



**Carla Alexandra de
Figueiredo Patinha**

**Impacto de elementos vestigiais na envolvente de
antigas explorações mineiras utilizando meios
amostrais diferenciados.**

**Contribuição para o conhecimento dos mecanismos de
dispersão e fixação dos elementos Cu, Pb, Zn e As em meio
superficial.**



**Carla Alexandra de
Figueiredo Patinha**

**Impacto de elementos vestigiais na envolvente de
antigas explorações mineiras utilizando meios
amostrais diferenciados.**

**Contribuição para o conhecimento dos mecanismos de
dispersão e fixação dos elementos Cu, Pb, Zn e As em meio
superficial.**

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

o júri

presidente

Reitoria da Universidade de Aveiro.

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

Doutor Edmundo Manuel Cardoso da Fonseca, Professor Catedrático da Universidade de Aveiro (orientador).

Doutor Britaldo Normando de Oliveira Rodrigues, Professor Catedrático aposentado da Universidade de Aveiro.

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

Doutor José Joaquim Mangualde Barradas, Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro.

Doutor José Maurício Azcue, Professor da Escola Americana de Lisboa.

agradecimentos

Desejo agradecer a todas as pessoas que directa ou indirectamente tornaram possível a realização deste trabalho. A todas agradeço o seu contributo, nomeadamente:

Ao Professor Doutor Edmundo Cardoso Fonseca por ter aceite ser meu orientador, por me ter sugerido este tema, pela sua disponibilidade e por me ter incentivado constantemente ao longo de todo o trabalho. Ao Professor Eduardo Silva por me ter incentivado em todos os momentos de desespero, por me ter orientado no trabalho laboratorial e por me ter sugerido tantas ideias inovadoras. Ao nosso querido Sr. Carvalho, a quem devo muito quando da execução do trabalho de campo, ao facto de mesmo quando já tinha poucas forças, nunca se ter negado a ajudar-me. **Que saudades Sr. Carvalho...** Ao Professor Jorge de Sousa por toda a paciência com que me ensinou a resolver alguns problemas geoestatísticos. Ao Doutor Vitor Oliveira por toda a disponibilidade que teve em ser “guia” nas minas da Preguiça e Vila Ruiva e por todo o material sobre as minas que me enviou. À Paula Amélia por todas as nossas “discussões” benéficas sobre problemas estatísticos e gráficos que foram surgindo ao longo do trabalho. À Celeste por todas as horas e dedicação que me concedeu no trabalho de Laboratório. Ao Doutor Celso Gomes pela disponibilidade na execução e interpretação das análises de DRX executadas no Departamento de Geociências. Ao Professor Doutor Soares de Andrade todas as opiniões que me foi dando ao longo de frutuosas e interessantes conversas sobre este trabalho. Ao Doutor Jorge Medina por toda a ajuda prestada. Ao Doutor Fernando Almeida pela ajuda dada no estudo das superfícies polidas. À Eng. Adelina por toda a disponibilidade e o carinho com sempre me acolheu nas minhas “idas” ao seu laboratório. Ao Sr Graça e ao Sr Sousa por toda ajuda que me deram quer na colheita das amostras, quer pelas idas à mina das Talhadas, mesmo nos dias que não estavam destinados a isso. A todas as pessoas que fazem parte do Departamento de Geociências entre elas, a D. Graça, ao Sr. Saraiva e a Manuela por toda a ajuda prestada ao longo destes anos. Ao “Tó” pela pesquisa de vários artigos sobre a as minas da Preguiça e Vila Ruiva. Agradeço ao Instituto Geológico e Mineira as facilidades acordadas no acesso à informação existente nos seus arquivos. À Fundação para a Ciência e a Tecnologia agradeço a concessão da bolsa que me foi acordada no âmbito do Programa PRAXIS XXI. Finalmente quero agradecer aos meus pais, irmãs e ao Eduardo todo o apoio e incentivo que me foram dando ao longos destes anos e por terem aturados todas as minhas “crises de mau humor”.

resumo

Pretendendo-se avaliar o comportamento dos elementos Cu, Pb, Zn e As em minas inseridas em contextos geológicos diferenciados (silicatado e carbonatado), foram seleccionadas as minas das Talhadas, Preguiça e Vila Ruiva, para desenvolver um estudo de geoquímica ambiental.

A mina das Talhadas é uma mina de Cu – Pb abandonada desde 1950. Os minerais sulfuretos primários do jazigo mineral são por ordem decrescente de ocorrência calcopirite, azurite, covelite, bornite e calcosite. Os resíduos produzidos durante as operações mineiras, localizados ao longo da ribeira de Santos, são heterogéneos e não sofreram qualquer processo de remediação. Pretendeu-se com este trabalho, estudar os mecanismos controladores quer da fixação quer da libertação dos elementos Cu, Pb, Zn e As nas escombrelas e solos, de forma a avaliar o impacto desses elementos nas águas superficiais. Para atingir estes objectivos efectuou-se uma caracterização geoquímica exaustiva da zona da mina e sua envolvente.

As minas da Preguiça e Vila Ruiva estão localizadas entre Moura e Ficalho, sul de Portugal na faixa magnetítica – zincífera, na província metalogenética da zona Ossa Morena. Esta área contém mineralizações sulfuretas de Zn-Pb (Cu) encaixadas nas Dolomias Câmbrias. A oxidação de alguns depósitos sulfuretos levam ao desenvolvimento de importantes chapéus de ferro com um enriquecimento de Zn (Preguiça e Vila Ruiva). Situadas em meio ambiental carbonatado, as duas minas e a sua envolvente foram objecto duma caracterização geoquímica. Paralelamente, estudaram-se os mecanismos controladores quer da fixação quer da libertação dos elementos Cu, Pb, Zn e As nas escombrelas e solos, de forma a avaliar o impacto desses elementos nas águas superficiais e subterrâneas.

Os resultados obtidos nestes dois meios ambientais, sujeitos a acções poluíticas de origem antrópica, permitiu constatar que em ambos os meios a poluição se faz sentir a nível das amostras de sedimentos e solos e que, apenas nas Talhadas, as águas superficiais colhidas na proximidade da mina se encontram contaminadas em Cu, Cd, Fe e Zn.

abstract

The main purpose of this study is to evaluate the behaviour of Cu, Pb, Zn and As in old mines within different chemical and geological conditions (silicate and carbonate environments). Talhadas, Preguiça and Vila Ruiva mines were selected as they were considered as suitable environments to perform this study.

Talhadas mine is a Portuguese copper-lead mine that has been abandoned since 1950. The most common primary sulphide minerals are, in decreasing order of occurrence, chalcopyrite, galena, sphalerite and pyrite. In the supergene zone the main copper minerals are malachite, azurite, covellite, bornite, chalcocite and related sulphosalts. The waste material produced during mining operations (sulphide-bearing tailings) and located along the Santos drainage is heterogeneous, and no remediation was undertaken in the area. In order to identify the mechanisms controlling the fixation and release of Cu, Pb, Zn and As from tailings and soils, and to assess the impact on surface water, it was done a geochemical characterization of the mine and surrounding area. The results allow a good understanding of the geochemical processes dynamic taking place within the tailings.

Preguiça and Vila Ruiva are two abandoned mines located between Moura and Ficalho villages in Alentejo region, South of Portugal at the magnetitic-zinciferous belt, a metallogenic province within the Ossa Morena Zona. The geology is mainly Zn-Pb (Cu) sulphide mineralizations hosted in Cambrian Dolomites. The oxidation of some sulphide deposits has led to significant gossan development. In order to identify the mechanisms controlling the fixation and release of Cu, Pb, Zn and As from tailings and soils, and to assess the impact on surface and underground water, it was done a geochemical characterization of the mine and surrounding area.

The results show that soils and sediments are polluted in both studied environments. Whereas surface waters have high contents in Cu, Cd, Fe and Zn only Talhadas mine.

Índice

Índice	I
Capítulo 1 - As minas abandonadas e a sua reabilitação.....	1
Capítulo 2 - Amostragem e métodos analíticos	9
2.1 - Sedimentos e Solos.....	9
2.2 - Águas superficiais.....	11
2.3 - Extracção Química Selectiva Sequencial	13
2.3.1 Extracção com acetato de amónio 1M, pH~4.5	15
A - Modo operativo	15
B - Gama de padrões.....	16
C - Preparação dos reagentes.....	16
2.3.2 - Extracção com o Cloridrato de Hidroxilamina 0.05 M numa solução de ácido nítrico 0.026 M, pH - 2.0	17
A - Modo Operatório	17
B - Gama de padrões.....	18
C - Preparação dos reagentes.....	19
2.3.3 - Extracção com o reagente de Tamm (pH - 3.3) no escuro	19
A - Modo Operatório	19
B - Gama de padrões.....	20
2.3.4 - Extracção com o Peróxido de Hidrogénio a 30%.....	21
A – Modo Operatório.....	21
B - Gama de padrões.....	22
2.3.5 - Extracção com o reagente de Tamm (pH - 3.3) sob radiação U.V.....	23
A - Modo Operatório	23
B - Gama de padrões.....	24

C - Preparação dos reagentes	24
2.3.5 - Ataque ácido do resíduo	25
B - Gama de padrões.....	25
2.3.6 - Problemas Operacionais.....	26
2.4 - Controlo estatístico dos resultados analíticos.....	27
2.5 - Identificação Mineralógica	29
Capítulo 3 - Elementos vestigiais versus Extracção Química Selectiva Sequencial: estudo experimental.....	31
3.1 – Componentes das amostras de solo e sedimento e sua importância na fixação dos elementos vestigiais	31
3.2 - Partição e destino dos elementos vestigiais	32
3.3 – Utilização da Extracção Selectiva Sequencial.....	34
3.3.1 - Introdução.....	34
3.3.2 – Os reagentes da Sequência.....	35
3.3.3 - Selectividade dos reagentes da Sequência	39
3.3.4 – Estudo do comportamento dos minerais de arsénio	40
3.3.4.1 - Preparação das amostras dopadas	40
3.3.4.2 - Resultados do estudo experimental.....	41
<i>Escorodite</i>	43
<i>Tenantite</i>	44
<i>Conicalcite</i>	45
3.3.5 – Determinação das fases-suporte de elementos vestigiais em amostras colhidas na envolvente das minas das Talhadas e Preguiça – Vila Ruiva.....	48
3.3.5.1 – Amostras Típicas (solo).....	48
3.3.5.2 – Amostras Atípicas (escombreira)	51
3.3.5.3 – Generalização dos resultados.....	55

Reagentes	55
3.3.6 – Síntese interpretativa	56
Capítulo 4 - Dispersão e acumulação de elementos vestigiais em meio ambiental silicatado: a Mina das Talhadas	57
4.1 - Introdução.....	57
4.2 – Caracterização da Mina das Talhadas e da sua envolvente.....	57
4.2.1 – Geologia, Geomorfologia e mineralogia.....	59
4.2.1.1 – Enquadramento Regional	59
4.2.1.2 – Geologia e Geomorfologia	61
4.2.1.3 – Mineralogia do Jazigo	63
4.2.1.4 – Actividade mineira.....	67
4.2.2 - Climatologia	68
4.3 – Dispersão e acumulação de elementos vestigiais em sedimentos de linhas de água	69
4.3.1 - Introdução.....	69
4.3.2 – Aplicação da Análise Estatística Univariada	70
4.3.3 - Aplicação da Análise Estatística Multivariada.....	71
4.3.3.1 – Análise em Componentes Principais.....	73
4.3.3.2 – Análise Factorial das Correspondências.....	76
4.3.4 – Cartografia dos elementos vestigiais As, Ag, Sb, Pb, Cu, Fe, Cd e Zn.....	81
4.3.4.1 – Cartografia pontual das variáveis.....	83
4.3.4.2 – Índice de Enriquecimento: cartografia.....	87
4.3.5 – Síntese Interpretativa	91
4.4 – Estudo do comportamento dos elementos vestigiais em amostras de água.....	92
4.4.1 - Introdução.....	92
4.4.2 - Comportamento dos metais nas águas ácidas de drenagem	93

4.4.3 - Caracterização das águas ácidas de drenagem na mina das Talhadas.....	96
4.4.4 - Modelo de Equilíbrio Geoquímico.....	107
4.4.4.1 - Identificação dos precipitados de ferro.....	109
4.4.4.2 - Extracção selectiva aplicada aos precipitados.....	111
4.4.4.3 – Grau de cristalinidade dos precipitados.....	114
4.4.5 – Síntese Interpretativa.....	115
4.5 – Dispersão e Acumulação de elementos vestigiais em amostras de escombreira e solos.....	116
4.5.1 – Caracterização das escombreiras da mina das Talhadas.....	116
4.5.1.1 – Caracterização granulométrica de amostras de superfície.....	117
4.5.1.2 – Caracterização química e mineralógica de amostras de superfície.....	120
4.5.1.3 – Amostras de sondagem.....	128
4.5.1.3.1 – Zonação química.....	131
4.5.1.3.2 – Mobilidade dos elementos.....	135
4.5.1.3.3 – Zona de enriquecimento.....	137
4.5.1.4 – Amostras de águas de escorrência.....	137
4.5.1.5 – Síntese Interpretativa.....	140
4.5.2 – Amostras de solos na envolvente da mina das Talhadas.....	141
4.5.2.1 - Introdução.....	141
4.5.2.2 – Aplicação da Análise Estatística Univariada.....	142
4.5.2.3 – Análise Estatística Multivariada: aplicação da Análise em Componentes Principais (ACP)	144
4.5.2.4 – Cartografia dos elementos vestigiais Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb.....	148
4.5.2.4.1 – Cálculo dos valores típicos das distribuições.....	148
4.5.2.4.2 - Utilização da Krigagem das indicatrizes.....	150
4.5.2.4.3 - Variografia das Indicatrizes aplicadas aos dados das amostras de solo.....	152

