7582	1237	80	2031	23	14	836	472	1,20	6,20	1,50	0,60	11,23	75,01	0,16	0,59	0,33	4,95	5,78	
9	546220	492280	6469	19	39	80	24	13	17	17	1,00	3,70	0,20	0,68	11,92	74,27	0,34	0,66	0,66	5,61	4,55	
10	546150	492390	7551	1765	96	3184	23	12	1450	657	1,40	7,20	1,30	0,40	12,22	68,86	0,19	0,65	0,25	5,10	8,72	
11	546050	492480	9301	1812	91	3010	27	12	1178	769	1,60	6,80	1,40	0,35	11,68	74,23	0,16	0,95	0,29	3,53	6,02	
12	546000	492595	7648	469	65	1228	26	12	453	230	1,30	6,20	1,90	0,34	10,85	76,48	0,16	0,51	0,33	5,44	4,39	
13	545945	492655	13144	20	45	42	43	15	31	32	1,70	12,20	0,80	0,34	9,95	71,91	0,13	0,67	0,38	4,92	10,18	
14	545810	492685	9195	15	27	67	25	11	32	36	1,20	9,40	0,30	0,27	10,15	79,27	0,12	0,65	0,28	4,08	3,09	
15	545950	492685	6924	2148	87	3579	21	11	2734	692	1,60	6,00	1,70	0,58	16,46	63,05	0,13	0,49	0,30	4,82	10,58	
16	545890	492840	8583	4479	291	8580	26	12	2367	863	2,30	6,60	1,50	0,23	10,36	66,89	0,19	0,53	0,30	2,69	15,22	
17	545820	492955	9708	2275	162	6933	38	16	1919	1049	1,80	4,30	1,30	0,46	11,02	72,10	0,19	0,84	0,35	4,13	8,56	
18	545770	493040	8570	2422	212	5242	39	13	1614	1092	1,80	3,20	1,30	0,33	11,01	71,09	0,27	0,79	0,31	3,92	10,61	
19	545705	493220	8037	2537	169	5762	35	13	2275	361	1,90	4,30	1,30	0,38	11,25	72,50	0,20	0,62	0,33	4,32	8,91	
20	545820	493200	12168	15	78	76	31	18	27	32	1,70	13,40	0,60	0,32	15,29	61,53	0,10	0,59	0,41	3,59	14,38	
21	545825	493300	20000	22	121	84	35	22	46	46	1,70	15,90	0,60	0,48	19,63	46,94	0,10	0,59	0,29	2,33	25,72	
22	545855	493465	14746	16	90	73	53	17	27	50	1,90	13,40	0,70	0,35	15,10	54,05	0,12	0,64	0,40	2,18	24,12	
23	545850	493605	20723	23	108	84	35	21	35	46	2,20	15,90	0,60	0,36	20,75	47,41	0,16	0,64	0,34	2,21	23,37	
24	545640	493265	5784	5998	532	22070	20	11	2494	1345	2,70	2,90	1,60	0,31	9,30	65,62	0,20	0,42	0,33	2,97	19,15	
25	545545	493290	8300	21	72	87	67	14	23	20	1,70	6,80	0,40	0,40	11,68	66,41	0,30	0,49	0,43	5,12	13,37	
26	545555	493260	12383	7290	648	19800	25	15	3438	1690	2,90	18,60	36,70	0,28	10,05	69,64	0,18	0,53	0,28	1,46	14,13	
27	545670	493310	7852	151	45	2483	33	13	1602	468	1,30	10,40	0,80	0,57	10,19	72,49	0,21	0,60	0,57	3,73	9,50	
28	545650	493420	17734	294	70	1345	42	19	2456	919	1,80	22,10	1,90	0,57	13,95	64,03	0,24	0,61	0,35	3,16	12,97	
29	545615	493525	16348	38	28	652	106	7	29	87	0,90	19,80	0,40	0,30	9,10	81,28	0,10	2,14	0,20	0,70	2,13	
30	545590	493640	16348	242	36	984	94	10	41	294	1,30	28,50	0,80	0,30	10,20	77,86	0,11	1,78	0,25	1,14	3,88	
31	546465	493290	8281	65	66	106	42	15	21	13	1,20	27,90	0,30	0,72	12,15	71,85	0,32	0,48	0,45	5,43	6,46	
32	546460	493400	7852	94	58	125	31	14	21	12	1,30	29,10	0,30	0,37	12,41	71,72	0,36	0,56	0,98	4,04	7,70	
33	546450	493500	6695	68	51	70	30	13	20	11	1,30	25,60	0,30	0,27	13,27	72,02	0,27	0,37	0,42	5,18	5,76	
34	546450	493635	12969	147	62	108	44	17	30	15	1,50	53,50	0,30	0,54	15,02	65,91	0,41	0,50	0,44	4,48	8,19	
35	546460	493720	8945	50	55	68	27	15	27	21	1,40	46,50	0,30	0,41	15,35	68,46	0,27	0,46	0,36	4,71	6,06	
36	546470	493670	6551	100	55	68	29	12	20	12	1,10	23,30	0,20	0,21	11,66	76,04	0,28	0,31	0,43	4,80	4,81	
37	546425	493730	10059	37	53	72	28	14	26	13	1,10	27,30	0,40	0,52	13,53	70,22	0,26	0,49	0,38	4,24	6,66	
38	546515	493830	11797	57	74	122	57	16	28	18	1,60	29,10	0,40	0,26	13,44	66,81	0,63	0,59	0,48	4,24	9,48	
39	546555	493910	8340	59	63	84	37	12	19	11	1,70	19,80	0,20	0,47	14,40	71,08	0,09	0,71	0,30	3,72	5,32	
40	546595	493990	12500	41	62	94	67	14	27	22	1,60	24,40	0,50	0,38	12,49	67,73	0,66	0,43	0,30	2,77	10,35	
41	546525	494080	4734	8	40	24	15	7	11	7	1,00	10,50	0,30	0,19	9,51	76,50	0,28	0,48	0,19	2,75	7,47	
42	546640	494120	12457	51	71	110	54	15	26	15	1,60	29,70	0,50	0,32	11,38	66,75	1,98	0,48	0,22	3,08	12,72	
43	546635	494255	15000	22	49	41	33	15	25	16	1,60	27,90	0,40	0,02	6,57	74,44	0,06	0,27	0,29	2,71	14,58	
44	546345	493860	9844	66	48	68	56	15	29	13	1,80	23,30	0,50	0,28	12,01	70,69	0,26	0,47	0,28	3,58	9,40	
45	546280	493938	7402	23	47	47	45	15	28	12	1,70	16,30	0,50	0,22	12,13	71,98	0,17	0,48	0,28	3,77	8,46	
46	546285	493985	12070	19	62	82	42	20	29	18	1,80	37,20	0,80	0,42	18,12	52,53	0,25	0,50	0,20	3,06	22,15	
47	546345	494105	14082	12	52	94	33	18	30	19	2,00	39,50	0,50	0,52	16,80	55,44	0,09	0,55	0,24	3,33	19,35	
48	546225	494040	2756	20	38	23	11	11	17	13	1,10	5,80	0,20	0,26	10,95	76,89	0,07	0,44	0,27	4,27	4,72	
49	546225	494145	8148	31	49	47	50	17	35	14	1,70	13,40	0,60	0,29	12,11	70,64	0,19	0,56	0,28	3,53	8,66	
50	546205	494140	11621	171	48	77	63	18	26	19	1,90	29,10	0,40	0,48	12,84	64,58	0,30	0,59	0,92	3,18	14,27	
51	546155	494290	12669	24	65	36	44	12	18	13	0,10	21,70	0,40	0,30	12,23	66,22	0,12	0,57	0,29	3,60	13,24	
52	546115	494430	8518	9	36	28	56	13	18	16	0,10	13,00	0,50	0,26	10,42	75,58	0,15	0,65	0,24	3,27	5,92	
53	546065	494525	8281	11	37	70	38	12	20	15	0,10	14,40	1,10	0,37	11,58	71,49	0,09	0,75	0,26	2,57	8,64	
54	546315	494465	12910	54	54	72	94	16	24	17	0,20	20,20	0,90	0,32	13,35	68,18	0,31	0,66	0,32	2,55	10,43	

N°	M	P	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Co	Ni	Cr	Cd	As	Se	MgO	Al2O3	SiO2	CaO	TiO2	Na2O	K2O	P. Rubro	
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	546125	494675	12520	368	59	6149	53	17	1371	430	0,20	11,50	1,20	0,43	16,86	63,08	0,24	0,71	0,41	2,18	12,26	
2	545875	495088	22774	509	267	3649	245	20	2261	1143	0,90	11,50	2,00	1,50	14,62	61,80	1,56	1,00	0,78	2,44	10,72	
3	545925	495150	14844	15	54	56	99	11	25	18	0,20	14,40	0,90	0,37	13,49	61,44	0,10	0,61	0,42	2,19	17,80	
4	546988	494875	13545	569	263	947	57	28	1324	789	0,60	3,20	6,30	1,76	17,94	62,44	0,31	0,59	0,37	1,94	11,11	
5	546900	495000	20807	568	248	736	63	29	1410	996	0,50	14,40	5,60	1,06	15,02	63,84	0,31	0,64	0,23	2,98	10,17	
6	546850	495075	22285	376	223	535	78	18	1626	1879	0,50	11,50	1,70	0,46	13,58	66,36	0,26	0,73	0,22	3,17	9,94	
7	546850	495225	10645	54	39	90	79	14	402	309	0,10	8,60	0,80	0,46	13,69	70,27	0,22	0,59	0,26	5,11	6,12	
8	546525	494925	18203	17	55	48	1276	28	33	24	0,20	20,20	0,70	0,50	18,64	52,21	0,09	0,64	0,26	2,10	20,75	
9	546775	494875	3457	6	23	13	43	3	5	8	0,20	8,60	0,30	0,07	5,32	77,21	0,03	0,65	0,15	1,13	14,37	
10	546700	494925	4379	6	28	13	29	3	6	4	0,20	8,60	0,80	0,08	7,15	75,31	0,04	0,75	0,26	1,52	12,28	
11	546813	495150	5635	6	30	13	20	4	8	9	0,10	8,60	0,90	0,13	9,90	71,61	0,08	0,64	0,31	3,23	11,92	
12	546325	495363	12979	454	70	1563	73	16	1106	478	0,30	21,70	0,80	0,41	14,46	66,93	0,27	0,63	0,30	3,64	9,56	
13	546313	495188	16992	28	46	44	227	16	28	26	0,10	18,80	0,80	0,49	13,62	67,23	0,27	0,62	0,27	3,49	10,52	
14	546363	495163	18203	20	37	47	157	18	27	21	0,10	17,30	0,60	0,85	14,68	59,25	0,09	0,64	0,24	4,07	15,20	
15	547025	494938	25899	9	35	32	59	14	26	21	0,10	14,40	1,10	0,36	13,92	61,22	0,09	0,71	0,40	2,13	15,33	
16	547175	495575	10811	211	101	289	138	11	517	239	0,30	14,40	1,20	0,25	7,80	81,10	0,38	1,02	0,24	1,79	4,38	
17	546913	495425	15039	762	125	1082	75	21	2019	1772	0,40	14,40	3,20	0,63	14,47	63,98	0,49	0,75	0,28	3,30	10,91	
18	546750	495425	17500	531	93	1841	118	16	938	2406	0,60	21,70	1,10	0,56	14,87	64,20	0,48	0,72	0,34	3,28	10,44	
19	547088	495525	12998	598	114	702	52	17	1116	1102	0,40	14,40	4,00	0,45	13,05	69,43	0,33	0,68	0,29	3,75	7,80	
20	547425	495713	9932	309	80	223	82	12	260	110	0,20	13,00	1,10	0,32	10,22	74,63	0,24	0,77	0,35	2,61	7,50	
21	547400	495900	7363	25	83	76	78	10	17	19	0,20	11,50	0,20	0,26	12,20	74,34	0,46	0,36	1,22	3,30	4,81	
22	546800	495925	15273	121	46	58	259	13	22	18	0,20	5,70	1,40	0,28	13,48	64,09	0,33	0,65	0,36	2,13	13,54	
23	547025	495875	20664	166	63	84	533	20	31	23	0,30	3,90	1,70	0,41	16,71	58,23	0,40	0,61	0,33	1,94	15,92	
24	546463	496075	12148	121	61	181	63	15	24	18	0,30	1,70	0,70	0,47	17,37	62,41	0,44	0,53	0,32	2,07	14,13	
25	546075	495313	21660	7	31	57	56	17	35	42	0,01	2,60	0,40	0,80	14,79	68,83	0,06	0,73	0,17	4,41	4,19	
26	546050	495425	15361	705	92	1017	83	17	927	1062	0,20	5,70	1,40	0,86	15,60	62,46	0,43	0,65	0,30	2,78	12,33	
27	545888	495650	16211	142	249	270	98	16	163	134	0,60	6,10	0,70	0,36	12,02	69,93	0,83	0,53	0,55	2,23	9,29	
28	546163	495475	15273	114	47	56	151	17	28	19	0,20	4,30	1,10	0,58	15,41	60,57	0,28	0,60	0,36	3,23	15,14	
29	546575	495525	5613	9	44	26	18	9	12	8	0,10	5,70	0,40	0,39	13,77	64,13	0,17	0,37	0,34	4,63	15,04	
30	546625	495763	13848	76	50	43	61	19	24	20	0,20	4,30	0,90	0,45	15,09	66,98	0,44	0,59	0,47	3,47	8,26	
31	546400	495925	16934	14	44	39	80	16	24	24	0,20	5,00	1,80	0,53	14,39	61,57	0,16	0,69	0,72	2,44	16,41	
32	547200	496200	21367	15	75	50	105	9	22	19	0,10	5,90	1,00	0,38	12,13	66,45	0,08	0,65	0,32	1,64	14,63	
33	547700	496038	10801	78	48	107	107	6	87	99	0,20	2,80	0,80	0,17	6,99	83,25	0,31	1,10	0,50	1,77	2,94	
34	547825	495938	13223	25	42	68	77	9	17	30	0,20	3,90	0,60	0,25	9,63	76,91	0,26	0,55	0,49	1,94	6,52	
35	547738	495925	17773	5	24	28	37	8	14	31	0,10	5,70	0,40	0,31	9,02	81,15	0,05	0,54	0,06	1,05	3,59	
36	547625	495850	15225	155	51	81	101	10	84	245	0,20	2,20	1,00	0,31	8,78	76,03	0,20	1,15	0,23	2,00	6,80	
37	547288	495375	17148	9	39	33	75	8	20	19	0,10	2,60	1,40	0,49	11,33	64,22	0,12	0,72	0,44	1,92	17,06	
38	546963	495625	16523	51	141	48	57	19	26	24	0,10	2,60	0,60	0,83	15,11	65,28	0,76	0,64	0,29	4,00	8,96	
39	546000	494750	14619	963	183	2934	80	20	2156	809	0,80	2,20	1,60	0,62	14,43	67,17	0,47	0,80	0,32	2,34	9,66	

Campanha de amostragem de sedimentos - Assequins.

Nº	M	P	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Co	Ni	Cr	Cd	As	Se	MgO	Al2O3	SiO2	CaO	TiO2	Na2O	K2O	P. Rubrd
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%	%	%
49	548105	493620	10938	6	24	30	158	7	9	16	0,01	12,10	0,20	0,12	7,85	81,89	0,13	1,32	0,66	1,41	3,99
50	548210	493670	6992	25	31	26	70	5	12	10	0,02	9,90	0,40	0,27	9,82	71,37	0,07	0,95	0,25	1,39	12,60
51	548225	493800	14727	10	37	29	39	6	14	16	0,04	13,20	0,50	0,23	13,22	54,43	0,04	0,66	0,23	1,58	26,12
52	548550	493590	9629	20	30	37	34	6	15	16	0,03	12,10	0,40	0,14	13,23	73,30	0,07	0,92	0,13	1,57	7,28
53	548445	493780	10391	158	42	55	30	11	17	17	0,02	14,40	1,10	0,17	16,12	55,89	0,22	0,69	0,11	1,53	22,34
54	548940	493710	19727	8	27	26	36	7	15	29	0,01	14,40	1,00	0,12	8,30	81,07	0,05	0,66	0,14	1,13	4,51
55	548480	493395	22031	10	38	40	73	12	25	20	0,03	13,20	0,30	0,42	15,05	63,06	0,08	0,75	0,26	1,89	13,86
56	548570	493305	20195	13	39	43	65	12	27	20	0,01	13,20	0,40	0,38	13,07	64,46	0,07	0,75	0,25	1,60	15,66
57	548545	493145	25567	25	48	42	22	12	27	39	0,02	14,40	0,40	0,34	16,81	42,13	0,08	0,64	0,06	1,78	33,69
58	548515	492990	21113	25	41	66	95	14	30	24	0,01	5,30	0,30	0,33	14,53	65,61	0,25	0,75	0,22	1,79	12,72
59	548370	493040	15791	192	42	74	86	15	25	20	0,03	10,50	0,20	0,40	14,65	65,45	0,18	0,74	0,36	1,95	12,46
60	548145	492690	8086	11	52	32	38	12	17	16	0,01	4,20	0,10	0,36	14,04	72,89	0,51	0,78	0,36	4,40	4,09
61	548160	492755	15274	10	34	41	33	15	27	12	0,02	3,20	0,30	0,49	17,54	63,17	0,06	0,62	0,27	3,53	10,24
62	548195	492695	8127	10	40	285	21	14	22	18	0,01	8,40	0,20	0,26	12,44	74,98	0,07	0,59	0,20	2,89	5,66
63	548085	493130	11981	51	53	172	39	17	26	17	0,01	6,30	0,30	0,39	17,21	55,22	0,24	0,56	0,23	2,40	19,58
64	548030	493190	11572	30	41	75	66	11	18	12	0,03	4,20	0,20	0,25	12,18	72,94	0,19	0,69	0,24	2,64	7,57
65	548050	493035	9146	59	40	69	58	11	17	11	0,01	4,20	0,20	0,33	12,25	72,14	0,20	0,63	0,25	3,00	8,16
66	547975	493020	16250	117	50	82	142	15	20	11	0,01	4,70	0,20	0,35	14,62	56,18	0,51	0,44	0,26	3,41	20,80
67	547905	493015	14766	111	47	70	60	16	26	16	0,04	6,90	0,20	0,38	14,52	62,47	0,15	0,62	0,38	2,61	14,78
68	547910	493055	5324	15	41	26	40	9	15	9	0,01	2,10	0,30	0,22	10,69	74,05	0,08	0,74	0,27	2,08	9,03
69	548040	492950	5090	28	40	32	38	9	13	11	0,02	4,70	0,30	0,25	10,28	76,05	0,14	0,62	0,24	3,14	5,97
70	547780	493230	10781	41	45	49	44	16	26	22	0,01	7,40	0,40	0,37	15,38	63,91	0,12	0,70	0,23	1,86	14,07
71	547800	493150	8711	38	41	36	26	15	20	8	0,03	10,00	0,30	0,38	14,06	66,05	0,05	0,51	0,17	2,95	11,95
72	547970	492830	12637	19	47	41	60	13	25	21	0,01	4,20	0,20	0,36	13,18	58,72	0,07	0,61	0,30	1,89	19,47
73	547955	492700	4729	11	40	29	34	13	16	11	0,02	2,10	0,20	0,28	11,54	73,39	0,25	0,52	0,32	4,54	6,46
74	548230	492975	13906	116	41	88	89	15	28	22	0,01	8,40	0,30	0,50	15,88	65,38	0,18	0,75	0,67	2,06	12,52
75	548255	492875	12637	71	41	205	299	28	29	20	0,03	6,30	0,30	0,47	13,97	65,37	0,13	0,82	0,28	1,91	11,87
76	548050	492625	8516	41	44	96	68	17	24	13	0,01	5,80	0,30	0,43	14,50	65,09	0,35	0,59	0,25	2,87	12,85
77	548020	492570	17070	65	57	78	62	15	29	24	0,04	7,90	0,20	0,44	13,22	54,80	0,09	0,59	0,25	1,84	24,87
78	548025	492475	12852	37	40	61	75	8	15	13	0,01	4,70	0,30	0,24	10,28	68,98	0,10	0,69	0,15	1,77	13,71
79	548135	492345	6905	28	48	59	52	8	13	15	0,01	4,20	0,10	0,20	8,74	80,80	0,23	0,69	0,23	2,53	4,34
80	548145	492220	7910	93	53	123	64	14	22	13	0,10	6,30	0,30	0,40	12,03	69,08	0,40	0,61	0,28	2,90	9,84
81	548095	491920	9531	36	49	85	119	25	28	15	0,01	8,40	0,30	0,30	10,34	71,88	0,10	0,59	0,17	3,73	9,17
82	548060	491820	8350	38	36	82	73	6	12	13	0,01	8,40	0,10	0,67	4,54	88,12	0,20	0,67	0,07	1,37	2,92
83	548000	491960	9531	182	104	175	63	9	87	122	0,10	13,30	1,70	0,38	9,50	74,21	0,21	0,82	0,30	4,24	6,53
84	547850	491860	9961	56	80	134	45	14	74	73	0,01	18,30	0,30	0,44	12,45	71,97	0,18	0,69	0,23	3,22	6,43
85	547720	492255	13281	1228	347	1006	84	21	373	124	0,50	7,90	0,70	0,71	16,66	58,18	0,48	0,62	0,52	3,05	13,52
86	547055	493000	11602	50	396	476	68	12	98	103	0,01	12,50	0,60	0,43	10,51	73,63	0,42	0,74	0,17	1,56	8,30
87	547860	491820	71875	191	177	282	117	24	41	26	0,10	30,00	0,03	0,36	10,80	73,22	0,43	0,72	0,18	1,63	8,28
88	547745	491700	12637	82	62	259	76	15	63	68	0,01	19,50	0,06	0,33	12,29	71,84	0,35	0,61	0,33	3,03	7,25
89	547630	491650	12227	1182	169	892	63	17	362	129	0,20	19,00	0,50	0,41	12,43	69,48	0,45	0,59	0,34	2,83	9,08
90	547430	491470	11816	56	51	249	110	15	70	59	0,01	17,70	0,30	0,39	12,30	70,92	0,31	0,64	0,16	2,75	7,64

Campanha de amostragem de sedimentos - Assequins (continuação).

N°	M	P	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Co	Ni	Cr	Cd	As	Se
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1	547538	490550	7930	47	87	189	66	8	99	93	0,01	17,70	0,30
2	547688	490550	8330	59	51	195	48	8	181	235	0,10	13,70	0,60
3	547438	490663	30108	255	154	1091	111	26	932	1071	1,90	25,30	0,60
4	547800	489888	18184	60	87	98	88	15	39	31	0,10	21,20	0,30
5	547563	489800	12051	54	45	58	59	17	20	15	0,01	21,00	0,40
6	547500	489688	15303	144	98	451	35	16	482	327	0,20	24,00	0,60
7	547375	489238	8252	39	35	84	60	9	78	38	0,01	16,60	0,70
8	547450	489788	9453	78	81	79	60	11	250	114	1,90	13,10	0,70
9	547513	490075	18994	148	185	576	91	12	861	216	0,70	20,00	0,60
10	547800	490575	17276	26	51	48	57	18	30	27	0,01	25,80	0,50
11	547638	489488	14023	20	43	46	47	17	27	23	0,02	24,70	0,40
12	548125	489250	17988	38	57	66	100	20	29	30	0,04	28,20	0,50
13	547938	489175	16504	71	50	64	69	17	23	23	0,03	27,60	0,20
14	547975	488975	14629	9	37	37	26	7	20	24	0,01	22,40	0,60
15	547963	488863	22520	79	57	53	46	19	28	27	0,03	27,00	0,40
16	548050	489075	15508	19	70	51	47	15	26	27	0,01	27,70	0,50
17	547713	488975	20811	20	66	43	31	18	31	28	0,04	27,00	0,70
18	547638	489025	12539	12	41	43	51	16	23	21	0,01	11,10	0,40
19	547413	489113	47168	26	62	111	59	30	44	45	0,02	29,70	0,40
20	547538	488938	23789	21	49	53	18	22	36	47	0,01	19,30	0,30
21	547875	488650	17734	18	52	44	39	12	25	27	0,03	15,00	0,50
22	547413	488988	30361	19	47	51	40	20	33	27	0,01	18,50	0,30
23	547338	488950	12051	8	35	31	84	12	18	13	0,04	9,40	0,40
24	547025	489138	20811	239	769	751	219	13	755	496	0,60	8,10	1,40
25	547188	489238	9024	107	98	214	63	10	150	337	0,01	7,80	0,80
26	547350	489325	6168	11	31	59	70	9	78	21	0,03	4,90	0,50
27	547138	488825	13340	14	69	55	70	14	28	23	0,01	13,10	0,40
28	547200	488663	30078	26	59	156	63	20	83	61	0,04	18,30	0,40
29	547313	488675	14375	10	36	47	63	13	22	16	0,01	12,30	0,50
30	547538	488750	15342	9	33	27	45	9	15	19	0,01	12,10	0,40
31	547475	488700	22422	9	41	39	41	18	30	27	0,02	13,80	0,40
32	546625	488825	15391	18	40	37	45	13	25	20	0,01	11,20	0,50
33	546563	488775	16426	35	66	174	88	15	37	23	0,01	12,50	0,30
34	546600	488563	11563	5	28	28	54	13	20	16	0,01	9,10	0,60
35	546663	488625	25820	44	55	103	44	16	34	33	0,04	14,90	0,50
36	546713	488650	17715	7	38	40	83	14	27	21	0,01	11,20	0,40
37	546638	488888	12354	26	34	35	91	11	21	16	0,03	10,10	0,40
38	546375	488725	20632	15	43	48	65	16	28	26	0,01	16,50	0,30
39	546300	489163	10039	8	43	27	54	12	18	12	0,01	9,30	0,40
40	546213	489138	21875	18	51	45	116	18	35	25	0,02	14,10	0,50
41	546675	489213	13086	28	54	67	50	15	26	21	0,01	13,40	0,60
42	546513	489425	18731	124	43	58	115	12	15	22	0,01	16,10	0,30
43	546363	489338	17461	66	38	45	70	15	28	16	0,01	14,30	0,30
44	546400	489625	19023	12	41	36	62	14	27	23	0,03	14,60	0,40
45	546288	489600	15274	11	33	35	44	12	23	21	0,01	14,60	0,50
46	546163	489575	22998	9	35	30	46	10	20	24	0,02	17,40	0,50
47	546163	489375	21358	12	39	34	66	12	23	21	0,01	15,50	0,40
48	545650	489513	16953	11	44	34	61	13	25	20	0,04	16,90	0,60
49	545600	489475	14239	97	38	41	65	10	21	19	0,01	16,60	0,40
50	545350	489563	17559	11	40	456	77	13	31	30	0,01	13,50	0,40
51	545338	489388	13672	33	41	45	67	12	19	13	0,03	12,20	0,40
52	545300	489138	30566	33	48	51	64	22	36	50	0,01	23,80	0,20
53	545688	489063	18750	58	57	66	95	20	28	25	0,02	19,10	0,20
54	545813	489225	21504	9	35	33	51	10	20	16	0,01	14,00	0,60
55	545450	489175	6289	9	31	22	56	6	12	17	0,04	5,70	0,30
56	545975	489138	17070	24	43	53	113	20	26	16	0,01	13,50	0,50
57	545863	488763	16709	89	38	62	76	11	24	16	0,02	12,00	0,30
58	546025	488700	8926	1182	74	49	47	5	9	15	0,01	3,40	0,20
59	546213	488725	15859	33	83	81	107	17	31	18	0,03	18,30	0,30
60	547413	490225	15654	54	64	231	399	10	128	129	0,10	13,70	0,20
61	546988	489713	15958	82	47	79	119	12	22	19	0,10	19,80	0,20
62	547088	489800	16075	124	49	92	175	12	24	23	0,01	15,80	0,20
63	546863	489938	25078	40	57	85	46	21	42	34	0,04	23,00	0,30
64	546763	489850	16836	63	71	115	93	13	44	24	0,01	13,30	0,20
65	546450	490063	19668	145	44	66	99	9	19	20	0,02	17,40	0,20
66	546725	490075	16875	195	43	72	98	12	22	16	0,01	19,30	0,20
67	546575	489850	20020	14	55	429	45	14	27	20	0,03	14,10	0,60