4.5.2.4.4 – Extracção Química Selectiva aplicada à globalidade das amostras de solo	155
4.5.2.4.4.1 – Estatística Univariada das variáveis em estudo	155
4.5.2.4.4.2 – Cartografia dos teores e percentagens extraídas do As, Pb, Cu e Zn	157
4.5.2.4.4.3 - Índices de Poluição e de Risco da zona influenciada pelas escombreiras	165
4.5.2.5 - Síntese Interpretativa.....	168
Capítulo 5 - Dispersão e Acumulação de elementos vestigiais em meio ambiental carbonatado: as minas da Preguiça e Vila Ruiva.....	169
5.1 – Introdução.....	169
5.2 – Caracterização das Minas da Preguiça e Vila Ruiva e área envolvente	170
5.2.1 – Geologia, Geomorfologia e Mineralogia.....	170
5.2.1.1 – Enquadramento Regional	170
5.2.1.2 – Geologia, Geomorfologia e Tectónica.....	172
5.2.1.3 – Mineralogia	175
5.2.1.3.1 – Mina da Preguiça	178
5.2.1.3.2 – Mina da Vila Ruiva	178
5.2.2 – Climatologia	179
5.3 – Dispersão e Acumulação de elementos vestigiais em sedimentos de linhas de água.....	179
5.3.1 – Aplicação da Análise Estatística univariada.....	179
5.3.2 – Aplicação da Análise estatística Multivariada	181
5.3.2.1 – Aplicação da Análise em Componentes Principais	181
5.3.2.2 – Análise Factorial das Correspondências.....	187
5.3.3 – Cartografia pontual dos elementos da mineralização Pb, Zn, Sb, Cd e Mn	194
5.3.3.1 – Cartografia pontual das variáveis.....	196
5.3.3.2 – Cartografia do Índice de contaminação.....	199
5.3.4 - Síntese interpretativa	201

5.4 – Estudo do comportamento dos elementos vestigiais em amostras de água.....	202
5.4.1 - Introdução.....	202
5.4.2 - Caracterização das águas na envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva.....	202
5.4.3 - Síntese interpretativa.....	211
5.5 – Dispersão e Acumulação de elementos vestigiais em amostras de escombreira e solos.....	212
5.5.1 – Caracterização das escombreiras das minas da Preguiça e Vila Ruiva.....	212
5.5.1.1 – Caracterização granulométrica de amostras de superfície.....	212
5.5.1.2 – Caracterização química e mineralógica de amostras de superfície.....	214
5.5.2 – Amostras de solo na envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva.....	222
5.5.2.1 - Introdução.....	222
5.5.2.2 – Aplicação da Análise Estatística Univariada.....	223
5.5.2.3 – Análise Estatística Multivariada: aplicação da Análise em Componentes Principais (ACP)	225
5.5.2.4 – Cartografia dos elementos vestigiais Mn, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb.....	229
5.5.2.4.1 – Cálculo dos valores típicos das distribuições.....	229
5.5.2.4.2 - Variografia das Indicatrizes aplicadas aos dados das amostras de solo.....	231
5.5.2.4.3 – Extracção Química Selectiva aplicada à globalidade das amostras de solo.....	234
5.5.2.4.3.1 – Estatística Univariada das variáveis em estudo.....	234
5.5.2.4.3.2 – Cartografia dos teores e percentagens extraídas do As, Pb, Cu e Zn.....	236
5.5.2.4.3.3 - Índices de Poluição e de Risco da zona influenciada pelas escombreiras.....	245
5.5.2.5- Síntese Interpretativa.....	248
Capítulo 6 - Conclusões.....	249

Lista de figuras

Figura 2.1 – Mapa de amostragem dos sedimentos de linhas de água (a) e de solos (b) na mina das Talhadas.	9
Figura 2.3 - Localização dos pontos de amostragem das amostras de água na mina das Talhadas.	11
Figura 2.4 - Localização dos pontos de amostragem das amostras de água da zona envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva.	12
Figura 2.5 – Esquema da Extracção Química Selectiva Sequencial	14
Figura 3.2 - Variação das percentagens de extracção cumuladas para o As e o Fe nas amostras dopadas com arsenopirite.	41
Figura 3.3 - Variação das percentagens de extracção cumuladas para o As e o Fe nas amostras dopadas com escorodite.	43
Figura 3.4 - Variação das percentagens de extracção cumuladas para o As e o Cu nas amostras dopadas com tenantite.	44
Figura 3.5 - Variação das percentagens de extracção cumuladas para o As e o Cu nas amostras dopadas com conicalcite.	46
Figura 3.6 – Curva cinética Cumulativa de uma amostra de solo (amostra de fundo geoquímico) colhida na zona circundante da mina das Talhadas.	49
Figura 3.7– Curva cinética Cumulativa de uma amostra de solo (amostra de fundo geoquímico) colhida na zona circundante das minas da Preguiça e Vila Ruiva.	50
Figura 3.8 – Curvas cinéticas cumulativas de duas amostras de escombreira colhida na mina das Talhadas.	52
Figura 3.9 – Curvas cinéticas cumulativas de duas amostras de escombreira colhidas nas minas da Preguiça(8P) e Vila Ruiva (13N).	53
Figura 4.1- Localização da zona em estudo	57
Figura 4.2 - Localização das minas que fazem parte do “grande filão metalífero”.	58
Figura 4.3 - Fotografia das antigas instalações da mina.	59
Figura 4.4 – Zonas geotectónicas de Portugal consideradas na actualidade (Compilação dos trabalhos de Julivert et al., 1974; A. Ribeiro, 1979b; Farias et al., 1987; A. Ribeiro et al., 1996).	61
Figura 4.5 - Mapa da geologia da área em estudo (Avila Martins, 1961).	64

Figura 4.6 - Excertos das Cartas militares de Águeda (folha nº 186) e Guardão – Tondela (folha nº187) do serviço cartográfico do exercito de 1977.	64
Figura 4.7 – Fotografia dos minerais secundários de cobre (calcopirite e azurite).	65
Figura 4.8– Fotografias das superfícies polidas observadas ao microscópio reflexão.....	65
Figura 4.9 - Dados de precipitação anual para o período entre 1976 e 1995 na estação meteorológica de Campia.	68
Figura 4.10 – Valores calculados de precipitação em mm que ocorreram durante 1999 e 2000 e a média dos valores entre 1931 e 1996 na estação de Campia.	69
Figura 4.11 – Projecções das variáveis nos planos 1/2, 1/3 e 1/4	74
Figura 4.12 - Cartografia dos scores do factor 1.....	76
Figura 4.13 – Cartografia dos scores do factor 2.	76
Figura 4.14 – Projecção das modalidades das variáveis no primeiro plano factorial resultantes da AFC.....	78
Figura 4.15 - Projecção nos eixos 1 e 2 das amostras representativas da mineralização, do granito e do xisto, projectando em suplementar os 176 indivíduos característicos das três zonas.	80
Figura 4.16 – Cartografia pontual das coordenadas dos indivíduos no eixo 1.....	80
Figura 4.17 – Cartografia pontual das coordenadas dos indivíduos no eixo 2.....	81
Figura 4.18 – Rectas de frequências cumuladas para as variáveis As, Cu, Ag, Sb, Pb, Zn, Fe e Cd.	82
Figura 4.19 – Distribuição dos teores “totais” de As nos sedimentos.....	83
Figura 4.20 – Distribuição dos teores “totais” de Ag nos sedimentos.	84
Figura 4.21 – Distribuição dos teores “totais” de Sb nos sedimentos.	84
Figura 4.22 – Distribuição dos teores “totais” de Pb nos sedimentos.	85
Figura 4.23 – Distribuição dos teores “totais” de Cu nos sedimentos.	85
Figura 4.24 – Distribuição dos teores “totais” de Fe nos sedimentos.....	86
Figura 4.25 – Distribuição dos teores “totais” de Cd nos sedimentos.	86
Figura 4.26 – Distribuição dos teores “totais” de Zn nos sedimentos.....	87
Figura 4.27 - Cartografia do índice de enriquecimento (IE) para os sedimentos de linhas de água da área envolvente à mina das Talhadas.	89
Figura 4.28 – Variação do IE nas amostras de sedimento colhidas ao longo da ribeira de Santos. .	90
Figura 4.29 – Variação dos factores de enriquecimento dos vários metais nos sedimentos da ribeira de Santos.....	90

Figura 4.30 – (A) Correlação entre as concentrações dos metais em solução quando estão presentes minerais discretos (controlado pelo produto de solubilidade) e quando os metais estão adsorvidos numa fase sólida. (B) Libertação dos metais a partir de partículas de sulfuretos resultantes do material de escombreira ou de rocha erodida (Salomons, 1995).	92
Figura 4.31 – Localização das amostras de água colhidas na linha de água que drena a mina das Talhadas.	96
Figura 4.32 – Variação temporal dos parâmetros (pH e condutividade) e dos teores dos elementos maiores e vestigiais (SO ₄ , Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Co, Cd, Cr, Ni e As) na componente dissolvida (valores em ppb) das amostras de água. As colheitas referem-se às datas de 15 de Fevereiro, 15 de Maio e 3 de Julho de 2000.....	103
Figura 4.33 – Variação da razão de remoção dos elementos vestigiais (Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Co e Cd) com a distância a partir da primeira entrada da mina.	105
Figura 4.34 – Representação gráfica da variação de pH versus quantidade de metal dissolvido nas amostras de água (diagrama de Ficklin) colhidas na linha de água que drena a mina das Talhadas nas diferentes épocas de amostragem.	106
Figura 4.35 – Variação temporal dos elementos vestigiais (Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, As) em ppm nos precipitados durante as 3 campanhas de amostragem.	110
Figura 4.36 – Extracção Selectiva do Cu, Pb, Zn, Fe e As nos precipitados colhidos na ribeira de Santos na primeira campanha (no lado esquerdo da figura) e na segunda campanha (lado direito).	113
Figura 4.37 – Ortofotomapa da zona em estudo.....	117
Figura 4.38 – Curvas granulométricas das escombreiras.	119
Figura 4.39 – Distribuição percentual e teores do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As versus fracções granulométricas da Esc2.	121
Figura 4.40 – Extracção Selectiva aplicada às diferentes fracções granulométrica da Esc4.....	123
Figura 4.41 – Distribuição percentual e teores do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As versus fracções granulométricas da Esc4.	126
Figura 4.42 – Extracção Selectiva aplicada às diferentes fracções granulométrica da Esc4.....	127
Figura 4.43 – Esquema da sondagem realizada na escombreira Esc. 4.	129
Figura 4.44 – Concentrações medias da escombreira oxidada versus concentrações médias das escombreira não oxidada. Todos os elementos abaixo da linha foram meteorizados e transportados da escombreira oxidada. Os elementos maiores estão em percentagem e os vestigiais em ppm. A	

escala dos vários elementos foram modificadas de modos a poderem ser apresentados no mesmo gráfico.(Ljungberg & Ohlander, 2001)	133
Figura 4.45 – Variação dos teores dos elementos (pH, Cu, Pb, Zn, As, Cd, Ni, Co, S e Fe) em função da profundidade.	134
Figura 4.46 – Cartografia dos valores de pH nos solos e fotografia da zona onde o solo tem pH próximo de 7.	142
Figura 4.47 – Projecção das variáveis (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W) nos planos 1/2 e 1/3	144
Figura 4.48 – Cartografia do factor 1 e 2 utilizando como estimador a krigagem.	147
Figura 4.49 - Rectas de frequências cumuladas para as variáveis Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb.	149
Figura 4.50 – Cartas de risco das variáveis Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb utilizando como valor de corte o “background” para a definição de indicatriz.....	154
Figura 4.51 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do As para os diferentes reagentes da extracção selectiva e teor “total” do As.	158
Figura 4.52 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Pb para os diferentes reagentes da extracção selectiva e teor “total” do Pb.	160
Figura 4.53 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Cu para os diferentes reagentes da extracção selectiva e teor “total” do Cu.	162
Figura 4.54 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Zn para os diferentes reagentes da extracção selectiva e teor “total” do Zn.	164
Figura 4.55 – Amostras de escombreira seleccionadas para o calculo dos índices de poluição e de risco.	165
Figura 4.56 – Cartas dos índices de poluição e de risco na área em estudo.....	167
Figura 5.1 – Localização da área em estudo.	170
Figura 5.2 – Zonas geotectónicas de Portugal consideradas na actualidade (Compilação dos trabalhos de Julivert et al., 1974; A. Ribeiro, 1979b; Farias et al., 1987; A. Ribeiro et al., 1996)....	171
Figura 5.3 – Extracto da carta geológica de Portugal (Escala 1/200000).	172
Figura 5.4 - Coluna litoestratigráfica da região de Moura -Ficalho.....	174
Figura 5.5 – Topografia da região Moura – Ficalho	175
Figura 5.6 – Mapa geológico – mineiro à escala de 1/20000 (carta inédita cedida pelo instituto Geológico Mineiro).....	177