Campanha de amostragem - Borralha.

Nº	M	P	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Co	Ni	Cr	Cd	As	Se	MgO	Al2O3	SiO2	CaO	TiO2	Na2O	K2O	P. Rubrc
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%	%	%
1	546645	493800	9395	40	63	386	33	10	135	171	0,30	0,80	0,70	6,13	10,58	74,64	0,26	0,77	0,26	1,29	8,32
2	546730	493810	16231	44	100	1720	56	14	29	132	0,40	2,60	1,30	0,36	16,57	62,47	0,54	0,67	0,33	1,79	12,87
3	546690	494050	17773	13	49	107	78	11	23	13	0,10	2,20	1,80	0,54	16,00	58,03	0,40	0,68	0,53	1,88	18,46
4	546960	493760	17148	13	48	31	127	10	21	30	0,20	2,60	2,10	0,43	17,29	49,99	0,10	0,74	0,40	1,59	25,85
5	546735	493635	6816	13	55	44	40	6	20	27	0,20	1,30	1,80	0,39	13,19	68,63	0,14	0,81	0,43	1,92	11,50
6	546900	493620	17988	165	70	55	79	9	21	26	0,20	6,50	1,30	0,32	15,47	62,83	0,13	0,73	0,35	1,83	13,56
7	546920	493415	17144	70	83	628	74	14	164	207	0,30	3,50	1,00	0,33	14,43	66,64	0,46	0,75	0,40	2,10	11,30
8	547220	493480	12188	659	72	430	70	9	3048	219	0,01	2,80	8,80	0,26	9,44	65,20	0,11	0,59	0,57	1,43	19,82
9	547175	493515	15273	18	47	34	77	8	18	23	0,2	6,60	2,40	0,39	14,50	51,34	0,08	0,62	0,65	1,76	26,95
10	547075	493370	17988	19	48	55	82	8	19	22	0,03	5,10	2,60	0,43	12,73	58,03	0,13	0,71	0,46	1,78	21,53
11	546985	493185	15645	169	97	297	118	15	236	376	0,20	3,50	1,30	0,35	12,74	68,27	0,40	0,72	0,39	2,60	9,25
12	547165	493180	15625	6	39	1014	49	16	22	24	0,04	7,40	3,00	0,33	13,35	63,04	0,07	0,74	0,38	1,60	16,04
13	547250	493125	18177	5	40	26	52	10	22	22	0,02	6,60	3,20	0,36	15,66	56,67	0,07	0,69	0,38	1,73	20,08
14	547420	493135	18125	11	52	44	67	17	28	30	0,03	5,50	2,60	0,46	15,61	54,05	0,13	0,69	0,42	1,78	21,64
15	547560	493200	16074	12	50	36	63	12	21	25	0,01	5,80	2,60	0,33	15,23	58,93	0,08	0,73	0,34	1,56	19,19
16	547545	492750	14277	15	40	43	132	12	26	25	0,10	5,80	1,00	0,17	11,32	76,21	0,13	0,98	0,12	1,04	5,81
17	547320	492880	11816	63	51	50	66	17	25	21	0,02	8,10	1,70	0,58	13,85	65,97	0,15	0,76	0,28	1,79	13,24
18	547175	492810	10244	76	93	383	67	16	144	187	0,10	3,90	1,20	0,27	11,98	70,80	0,38	0,75	0,32	2,72	9,39
19	547410	492585	7754	45	67	268	71	12	80	94	0,03	3,10	1,00	0,23	10,37	75,19	0,28	0,57	0,30	3,41	6,26
20	547555	492420	15801	27	57	137	270	20	208	76	0,01	7,40	1,70	0,44	13,96	68,03	0,36	0,63	0,39	3,35	8,16
21	547900	492120	11778	59	88	265	79	16	75	85	0,02	8,10	1,50	0,54	14,93	67,48	0,36	0,63	0,33	3,46	9,33
22	548050	492105	12031	58	87	1775	105	19	553	327	1,50	5,50	4,60	0,49	11,81	68,22	0,30	0,63	0,37	2,73	10,28
23	547870	491720	17839	4520	343	3476	122	21	423	187	1,30	6,60	1,90	0,36	12,70	68,21	1,30	0,55	0,54	3,10	8,64
24	546615	493655	15957	130	75	87	73	19	29	24	0,10	9,30	1,70	0,33	18,93	59,93	0,63	0,70	0,63	2,20	13,39
25	547435	494010	18073	12	54	34	206	16	27	25	0,02	5,50	2,70	0,33	15,12	50,24	0,08	0,69	0,45	1,55	27,98
26	547505	494035	5316	10	33	16	56	1	5	11	0,10	0,40	1,50	0,12	4,84	58,08	0,10	0,52	0,40	0,83	34,15
27	547515	494090	13379	10	47	33	53	12	20	22	0,01	5,10	2,70	0,23	13,18	60,40	0,07	0,67	0,38	1,60	18,37
28	547470	494110	4781	9	35	22	121	9	13	14	0,02	1,20	2,20	0,28	8,07	68,74	0,12	0,63	0,36	1,26	17,85
29	547490	493880	6973	11	38	25	65	11	16	21	0,01	1,20	2,30	0,23	10,97	57,91	0,08	0,60	0,47	1,38	27,07
30	547575	493775	14622	13	44	39	69	14	19	16	0,03	4,30	3,00	0,35	11,49	60,26	0,10	0,68	0,40	1,56	21,16
31	547575	493700	11338	645	79	239	58	9	19	27	0,01	3,10	4,60	0,20	11,11	71,35	0,06	0,67	0,34	1,18	10,96
32	547665	493730	7188	9	34	32	67	8	14	15	0,01	3,90	1,50	0,15	10,02	70,89	0,05	0,70	0,36	1,30	11,68
33	547865	493765	14492	37	53	75	69	25	37	26	0,04	20,20	0,50	0,44	22,41	51,37	0,40	0,61	0,60	2,40	16,09
34	547750	493780	9375	19	45	47	112	12	21	21	0,01	11,50	0,40	0,32	11,82	59,87	0,24	0,63	0,44	1,76	21,93
35	547730	493620	13252	15	44	33	57	10	19	18	0,02	11,00	0,60	0,23	12,60	56,18	0,08	0,56	0,41	2,43	23,09
36	547805	493540	9590	25	60	68	106	11	19	20	0,01	12,70	0,40	0,24	11,13	57,07	0,16	0,51	0,39	2,20	25,68
37	547880	493520	20743	40	43	81	347	18	22	18	0,03	13,80	1,30	0,44	14,91	61,86	0,23	0,50	0,44	3,50	12,63
38	547890	493415	16315	16	45	41	28	14	22	20	0,01	13,80	1,10	0,25	17,67	49,99	0,07	0,55	0,32	1,79	24,10
39	547865	493405	28360	28	40	57	1201	18	19	10	0,04	13,20	0,40	0,24	11,62	65,36	0,20	0,58	0,38	2,44	13,28
40	548035	493365	8194	19	36	33	43	7	14	12	0,01	11,60	0,40	0,22	10,43	74,80	0,15	0,60	0,35	2,65	7,91
41	548095	493530	20195	106	44	68	121	14	30	22	0,02	14,40	0,60	0,50	17,50	58,61	0,11	0,78	0,37	2,17	15,55
42	548330	493520	18359	63	41	100	744	43	36	23	0,10	12,10	0,60	0,39	14,28	64,92	0,26	0,88	0,35	1,96	12,90
43	548445	493610	16109	64	42	58	43	10	22	20	0,01	14,40	0,60	0,39	18,92	60,60	0,23	0,84	0,34	2,20	11,92
44	548695	493690	16094	32	31	62	483	29	24	25	0,10	12,10	0,70	0,24	11,00	74,25	0,14	0,79	0,25	1,53	7,99
45	548585	493765	19043	41	42	41	50	9	21	27	0,01	14,40	1,70	0,40	17,46	49,90	0,07	0,68	0,28	1,90	24,61
46	548435	493910	22500	80	40	94	891	24	44	25	0,20	14,40	1,40	0,34	15,90	63,20	0,11	0,97	0,40	2,16	11,78
47	548530	493925	15684	352	70	80	116	19	38	23	0,01	13,20	1,50	0,29	13,96	61,90	0,07	0,77	0,37	1,61	16,99
48	548645	494040	19043	18	46	84	311	29	38	19	0,10	13,20	1,00	0,35	11,19	68,72	0,10	0,84	0,42	1,74	12,22

Campanha de amostragem - Mourisca.