Figura 5.7 – Valores calculados de precipitação em mm que ocorreram durante 1998 e 1999 e a média dos valores entre 1980 e 1999 na estação de Sobral de Adiça (informação retirada de http://www.inag.pt/cgi-bin/snirh/snirh.tcl).....	179
Figura 5.8 – Projecções das variáveis nos planos 1/2, 1/3.....	183
Figura 5.9 - Cartografia dos <i>scores</i> dos eixos 1.....	184
Figura 5.10 - Cartografia dos <i>scores</i> dos eixos 2.....	185
Figura 5.11 - Cartografia dos <i>scores</i> do eixo 3.....	186
Figura 5.12 – Projecção das modalidades das variáveis no primeiro plano factorial resultantes da AC.....	188
Figura 5.13 - Projecção nos planos 1 e 2 das amostras representativas dos metavulcanitos ácidos, dos metavulcanitos básicos, dos xistos e dos calcários dolomíticos mineralizados, projectando em suplementar os 101 indivíduos característicos das quatro zonas.....	190
Figura 5.14 - Cartografia pontual das coordenadas dos indivíduos no eixo 1 (xistos).....	191
Figura 5.15- Cartografia pontual das coordenadas dos indivíduos no eixo 2 (metavulcanitos ácidos e metavulcanitos básicos).....	192
Figura 5.16 - Cartografia pontual das coordenadas dos indivíduos no eixo 3 (calcários dolomíticos mineralizados).....	193
Figura 5.17 – Rectas de frequências cumuladas para as variáveis Pb, Zn, As e Cd.....	195
Figura 5.18 – Distribuição dos teores “totais” de Pb nos sedimentos.....	196
Figura 5.19 – Distribuição dos teores “totais” de Zn nos sedimentos.....	197
Figura 5.20 – Distribuição dos teores “totais” de Sb nos sedimentos.....	197
Figura 5.21 – Distribuição dos teores “totais” de Cd nos sedimentos.....	198
Figura 5.22 – Distribuição dos teores “totais” de Mn nos sedimentos.....	198
Figura 5.23 - Cartografia do índice de enriquecimento (IE) para os sedimentos de linhas de água da área envolvente às minas da Preguiça e Vila Ruiva.....	205
Figura 5.24– Variação dos factores de enriquecimento do Pb, Zn, Sb e Cd nos sedimentos da linha de água a jusante da mina.....	201
Figura 5.25 – Localização das amostras de água colhidas na envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva.....	203
Figura 5.26 – Diagramas de Piper das amostras de águas nas distintas campanhas de amostragem.....	216
Figura 5.27 – Diagrama de Piper com todas as amostras.....	211

Figura 5.28 - Localização das escombreiras da mina da Preguiça e da Vila Ruiva	213
Figura 5.29 - Curvas granulométricas das escombreiras.....	213
Figura 5.30 – Distribuição percentual e teores do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As versus fracções granulométricas da amostra 8P.	216
Figura 5.31 Extracção Selectiva aplicada às diferentes fracções granulométricas da amostra 8P.	217
Figura 5.32 – Distribuição percentual e teores do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As versus fracções granulométricas da amostra 13N.	220
Figura 5.33 – Extracção selectiva aplicada às diferentes fracções granulométricas da amostra 13N.	221
Figura 5.34 – Cartografia dos valores de pH nos solos.	223
Figura 5.35 – Projecção das variáveis (Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na e K) no plano 1/2.....	226
Figura 5.36 – Cartografia dos factores 1, 2 e 3 utilizando como estimador a krigagem.....	227
Figura 5.37 - Rectas de frequências cumuladas para as variáveis Mn, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb.	230
Figura 5.38 – Cartas de risco das variáveis Mn, As, Cu e Pb utilizando como valor de corte o “background” para a definição de indicatriz.	232
Figura 5.39 – Cartas de risco das variáveis Zn, Fe, Cd e Sb utilizando como valor de corte o “background” para a definição de indicatriz.	233
Figura 5.40 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do As nos reagentes da sequência e teor “total” do As.	237
Figura 5.41 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Pb nos reagentes da sequência e teor “total” do Pb.	240
Figura 5.42 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Cu nos reagentes da sequência e teor “total” do Cu.....	242
Figura 5.43 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Zn nos reagentes da sequência e teor “total” do Zn.	244
Figura 5.44 – Amostras de escombreira seleccionadas para o calculo dos índices de poluição e de risco.	245
Figura 5.45– Cartas dos índices de poluição e de risco na área em estudo.....	247

Lista de Quadros

Quadro 1.1 – Produção de minério e resíduo no mundo para alguns metais em 1995.	2
Quadro 2.1 – Reprodutibilidade analítica (R %) para os elementos químicos analisados.	28
Quadro 2.2 – Índice de Fiabilidade (IF) para os elementos analisados.	29
Quadro 3.1 – Teor de As, Cu e Fe nos minerais seleccionados	40
Quadro 3.2 – Teor de As nas amostras dopadas	41
Quadro 3.3 – Percentagem de extracção do As em amostras dopadas com arsenopirite.....	42
Quadro 3.4 – Percentagem de extracção do As em amostras dopadas com escorodite.....	43
Quadro 3.5 – Percentagem de extracção do As nas amostras dopadas com tenantite.....	45
Quadro 3.6 – Percentagem de extracção do As nas amostras dopadas com conicalcite.....	46
Quadro 3.7 – Reagentes e sua selectividade operacional para alguns minerais de zinco, cobre, chumbo, urânio e arsénio	47
Quadro 3.8 – Percentagens de extracção do Cu, Pb, Zn e Fe pelos vários reagentes da sequência (amostra T4-7 – Mina das Talhadas).	49
Quadro 3.9 – Percentagens de extracção do Cu, Pb, Zn, Fe e Mn pelos vários reagentes da sequência (amostra 8G – Mina da Preguiça e Vila Ruiva)	51
Quadro 3.10 – Percentagens de extracção do As, Cu, Pb, Zn e Fe pelos vários reagentes da sequência (amostras de escombrelras da mina das Talhadas)	52
Quadro 3.11 – Percentagens de extracção do As, Cu, Pb, Zn, Fe e Mn pelos vários reagentes da sequência (amostras de escombrelras das minas da Vila Ruiva-13N e Preguiça – 8p).	54
Quadro 3.12 - Sequência de extracção e a metodologia utilizada para todas as amostras analisadas	55
Quadro 4.1 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (176 amostras / 29 variáveis). 72	
Quadro 4.2 – Resultados da ACP para amostras de sedimento de linhas de águas das Talhadas . 73	
Quadro 4.3 - “Background” (b) e valores de b+s e b+2s.	83
Quadro 4.4 – Valores do FE médio dos vários elementos químicos na ribeira de Santos.	91
Quadro 4.5 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 1	97
Quadro 4.6 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 2	98
Quadro 4.7 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 3	981
Quadro 4.8 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 4	100
Quadro 4.9 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 5 ..	1003

Quadro 4.10 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 6 ..	102
Quadro 4.11 - Índices de Saturação das possíveis fases mineralógicas nas amostras colhidas na ribeira de Santos em 15/2/2000	108
Quadro 4.12 - Índices de Saturação das possíveis fases mineralógicas nas amostras colhidas na ribeira de Santos em 15/5/2000.....	108
Quadro 4.13 – Mineralogia dos precipitados amostrados em 15/2/2000.....	111
Quadro 4.14 – Mineralogia dos precipitados amostrados em 15/5/2000.....	111
Quadro 4.15 – Razão Ferro amorfo / Ferro Total nos precipitados colhidos na ribeira de Santos..	115
Quadro 4.16 – Taxa de percolação das escombreyras utilizando a formula de Hazen.....	119
Quadro 4.17 – Percentagem de massa e teor do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As em cada fracção granulométrica da escombreyra Esc 2.....	120
Quadro 4.18- Mineralogia das diferentes fracções granulométrica.....	122
Quadro 4.19 – Percentagem de massa e teor do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As em cada fracção granulométrica da escombreyra Esc4.....	125
Quadro 4.20 - Mineralogia das diferentes fracções granulométrica.....	126
Quadro 4.21 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (24 amostras/ 36 variáveis).	130
Quadro 4.22 – Composição química média da escombreyra oxidada e não oxidada. As amostras afectadas pelo enriquecimento secundário foram excluídas.....	132
Quadro 4.23 –Teores dos metais e pH das águas de escorrência numa escombreyra.....	
Quadro 4.24 – Concentração do Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co e As na camada “protectora” da escombreyra Esc4.....	139
Quadro 4.25 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (64 amostras / 29 variáveis).	143
Quadro 4.26 – Resultados da ACP para amostras de solos na área circundante da Mina das Talhadas.....	145
Quadro 4.27 - “Background” (b) e valores de b+s e b+2s.....	150
Quadro 4.28 – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb utilizado um valor de corte igual ao “background”.....	152
Quadro 4.29 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento As.....	155
Quadro 4.30 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Pb.....	156
Quadro 4.31 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Cu.....	156
Quadro 4.32 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Zn.....	157

Quadro 4.33 – Teores “totais” do Cu, As, Pb e Zn e o Índice de Poluição nas amostras do perfil seleccionado	166
Quadro 4.34 –Teores do Cu, As, Pb e Zn na fracção de troca e o Índice de Risco nas amostras do perfil seleccionado	167
Quadro 5.1 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (104 amostras / 24 variáveis).	180
Quadro 5.2 – Resultados da ACP para amostras de sedimento de linhas de águas das Preguiça-Vila Ruiva.....	182
Quadro 5.3 – Valor próprio, variância explicada e cumulada do eixo 1 e 2 resultantes da Análise de Correspondência.....	187
Quadro 5.4 – Valor próprio, variância explicada e cumulada do eixo 1, 2 e 3 resultantes da AFC como técnica discriminante.....	189
Quadro 5.5 - Valores de “background” (b), (b+s) e o “threshold” (b+2s).....	194
Quadro 5.6– Valores do FE médio dos vários elementos químicos na linha de água.	200
Quadro 5.7 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 1	204
Quadro 5.8 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 2	205
Quadro 5.9 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 3 ..	2058
Quadro 5.10 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 4 ..	207
Quadro 5.11 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 5	20510
Quadro 5.12 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 6 ..	209
Quadro 5.13 – Taxa de percolação das escombrelas utilizando a formula de Hazen.	214
Quadro 5.14 – Percentagem de massa e teor do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As em cada fracção granulométrica da escombrela 8P.	215
Quadro 5.15 - Mineralogia das diferentes fracções granulométrica.....	216
Quadro 5.16 – Percentagem de massa e teor do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As em cada fracção granulométrica da escombrela 13N.	218
Quadro 5.17 - Mineralogia das diferentes fracções granulométrica.....	220
Quadro 5.18 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (180 amostras / 32 variáveis).	224
Quadro 5.19 – Resultados da ACP para amostras de solos na área circundante das minas da Preguiça e Vila Ruiva.....	225

Quadro 5.20 - "Background" (b) e valores de $b+s$ e $b+2s$	229
Quadro 5.21 – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis Mn, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb utilizado um valor de corte igual ao "background".....	231
Quadro 5.22 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento As.....	234
Quadro 5.23– Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Pb.....	235
Quadro 5.24 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Cu.....	235
Quadro 5.25 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Zn.....	236
Quadro 5.26 – Teores "totais" do Cu, As, Pb e Zn e o Índice de Poluição nas amostras seleccionadas.....	246
Quadro 5.27 –Teores do Cu, As, Pb e Zn na fracção de troca e o Índice de Perigo nas amostras seleccionadas.....	246

AS MINAS ABANDONADAS E A SUA REABILITAÇÃO: UM PROBLEMA ACTUAL

Nas cinco décadas que decorrem após a segunda guerra mundial, o volume de minerais (não combustíveis) consumidos pelos diferentes sistemas económicos ultrapassaram o total extraído durante o período que vai dos primórdios da industrialização até à década de 40. Enquanto que a população mundial duplicou entre 1959 e 1990, a produção dos seis metais base (alumínio, cobre, chumbo, níquel, estanho e zinco) aumentou mais de oito vezes. Contrariamente às previsões entre os anos 50 e meados dos anos 80 a escassez de minerais não ocorreu. Na actualidade, o factor limitativo que afecta a exploração não é a escassez dos minerais ma uma consciência ambiental que tem surgido nas ultimas três décadas no mundo industrializado e, também hoje, em muitos países em vias de desenvolvimento.

A exploração mineira tem sido uma das grandes causas dos problemas ambientais. Pequenos progressos na resolução dos problemas ambientais ocorreram entre a Idade Média, onde as industrias mineiras metálicas da Europa começaram a extrair ouro de grandes profundidades (descrita por Georgius Agricola in *De Re Metallica*, publicada em 1556), e os usos primitivos do mercúrio durante a recente corrida ao ouro no Brasil. Presentemente, do ponto de vista ambiental o maior interesse está direccionado para os resíduos provocados pela exploração de sulfuretos. Os corpos sulfuretados podem permanecer praticamente inalterados por longos períodos de tempo. Contudo, quando colocados em contacto com o oxigénio da atmosfera e a água, é produzido um lixiviado ácido que contem grandes quantidades de metais pesados. Dependendo da capacidade tampão do material do encaixante e dos vários factores de retenção química nem todos os depósitos produzem as mesmas preocupações ambientais.

Actualmente, as enormes massas de escombreciras, muitas delas sem sofrerem qualquer medida de remediação, são a principal causa dos fenómenos de contaminação. A quantidades global de resíduos ronda aproximadamente 18 biliões de m³/ano sendo da mesma ordem de magnitude da descarga actual de sedimentos no oceano. Uma estimativa simplificada aponta para que, devido a futuras extracções a baixo teor de corte, a produção de resíduos poderá duplicar num período de 20 a 30 anos.

Enquanto estamos perante o crescimento do interesse de investimento na América Latina, em resultado de um processo generalizado da abertura das suas economias e da privatização da sua industria mineira, no Canadá, na Austrália e no Estados Unidos, os regulamentos ambientais constituem, cada vez mais, um factor condicionante das decisões e do não investimento, elevando assim o limiar do jazigo economicamente explorável. Na Europa (como é o caso da Suécia, Finlândia, Irlanda, Espanha, Grécia e Portugal) este processo tem vindo a desenvolver-se levando ao encerramento de inúmeras minas metálicas (Costa, 2000).

Todas as operações mineiras geram resíduos. Na exploração mineira, o processamento dos minérios, lixiviação, fusão do minério e o refinamento são etapas necessárias para a produção do minério como forma utilizável. Em cada uma destas etapas e, porque os depósitos de minério economicamente válidos podem conter baixas ou muito baixas concentrações de constituintes com valor, são produzidos grandes quantidades de rejeitos e conseqüentemente de resíduos. No quadro 1.1 estão presentes alguns exemplos da percentagem de material que é extraído como resíduo para vários metais seleccionados.

Quadro 1.1 – Produção de minério e resíduo no mundo para alguns metais em 1995.

	Minério (milhões de toneladas)	Parte do minério que se torna resíduo, não inclui o “cobertura” (%)
Ferro	25503	60
Cobre	11026	90
Ouro	7235	99.99
Chumbo	1077	97.5
Alumínio	856	70

Fonte: Gardner and Sampat (1998).

Um dos maiores problemas de gestão da industria mineira relaciona-se com o volume total (bem como com a composição química) do material rejeitado. Para determinar o impacto da actividade mineira é necessário saber onde estes grandes volumes são colocados e como são geridos. É muito importante, para a economia local, saber quais as áreas ocupadas pelos resíduos e se elas podem ser reabilitadas e restituídas para um futuro uso.

A quantidade de metal encontrado num jazigo economicamente viável pode ser relativamente baixo, principalmente nos depósitos não-ferrosos. Isto significa que a quantidade de resíduos deixados após extracção do metal é virtualmente a mesma que a quantidade do jazigo processado. Além disso, para se ter acesso ao jazigo pode ser necessário remover cobertura (“overburden”) e resíduo rocha, aumentando o volume total de resíduo.

Um depósito mineral sem opções para a deposição de resíduos não é uma mina viável. O desenvolvimento de opções credíveis de manutenção de resíduos numa nova exploração mineira é crucial, não só para a Companhia, mas também para as comunidades locais e para o ambiente. Com o desenvolvimento de tecnologia avançada e com as mudanças nos regimes de regulamentação tem-se verificado mudanças na gestão de resíduos nestes últimos 10 a 20 anos.

É impossível estimar, contudo, o número de locais mineiros existentes em todo o mundo que deixaram uma herança negativa.

O conceito de desenvolvimento tem um conteúdo essencialmente ético, referindo-se a uma evolução no sentido dos "valores" que a sociedade, as instituições ou os indivíduos consideram desejáveis consoante o âmbito da sua aplicação. Assim se compreende que as opções de desenvolvimento possam diferir no espaço, de acordo com a área geográfica do seu exercício, e no tempo, de acordo com o grau de avanço tecnológico, científico ou cultural. Nesta acepção o desenvolvimento tem, essencialmente, uma componente material de bem-estar e uma componente moral ou espiritual, associado ao sentido mais profundo da existência.

A definição clássica de desenvolvimento sustentável como é referido pela Comissão Brundtland (World Commission on Environment and Development, 1987) é a capacidade de satisfazer as necessidades da geração presente sem destruir a capacidade das gerações futuras satisfazerem as suas necessidades.

Um desenvolvimento sustentável implica melhorar o bem estar humano e do ambiente e transferir para as gerações futuras condições reais de sobrevivência. O factor “capital” situa-se na base de cada debate sobre o desenvolvimento sustentável e pode ter cinco formas principais: capital natural, capital manufacturado, capital humano, capital social e capital financeiro. Seja qual for a forma de capital este está sempre no trajecto do desenvolvimento sustentável sendo medido pela rede dos ganhos ou perdas do capital stock ao longo dos tempos (Sasson et al., 2002).

Muitas das decisões relacionadas com as minas causam impacto em qualquer das formas de capital anteriormente referidas. Decisões tomadas por gerações passadas têm claramente debilitado o capital natural herdado. Os três principais princípios que contribuem para o balanço do capital natural (no que diz respeito aos grandes volumes de resíduos, ao encerramento das minas e as minas abandonadas) são:

- ❖ minimizar os impactos negativos da deposição dos grandes volumes de resíduos;
- ❖ sempre que seja possível, aumentar os projectos mineiros que beneficiem o ambiente, a sociedade e a economia, e
- ❖ reabilitar as minas abandonadas a uma taxa suficiente de modo a que a rede efectiva seja positiva.

A indústria mineira em Portugal continua operativa levando a que o nosso País ocupe um lugar de destaque, a nível europeu, no panorama da indústria extractiva. Para este facto contribuiu, em 1989, o início da produção de concentrados de cobre e mais tarde de estanho da mina de Neves Corvo. Em 1998, o nosso País foi o maior produtor europeu de concentrados de cobre, estanho e tungsténio e o sexto, à escala mundial, na produção de rochas ornamentais.

Em Portugal existem cerca de 80 áreas mineiras abandonadas. Este conceito de “abandonadas” define-se como locais (minas) para as quais não existem já responsabilidades de propriedade, por falência ou simples abandono do concessionário (Santos Oliveira et al., 1999). As minas abandonadas são fontes de problemas ambientais quer químicos, físicos quer paisagísticos das áreas circundantes. Esta realidade impõe uma tomada de acções tais como: caracterização desses locais, a avaliação dos riscos, a investigação de técnicas de remediação e a sua reabilitação.

Conscientes desta situação, em 1994, o Instituto Geológico e Mineiro (IGM) e a Direcção-Geral do Ambiente (DGA) celebraram um protocolo de cooperação para estudar 3 casos-tipo. Neste estudo foram seleccionadas a mina de Jales (sulfuretada), a mina da Cunha Baixa (uranífera) e a mina do Pejão (carvão). Em 1998, financiados pelo Programa PEDIP II, estes estudos foram alargados às minas de S. Domingos, Lousal-Caveira e a do Vale das Gatas (Costa & Leite, 2000).

Em Fevereiro de 2001 foi apresentado o “Programa Ambiental de Áreas Mineiras Abandonadas” pelos ministros da Economia e do Ambiente tal como nos diz a transcrição de imprensa apresentada em seguida:

“Os ministros da Economia e do Ambiente apresentaram ontem, em Vila Pouca de Aguiar, o Programa de Reabilitação Ambiental de Áreas Mineiras Abandonadas. O objectivo é simples: acabar com as feridas ambientais que as antigas explorações mineiras deixaram espalhadas um pouco por todo o país. No entanto, os 10 milhões de contos que o Governo canalizou para esta empreitada são apenas uma ínfima parte da verba que seria necessária para apagar aquela pesada herança ambiental.

Em Portugal existem, ao todo, cerca de 80 áreas mineiras abandonadas. E embora os projectos de recuperação destes sítios ainda não estejam feitos, os ministros da Economia e do Ambiente admitem que o orçamento com que esta iniciativa foi dotada, no âmbito do Programa Operacional da Economia, não seja suficiente para requalificar mais do que meia dúzia de locais.

Daí que ontem, ao apresentar em Vila Pouca de Aguiar o primeiro projecto a avançar - a recuperação da gigantesca escombreira das minas de Jales -, José Sócrates tenha anunciado já um reforço de verbas para o programa, a partir do seu ministério. “Os 10 milhões de contos só dão para as primeiras prioridades, para as minas que representam uma maior ameaça aos ecossistemas e à saúde pública. Há aqui uma responsabilidade ambiental e, por isso, vamos reforçar o programa”, adiantou o governante, sem especificar, no entanto, o valor da verba de reforço. Na sequência da caracterização das áreas mineiras abandonadas que os ministérios do Ambiente e da Economia realizaram desde 1995 e do estudo de diagnóstico levado a cabo pelo Instituto Geológico e Mineiro, o Governo vai agora hierarquizar os sítios mineiros, de forma a definir prioridades.

“As acções prioritárias serão condicionadas por critérios determinantes, como a dimensão social dos problemas, a disponibilidade de informação técnica detalhada e, por último, mas mais importante, a imperiosa urgência de salvaguarda da saúde pública das populações afectadas”, sublinhou o ministro da Economia, Mário Cristina de Sousa.

Foi neste contexto que foram seleccionadas as minas de Jales, em Vila Pouca de Aguiar, e que foram também identificadas mais três acções prioritárias: Urgeiriça, Cunha Baixa e Bica. Estas minas situam-se todas no centro do país e correspondem a antigas explorações de urânio que, de acordo com os estudos existentes, são as que têm impactes ambientais mais gravosos.

A concessão para a recuperação ambiental das áreas mineiras degradadas, cujo diploma será brevemente submetido a Conselho de Ministros, vai ser entregue a uma empresa do sector empresarial do estado, a Exmin - Companhia de Indústria e Serviços Mineiros e Ambientais, integralmente participada pela Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SGPS"

Transcrição do Jornal "Público", de 4 de Fevereiro de 2001.

Este programa dá ênfase às minas de urânio devendo-se, no entanto, considerar que muitas das minas abandonadas geram um impacto negativo nos sedimentos, solos, águas, plantas e animais. A extensão deste impacto é visível pelas alterações na paisagem. No entanto, a extensão dos efeitos não é bem conhecida pois a inventariação e caracterização destas minas tem sido até à data bastante incompleta. Geralmente, as consequências ambientais associadas com os locais de minas abandonadas inclui a alteração da paisagem, a existência de poços de mina sem qualquer protecção, a área escavada da mina, os terrenos não utilizáveis devido à perda do solo ou aos solos contaminados, a existência de aterros e escombreiras abandonadas nas zonas limítrofes à exploração, enormes volumes de sedimentos contaminados, zonas afectadas pelo fenómeno de subsidência, estruturas de apoio à actividade mineira abandonadas e ainda alterações significativas na vegetação.

A água é o recurso que é mais frequentemente poluído pelas minas abandonadas. A água é também a principal via através da qual o impacto de uma mina abandonada se faz sentir para além do local em exploração. Elevadas concentrações de metais, o aumento da taxa de sedimentos em suspensão, o aumento da acidez, a presença de hidrocarbonetos, e ainda as águas de lixiviação podem ameaçar a qualidade das águas superficiais e subterrâneas e os habitats aquáticos. Um dos mais comuns e também mais importante problema das minas abandonadas, especialmente onde existam mineralizações sulfuretadas, é a existência de drenagens ácidas.

Apesar de apresentado em Fevereiro de 2001, o "Programa Ambiental de Areas mineiras Abandonadas" não tem sido célere na sua consecução, como seria de esperar.

O grupo de Geoquímica do Meio Ambiental Superficial do Departamento de Geociências tem vindo a desenvolver investigação no domínio da caracterização e remediação de minas abandonadas.

O presente trabalho de investigação, enquadrado nos objectivos programáticos definidos pelo grupo de Geoquímica do Meio Ambiental Superficial, tem como objectivo avaliar o impacto químico provocado pelas minas abandonadas no meio ambiental superficial (solos, sedimentos e águas) e nos ecossistemas. Os estudos a desenvolver centraram-se na mina das Talhadas (Concelho de Sever de Vouga, Distrito de Aveiro) e nas minas da Preguiça e Vila Ruiva (Concelho de Moura). Estas minas localizadas em meios ambientais distintos (a mina das Talhadas em ambiente silicatado e as minas da Preguiça e Vila Ruiva em ambiente carbonatado) permitem avaliar o comportamento dos elementos vestigiais e o grau de “stress” ambiental em contextos geológicos diferenciados e simultaneamente definir um modelo conceptual para a avaliação de risco ecológico e humano.

A presente dissertação está dividida em seis capítulos. No primeiro capítulo aborda-se a problemática das minas abandonadas quer a nível mundial quer a nível de Portugal. No segundo capítulo descreve-se as metodologias utilizadas na amostragem e nas análises químicas de sedimentos, solos e águas. No terceiro capítulo intitulado “Elementos vestigiais versus Extracção Química Selectiva Sequencial: estudo experimental” faz-se uma abordagem teórica de toda a metodologia e problemática relacionada com a técnica de Extracção Selectiva e faz-se um estudo experimental da aplicação da técnica em amostras dopadas com minerais de arsénio. No quarto capítulo intitulado “Dispersão e acumulação de elementos vestigiais em meio ambiental silicatado: a mina das Talhadas” realiza-se uma caracterização da mina das Talhadas em que o principal objectivo é a avaliação actual do local e o estudo dos mecanismos envolvidos na migração dos elementos químicos em meio ambiental silicatado. No quinto capítulo intitulado “Dispersão e acumulação de elementos vestigiais em meio ambiental carbonatado: as minas da Preguiça e Vila Ruiva” faz-se também uma avaliação actual do local e investiga-se os mecanismos de dispersão e acumulação dos elementos em meio ambiental carbonatado. No sexto capítulo apresenta-se as conclusões.

AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS

Neste capítulo faremos uma breve descrição dos processos de amostragem e dos métodos analíticos empregues na análise dos diferentes meios amostrais utilizados neste estudo.

2.1 - SEDIMENTOS E SOLOS

Foram colhidas 176 amostras de sedimentos na envolvente da mina das Talhadas (Fig. 2.1), e 99 amostras na zona das minas da Preguiça e Vila Ruiva (Fig. 2.2). A campanha de colheita de sedimentos foi efectuada segundo uma malha irregular.