ANEXO IV

RESULTADOS ANALÍTICOS CORRESPONDENTES À CAMPANHA DE AMOSTRAGEM DE SOLOS NA ZONA DO VALE DE ERVA, ASSEQUINS E BORRALHA

N°	Ref ^a	pH	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	Cd
	Perfil		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
1	VEP1-0E	4,2	79	48	570	37	26	14	1,86	0,01
2	VEP1-25E	4,3	38	45	89	28	25	11	1,76	0,10
3	VEP2-25W	4,8	25	38	84	64	33	19	2,20	0,10
4	VEP2-0W	4,7	131	44	78	70	27	17	2,06	0,30
5	VEP2-0E	4,5	48	45	81	37	28	13	1,79	0,20
6	VEP2-25E	4,7	85	39	73	36	36	25	1,78	0,20
7	VEP3-25W	4,7	68	43	61	55	28	18	1,89	0,30
8	VEP3-0W	5,1	92	44	54	63	26	19	1,92	0,30
9	VEP3-0E	5,0	133	59	103	87	33	28	2,10	0,40
10	VEP3-25E	4,1	130	59	56	61	24	21	2,14	0,40
11	VEP4-0E	5,3	84	46	91	51	41	32	2,39	0,20
12	VEP4-25E	3,8	177	41	47	52	25	17	2,06	0,01
13	VEP4-50E	4,4	125	40	63	78	32	17	2,32	0,01
14	VEP5-0E	6,0	105	43	56	49	31	12	2,00	0,01
15	VEP5-25E	5,4	181	54	66	77	29	16	2,03	0,10
16	VEP5-50E	5,1	196	43	39	56	31	16	1,94	0,01
17	VEP6-0E	4,2	90	55	55	71	30	15	1,91	0,10
18	VEP6-25E	4,5	280	50	62	39	26	15	1,48	0,10
19	VEP6-50E	4,5	125	39	42	46	32	18	1,90	0,01
20	VEP7-0E	5,7	124	38	182	30	84	55	2,13	0,01
21	VEP7-25E	5,4	368	42	123	52	51	30	1,91	0,01
22	VEP7-50E	4,3	211	39	76	49	31	14	1,96	0,01
23	VEP8-0E	5,3	251	54	341	41	164	62	1,83	0,01
24	VEP8-25E	6,3	131	64	25	56	97	32	1,93	0,01
25	VEP9-25W	4,9	73	49	66	40	49	16	1,52	0,01
26	VEP9-0W	4,7	89	60	66	84	40	27	1,95	0,01
27	VEP10-0E	5,1	116	55	70	54	31	24	1,37	0,80
28	VEP10-25E	5,6	165	48	72	51	32	23	1,49	0,80
29	VEP11-0E	4,9	92	63	81	62	38	31	1,43	0,70
30	VEP11-25E	5,0	205	63	83	60	31	25	1,38	0,80
31	VEP11-50E	4,9	70	53	54	44	26	21	1,13	0,80
32	VEP12-0E	5,9	51	54	91	50	40	31	2,01	0,70
33	VEP13-0E	5,6	98	47	134	50	77	36	1,25	2,30
34	VEP13-25E	6,0	59	52	95	36	39	21	2,05	0,70
35	VEP13-50E	5,5	121	64	75	82	31	17	1,91	0,80
36	VEP14-0W	6,0	107	57	160	36	78	32	1,35	0,70
37	VEP14-0E	6,2	206	59	480	38	189	190	1,38	0,70
38	VEP14-25E	6,1	142	71	155	98	40	27	2,06	0,80
39	VEP15-0W	5,9	93	70	211	86	85	44	1,95	2,60
40	VEP15-0E	6,0	212	52	230	49	75	49	1,50	0,90
41	VEP16-0E	6,5	73	63	142	153	42	28	1,81	1,00
42	VEP16-25E	6,8	80	65	166	136	41	23	1,94	0,60
43	VEP17-0E	6,5	119	34	212	50	72	45	1,29	0,70
44	VEP17-25E	6,4	60	51	101	88	41	28	2,04	1,70

Campanha de amostragem de solos - Vale de Erva.

Nº	Ref ^m	pH	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	Cd
	Perfil		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
1	ASP0-25W	5,2	57	38	57	50	24	16	1,57	0,10
2	ASP0-0W	4,3	38	36	38	52	24	17	1,61	0,01
3	ASP0-0E	4,9	99	42	61	104	29	17	1,89	0,01
4	ASP0-25E	5,7	36	40	62	49	25	19	1,74	0,01
5	ASP1-0E	4,9	53	43	49	144	27	19	1,94	0,01
6	ASP1-25E	4,6	55	45	52	150	27	20	1,94	0,20
7	ASP1-50E	4,7	128	40	50	140	25	15	1,99	0,01
8	ASP2-0E	4,7	44	41	57	178	29	19	2,09	0,01
9	ASP2-25E	4,7	47	39	55	153	27	19	2,04	0,01
10	ASP2-50E	6,4	33	38	51	118	24	18	1,89	0,01
11	ASP3-0E	4,4	62	39	58	81	31	17	1,98	0,01
12	ASP3-25E	5,1	52	41	65	84	31	18	1,99	0,01
13	ASP3-50E	5,7	34	38	54	59	26	16	1,78	0,01
14	ASP4-75W	5,3	52	38	48	97	29	15	1,80	0,01
15	ASP4-50W	4,4	88	41	53	144	28	15	1,88	0,01
16	ASP4-25W	4,4	54	44	55	142	26	14	1,80	0,01
17	ASP4-0W	4,5	48	41	46	139	25	11	1,78	0,01
18	ASP4-0E	5,3	54	39	45	141	25	11	1,78	0,01
19	ASP4-25E	5,8	56	51	101	67	25	13	1,67	0,01
20	ASP5-50W	5,0	63	39	41	86	24	10	1,70	0,01
21	ASP5-25W	4,8	140	44	41	84	24	17	1,68	0,20
22	ASP5-0W	5,2	136	45	42	121	25	18	1,75	0,01
23	ASP5-0E	4,8	60	43	57	116	24	16	1,57	0,10
24	ASP5-25E	4,2	57	45	49	85	25	15	1,62	0,10
25	ASP6-25W	4,6	40	44	56	148	30	25	2,06	0,10
26	ASP6-0W	4,7	32	45	54	172	32	23	2,16	0,10
27	ASP7-0W	5,1	37	39	56	134	25	14	1,52	0,20
28	ASP7-0E	4,7	69	46	71	162	33	20	1,97	0,20
29	ASP7-25E	4,2	69	48	67	160	33	20	2,01	0,50
30	ASP7-50E	5,0	76	45	67	204	34	21	2,16	0,20
31	ASP8-25W	5,4	39	40	74	188	29	16	1,79	0,30
32	ASP8-0W	5,4	36	45	64	188	30	19	1,77	0,10
33	ASP8-0E	4,6	68	39	55	193	31	24	1,79	0,10
34	ASP8-25E	5,1	62	37	52	183	30	23	1,79	0,01
35	ASP8-50E	5,0	54	40	64	135	30	21	2,00	0,01
36	ASP9-0W	3,9	198	40	58	75	28	17	2,03	0,20
37	ASP9-0E	4,8	34	45	46	90	27	17	1,72	0,10
38	ASP9-25E	4,7	61	42	64	91	30	22	1,92	0,20
39	ASP10-25W	4,6	34	40	53	89	31	20	2,06	0,10
40	ASP10-0W	5,1	29	38	36	103	26	15	1,75	0,10
41	ASP10-0E	5,3	36	40	53	136	29	22	3,43	0,30
42	ASP10-25E	4,4	39	39	51	87	27	21	1,87	0,20
43	ASP10-50E	4,8	66	37	45	90	24	19	1,72	0,10
44	ASP11-50W	5,8	77	60	122	195	30	21	1,92	0,30
45	ASP11-25W	5,6	68	51	200	209	42	24	2,18	0,01
46	ASP11-0W	4,9	49	46	79	134	42	26	2,05	0,01
47	ASP11-0E	5,2	54	49	104	170	51	29	2,35	0,01
48	ASP11-25E	4,9	59	51	106	149	44	27	2,09	0,01
49	ASP11-50E	5,3	61	48	118	180	48	29	2,29	0,01
50	ASP11-75E	5,4	320	59	283	162	55	26	2,26	0,10
51	ASP12-100W	6,3	68	51	103	151	46	29	2,45	0,01
52	ASP12-75W	5,7	72	51	134	249	45	26	2,26	0,01
53	ASP12-50W	5,8	63	56	142	278	55	30	2,60	0,01
54	ASP12-25W	5,4	71	56	150	278	55	30	2,48	0,01
55	ASP12-0W	5,2	73	49	146	236	57	30	2,29	0,01
56	ASP13-100W	5,0	40	39	68	78	40	22	2,10	0,01

Campanha de amostragem de solos - Assequins.

ANEXO IV

N°	Ref ^a	pH	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	Cd
	Perfil		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
57	ASP13-75W	5,1	72	54	107	80	134	87	2,35	0,01
58	ASP13-50W	5,7	66	52	210	920	95	81	1,92	0,01
59	ASP13-25W	5,0	142	55	168	138	50	26	2,26	0,01
60	ASP13-0W	5,6	115	58	209	282	67	31	2,25	0,01
61	ASP14-300W	5,2	290	141	327	136	157	71	2,50	0,40
62	ASP14-275W	5,2	256	156	348	150	164	79	2,74	0,50
63	ASP14-250W	5,3	259	148	316	172	164	71	2,96	0,20
64	ASP14-225W	5,3	195	140	268	149	114	64	3,16	0,30
65	ASP14-200W	5,3	162	122	212	196	94	44	2,61	0,70
66	ASP14-175W	5,7	186	123	259	189	170	61	2,67	0,01
67	ASP14-150W	5,5	148	113	184	169	102	46	2,56	0,10
68	ASP14-125W	5,3	125	112	174	142	82	41	2,63	0,01
69	ASP14-100W	5,4	232	87	277	113	75	44	2,64	0,10
70	ASP14-75W	5,2	291	90	319	167	109	67	2,56	0,10
71	ASP14-50W	4,8	298	85	261	145	93	62	2,44	0,10
72	ASP14-25W	5,0	358	92	300	163	118	80	2,44	0,20
73	ASP14-0W	5,5	466	126	489	133	20	109	2,40	0,01
74	ASP15-275W	5,3	342	185	368	236	91	57	3,13	1,10
75	ASP15-250W	5,1	285	181	360	190	78	44	2,78	1,20
76	ASP15-225W	5,4	305	185	375	224	77	44	3,17	1,20
77	ASP15-200W	5,2	223	180	321	256	72	41	3,16	1,20
78	ASP15-175W	5,0	209	175	292	173	73	42	3,18	1,20
79	ASP15-150W	5,0	192	176	292	168	72	49	2,99	0,80
80	ASP15-125W	5,1	249	177	347	185	86	53	2,94	0,80
81	ASP15-100W	5,1	213	170	263	160	84	51	2,92	0,50
82	ASP15-75W	5,1	187	155	242	153	73	49	2,76	0,40
83	ASP15-50W	5,3	357	162	365	157	111	65	2,63	0,40
84	ASP15-25W	7,7	219	68	274	157	70	57	2,02	0,30
85	ASP15-0W	5,7	587	114	560	134	215	89	2,26	0,01
86	ASP16-750W	4,8	209	192	242	197	44	32	3,22	0,90
87	ASP16-725W	4,7	213	211	235	208	44	30	3,34	0,90
88	ASP16-700W	4,7	222	182	230	195	43	30	3,28	0,80
89	ASP16-675W	4,7	226	186	258	191	41	29	2,99	1,10
90	ASP16-650W	5,2	223	207	280	211	45	29	3,06	1,20
91	ASP16-625W	5,4	186	374	263	194	44	30	2,76	1,20
92	ASP16-600W	5,2	215	196	255	205	43	30	3,00	1,30
93	ASP16-575W	4,7	226	203	526	198	37	39	2,97	1,50
94	ASP16-550W	5,2	243	198	362	196	33	41	2,83	1,60
95	ASP16-525W	5,7	224	181	221	163	28	43	2,71	1,00
96	ASP16-500W	5,7	273	191	314	193	35	40	2,82	1,50
97	ASP16-475W	4,8	187	160	199	159	31	39	2,65	0,70
98	ASP16-450W	4,8	177	154	217	179	33	36	2,67	1,10
99	ASP16-425W	5,0	174	143	212	184	33	39	2,88	1,00
100	ASP16-400W	4,7	172	144	186	165	30	36	2,53	1,00
101	ASP16-375W	4,3	195	158	212	166	34	36	2,72	1,00
102	ASP16-350W	4,9	207	167	237	173	36	37	2,73	1,10
103	ASP16-325W	5,1	223	181	265	194	37	35	2,92	1,50
104	ASP16-300W	5,2	234	194	283	211	42	36	3,01	1,60
105	ASP16-275W	5,3	226	207	276	244	41	37	3,09	1,50
106	ASP16-250W	4,9	241	203	262	219	41	36	3,10	1,40
107	ASP16-225W	5,0	231	197	258	213	42	37	3,03	1,30
108	ASP16-200W	4,9	264	215	251	186	41	36	2,96	1,50
109	ASP16-175W	4,8	269	206	252	191	40	35	3,01	1,30
110	ASP16-150W	4,5	223	197	256	193	39	38	3,10	1,20
111	ASP16-125W	4,9	209	189	270	205	44	39	2,94	1,20
112	ASP16-100W	5,1	230	191	317	228	77	46	3,04	1,30
113	ASP16-75W	5,1	229	191	295	194	65	46	2,99	1,40