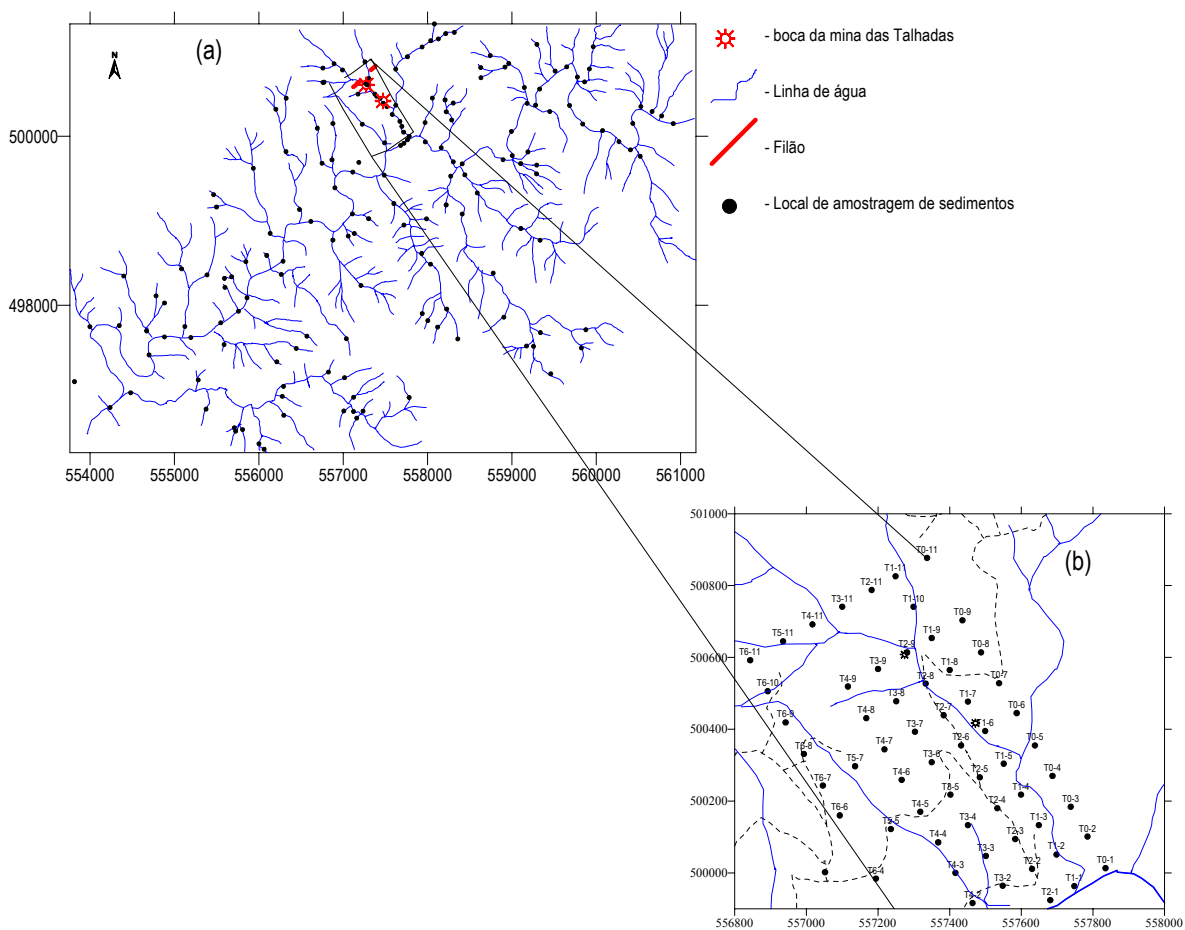


Figura 2.1 – Mapa de amostragem dos sedimentos de linhas de água (a) e de solos (b) na mina das Talhadas.

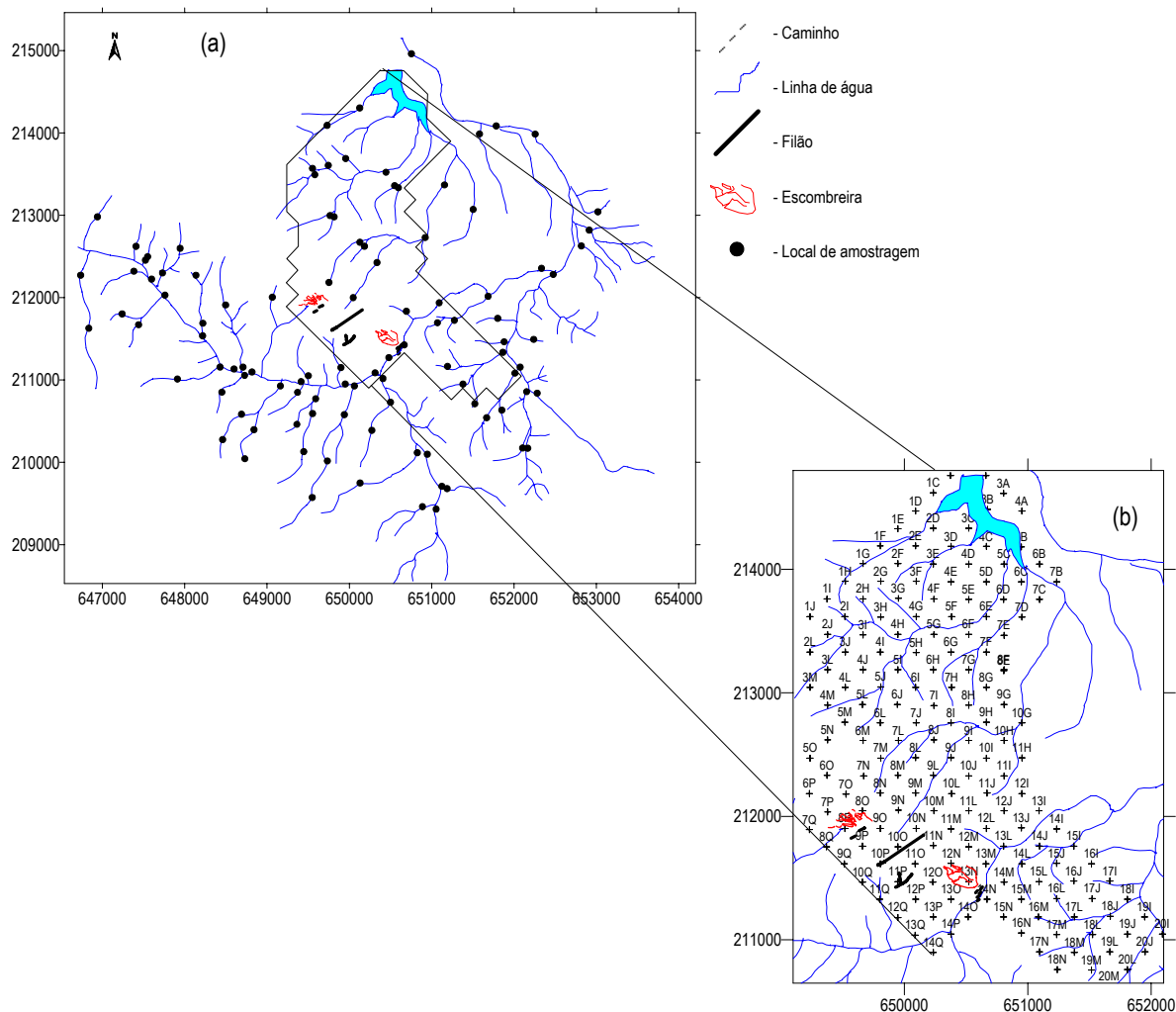


Figura 2.2 – Mapa de amostragem dos sedimentos de linhas de água (a) e de solos (b) da zona envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva.

Os solos foram amostrados segundo perfis com malha regular. Na mina das Talhadas foram colhidas 64 amostras de solo em perfis orientados N70°E e distanciados de 100 metros. Nas minas da Preguiça e Vila Ruiva foram colhidas 180 amostras de solos distanciadas de 200 metros em perfis orientados N45E.

Foi colocado um cuidado extremo durante a preparação da amostra, de modo a evitar contaminações pela utilização de objectos metálicos e pela lavagem dos materiais plásticos e de vidro.

As amostras destinadas à análise química foram secas numa estufa a uma temperatura constante de 40°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.

As amostras, quer de sedimentos quer de solos, foram analisadas para 32 elementos (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg) por Espectrometria de Emissão de Plasma (ICP-ES OPTIMA) num laboratório internacionalmente acreditado (ACME Analytical Laboratories Ltd – ISSO 9002 Accredited Co.). O método analítico utiliza meia grama de amostra. Esta é decomposta com 3 ml de aqua régia durante 1 hora a 95°C seguida de uma diluição com água até perfazer 10 ml.

2.2 - ÁGUAS SUPERFICIAIS

A amostragem das águas superficiais foi efectuada nas linhas de água principais. Na mina das Talhadas foram colhidas seis amostras na linha de água que se encontra sob influência directa das águas ácidas de drenagem provenientes das duas bocas da mina (Fig. 2.3). Nas minas da Preguiça e Vila Ruiva foram também colhidas seis amostras, três na linha de água próxima da mina da Vila Ruiva, uma na mina da Preguiça a uma profundidade de 60 metros e as outras duas em duas lagoas existentes na zona (Fig. 2.4). Realizaram-se quatro campanhas de amostragem nos dois locais de estudo. A primeira foi efectuada em Dezembro de 1999 sendo as outras executadas com uma periodicidade de 3 meses.

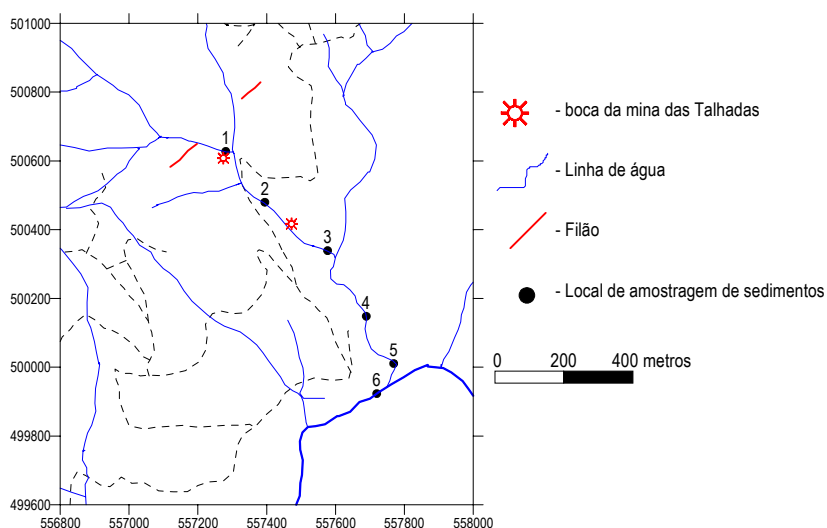


Figura 2.3 - Localização dos pontos de amostragem das amostras de água na mina das Talhadas.

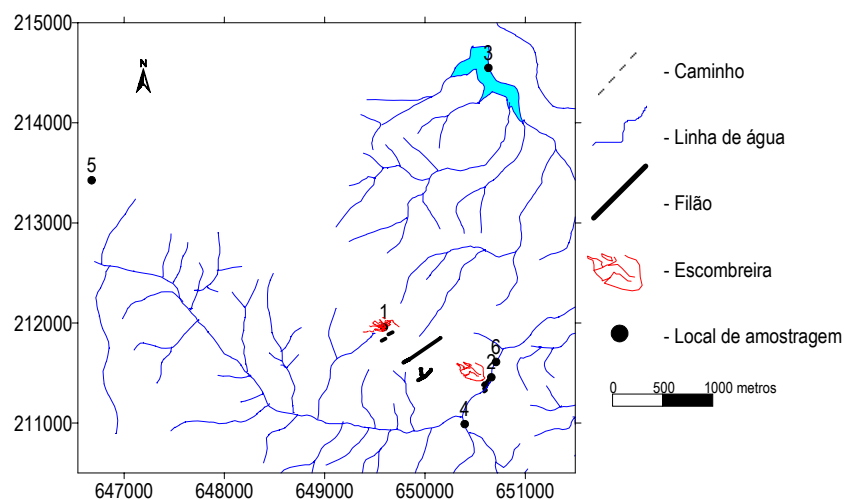


Figura 2.4 - Localização dos pontos de amostragem das amostras de água da zona envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva.

Durante a amostragem, colheu-se 1 litro de água em frascos de polietileno lavados previamente com detergente alcalino, passados por uma solução de HNO_3 - 4N e em seguida por água desmineralizada. Quando da amostragem, houve sempre o cuidado de se fazer uma lavagem prévia com a água a amostrar afim de se evitar possíveis contaminações.

Tomaram-se medidas adicionais de preservação das amostras de acordo com as normas propostas pela EPA (United States Environmental Agency, 1982), ASTM (American Society for Testing and Materials, 1984) 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 Coletor Fiano, 1988) considera que a refrigeração a temperaturas inferiores ou próximas da congelação, é o melhor método de preservação.

Nas amostras foram efectuadas as seguintes análises: pH, condutividade, temperatura, bicarbonatos, cloretos, nitratos, sulfatos, sódio, potássio, magnésio, cálcio, cobre, chumbo, zinco, ferro, manganês, arsénio, cádmio, cobalto, níquel e crómio.

O pH, foi medido com um aparelho Crison-Hanna (HI 8014) calibrado com soluções-padrão de valores de pH 4.0 e 7.2.

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

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

Na análise de águas determinou-se alcalinidade ou capacidade acidimétrica a pH 8.2 e 4.3. As bases fracas e fortes dissolvidas na água foram doseadas por titulação com um ácido forte .

Os aniões (Cl, NO₃ e SO₄) foram determinados por Cromatografia iónica, utilizando a mesma metodologia empregue por Patinha (1996).

Os catiões (Na e K) determinaram-se utilizando um fotómetro de chama da Jenway PFP 7.

Os elementos vestigiais (Co, Pb, Zn, Fe, Mn, As, Cd, Co, Ni e Cr) e os catiões (Ca e Mg) foram determinados por Espectrometria de Absorção Atómica por Chama (Parsons et al., 1983), utilizando para o efeito um Espectrofotómetro GBC 600. Antes de se efectuar a análise dos elementos vestigiais, as amostras foram concentradas, utilizando para o efeito um liofilizador CHRIST ALPHA 1-4 com controlador LDC-1M.

2.3 - EXTRACÇÃO QUÍMICA SELECTIVA SEQUENCIAL

As técnicas de extracção selectiva sequencial e parcial foram desenvolvidas e aplicadas nas décadas de cinquenta e sessenta, sendo no início dos anos setenta aplicadas intensivamente na prospecção geoquímica. A utilização destas técnicas diminuiu durante os finais dos anos setenta e início da década de oitenta. A razão do abandono prende-se com o desenvolvimento de novos métodos instrumentais aptos para um grande volume de análises multi-elementares. No final da década de oitenta e no início da de noventa reacende-se o interesse por estas técnicas, o qual foi estimulado pelo sucesso demonstrado pelos investigadores Russos e pela introdução destas técnicas no Leste Europeu (Hall et al., 1996; Coker, 1996).

Nos últimos vinte anos, as técnicas de Extracção Química Selectiva Sequencial e Parcial tem sido amplamente utilizadas e estudadas por um grande número de autores, tais como, Tessier et al.(1979), Kheboian & Bauer (1987), Cardoso Fonseca (1981, 1982, 1986, 1988), Cardoso Fonseca & Martin (1982, 1986), Calmano & Förstner (1983), Vairinho & Cardoso Fonseca (1989a, 1989b), Belzille et al. (1989), Vairinho et al. (1990), Papp et al. (1991), Cardoso Fonseca et al. (1992), Xiao-Quan & Bin (1993), Ferreira da Silva et al (1995a, 1995b, 1997), Cardoso Fonseca & Ferreira da Silva (1998), Moreno et al. (1999), Patinha (2000), entre outros.

O objectivo da extracção selectiva no contexto da prospecção é o de cartografar os suportes mineralógicos (fases suporte) de um determinado elemento, o qual foi previamente posto na forma livre e posteriormente “armadilhado” ou imobilizado no ambiente superficial. Se existem diferentes teorias explicando a migração dos metais da profundidade para a superfície (Goldberg, 1998), a maioria dos autores está de acordo com a assunção de que os principais suportes dos metais no ambiente superficial são os óxidos e hidróxidos de ferro e Mn, componentes húmicos e flúvicos e os minerais argilosos.

A existência de um vasto número de sequências de extracção química, a maioria das quais resultado de modificações/adaptações da sequência proposta por Tessier et al (1979), associada à falta de uniformidade das condições experimentais, em termos de natureza e concentração dos reagentes, duração da experiência, razão peso/volume de reagente, tem inviabilizado qualquer comparação de resultados (Förstner, 1993).

A técnica de extracção utilizada neste estudo (180 amostras de solo das minas da Preguiça e Vila Ruiva, 64 amostras de solo da mina das Talhadas, 4 amostras de escombreira, 10 amostras de coatings da linha de água principal da mina das Talhadas e ainda 12 amostras de solo dopadas com minerais de arsénio), foi desenvolvida por Cardoso Fonseca, 1981, com as necessárias adaptações.

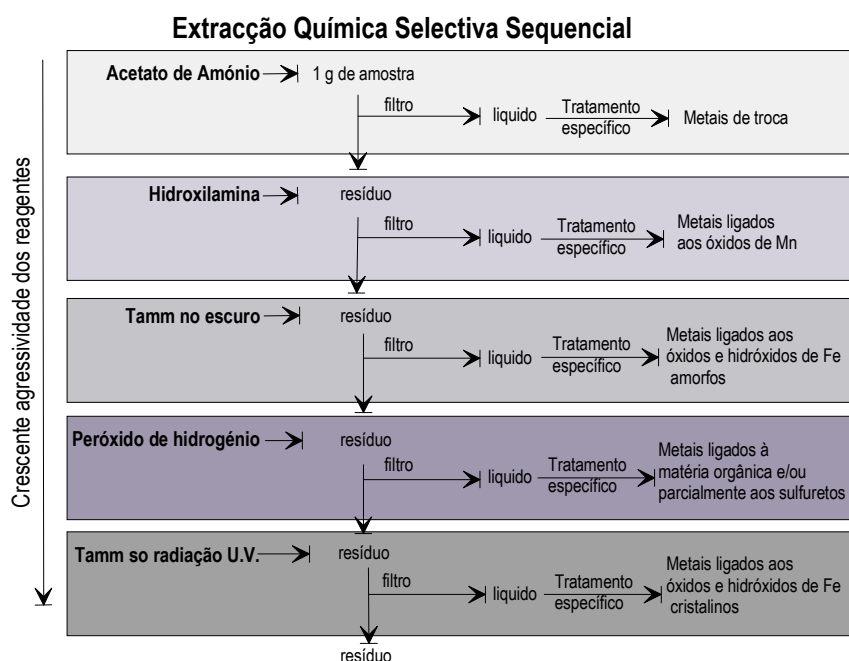


Figura 2.5 – Esquema da Extracção Química Selectiva Sequencial

A figura 2.5 apresenta, de um modo esquemático, a sequência de extracção utilizada e as fases – suporte extraídas em cada reagente (definidas operacionalmente). Como alguns dos reagentes e ácidos fortes da sequência provocam interferências na análise do As por EAA-GH, o procedimento adoptado na extracção foi modificado no sentido de responder às solicitações desta técnica.

2.3.1 Extracção com acetato de amónio 1M, pH~4.5

Segundo Mann et al. (1998) a remoção do ião metálico móvel é designada como a libertação dos elementos fracamente “retidos”, sem ataque do substrato

A - Modo operativo

- ❖ Pesa-se 1 grama de amostra para um tubo de centrífuga;
- ❖ Adiciona-se 20 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1M a pH~4.5;
- ❖ Coloca-se o tubo num agitador mecânico horizontal durante 640 minutos (agitação contínua);
- ❖ Após a agitação, centrifuga-se e filtra-se o sobrenadante para um copo de teflon. Coloca-se os copos numa placa de aquecimento à temperatura de 50°C até à evaporação completa do acetato de amónio. Ao resíduo da evaporação adicionou-se 10 ml de HCl 7 M. Transferiu-se a solução para um balão de 25 ml e completou-se o volume com HCl 7M. Utilizou-se o HCl como solução de análise, pelo facto de se pretender analisar o As por EAA-GH;
- ❖ O resíduo da extracção foi utilizado para os passos seguintes.
- ❖ Quando da elaboração de curvas cumulativas de dissolução o tempo de agitação foi o seguinte: 20, 40, 80, 160, 230, 640 minutos, ... (progressão geométrica), renovando-se o reagente após cada período de extracção. Alcançado o patamar, guardou-se o resíduo da extracção para os passos seguintes.

B - Gama de padrões

- ❖ A partir de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn (*Spectrosol BDH*) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com água desmineralizada;
- ❖ A partir da solução intermédia preparou-se a seguinte série de padrões: P₁, (com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos); P₂ (com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos); P₃ (com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos); P₄ (com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos) e P₅ (com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos). Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3 ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com ácido clorídrico 7M;
- ❖ Para a determinação dos teores de As preparou-se uma gama de padrões (em matriz de HCl 7 M) com concentrações 6 ppb, 8 ppb, 10 ppb, 20 ppb e 40 ppb de As, pipetando 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml de uma solução de 100 ppb de As para um balão de 50 ml. Preparou-se esta solução a partir de uma solução padrão de 1000 ppm de As (*Spectrosol BDH*) da seguinte forma: a partir da solução de 1000 ppm de As preparou-se uma solução com concentração de 10 ppm, pipetando 1 ml da solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml e completando o volume com HCl 7 M. Preparou-se em seguida uma solução com 100 ppb de As (solução A1), pipetando 1 ml da solução de 10 ppm de As para um balão volumétrico de 100 ml, completando o volume com HCl 7 M. A partir da solução A1, preparou-se uma série de 5 padrões com as seguintes concentrações P₁ (com 6 ppb de As), P₂ (com 8 ppb de As), P₃ (com 10 ppb de As), P₄ (com 20 ppb de As) e P₅ (com 40 ppb de As) pipetando respectivamente 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml da solução A1 para balões volumétricos de 50 ml, completando o volume com HCl 7 M).

C - Preparação dos reagentes

A solução de CH₃COONH₄ 1M a pH~4.5 foi preparada dissolvendo-se 77.08 g de CH₃COONH₄ num copo com água desmineralizada, utilizando-se um agitador magnético;

Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 ml e completou-se o volume com água desmineralizada;

A solução é de novo colocada numa copo e com um medidor de pH verificou-se o valor de pH da solução, procedendo-se de seguida à adição de pequenos volumes de ácido acético até que o pH da solução atingisse o valor de ~4.5.

2.3.2 - Extração com o Cloridrato de Hidroxilamina 0.05 M numa solução de ácido nítrico 0.026 M, pH - 2.0

A - Modo Operatório

- ❖ Ao resíduo da extração com o acetato de amónio 1 M adicionou-se 20 ml de cloridrato de hidroxilamina 0.05 M numa solução de ácido nítrico 0.026 M e fechou-se o tubo com uma rolha de polietileno;
- ❖ Colocou-se o tubo no agitador mecânico durante 10 horas (agitação contínua), à temperatura ambiente;
- ❖ Finda a agitação, centrifugou-se e filtrou-se o sobrenadante para um copo de *teflon* e guardou-se o resíduo da centrifugação para os passos seguintes;
- ❖ Com vista à destruição do Cloridrato de hidroxilamina já que a sua presença na chama ar/acetileno provoca uma má reprodutibilidade dos resultados analíticos (Cardoso Fonseca & Martin, 1986) procedeu-se da seguinte forma:
- ❖ Colocou-se o copo de *teflon* numa placa de aquecimento a uma temperatura média de 50 °C, até a evaporação completa da solução. Ao resíduo da evaporação adicionou-se 2 ml de HNO₃ (65%) e deixou-se evaporar até a secura. Ao novo resíduo de evaporação adicionou-se 10 ml de HCl (7M), mantendo o copo de *teflon* na placa de aquecimento por mais alguns minutos até o resíduo se dissolver por completo. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 25 ml e completou-se o volume com HCl 7M;
- ❖ Quando da elaboração de curvas cumulativas de dissolução o tempo de agitação foi o seguinte: 20, 40, 80, 160, 230, 640 minutos, ... (progressão geométrica), renovando-se o

reagente após cada período de extração. Alcançado o patamar, guardou-se o resíduo da extração para os passos seguintes.

B - Gama de padrões

- ❖ A partir de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn (*Spectrosol BDH*) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com água desmineralizada;
- ❖ A partir da solução intermédia preparou-se a seguinte série de padrões: P₁, (com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos); P₂ (com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos); P₃ (com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos); P₄ (com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos) e P₅ (com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos). Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3 ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com ácido clorídrico 7M;
- ❖ Para a determinação dos teores de As preparou-se uma gama de padrões (em matriz de HCl 7 M) com concentrações 6 ppb, 8 ppb, 10 ppb, 20 ppb e 40 ppb de As, pipetando 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml de uma solução de 100 ppb de As para um balão de 50 ml. Esta solução preparou-se a partir de uma solução padrão de 1000 ppm de As (*Spectrosol BDH*) da seguinte forma: a partir da solução de 1000 ppm de As preparou-se uma solução com concentração de 10 ppm, pipetando 1 ml da solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml e completando o volume com HCl 7 M. Preparou-se em seguida uma solução com 100 ppb de As (solução A1), pipetando 1 ml da solução de 10 ppm de As para um balão volumétrico de 100 ml, completando o volume com HCl 7 M. A partir da solução A1, preparou-se uma série de 5 padrões com as seguintes concentrações P₁ (com 6 ppb de As), P₂ (com 8 ppb de As), P₃ (com 10 ppb de As), P₄ (com 20 ppb de As) e P₅ (com 40 ppb de As) pipetando respectivamente 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml da solução A1 para balões volumétricos de 50 ml, completando o volume com HCl 7 M).

C - Preparação dos reagentes

- ❖ Para preparar a solução de HNO_3 0.026 M diluiu-se 3.6 ml de HNO_3 (65%) em cerca de 1000 ml de água desmineralizada utilizando um balão volumétrico de 2000 ml. Agitou-se e completou-se o volume com água desmineralizada.
- ❖ Para preparar a solução de Cloridrato de hidroxilamina 0.05 M utilizou-se um balão volumétrico de 2000 ml, onde se dissolveu 6.949 g de Cloridrato de hidroxilamina em cerca de 1000 ml de HNO_3 0.026 M. Agitou-se e completou-se o volume com a solução de HNO_3 0.026 M.
- ❖ Para preparar a solução de HCl 10% diluiu-se 270 ml de HCl (37%) em cerca de 500 ml de água desmineralizada num balão volumétrico de 1000 ml. Agitou-se e completou-se a volume com água desmineralizada.

2.3.3 - Extração com o reagente de Tamm (pH - 3.3) no escuro

A - Modo Operatório

- ❖ Ao resíduo da extração com o cloridrato de hidroxilamina 0.05 M adicionou-se 40 ml de reagente de Tamm e fechou-se o tubo com uma rolha de polietileno;
- ❖ Colocou-se o tubo, protegido da luz, no agitador mecânico durante 10 horas (agitação contínua);
- ❖ Finda a agitação, centrifugou-se e filtrou-se o sobrenadante para um balão volumétrico de 50 ml, completando-se o volume com reagente de Tamm. Guardou-se o resíduo da centrifugação para os passos seguintes.
- ❖ Quando da elaboração de curvas cumulativas de dissolução o tempo de agitação foi o seguinte: 20, 40, 80, 160, 230, 640 minutos, ... (progressão geométrica), renovando-se o reagente após cada período de extração. Alcançado o patamar, guardou-se o resíduo da extração para os passos seguintes.