N°	Ref*	pH	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	Cd
	Perfil		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
114	ASP16-50W	5,1	237	213	319	173	81	49	2,83	1,10
115	ASP16-25W	5,3	307	182	358	190	136	87	2,95	1,10
116	ASP16-0W	5,4	494	202	453	191	220	122	3,13	1,10
117	ASP17-925W	5,7	4733	259	1660	127	1071	1277	3,14	0,90
118	ASP17-900W	5,6	1050	203	1040	134	708	421	3,22	1,00
119	ASP17-875W	4,7	263	157	236	158	69	54	3,18	0,90
120	ASP17-850W	4,7	229	151	222	169	53	40	3,04	1,00
121	ASP17-825W	4,9	223	149	242	190	54	40	3,23	1,10
122	ASP17-800W	5,0	196	122	220	188	49	33	3,20	1,00
123	ASP17-775W	5,3	170	138	232	191	49	35	2,95	1,20
124	ASP17-750W	4,8	195	151	211	148	45	33	2,95	0,80
125	ASP17-725W	4,8	201	149	213	159	47	33	3,06	1,00
126	ASP17-700W	5,1	215	143	214	161	47	34	3,14	1,00
127	ASP17-675W	5,5	201	117	252	190	51	32	3,12	1,20
128	ASP17-650W	5,3	192	115	230	187	50	31	3,07	1,10
129	ASP17-625W	4,7	205	129	216	178	45	30	2,99	0,90
130	ASP17-600W	5,0	184	124	227	169	48	30	3,04	0,80
131	ASP17-575W	5,3	235	156	262	180	53	31	2,89	1,40
132	ASP17-550W	5,1	204	163	258	174	48	30	3,04	1,40
133	ASP17-525W	5,4	216	167	279	192	49	32	3,02	1,60
134	ASP17-500W	5,6	217	168	277	198	49	32	3,07	1,50
135	ASP17-475W	5,6	227	164	208	139	43	31	2,98	1,00
136	ASP17-450W	5,5	251	171	258	148	45	32	3,20	1,20
137	ASP17-425W	5,5	214	154	257	199	46	32	3,25	1,10
138	ASP17-400W	5,3	164	134	238	152	41	29	2,56	1,30
139	ASP17-375W	4,1	153	124	184	149	40	29	2,88	0,50
140	ASP17-350W	4,5	166	127	164	122	39	29	3,06	0,30
141	ASP17-325W	4,4	143	104	230	158	50	35	3,17	1,00
142	ASP17-300W	5,1	148	103	218	163	48	35	3,23	0,90
143	ASP17-275W	5,2	256	174	187	145	47	37	3,44	0,90
144	ASP17-250W	5,4	220	167	200	155	45	36	3,32	1,10
145	ASP17-225W	5,7	229	175	221	155	44	38	3,07	1,10
146	ASP17-200W	5,5	205	160	202	141	44	37	3,24	1,20
147	ASP17-175W	4,9	176	159	195	138	42	34	2,99	1,20
148	ASP17-150W	5,4	199	169	217	157	48	37	3,37	1,30
149	ASP17-125W	5,4	197	161	211	155	49	37	3,40	1,30
150	ASP17-100W	5,2	204	175	221	169	53	39	3,80	1,30
151	ASP17-75W	5,0	188	175	221	166	54	34	3,38	0,50
152	ASP17-50W	5,2	214	192	235	177	56	35	3,58	0,60
153	ASP17-25W	5,0	198	177	188	157	54	35	3,45	0,40
154	ASP17-0W	4,5	175	158	168	128	51	33	3,37	0,01
155	ASP18-950W	5,2	104	133	173	232	48	41	2,67	0,01
156	ASP18-925W	5,0	236	180	244	198	56	40	3,13	0,60
157	ASP18-900W	5,1	359	201	296	175	66	46	3,56	1,10
158	ASP18-875W	4,6	255	174	246	165	55	36	3,20	0,80
159	ASP18-850W	4,9	251	180	242	174	56	37	3,20	0,90
160	ASP18-825W	4,7	264	188	257	184	58	38	3,30	1,00
161	ASP18-800W	4,6	175	157	198	157	48	34	3,15	0,90
162	ASP18-775W	4,4	206	165	179	130	45	34	3,02	0,70
163	ASP18-750W	4,9	194	165	215	157	47	34	2,98	0,90
164	ASP18-725W	4,7	173	151	191	138	45	33	2,94	0,80
165	ASP18-700W	4,6	163	137	321	126	43	36	2,81	0,70
166	ASP18-675W	4,5	172	131	213	130	44	37	2,81	0,70
167	ASP18-650W	5,2	187	157	236	168	46	37	2,91	1,20
168	ASP18-625W	4,8	221	162	226	170	46	40	3,18	1,00
169	ASP18-600W	4,9	221	169	232	179	47	39	3,15	1,10
170	ASP18-575W	4,9	241	179	237	182	47	37	3,27	1,10
171	ASP18-550W	4,6	234	185	242	170	50	39	3,29	1,00

N°	Ref ^a	pH	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	Cd
	Perfil		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
172	ASP18-525W	5.1	219	174	309	184	53	38	3.18	1.50
173	ASP18-500W	5.8	251	181	287	162	48	38	2.98	1.40
174	ASP18-475W	5.3	186	139	222	165	43	39	2.91	1.00
175	ASP18-450W	4.1	166	129	156	131	42	34	2.63	0.50
176	ASP18-425W	5.6	217	162	223	155	45	40	2.62	0.90
177	ASP18-400W	4.8	156	134	195	152	44	36	2.50	0.60
178	ASP18-375W	4.5	140	105	141	128	34	46	2.38	0.30
179	ASP18-350W	4.7	172	139	216	155	44	35	2.47	0.80
180	ASP18-325W	4.6	158	135	156	136	40	34	2.50	0.60
181	ASP18-300W	4.3	127	120	146	122	38	35	2.44	0.40
182	ASP18-275W	5.0	181	149	140	127	40	38	2.34	0.40
183	ASP18-275W	5.4	165	139	166	137	41	37	2.43	0.70
184	ASP18-250W	5.6	159	130	183	135	42	37	2.33	0.90
185	ASP18-225W	5.4	176	148	185	144	46	32	2.49	0.70
186	ASP18-200W	5.4	133	194	223	138	44	32	2.26	0.80
187	ASP18-175W	5.8	168	156	248	192	52	35	2.47	1.10
188	ASP18-150W	6.0	163	156	241	188	54	34	2.46	1.10
189	ASP18-125W	5.9	170	173	275	189	52	49	2.97	0.70
190	ASP18-100W	5.8	170	164	241	184	54	49	3.06	0.60
191	ASP18-75W	5.6	152	156	208	175	53	48	2.98	0.50
192	ASP18-50W	5.2	199	187	240	194	56	49	3.06	0.60
193	ASP18-25W	4.4	176	176	227	190	55	48	3.11	0.70
194	ASP18-0W	4.3	164	157	182	173	51	48	3.08	0.40

Nº	Refª	pH	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	Cd
	Perfil		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
1	BP1-0E	7,4	76	81	496	74	580	448	2,08	0,80
2	BP1-25E	7,4	54	104	184	145	98	54	2,53	0,10
3	BP1-50E	6,6	63	124	144	142	76	38	2,30	0,30
4	BP2-0E	6,7	110	100	379	122	634	428	2,68	1,10
5	BP2-25E	6,2	68	109	186	176	30	123	3,92	0,50
6	BP2-50E	5,2	39	88	90	147	72	42	2,45	0,01
7	BP3-125W	5,9	86	199	170	118	164	71	2,46	0,60
8	BP3-100W	5,4	104	106	199	146	200	95	2,69	0,90
9	BP3-75W	5,6	110	117	217	209	187	85	3,35	0,90
10	BP3-50W	5,8	122	120	191	271	957	56	3,91	0,90
11	BP3-25W	5,5	159	129	228	178	166	77	2,95	0,90
12	BP3-0W	5,5	125	118	298	127	536	463	2,57	1,20
13	BP3-0E	5,8	112	122	170	182	214	98	2,39	0,70
14	BPE-25E	4,8	161	136	202	199	169	78	3,22	0,90
15	BP3-50E	4,5	161	130	180	172	95	56	2,92	0,80
16	BP3-75E	5,0	166	123	208	178	93	58	3,69	0,90
17	BP3-100E	4,1	184	134	162	124	57	46	4,58	0,90
18	BP3-125E	4,5	161	123	166	124	45	39	2,85	0,50
19	BP3-150E	4,4	162	120	164	107	36	31	5,41	0,70
20	BP3-175E	4,0	153	117	151	98	36	31	2,89	0,60
21	BP3-200E	4,6	134	113	146	120	37	31	2,47	0,40
22	BP3-225E	4,2	131	105	121	99	34	30	2,54	0,50
23	BP3-250E	4,2	133	120	125	117	37	32	2,61	0,50
24	BP3-275E	4,5	137	118	115	124	35	31	2,52	0,50
25	BP3-300E	4,9	168	113	556	132	32	31	2,63	0,60
26	BP3-325E	5,1	134	87	30	160	37	32	2,67	1,80
27	BP3-350E	4,8	160	36	85	95	28	33	2,41	0,01
28	BP3-375E	4,4	120	80	147	96	33	30	2,53	0,50
29	BP4-0E	5,7	180	160	306	152	382	254	2,87	1,10
30	BP4-25E	5,5	157	121	335	180	534	334	2,98	1,10
31	BP4-50E	5,6	188	136	326	187	355	266	2,95	1,40
32	BP4-75E	5,7	206	179	276	169	206	144	2,70	1,50
33	BP4-100E	5,7	167	163	302	184	300	234	2,83	1,60
34	BP4-125E	5,7	172	122	254	150	202	105	2,42	1,20
35	BP4-150E	5,3	155	114	233	178	182	83	2,76	1,30
36	BP4-175E	4,9	171	119	209	178	79	49	2,82	1,00
37	BP4-200E	5,7	168	115	218	175	61	42	2,72	1,20
38	BP4-225E	4,2	141	104	148	125	35	32	2,69	0,40
39	BP4-250E	4,4	168	113	217	179	51	49	2,93	1,00
40	BP4-275E	4,7	140	98	189	143	36	31	2,63	0,90
41	BP3-300E	4,2	147	103	180	160	38	31	2,55	0,90
42	BP3-325E	4,3	129	96	153	137	36	30	2,52	0,70
43	BP3-350E	4,0	128	96	140	119	32	30	2,52	0,60
44	BP3-375E	4,7	140	91	181	137	34	30	2,43	1,10
45	BP4-400E	4,6	151	104	146	134	32	31	2,45	0,50
46	BP4-425E	4,9	85	73	147	138	32	32	2,44	0,40
47	BP4-450E	4,4	110	78	153	129	34	32	2,47	0,40
48	BP5-0E	5,0	244	118	180	150	46	38	2,70	0,90
49	BP5-25E	5,0	358	240	742	158	57	48	3,15	1,00
50	BP5-50E	4,8	380	244	331	143	66	51	3,28	0,80
51	BP5-75E	5,7	254	202	324	203	166	78	3,40	1,40
52	BP5-100E	5,3	300	233	282	173	103	62	3,33	1,40
53	BP5-125E	5,8	213	171	352	212	278	228	3,53	1,40
54	BP5-150E	5,7	231	193	328	201	253	151	3,31	1,60
55	BP5-175E	5,6	206	171	287	187	236	150	3,03	1,40
56	BP5-200E	5,8	202	158	345	223	449	271	3,38	1,70

Campanha de amostragem de solos - Borralha.

ANEXO IV

N°	Ref ^a	pH	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	Cd
	Perfil		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
57	BP5-225E	6,1	191	147	436	233	737	316	3,21	1,50
58	BP5-250E	5,8	185	117	430	236	751	322	3,15	1,40
59	BP5-275E	4,6	148	117	170	173	55	45	2,83	0,50
60	BP5-300E	4,7	136	107	178	186	46	39	2,92	0,60
61	BP5-325E	5,0	112	89	219	200	49	39	2,70	0,90
62	BP5-350E	5,0	135	112	232	189	45	38	2,64	0,90
63	BP5-375E	5,1	184	127	203	171	46	38	2,73	1,00
64	BP5-400E	4,3	195	163	132	140	37	33	2,58	0,01
65	BP5-425E	4,6	185	154	140	154	39	33	2,65	0,01
66	BP5-450E	4,2	234	163	155	157	41	35	2,80	0,10
67	BP6-0E	4,9	210	127	184	167	52	40	2,84	0,40
68	BP6-25E	4,8	244	160	249	181	54	41	3,25	0,80
69	BP6-50E	4,3	229	160	176	153	54	45	2,87	0,80
70	BP6-75E	4,5	180	157	202	182	58	47	2,82	0,90
71	BP6-100E	5,0	178	147	247	204	57	44	3,04	1,20
72	BP6-125E	4,5	145	122	186	171	46	41	2,71	0,70
73	BP6-150E	4,8	145	108	632	176	34	30	2,90	0,90
74	BP6-175E	5,6	215	189	332	205	36	31	2,84	1,50
75	BP6-200E	4,4	150	106	160	159	29	29	2,62	0,70
76	BP6-225E	4,2	120	88	149	152	29	28	2,65	0,70

RESULTADOS ANALÍTICOS CORRESPONDENTES À AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS

Tempo	Data	pH	Cond	Temp.	Flh	Oxihl.	HCO3	F	Cl	NO2	HPO4	NO3	SO4	SiO2	NH4	Na	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Cd	Co	Ni	Cr	Al	CN-	SS
Dias			mS/cm	C	mV	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	mg/l
31	20-02-1993	4.2	172	13.5	270	3.3	0	0.1	10	2	0	4	42	12	29	14	1	3	8	2101	525	10	3315	104	18	54	73	3	1404	0	82
60	01-03-1993	4.2	167	8.3	318	2.5	0	0.0	10	0	0	4	41	13	30	14	2	3	8	2183	491	10	3484	111	19	55	80	3	1385	0	22
67	08-03-1993	4.1	169	11.7	292	1.4	0	0.3	10	3	0	3	40	15	9	11	1	3	5	2549	550	10	4049	131	20	63	86	3	1579	0	47
74	15-03-1993	4.4	167	12.8	293	1.3	1	0.2	10	3	0	4	38	11	25	11	1	3	5	1725	442	10	3478	108	18	53	75	3	1357	0	3
81	22-03-1993	4.1	161	14.0	352	1.8	0	0.2	10	8	0	3	37	13	34	11	1	3	3	1661	419	10	3183	107	17	54	76	3	1374	0	5
88	29-03-1993	3.9	180	11.5	348	0.7	0	0.5	11	17	0	3	41	14	15	11	1	4	5	1922	439	10	3760	124	19	61	85	3	980	0	67
95	05-04-1993	4.1	151	12.4	341	0.2	0	0.2	10	10	0	3	37	13	35	9	1	3	5	1517	378	10	3579	131	17	54	80	3	1271	0	22
103	13-04-1993	4.9	108	12.5	275	1.7	4	0.5	9	0	0	3	25	12	45	9	1	3	3	1203	264	10	2060	76	10	31	46	7	692	0	75
109	19-04-1993	4.7	121	16.3	300	1.2	1	0.5	10	7	0	4	26	11	36	11	1	3	3	239	234	10	2277	83	11	35	51	3	762	0	73
116	26-04-1993	5.1	85	13.1	250	0.6	3	0.0	11	0	0	4	13	8	20	9	1	2	3	516	180	10	1197	43	6	17	25	3	186	0	14
123	03-05-1993	5.1	88	14.2	260	0.6	3	0.0	11	5	0	5	15	8	24	11	1	2	3	603	168	10	1204	41	7	20	29	3	225	0	10
130	10-05-1993	4.7	96	16.5	240	0.6	1	0.1	10	5	0	5	19	10	12	9	1	2	3	895	225	10	1628	58	10	25	32	3	429	0	7
137	17-05-1993	4.2	93	16.2	268	0.9	0	0.0	10	5	0	5	16	9	12	9	1	2	3	725	217	10	1346	46	8	20	27	3	308	0	26
144	24-05-1993	4.8	86	16.8	259	0.2	6	0.0	10	0	0	5	13	9	23	10	1	2	2	621	178	10	1068	35	5	16	24	3	196	0	6
151	31-05-1993	4.5	96	21.2	282	1	0	0.0	9	0	0	6	17	9	29	9	1	2	2	781	327	10	1414	42	8	20	30	3	504	0	11
158	07-06-1993	4.3	115	17.8	308	0.7	0	0.0	10	3	0	5	25	10	125	10	1	2	3	1396	474	10	2047	60	11	34	52	3	931	0	9
165	14-06-1993	4.6	127	17.8	290	1.2	0	0.2	12	0	0	5	25	10	90	9	1	2	3	1404	418	10	2023	66	11	34	52	3	869	0	8
172	21-06-1993	5.1	128	16.2	282	0.7	1	0.2	11	5	0	5	28	11	32	11	1	3	3	1508	447	10	2280	78	12	37	55	3	925	0	3
179	28-06-1993	3.8	128	18.9	310	0.5	0	0.2	11	0	0	5	36	12	30	10	1	3	3	1783	453	10	2699	87	14	43	64	3	1015	0	2
186	05-07-1993	4.2	179	19.7	315	0.6	0	0.2	12	0	0	6	45	13	61	11	1	3	5	2348	555	10	3545	111	18	54	80	3	1284	0	4
193	12-07-1993	3.8	228	18.2	318	0.9	0	0.2	12	0	0	4	41	15	33	11	1	4	5	2532	542	10	3794	125	19	57	87	3	1403	0	0
200	19-07-1993	3.9	188	18.2	334	0.1	0	0.3	11	3	0	4	54	17	154	9	1	4	5	2593	598	10	4326	144	23	67	101	3	1625	0	8
207	26-07-1993	3.7	258	19.1	370	0.6	0	0.2	11	4	0	4	56	18	22	9	1	4	6	2760	707	10	5446	183	28	83	127	3	1998	0	28
214	02-08-1993	3.8	273	19.0	385	0.7	0	0.2	11	4	0	4	58	19	24	10	1	4	6	2413	681	72	5635	202	31	84	139	3	2061	0	4
221	09-08-1993	3.7	267	20.6	411	0.4	0	0.2	11	0	0	3	64	19	38	9	1	5	6	2289	780	69	6572	241	33	96	133	3	2354	0	11
228	16-08-1993	3.5	290	18.6	399	0.8	0	0.2	11	0	0	3	64	19	38	13	1	4	6	1858	684	10	5808	209	27	86	135	3	2162	0	1
235	23-08-1993	4.0	280	19.5	399	0.3	0	0.3	12	8	0	3	58	18	10	9	1	5	6	1555	663	10	5883	195	26	80	134	3	2129	0	15
242	30-08-1993	4.0	274	18.6	410	0.4	0	0.3	12	3	0	3	66	20	7	13	1	5	6	1519	610	76	5879	216	28	84	135	3	2070	0	4
249	06-09-1993	3.4	308	19.4	430	0.2	0	0.2	11	2	0	3	63	19	13	12	1	5	6	1241	590	111	6361	242	31	92	158	3	2157	0	7
256	13-09-1993	4.1	202	19.5	344	1.2	0	0.1	12	0	0	5	46	15	9	11	1	4	6	1413	368	56	3689	136	17	55	88	3	1263	0	10
263	20-09-1993	4.8	128	17.9	238	1.5	0	0.0	12	0	0	8	16	9	16	9	1	2	3	558	166	73	1236	56	4	22	36	3	291	0	16
270	27-09-1993	4.3	148	17.8	282	0.5	0	0.1	12	7	0	7	27	12	15	11	1	3	5	939	341	10	2446	89	14	34	49	3	670	0	4

Tempo	Data	pH	Cond	Temp.	Eh	OxibL	HCO3	F	Cl	NO2-	HPO42-	NO3	SO4	SIO2	NH4	Na	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Cd	Co	Ni	Cr	Al	CN-	SS	
dia			mS/cm	C	mV	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	mg/l
51	20-02-1993	7.0	276	11.7	130	3.4	31	0.2	29	40	0.2	19	16	9	3879	22	8	3	10	120	1205	10	3677	38	0	4	1064	10	91		118	
60	01-03-1993	6.8	398	9.6	146	16.8	39	0.1	28	107	0.4	38	23	16	2622	28	15	2	7	5	7501	10	10211	20	0	4	4027	155	15		177	
67	08-03-1993	7.1	485	13.4	173	18	90	1.2	29	2010	0.6	102	24	18	378	36	18	2	5	5	10472	10	21331	17	0	4	2574	500	41		348	
74	15-03-1993	6.8	408	15.0	178	17.1	53	1.5	31	2052	3.0	84	27	14	570	42	14	2	8	2	5778	10	20888	32	0	4	1816	495	8		208	
81	22-03-1993	5.8	457	15.5	210	17.6	13	0.6	27	1801	2.0	138	27	16	1600	41	12	2	8	33	8377	10	31766	42	0	4	5928	369	162		356	
88	29-03-1993	7.3	328	15.3	145	15.8	69	3.1	46	297	0.0	19	24	14	3930	38	14	3	7	64	2907	10	6206	32	0	4	2525	2038	224		349	
95	05-04-1993	5.4	573	14.3	264	18.7	9	0.7	38	2563	0.0	177	29	19	3224	48	15	2	7	4	9799	10	46575	39	0	4	3165	522	281		556	
102	12-04-1993	7.0	273	11.3	260	13.1	59	0.3	29	640	0.0	20	15	8	483	23	7	2	12	7	340	10	10988	59	0	4	525	4	35		100	
109	19-04-1993	7.4	456	12.7	130	13.5	71	0.5	42	543	0.0	65	22	15	1773	49	13	2	6	4	8211	10	23170	34	0	4	4698	97	4		601	
116	26-04-1993	5.5	481	14.8	301	11.5	8	2.0	33	1410	0.5	109	47	16	1890	46	14	3	11	58	5365	74	23434	52	0	4	3242	314	1011		87	
123	03-05-1993	7.2	332	13.5	170	21.2	102	0.6	41	171	0.0	9	19	14	2941	47	11	2	6	17	852	10	5623	30	0	4	568	4	90		940	
130	10-05-1993	7.0	476	14.3	140	20.3	119	0.2	79	184	0.0	9	19	13	2469	69	13	2	6	4	1255	10	6824	37	0	4	532	47	10		2477	
137	17-05-1993	6.5	164	16.3	170	6.5	37	0.4	16	133	0.5	8	15	7	775	15	6	2	7	168	853	10	2067	33	0	4	302	110	202		104	
144	24-05-1993	6.5	326	15.1	204	10.8	31	0.5	34	1837	0.0	56	28	13	1307	27	8	3	11	6	1691	10	15959	56	0	4	1336	37	26		89	
151	31-05-1993	6.1	215	15.7	259	5.1	22	0.3	38	65	0.0	18	21	9	537	21	5	3	10	31	152	10	1859	47	0	4	285	4	72		25	
158	07-06-1993	6.6	368	18.2	218	17.1	24	0.3	35	472	0.0	83	24	12	2257	26	10	3	11	6	1570	10	21058	63	0	4	1845	4	21		59	
165	14-06-1993	7.1	313	16.9	207	18.1	49	0.6	36	189	0.0	8	34	11	780	29	8	2	8	6	403	10	9718	34	0	4	4296	7	7		277	
172	21-06-1993	7.0	496	16.8	199	18.9	48	2.4	48	1905	2.5	102	41	16	329	45	21	2	11	7	8371	10	20657	40	0	4	2414	4775	16		536	
179	28-06-1993	6.5	274	20.4	172	21.3	43	0.3	41	117	0.0	22	19	9	1074	31	6	2	9	52	410	10	3284	46	0	4	230	74	82		1193	
186	05-07-1993	6.8	450	17.6	192	19.5	61	0.2	88	300	0.0	7	22	9	193	59	10	2	8	288	670	10	6436	34	0	4	1515	4	27		323	
193	12-07-1993	6.7	247	15.1	176	15.4	43	0.2	47	123	0.0	8	12	10	278	27	7	2	8	184	472	10	2064	25	0	4	957	4	54		152	
200	19-07-1993	7.3	429	16.2	151	18.6	94	0.2	48	321	0.0	36	42	15	10875	49	15	3	11	10	2177	10	6693	38	0	4	9084	190	39		584	
207	26-07-1993	7.1	334	16.3	165	15.1	86	0.5	45	215	1.1	18	16	17	8211	41	11	2	8	228	1388	10	1107	37	0	4	1453	22	63	750	216	
214	02-08-1993	7.0	323	17.2	180	9.3	112	0.4	38	18	0.6	3	17	18	5199	30	13	3	22	166	1495	10	2266	140	0	4	979	4	29	900	24	
221	09-08-1993	6.5	395	19.6	267	1.8	14	0.1	59	191	0.0	57	43	11	448	31	10	8	13	11	655	10	1978	34	0	4	548	4	22	10	26	
228	16-08-1993	6.9	238	13.2	201	4.6	58	0.5	45	56	0.0	4	6	14	3471	30	8	2	6	200	835	10	1959	15	0	4	441	4	40	210	32	
235	23-08-1993	6.5	215	17.9	229	3.9	48	0.4	42	190	0.0	4	9	11	1306	25	9	2	8	285	532	10	2278	10	0	4	516	4	83	40	15	
242	30-08-1993	6.1	516	26.0	232	10.8	15	0.4	104	1563	0.0	134	23	20	480	103	12	2	8	4	2916	10	21900	32	0	4	3268	52	11	600	7	
249	06-09-1993	7.2	256	20.1	314	9.8	34	1.7	34	221	0.3	26	13	16	4732	26	8	2	6	134	1016	10	2664	18	0	4	592	166	22	600	94	
256	13-09-1993	5.4	616	18.7	230	8.8	9	0.0	10	106	0.0	32	202	11	1911	99	9	3	13	166	393	224	8959	83	0	4	1747	26426	67	10	53	
263	20-09-1993	6.6	116	18.5	179	8.4	31	0.2	11	96	0.0	6	10	6	633	9	4	1	8	250	355	10	1201	34	0	4	345	86	139	130	120	
270	27-09-1993	6.4	241	16.4	189	12.1	52	0.2	46	75	0.0	9	11	11	1183	27	7	2	9	196	393	10	2826	39	0	4	580	4	50	70	97	