Como a utilização do reagente de Tamm nas determinações analíticas por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama provoca uma depressão do sinal,

particularmente significativa no caso do Fe (Ferreira da Silva, 1995) destruiu-se o oxalato segundo o método desenvolvido por Cardoso Fonseca (Bolle *et al.*, 1988):

Transferiu-se a solução para um copo de vidro de 250 ml ao qual se adicionou 20 ml de *água regia*. Colocou-se o copo numa placa de aquecimento a uma temperatura de 50°C até à evaporação completa da solução. Ao resíduo da evaporação adicionou-se 3 ml de H₂O₂ a 30% e deixou-se evaporar até à *secura*. Ao novo resíduo de evaporação adicionou-se 10 ml de HCl (7M), mantendo o copo na placa de aquecimento por mais alguns minutos até o resíduo se dissolver por completo. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 50 ml e completou-se o volume com HCl (7M);

B - Gama de padrões

- ❖ A partir de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn (*Spectrosol BDH*) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com água desmineralizada;
- ❖ A partir da solução intermédia preparou-se a seguinte série de padrões: P₁, (com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos); P₂ (com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos); P₃ (com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos); P₄ (com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos) e P₅ (com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos). Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3 ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com ácido clorídrico 7M;
- ❖ Para a determinação dos teores de As preparou-se uma gama de padrões (em matriz de HCl 7 M) com concentrações 6 ppb, 8 ppb, 10 ppb, 20 ppb e 40 ppb de As, pipetando 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml de uma solução de 100 ppb de As para um balão de 50 ml. Esta solução preparou-se a partir de uma solução padrão de 1000 ppm de As (*Spectrosol BDH*) da seguinte forma: a partir da solução de 1000 ppm de As preparou-se uma solução com concentração de 10 ppm, pipetando 1 ml da solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml e completando o volume com HCl 7 M. Preparou-se em seguida uma solução com 100 ppb de As (solução A1), pipetando 1 ml da solução de 10 ppm de As para um balão volumétrico de 100 ml, completando o volume com HCl 7 M. A partir da solução A1,

preparou-se uma série de 5 padrões com as seguintes concentrações P₁ (com 6 ppb de As), P₂ (com 8 ppb de As), P₃ (com 10 ppb de As), P₄ (com 20 ppb de As) e P₅ (com 40 ppb de As) pipetando respectivamente 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml da solução A1 para balões volumétricos de 50 ml, completando o volume com HCl 7 M).

C - Preparação dos reagentes

- ❖ Para preparar o reagente de Tamm diluiu-se 25.2 g de ácido oxálico [(COOH)₂.2 H₂O] e 49.8 g de oxalato de amónio [(NH₄)₂C₂O₄.H₂O] num copo de vidro contendo cerca de 1000 ml de água desmineralizada, utilizando um agitador magnético. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 2000 ml e completou-se a volume com água desmineralizada.
- ❖ Para preparar a solução de *aqua regia* misturaram-se 750 ml de HCl (37%) e 250 ml de HNO₃ (65%) num balão volumétrico de 1000 ml.
- ❖ Para preparar a solução de HNO₃ 4N diluiu-se 554 ml de HNO₃ (65%) num balão volumétrico de 2000 ml contendo cerca de 1000 ml de água desmineralizada. Agitou-se e completou-se o volume com água desmineralizada.

2.3.4 - Extracção com o Peróxido de Hidrogénio a 30%

A – Modo Operatório

- ❖ Ao resíduo da extracção com o reagente de Tamm no escuro adicionou-se 5 ml de H₂O₂ a 30%;
- ❖ Acrescentou-se duas a três gotas de etanol a cada amostra, aguardando em seguida cerca de 10 minutos. Colocaram-se os tubos num bloco de alumínio apropriado, que se manteve a uma temperatura de 60° C, até à evaporação completa da solução. Repetiu-se esta operação três vezes, a fim de evitar reacções violentas;
- ❖ Adicionou-se então 30 ml de H₂O₂ a 30% a cada tubo, deixando evaporar por completo a solução;

- ❖ Ao resíduo da evaporação adicionou-se 10 ml de Ac.NH₄ 1M a pH - 4.5;
- ❖ Fechou-se o tubo com uma rolha de polietileno e colocou-se no agitador mecânico durante uma hora;
- ❖ Finda a agitação, centrifugou-se (guardou-se o resíduo para os passos seguintes) e filtrou-se o sobrenadante para copos de *teflon*. Colocaram-se os copos numa placa de aquecimento a temperatura de 50° C até à evaporação completa do acetato de amónio. Ao resíduo da evaporação adicionou-se 10 ml de HCl 7M. Transferiu-se a solução para balões volumétricos de 25 ml e completou-se o volume com HCl 7M (solução de análise);
- ❖ Para a construção das curvas cumulativas de dissolução foram utilizados volumes crescentes de H₂O₂ a 30% (5ml, 10ml, 15ml, 20ml,...) empregando procedimento idêntico ao descrito anteriormente. A experiência dá-se por concluída quando se obtem o patamar de extracção. Paralelamente, registaram-se os diferentes tempos de evaporação.

B - Gama de padrões

- ❖ A partir de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn (*Spectrosol BDH*) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com água desmineralizada;
- ❖ A partir da solução intermédia preparou-se a seguinte série de padrões: P₁, (com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos); P₂ (com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos); P₃ (com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos); P₄ (com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos) e P₅ (com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos). Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3 ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com ácido clorídrico 7M;
- ❖ Para a determinação dos teores de As preparou-se uma gama de padrões (em matriz de HCl 7 M) com concentrações 6 ppb, 8 ppb, 10 ppb, 20 ppb e 40 ppb de As, pipetando 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml de uma solução de 100 ppb de As para um balão de 50 ml. Esta

solução preparou-se a partir de uma solução padrão de 1000 ppm de As (Spectrosol BDH) da seguinte forma: a partir da solução de 1000 ppm de As preparou-se uma solução com concentração de 10 ppm, pipetando 1 ml da solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml e completando o volume com HCl 7 M. Preparou-se em seguida uma solução com 100 ppb de As (solução A1), pipetando 1 ml da solução de 10 ppm de As para um balão volumétrico de 100 ml, completando o volume com HCl 7 M. A partir da solução A1, preparou-se uma série de 5 padrões com as seguintes concentrações P₁ (com 6 ppb de As), P₂ (com 8 ppb de As), P₃ (com 10 ppb de As), P₄ (com 20 ppb de As) e P₅ (com 40 ppb de As) pipetando respectivamente 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml da solução A1 para balões volumétricos de 50 ml, completando o volume com HCl 7 M).

2.3.5 - Extração com o reagente de Tamm (pH - 3.3) sob radiação U.V.

A - Modo Operatório

- ❖ Ao resíduo da extração com o H₂O₂ a 30% adicionou-se 40 ml de reagente de Tamm;
- ❖ Colocou-se o tubo sob uma lâmpada de radiação U.V. com potência aproximada de 300 W durante 10 horas, agitando periodicamente de forma a favorecer a reacção;
- ❖ Após este período de tempo, centrifugou-se e filtrou-se o sobrenadante para um balão volumétrico de 50 ml, completando-se o volume com reagente de Tamm. Guardou-se o resíduo de centrifugação para os passos seguintes.
- ❖ Quando da elaboração de curvas cumulativas de dissolução o tempo de agitação foi o seguinte: 20, 40, 80, 160, 230, 640 minutos, ... (progressão geométrica), renovando-se o reagente após cada período de extração. Alcançado o patamar, guardou-se o resíduo da extração para os passos seguintes.

Como a utilização do reagente de Tamm nas determinações analíticas por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama provoca uma depressão do sinal, particularmente significativa no caso do Fe (Ferreira da Silva 1995) destruiu-se o oxalato segundo o método desenvolvido por Cardoso Fonseca (Bolle *et al.*, 1988).

B - Gama de padrões

- ❖ A partir de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn (*Spectrosol BDH*) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com água desmineralizada;
- ❖ A partir da solução intermédia preparou-se a seguinte série de padrões: P₁, (com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos); P₂ (com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos); P₃ (com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos); P₄ (com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos) e P₅ (com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos). Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3 ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com ácido clorídrico 7M;
- ❖ Para a determinação dos teores de As preparou-se uma gama de padrões (em matriz de HCl 7 M) com concentrações 6 ppb, 8 ppb, 10 ppb, 20 ppb e 40 ppb de As, pipetando 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml de uma solução de 100 ppb de As para um balão de 50 ml. Esta solução preparou-se a partir de uma solução padrão de 1000 ppm de As (*Spectrosol BDH*) da seguinte forma: a partir da solução de 1000 ppm de As preparou-se uma solução com concentração de 10 ppm, pipetando 1 ml da solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml e completando o volume com HCl 7 M. Preparou-se em seguida uma solução com 100 ppb de As (solução A1), pipetando 1 ml da solução de 10 ppm de As para um balão volumétrico de 100 ml, completando o volume com HCl 7 M. A partir da solução A1, preparou-se uma série de 5 padrões com as seguintes concentrações P₁ (com 6 ppb de As), P₂ (com 8 ppb de As), P₃ (com 10 ppb de As), P₄ (com 20 ppb de As) e P₅ (com 40 ppb de As) pipetando respectivamente 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml da solução A1 para balões volumétricos de 50 ml, completando o volume com HCl 7 M).

C - Preparação dos reagentes

A preparação dos reagentes utilizados está descrita no ponto 2.3.3.

2.3.5 - Ataque ácido do resíduo

A - Modo Operatório

- ❖ Transferiu-se o resíduo da extração com a reagente de Tamm sob radiação U.V. para um copo de *teflon* com a auxílio de um esguicho contendo água desmineralizada;
- ❖ Colocaram-se os copos de *teflon* numa estufa a temperatura de 40 °C; Uma vez seco o resíduo, adicionou-se 3 ml de HCl (37%), 2 ml de HNO₃ (65%) e 1ml de HF (40%);
- ❖ Levou-se cada amostra à secura sobre uma placa de aquecimento a temperatura média de 50°C;
- ❖ Retomou-se a resíduo com com 10 ml de HCl - 7M;
- ❖ Transferiu-se a solução para balões volumétricos de 25 ml e completou-se o volume com HCl 7M;
- ❖ Separou-se o resíduo insolúvel por centrifugação e filtrou-se a sobrenadante para frascos de polietileno de 50 ml (solução de análise).

B - Gama de padrões

- ❖ A partir de soluções padrão de 1000 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn (*Spectrosol BDH*) preparou-se uma solução multielementar intermédia de 500 ppm de Fe e de 50 ppm de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn, pipetando 100 ml de solução padrão de Fe e 10 ml de solução padrão dos restantes elementos para um balão volumétrico de 200 ml. Completou-se o volume com água desmineralizada;
- ❖ A partir da solução intermédia preparou-se a seguinte série de padrões: P₁, (com 2.5 ppm de Fe e 0.25 ppm dos restantes elementos); P₂ (com 5 ppm de Fe e 0.5 ppm dos restantes elementos); P₃ (com 10 ppm de Fe e 1 ppm dos restantes elementos); P₄ (com 30 ppm de Fe e 3 ppm dos restantes elementos) e P₅ (com 50 ppm de Fe e 5 ppm dos restantes elementos). Para tal, pipetou-se 0.25 ml, 0.5 ml, 1ml, 3 ml e 5 ml de solução intermédia para balões volumétricos de 50 ml e completou-se o volume com ácido clorídrico 7M;

- ❖ Para a determinação dos teores de As preparou-se uma gama de padrões (em matriz de HCl 7 M) com concentrações 6 ppb, 8 ppb, 10 ppb, 20 ppb e 40 ppb de As, pipetando 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml de uma solução de 100 ppb de As para um balão de 50 ml. Esta solução preparou-se a partir de uma solução padrão de 1000 ppm de As (Spectrosol BDH) da seguinte forma: a partir da solução de 1000 ppm de As preparou-se uma solução com concentração de 10 ppm, pipetando 1 ml da solução padrão para um balão volumétrico de 100 ml e completando o volume com HCl 7 M. Preparou-se em seguida uma solução com 100 ppb de As (solução A1), pipetando 1 ml da solução de 10 ppm de As para um balão volumétrico de 100 ml, completando o volume com HCl 7 M. A partir da solução A1, preparou-se uma série de 5 padrões com as seguintes concentrações P₁ (com 6 ppb de As), P₂ (com 8 ppb de As), P₃ (com 10 ppb de As), P₄ (com 20 ppb de As) e P₅ (com 40 ppb de As) pipetando respectivamente 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml e 20 ml da solução A1 para balões volumétricos de 50 ml, completando o volume com HCl 7 M).

2.3.6 - Problemas Operacionais

Vários problemas estão ligados à extracção parcial e sequencial. Entre eles destaca-se o tempo de contacto do reagente com a amostra e a relação peso da amostra / volume da solução.

Frequentemente, o tempo de contacto é escolhido arbitrariamente podendo conduzir a resultados incorrectos. A escolha correcta do tempo de contacto reagente - amostra deve ser efectuada a partir da utilização de curvas cinéticas cumulativas de dissolução. Estas curvas permitem determinar o tempo óptimo de extracção designado, habitualmente, por patamar de extracção. As curvas cinéticas obtêm-se a partir de extracções sucessivas com um mesmo reagente, fazendo-se variar o tempo de contacto desde alguns minutos até várias horas. Este pode ser definido como o período mínimo de duração da reacção a partir do qual a dissolução dum dado componente terminou.

Outro parâmetro importante é a relação peso da amostra / volume de solução. Cardoso Fonseca (1981) atribui os baixos teores de Ca extraídos pelo reagente de Tamm, a uma escolha deficiente desta relação. Essa escolha estaria na origem da precipitação do oxalato de Ca e da possível coprecipitação do Pb existente em solução.

Além dos problemas mencionados anteriormente, há que ter em conta os possíveis problemas relacionados com a natureza dos reagentes. Quando se analisam as soluções por Espectrofotometria de Absorção Atômica deve-se ter em atenção as seguintes considerações:

- ❖ a solução cloridrato de hidroxilamina deverá ser removida, porque a presença de hidroxilamina na solução provoca uma má reprodutibilidade analítica (Cardoso Fonseca, 1981). Pode-se efectuar essa remoção evaporando a solução e retomando com HNO₃ (65%)o evaporado com ácido clorídrico a 10% (Cardoso Fonseca & Martin, 1986),
- ❖ a destruição do reagente de Tamm é efectuada para evitar a obstrução do nebulizador do espectrofotómetro. Adiciona-se igual volume de aqua régia ao volume de reagente, evaporando-se e dissolvendo-se o evaporado com HCl 7M,
- ❖ no caso de pretendermos analisar o arsénio por gerador de hidretos, é necessário levar à evaporação todas as soluções e dissolver o evaporado com HCl 7M.