Tempo	Data	pH	Cond	Temp.	Ek	OxihL	HCO3	F	Cl	NO2	HPO4	NO3	SO4	SiO1	SiH4	Na	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Cd	Co	Ni	Cr	Al	CN-	SS
dias			mS/cm	C	mV	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	mg/l
51	20-02-1993	7.1	333	13.4	186	5.1	49	0.1	41	545	1.4	23	26	10	3810	32	8	6	19	92	198	10	1024	26	4	4	318	9	32		107
60	01-03-1993	6.7	427	10.3	184	5.6	52	0.1	34	848	0.5	59	22	12	3347	36	9	5	18	12	631	10	13752	30	4	4	628	8	4		60
67	08-03-1993	11.6	1784	13.1	42	4.0	565	2.2	37	374	0.5	43	47	10	0	89	71	1	9	4089	65219	10	124680	5	4	4	3290	237	2120		106
74	15-03-1993	7.0	356	14.0	151	4.0	49	0.6	36	588	0.3	38	30	10	1604	38	9	5	17	33	814	10	4683	31	4	4	394	71	95		108
81	22-03-1993	6.9	390	14.9	216	3.4	50	0.3	37	862	0.8	76	31	12	2892	47	13	2	22	42	2335	10	15902	38	4	4	1920	13	85		50
88	29-03-1993	7.2	373	15.7	138	1.8	65	0.2	53	541	0.5	25	29	10	2460	42	8	5	17	38	351	10	1992	23	4	4	203	224	40		41
95	05-04-1993	7.0	400	14.7	162	5.3	63	0.4	52	566	0.0	61	31	13	2645	44	10	5	18	66	771	10	8652	43	4	4	1269	911	19		65
103	13-04-1993	6.9	291	12.7	222	5.2	56	0.2	40	247	0.6	18	27	10	1124	29	7	5	18	156	156	10	1101	33	4	4	124	13	90		83
109	19-04-1993	7.3	333	13.1	166	3.7	59	0.2	54	310	0.4	22	27	11	2285	36	7	5	16	40	334	10	1886	28	4	4	255	6	22		53
116	26-04-1993	6.9	357	15.1	207	3.3	32	0.2	46	493	0.4	44	35	10	872	35	9	5	18	78	799	10	4948	37	4	4	1540	17	34		36
123	03-05-1993	7.2	329	14.4	184	3.0	44	0.2	47	183	0.6	23	27	9	1333	36	7	5	16	53	257	10	1085	34	4	4	159	16	36		6
130	10-05-1993	7.0	328	15.1	172	1.0	46	0.1	50	386	0.6	25	28	10	1036	37	8	6	17	65	188	10	827	32	4	4	132	10	31		6
137	17-05-1993	6.6	215	16.3	179	3.1	43	0.5	36	165	0.3	14	19	7	348	30	6	3	13	156	339	10	1432	31	4	4	114	16	155		125
144	24-05-1993	6.7	292	15.3	178	4.1	70	0.2	44	155	0.0	22	27	10	532	36	7	4	17	116	155	10	1362	43	4	4	148	6	52		8
151	31-05-1993	6.3	290	15.6	245	3.0	31	0.3	43	131	0.2	29	31	9	595	29	7	5	18	67	96	10	642	42	4	4	97	5	63		27
158	07-06-1993	6.6	307	17.9	222	5.5	37	0.1	48	140	0.0	24	27	9	447	30	7	5	17	127	175	10	1071	49	4	4	96	4	56		14
165	14-06-1993	6.8	336	17.6	208	4.1	39	0.1	45	231	0.0	23	27	9	648	32	6	5	16	54	136	10	653	38	4	4	94	4	36		28
172	21-06-1993	7.2	338	17.5	173	4.7	49	0.2	53	234	0.0	25	26	9	2333	36	7	5	16	186	197	10	637	36	4	4	102	9	45		23
179	28-06-1993	6.9	342	20.1	186	6.0	63	0.0	45	244	0.0	26	29	9	1656	37	8	5	19	314	262	10	625	33	4	4	86	61	44		13
186	05-07-1993	6.6	329	18.4	192	7.0	46	0.2	48	170	0.0	38	31	9	806	35	7	5	18	216	168	10	845	26	4	4	399	17	27		15
193	12-07-1993	6.6	314	16.4	196	5.7	17	0.3	46	330	0.2	27	27	9	1204	35	6	5	17	95	513	10	1233	24	4	4	331	4	23		100
200	19-07-1993	7.1	345	18.2	167	4.8	54	0.1	47	373	0.3	32	29	9	685	30	8	6	23	298	171	10	687	32	4	4	263	4	20	10	9
207	26-07-1993	6.7	389	17.7	160	6.7	67	0.3	46	581	0.3	11	34	9	1028	36	8	7	25	4	93	10	4	25	4	4	4	11	13	20	21
214	02-08-1993	6.8	373	18.1	186	6.3	71	0.2	46	347	0.4	33	29	11	1269	37	7	6	23	137	185	10	597	31	4	4	236	12	14	20	17
221	09-08-1993	7.0	384	19.9	235	6.3	66	0.0	51	264	0.6	35	30	11	471	35	7	6	20	109	90	10	280	22	4	4	98	10	19	10	0
228	16-08-1993	7.1	344	16.6	183	6.5	59	0.0	45	619	0.3	33	27	10	713	38	6	5	19	125	49	10	223	20	4	4	78	4	17	0	24
235	23-08-1993	7.4	315	18.7	200	5.8	62	0.1	43	464	0.4	27	25	9	423	29	8	6	20	272	77	10	233	23	4	4	71	4	26	10	4
242	30-08-1993	6.5	277	17.3	190	5.9	49	0.1	38	528	0.4	21	28	9	1355	26	5	5	17	246	52	10	159	18	4	4	52	38	20	0	6
249	06-09-1993	7.5	315	20.3	227	8.8	61	0.2	42	389	0.5	25	23	9	1264	30	6	5	19	221	85	10	336	25	4	4	92	11	4	20	12
256	13-09-1993	7.2	253	18.9	171	6.2	48	0.2	42	213	0.4	11	18	8	1494	26	7	3	16	182	47	10	545	31	4	4	109	4	40	20	49
263	20-09-1993	6.9	181	18.7	176	4.4	37	0.1	23	72	0.4	9	16	7	409	14	6	3	14	177	211	10	572	30	4	4	121	16	104	30	120
270	27-09-1993	7.1	303	16.4	173	3.2	49	0.1	50	159	0.4	24	26	10	630	33	7	5	17	221	93	10	828	28	4	4	147	4	24	10	15

Campanha de Amostragem - Estação 3.

Tempo	Data	pH	Cond	Temp.	Eh	Oxihil.	HCO3	F	Cl	NO2	HPO42	NO3	SO4	SiO2	NH4	Na	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Cd	Co	Ni	Cr	Al	CN-	SS	
dias			ms/cm	C	mV	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	mg/l
51	20-02-1993	7.2	395	10.6	157	9.1	83	0.1	63	389	0.2	9	29	9	4204	46	9	7	24	48	158	10	154	187	0	4	952	180	21		145	
60	01-03-1993	7.1	439	6.5	160	4.3	92	0.1	55	191	0.1	12	26	11	3980	46	8	8	25	61	56	10	231	277	0	4	347	4	23		98	
67	08-03-1993	7.0	456	9.8	185	3.4	97	0.2	63	222	0.6	10	32	12	3778	50	8	7	24	118	99	10	192	270	0	4	912	4	33		39	
74	15-03-1993	7.1	319	11.4	150	3.9	73	0.4	48	185	0.3	10	21	9	1482	36	6	5	19	264	73	10	180	223	0	4	435	9	44		33	
81	22-03-1993	7.0	348	13.3	170	4.1	88	0.3	50	328	1.0	10	22	8	2892	42	5	5	13	151	97	10	109	215	0	4	571	4	56		2	
88	29-03-1993	7.2	390	10.1	138	3.2	85	0.5	60	144	0.3	8	23	10	2766	47	7	6	18	299	118	10	268	219	0	4	557	4	53		45	
95	05-04-1993	7.2	388	11.8	160	3.1	96	0.5	58	30	0.0	8	20	11	2588	48	8	7	23	145	71	10	184	309	0	4	489	4	27		21	
103	13-04-1993	7.1	246	12.0	144	3.5	67	0.5	38	106	1.2	6	22	9	807	28	6	4	18	41	144	10	100	176	0	4	424	4	37		100	
109	19-04-1993	7.3	343	12.1	160	0.6	82	0.5	51	157	0.3	8	21	12	1792	41	7	6	19	132	87	10	113	230	0	4	648	4	30		20	
116	26-04-1993	7.1	351	13.2	143	3.6	61	0.2	48	137	0.5	15	31	11	1021	38	6	6	23	118	284	10	110	222	0	4	772	6	91		87	
123	03-05-1993	7.2	332	13.2	176	2.6	66	0.5	50	183	0.2	12	24	9	1173	43	8	7	24	254	72	10	124	255	0	4	379	4	49		10	
130	10-05-1993	7.2	401	14.0	157	4.0	83	0.3	59	330	0.3	14	28	10	454	42	8	0	25	181	57	10	98	298	0	4	423	4	41		33	
137	17-05-1993	6.8	235	16.3	191	6.6	55	0.6	35	379	0.6	10	20	6	794	22	6	4	18	103	43	10	85	161	0	4	186	9	85		131	
144	24-05-1993	6.7	288	15.4	186	1.8	49	0.6	42	120	1.3	19	30	11	352	25	5	6	24	88	17	10	94	181	0	4	200	6	45		17	
151	31-05-1993	6.5	291	15.6	227	1.8	49	0.2	42	135	0.0	22	30	8	375	28	5	6	23	180	12	10	96	174	0	4	164	4	63		11	
158	07-06-1993	6.7	315	18.0	214	2.0	55	0.2	44	192	0.0	20	28	8	401	24	6	6	23	125	34	10	94	165	0	4	194	4	52		1	
165	14-06-1993	7.1	349	15.4	170	3.0	59	0.3	43	291	0.3	19	28	9	790	32	6	6	23	75	30	10	77	149	0	4	242	4	39		3	
172	21-06-1993	7.3	346	16.2	173	3.3	67	0.3	51	494	0.4	17	27	9	959	35	9	7	24	45	50	10	81	105	0	4	333	4	62		172	
179	28-06-1993	6.8	309	19.4	206	3.6	66	0.4	46	503	0.0	11	25	9	708	34	10	5	22	107	101	10	136	292	0	4	333	4	45		17	
186	05-07-1993	6.8	376	17.4	185	2.8	78	0.2	56	163	0.1	14	29	11	501	36	8	6	22	180	48	10	90	206	0	4	739	4	34		3	
193	12-07-1993	6.8	377	14.7	170	3.0	76	0.0	50	149	0.3	14	26	10	191	37	9	6	22	99	31	10	55	205	0	4	314	4	29		13	
200	19-07-1993	7.2	359	16.0	173	2.4	81	0.3	55	66	0.7	12	21	11	81	46	9	6	23	109	28	10	50	112	0	4	244	4	35	10	13	
207	26-07-1993	6.4	342	16.3	181	3.4	68	0.3	40	43	1.0	12	21	10	94	43	6	6	17	107	21	10	52	64	0	4	208	4	26	10	15	
214	02-08-1993	6.7	338	17.2	187	3.2	73	0.3	53	45	1.2	11	18	11	103	44	6	5	14	88	26	10	45	44	0	4	188	4	26	0	10	
221	09-08-1993	7.0	338	19.4	219	3.7	71	0.2	53	103	0.8	10	23	12	1210	43	7	5	11	77	99	10	88	136	0	4	778	4	38	10	67	
228	16-08-1993	6.8	362	16.9	202	4.7	79	0.5	51	92	0.7	10	27	14	5951	44	9	5	12	98	182	10	157	165	0	4	1260	11	26	80	34	
235	23-08-1993	7.4	308	18.3	215	4.3	58	0.6	38	110	0.7	12	28	12	1700	32	11	5	14	158	163	10	207	158	0	4	1215	12	34	10	21	
242	30-08-1993	6.7	321	16.7	232	3.6	42	0.3	55	84	0.2	17	28	14	409	35	8	5	14	287	118	10	139	133	0	4	775	17	27	0	25	
249	06-09-1993	7.6	608	20.2	351	18.1	217	1.1	43	388	19.0	7	25	28	5842	115	10	3	7	317	2893	10	125	61	0	4	7636	48	89	3100	9	
256	13-09-1993	7.4	287	18.4	172	4.6	62	0.4	45	138	0.7	4	22	10	1881	34	6	4	14	122	44	10	105	81	0	4	443	4	74	30	213	
263	20-09-1993	7.3	191	19.5	171	6.3	20	0.5	40	149	0.5	6	18	5	420	19	6	3	16	116	66	10	69	94	0	4	184	4	87	30	156	
270	27-09-1993	7.3	389	16.4	172	3.7	79	0.1	65	260	0.4	9	10	10	800	43	7	7	20	80	43	10	111	129	0	4	393	4	26	10	10	

Campanha de Amostragem - Estação 4.

Tempo	Data	pH	Cond.	Temp.	Eh	Oxibll.	HCO3	F	Cl	NO2	HPO4	NO3	SO4	SiO2	NH4	Na	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Cd	Co	Ni	Cr	Al	CN-	SS
dias	dias		mS/cm	C	mV	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	mg/l
51	20-02-1993	6.3	424	14.3	140	4.8	83	0.0	46	44	0.0	24	40	12	212	34	10	6	40	540	4	10	9	41	4	4	4	4	24		139
60	01-03-1993	6.5	473	12.6	149	2.7	97	0.2	41	30	0.0	26	35	14	205	35	11	5	39	17	5	10	143	56	4	4	4	4	18		78
67	08-03-1993	6.7	460	13.1	143	1.5	104	0.8	54	15	0.0	24	41	16	163	35	10	5	44	13	6	10	7	32	4	4	4	4	27		33
74	15-03-1993	6.7	470	13.3	151	1.6	113	0.1	53	9	0.0	24	40	13	137	35	10	5	47	6	6	10	15	23	4	4	4	4	20		14
81	22-03-1993	6.8	455	14.3	181	1.5	124	0.1	55	31	0.0	23	40	14	172	35	10	5	52	19	5	10	4	20	4	4	6	4	14		56
88	29-03-1993	7.0	502	15.8	130	1.3	140	0.1	57	13	0.0	23	40	15	115	36	10	5	54	14	24	10	164	19	4	4	7	4	43		50
95	05-04-1993	6.9	492	14.3	155	1.1	151	0.1	54	36	0.0	23	38	16	62	34	11	5	56	16	5	10	6	12	4	4	4	4	28		44
103	13-04-1993	6.9	463	14.0	271	1.6	148	0.1	55	203	0.0	19	38	16	82	35	10	5	56	10	4	10	16	27	4	4	4	4	29		20
109	19-04-1993	7.2	492	15.3	122	1.7	147	0.1	53	160	0.0	20	38	14	33	35	10	5	60	7	4	10	5	4	4	4	4	4	23		162
116	26-04-1993	7.1	516	15.0	192	1.4	147	0.1	52	76	0.0	29	38	15	16	35	10	6	59	11	4	10	4	14	4	4	4	4	25		34
123	03-05-1993	7.3	524	15.1	169	3.7	142	0.1	51	68	0.0	32	38	13	29	35	12	6	67	18	12	10	12	11	4	4	13	4	30		5
130	10-05-1993	7.0	491	16.4	153	0.8	154	0.0	52	88	0.0	33	38	15	5	31	9	5	58	16	4	10	4	7	4	4	5	4	27		31
137	17-05-1993	6.9	493	16.6	164	0.4	140	0.2	52	241	0.0	31	36	14	19	32	10	5	58	10	4	10	4	6	4	4	7	4	33		6
144	24-05-1993	6.8	534	15.5	170	0.6	107	0.1	54	137	0.0	52	38	16	9	32	10	6	64	12	4	10	11	17	4	4	4	4	29		9
151	31-05-1993	6.6	598	16.3	240	1.9	140	0.0	44	84	0.0	89	39	15	33	34	12	7	74	13	4	10	4	13	4	4	4	4	30		25
158	07-06-1993	6.9	616	17.9	191	0.6	140	0.1	55	91	0.0	83	38	14	263	32	12	7	73	13	4	10	4	12	4	4	12	4	37		15
165	14-06-1993	7.2	639	18.4	199	2.4	142	0.1	52	170	0.0	68	38	13	110	32	12	7	69	31	4	10	14	13	4	4	14	4	29		35
172	21-06-1993	7.2	583	19.2	149	1.1	144	0.1	57	404	0.0	76	37	14	40	30	11	6	65	13	4	10	8	16	4	4	9	4	30		5
179	28-06-1993	5.4	322	18.5	173	1.0	31	0.0	56	22	0.0	25	33	11	456	29	10	4	36	529	4	10	9	52	4	4	4	4	42		14
186	05-07-1993	5.4	336	18.4	223	1.1	31	0.0	60	11	0.0	26	37	13	412	29	10	4	36	4	4	10	10	52	4	4	4	4	19		25
193	12-07-1993	5.5	335	18.0	216	0.7	30	0.0	59	23	0.0	28	35	11	269	31	10	4	34	51	4	10	11	45	4	4	8	4	12		0
200	19-07-1993	5.7	324	19.4	190	0.9	32	0.0	58	34	0.0	27	34	11	297	29	12	4	36	21	4	10	19	42	4	4	14	4	12		202
207	26-07-1993	5.4	330	18.9	177	1.2	33	0.0	50	16	0.0	27	35	11	411	30	11	5	36	259	4	10	11	48	4	4	4	4	17	10	3
214	02-08-1993	5.4	346	19.0	219	1.1	30	0.0	54	17	0.0	29	36	12	277	25	10	4	36	65	6	10	30	49	4	4	11	4	17	10	2
221	09-08-1993	5.6	337	20.4	281	1.9	33	0.0	52	24	0.0	28	35	11	342	23	9	4	32	87	4	10	13	41	4	4	4	4	15	0	1
228	16-08-1993	6.1	337	19.2	222	0.8	49	0.0	55	33	0.0	27	35	12	327	29	9	4	40	13	4	10	18	37	4	4	10	4	11	0	0
235	23-08-1993	5.9	335	19.2	250	1.0	33	0.0	54	14	0.0	25	34	11	307	31	12	4	34	18	4	10	31	48	4	4	10	4	18	0	6
242	30-08-1993	5.7	330	17.9	232	0.8	40	0.0	52	28	0.0	25	36	11	294	29	10	4	34	18	4	10	14	40	4	4	4	4	13	0	34
249	06-09-1993	6.5	327	20.5	315	0.4	37	0.0	53	179	0.0	25	35	11	165	30	10	4	36	4	7	10	4	24	4	4	12	4	4	0	4
256	13-09-1993	6.2	338	19.0	189	1.2	55	0.0	40	98	0.0	22	34	12	436	29	11	4	23	61	4	10	4	52	4	4	4	4	4	0	10
263	20-09-1993	6.3	393	18.7	192	2.5	76	0.0	51	69	0.0	20	39	15	352	32	13	5	31	149	9	10	4	59	4	4	14	4	42	0	6
270	27-09-1993	6.7	406	17.5	186	2.2	95	0.0	56	25	0.0	20	39	13	233	33	11	4	35	127	4	10	4	46	4	4	4	4	33	0	1

Campanha de Amostragem - Estação 5.

Tempo	Data	pH	Cond	Temp.	Eh	OxIdL	HCO3	F	Cl	NO2-	IP042	Br	NO3	SO4	SIO2	NH4	N*	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Cd	Co	Ni	Cr	Al	CN-	SS	
das			mS/cm	C	mV	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	mg/l
51	20-02-1993	5.5	359	13.4	211	1.4	27	0.1	38	20	0	0	71	27	9	3	24	5	13	23	9	4	10	5	40	4	4	13	127	4		21	
60	01-03-1993	5.8	397	12.7	211	1.8	32	0.1	39	0	0	0	72	27	9	0	24	5	13	23	8	11	10	40	37	4	4	12	128	4		72	
67	08-03-1993	5.5	399	13.1	221	1.4	31	0.1	42	6	0	0	74	32	11	0	25	4	13	23	4	13	10	8	34	4	4	7	128	21		38	
74	15-03-1993	5.5	396	13.6	208	1.2	33	0.7	41	0	0	0	78	33	8	18	25	4	14	23	2	6	10	10	34	4	4	5	136	17		23	
81	22-03-1993	5.7	373	14.0	272	0.6	33	0.4	43	4	0	0	78	33	9	9	26	8	14	25	2	5	10	4	33	4	4	10	145	10		36	
88	29-03-1993	5.6	372	13.8	200	0.3	32	0.0	45	0	0	0	80	34	9	0	26	4	15	24	2	8	10	50	30	4	4	9	156	35		36	
95	05-04-1993	5.8	397	14.1	195	0.2	37	0.0	44	8	0	0	77	34	10	25	26	4	15	24	2	5	10	34	33	4	4	12	148	18		22	
103	13-04-1993	5.8	406	14.0	216	0.9	37	0.4	44	0	0	0	73	36	10	104	28	4	15	25	2	5	10	24	34	4	4	6	167	17		31	
109	19-04-1993	5.9	404	14.1	215	0.4	32	0.0	44	0	0	0	74	34	9	40	28	4	15	25	2	5	10	8	35	4	4	9	162	11		44	
116	26-04-1993	5.8	397	14.1	235	0.2	34	0.3	42	1	0	0	70	34	8	17	25	4	14	26	7	5	10	4	42	4	4	7	141	21		41	
121	03-05-1993	5.9	373	14.5	222	0.1	39	0.4	42	5	0	0	71	35	8	18	29	5	16	28	9	13	10	18	46	4	4	15	132	20		2	
130	10-05-1993	5.8	373	15.0	212	0.1	33	0.2	44	0	0	0	74	35	9	11	20	4	18	22	4	4	10	4	40	4	4	7	150	17		31	
137	17-05-1993	5.4	377	16.2	226	0	34	0.2	43	0	0	0	75	36	9	5	25	4	14	21	4	4	10	4	45	4	4	7	143	20		15	
144	24-05-1993	5.5	361	15.5	230	0.1	27	0.4	43	0	0	0	72	35	10	0	24	4	13	23	4	4	10	16	54	4	4	10	126	14		16	
151	31-05-1993	5.2	361	16.2	284	0.1	18	0.5	40	0	0	0	84	31	8	23	23	4	13	23	8	4	10	4	71	4	4	14	116	29		14	
158	07-06-1993	5.2	370	17.8	287	0	34	0.3	40	0	0	0	83	30	9	43	20	4	13	23	9	4	10	4	74	4	4	22	129	29		16	
165	14-06-1993	5.6	384	16.5	255	0.6	23	0.0	35	0	0	0	71	30	8	19	22	4	13	24	9	4	10	7	89	4	4	22	126	28		19	
172	21-06-1993	5.8	379	16.2	239	0.7	22	0.3	41	0	0	0	86	29	8	29	20	4	13	24	18	4	10	24	83	4	4	20	113	30		10	
179	28-06-1993	5.4	381	19.4	259	0	24	0.0	41	0	0	0	86	30	9	38	23	4	13	22	8	4	10	4	66	4	4	16	102	25		29	
186	05-07-1993	5.1	383	17.5	254	0.1	18	0.0	44	0	0	0	94	35	9	2	25	4	13	22	4	4	10	4	69	4	4	15	106	25		1	
193	12-07-1993	5.1	375	16.9	230	0	19	0.0	42	6	0	0	95	29	8	20	24	4	13	22	4	4	10	4	52	4	4	18	104	21		23	
200	19-07-1993	5.7	383	17.4	232	0	22	0.0	43	7	0	0	88	30	8	0	24	4	13	25	14	4	10	9	49	4	4	15	88	25	0	27	
207	26-07-1993	5.2	400	17.0	216	0.2	23	0.0	32	1	0	0	88	32	8	14	22	4	13	23	4	9	10	13	40	4	4	14	118	15	0	33	
214	02-08-1993	5.3	398	17.6	250	0.3	27	0.0	46	0	0	0	84	32	9	0	26	3	12	21	7	4	10	10	36	4	4	19	139	15	0	51	
221	09-08-1993	5.6	402	19.3	271	0.1	24	0.0	44	0	0	0	86	32	9	0	28	4	12	19	4	4	10	12	34	4	4	10	110	17	0	0	
228	16-08-1993	5.6	396	17.0	244	0	26	0.0	45	0	0	0	86	33	9	0	29	3	12	20	4	4	10	31	27	4	4	15	114	13	0	32	
235	23-08-1993	6.2	400	17.8	252	0	32	0.0	48	0	0	0	86	33	9	3	26	5	13	22	4	4	10	16	27	4	4	14	130	20	0	0	
242	30-08-1993	5.9	400	17.3	247	0.1	27	0.0	45	0	0	0	85	33	9	0	26	4	13	22	4	4	10	11	25	4	4	13	121	19	0	43	
249	06-09-1993	5.9	401	20.4	275	0	31	0.1	46	0	0	0	82	34	9	11	25	4	13	22	9	4	10	4	22	4	4	4	128	4	0	24	
256	13-09-1993	5.7	392	18.8	230	0.2	30	0.0	44	0	0	0	82	34	10	2	28	4	14	23	10	4	10	4	24	4	4	4	110	13	0	58	
263	20-09-1993	5.7	400	18.5	226	0.1	24	0.0	42	0	0	0	81	34	9	12	23	5	14	25	51	4	10	4	44	4	4	17	123	23	0	73	
270	27-09-1993	5.8	388	17.0	226	0	24	0.0	46	0	0	0	81	35	9	4	29	1	13	20	4	4	10	4	30	4	4	4	133	10	0	0	