2.4 - CONTROLO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS

A estimativa do erro introduzido no valor das análises químicas realizadas nos sedimentos de corrente e nos solos foi efectuada calculando a reprodutibilidade analítica (R) das técnicas utilizadas na determinação dos teores “totais” (428 amostras). O método utilizado foi o proposto por Garrett (1969, 1973) com base na análise dos duplicados de 10% do numero total de amostras (escolhidas aleatoriamente), e no cálculo da variância analítica.

Para os teores “totais” os valores da reprodutibilidade variam entre 0.42% para Mg e 10.5% para o B, para um nível de significância de P.₀₅ (Quadro 2.1). De acordo com Garret (1969, 1973), os métodos utilizados na análise “total” do Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na e K podem ser consideradas perfeitamente reprodutíveis (R< 5%) e reprodutíveis (5%< R <25%), para um nível de significância de P.₀₅.

Em relação à Extracção Química Sequencial realizada nas amostras de solo, nas amostras de “coatings” e nas amostras de escombreira determinou-se o parâmetro Índice de fiabilidade (IF), o qual representa uma medida da eficácia de extracção da sequência química (balanço de massas). O índice de fiabilidade é estimado comparando o somatório dos teores em cada etapa de extracção

com o valor “total” na amostra. Estes balanços analíticos são usualmente apresentados em percentagem e podem variar entre 80% e 120% (Filipek & Owen, 1979).

Quadro 2.1 – Reprodutibilidade analítica (R %) para os elementos químicos analisados.

Elemento químico	Análise “total” R (%)
Mo	4.30
Cu	0.76
Pb	1.04
Zn	0.98
Ag	0.68
Ni	1.63
Co	2.34
Mn	0.93
Fe	6.59
As	7.54
U	3.87
Th	1.24
Sr	2.60
Cd	7.20
Sb	1.44
Bi	7.77
V	0.63
P	0.78
La	0.70
Cr	0.84
Mg	0.42
Ba	2.59
Ti	0.60
B	10.54
Al	0.48
Na	5.22
K	0.59

Os índices de fiabilidade obtidos para cada elemento químico encontram-se expressos no quadro 2.2. Observando o quadro, verifica-se que a gama de valores obtidos para os elementos considerados é aceitável.

Quadro 2.2 – Índice de Fiabilidade (IF) para os elementos analisados.

Elemento químico	Índice de Fiabilidade	
	Mínimo	Máximo
Cu	85	110
Pb	60	130
Zn	79	122
Fe	78	125
Mn	98	130
As	90	120

2.5 - IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

Os métodos mineralógicos são de extrema importância no âmbito da geoquímica ambiental, como complemento da análise química instrumental.

Na determinação da composição mineralógica das amostras seleccionadas para estudos de pormenor empregou-se a observação à lupa binocular conjugada com a utilização da microsonda electrónica e a técnica de Difracção de Raios X.

As identificações foram efectuadas na fracção granulométrica compreendida entre 80 – 170 mesh, obtida por peneiramento por via húmida.

As amostras utilizadas para o estudo das fases suporte foram moídas e analisadas por difracção de RX.

ELEMENTOS VESTIGIAIS VERSUS EXTRACÇÃO QUÍMICA SELECTIVA SEQUENCIAL: ESTUDO EXPERIMENTAL

3.1 – COMPONENTES DAS AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO E SUA IMPORTÂNCIA NA FIXAÇÃO DOS ELEMENTOS VESTIGIAIS

A fracção argilosa, os materiais amorfos, os óxido /hidróxidos de Fe, Mn, Al, Ti e Si e a matéria orgânica têm papéis relevantes na avaliação dos processos de atenuação e na interacção com os elementos vestigiais.

Os minerais argilosos são geralmente incluídos na classe dos minerais secundários uma vez que são produtos de alteração dos processos de meteorização. São essencialmente filossilicatos e constituem a maior parte da fracção argilosa das amostras. A existência de uma rede de cargas eléctricas negativas na superfície das partículas argilosas favorece a atracção dos elementos vestigiais considerados poluentes (cargas positivas), atracção essa efectuada electrostáticamente pela carga negativa das partículas argilosas (Yong, 2001).

A matéria orgânica é definida como a porção não viva da fracção orgânica das amostras, e constitui uma mistura heterogénea dos produtos resultantes da transformação química e microbiana dos resíduos orgânicos. Embora a matéria orgânica seja, em muitos casos, uma pequena parte do total da fase sólida da amostra, ela é de grande importância na definição das propriedades físicas, químicas e de superfície do material. Os produtos transformados dos restos orgânicos frescos tem em geral o nome de humus, mas na realidade, eles podem ser compostos de substâncias húmicas e não húmicas.

A fracção húmica, composta por complexos coloidais, inclui moléculas de cadeia longa ou moléculas de encadeamento cruzado de duas ou três dimensões em que o tamanho e a forma em solução é controlada pelo pH e pela presença de sais neutros. Em condições neutras a ligeiramente alcalinas as moléculas estão no estado expandido como resultado da repulsão dos grupos de carga ácida, já que, contrariamente, em condições de pH ácido e altas concentrações de sais ocorre uma agregação das moléculas e contracção devido a uma redução da carga. Estas moléculas orgânicas

largas podem exibir propriedades hidrofóbicas as quais governam as interações com os solutos (Yong et al., 1996).

Os óxidos e hidróxidos são muito importantes na interação amostra-elemento vestigial. Geralmente os óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de ferro, alumínio, manganês, titânio e silício, diferem dos minerais silicatados já que as suas superfícies são constituídas essencialmente por ligações quebradas. A baixa solubilidade dos óxidos de alumínio, ferro e manganês, na gama normal de valores de pH encontrada na maior parte dos solos naturais, justifica o facto destes serem mais dominantes na natureza do que os óxidos de titânio e silício. Os óxidos de ferro são a forma dominante dos óxidos encontrados na maior parte das matrizes estudadas, em que a goethite é a forma mais comum. Por causa da sua baixa solubilidade e do seu comportamento de reversibilidade – redox, a presença destes óxidos na amostra têm que ser considerada com cuidado. Tal como os outros óxidos, as formas amorfas dos óxidos formam “coatings” à volta das partículas que apresentam redes de superfície de cargas negativas. Não são só as alterações na carga das partículas, mas também nas características das propriedades físicas e químicas das amostras. Quando as superfícies dos óxidos estão submersas num ambiente aquoso, as cadeias quebradas ligam-se aos grupos hidroxil dissociados das moléculas de água. Estes óxidos e hidróxidos exibem cargas que dependem do pH, isto é exibem propriedades de carga variável (Yong, 2001).

Carbonatos e sulfatos são geralmente considerados como relativamente solúveis. O carbonato mais comum encontrado nos solos é a calcite podendo encontrar-se ainda, entre outros, a magnesite, a dolomite e a siderite. Os minerais carbonatados são considerados por serem bons adsorventes de elementos vestigiais.

Embora a lista dos sulfatos possa ser pequena (gesso, hemihydrate, thenadite e mirabilite) o gesso é o mais comum dos sulfatos encontrados no solos. A relativa alta solubilidade dos carbonatos e sulfatos comparada com os silicatos, óxidos de alumínio e ferro, hidróxidos e oxihidróxidos justifica a sua presença em grandes quantidades e é geralmente confinada em regiões onde a lixiviação é limitada e onde ocorre alta evaporação (tipicamente em regiões semi-áridas e áridas) (Yong, 2001).

3.2 - PARTIÇÃO E DESTINO DOS ELEMENTOS VESTIGIAIS

O desenvolvimento decorrente da industrialização acelerada protagonizado pelas grandes potências conduziu à contaminação de grandes zonas da superfície do planeta Terra.

O significado ecotoxicológico do impacto ambiental de um elemento vestigial no solo é determinado mais pela sua forma específica e reactividade das associações com determinadas formas do que pela sua taxa de acumulação. A estimativa da transferência dos elementos vestigiais para as plantas e os efeitos a longo termo da qualidade da solução do solo e da água subterrânea, deverá ser baseada na proporção das “espécies activas” dos elementos vestigiais. A avaliação qualitativa destas fracções envolvem especiações quer da solução do solo quer da fracção particulada activa do solo.

O estudo dos fenómenos de adsorção/desorção tem fornecido meios úteis para descrever as reacções dos elementos vestigiais nos solos, mas o limite entre a adsorção e a solubilidade é muito sensível a pequenas mudanças nos componentes e condições físico-químicas do solo.

Para estudos com uma abordagem ambiental a quantidade de poluente facilmente “móvel” torna-se muito importante (ainda que esta fracção só representa uma pequena fracção da teor total) no crescimento da planta e na qualidade da água subterrânea. Na figura 3.1 está esquematizada o ciclo bio-geoquímico dos elementos vestigiais no agro-sistema .

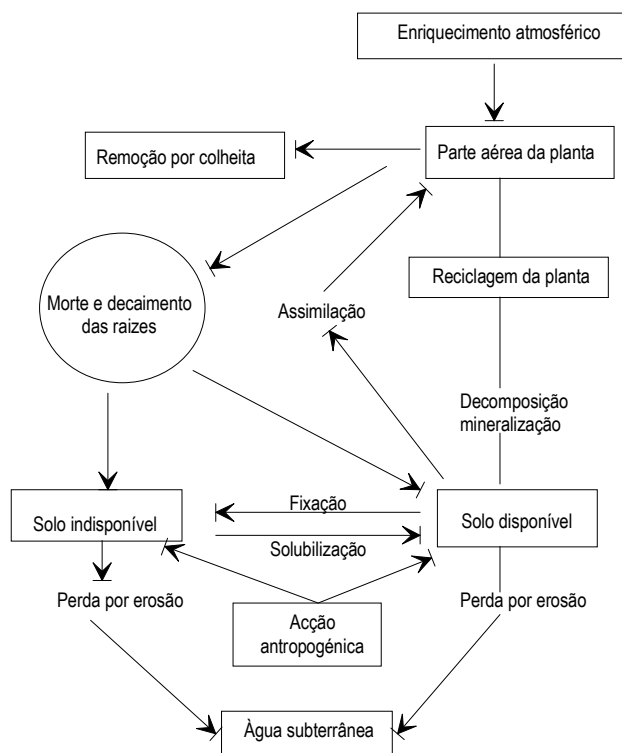


Figura 3.1 - Ciclo biogeoquímico generalizado para elementos vestigiais no ecossistema agrícolas.

A existência de diferentes formas de ligação e solubilidade dos elementos vestigiais é fortemente dependente do pH (Sauerbeck & Rietz, 1983). A assimilação de elementos vestigiais pelas plantas está ocasionalmente bem correlacionada com a quantidade de metal extraído por um reagente específico. Infelizmente, a natureza do reagente mais apropriado parece variar com o tipo

de planta escolhida, o elemento considerado e o tipo de amostra. Diversas respostas tem surgido, em parte, pelo facto de os elementos vestigiais estarem ligados de diferentes modos aos componentes individuais da amostra e, portanto, diferirem quimicamente na sua disponibilidade para se libertarem. As principais formas móveis e elementos tóxicos mobilizáveis nas amostras (Berrow & Burridge, 1980) são: 1 – Água intersticial: formas iónicas, moleculares e em quelatos; 2 – Interface de troca: iões facilmente trocáveis nas fracções orgânicas e inorgânicas; 3 – Complexos adsorvidos: iões mais firmemente ligados; 4 – Óxidos de Fe e Mn: incorporados em precipitados de óxidos de Fe, Mn e Al; 5 –Detrítico (residual): fixados na rede cristalina dos minerais secundários

De modo a quantificar estas fracções e avaliar a mobilidade e biodisponibilidade das diferentes formas, vários investigadores têm tentado extrair as diferentes fracções usando várias gamas de extractantes, quer em extracção parcial quer sequencial (Krishnamurti, 2000).

3.3 – UTILIZAÇÃO DA EXTRACÇÃO SELECTIVA SEQUENCIAL

3.3.1 - Introdução

As técnicas de Extracção Química Sequencial têm sido usadas para determinar as ligações e expressões mineralógicas dos elementos vestigiais nos solos e sedimentos. São baseadas teoricamente e experimentalmente em mais de 100 anos de investigação (Jackson, 1985). A condição básica para qualquer procedimento de extracção é a capacidade de um reagente em dissolver componentes específicos do solo ou sedimento (Chao, 1984). O modelo de uma sequência extracção deverá também ter subjacente o princípio da crescente agressividade química dos reagentes, de tal forma que em cada etapa da sequência sejam dissolvidas fases da amostra cada vez mais resistentes. Diferentes métodos têm sido utilizados para estudar os suportes mineralógicos dos metais nas amostras.

Gupta & Chen (1975) foram os primeiros a empregar os procedimentos de extracção sequencial para a especiação de Cd em sedimentos. A sequência utilizada contemplava: o Cd de troca (1M NH_4OAc), o Cd ligado aos carbonatos (1M HOAc), a ligação óxido/ metal facilmente reduzível (0.1M $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ em 0.01 HNO_3), o Cd ligado aos orgânicos (30% H_2O_2 , NH_4OAc), o Cd ligado aos óxidos de ferro (0.04M $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ em 25% HOAc), e o Cd residual (HF , HClO_4). No entanto, o procedimento mais usado por vários investigadores em estudos ambientais é a sequência delineada por Tessier et al., (1979) em que as espécies metálicas sequencialmente extraídas são

as de troca, as ligadas aos carbonatos, as ligadas aos óxidos de Fe e Mn, as ligadas à fase orgânica e ao resíduo.

Shuman (Shuman, 1982; Shuman, 1985) trabalhou na especificação do Cu, Mn, Fe e Zn modificando a sequência inicial de extracção de Tessier para: de troca, solúvel em ácido, facilmente reduzível (ligado aos óxido de Mn) moderadamente reduzível (ligado aos óxidos de Fe amorfos), fortemente reduzível (ligado aos óxidos de Fe cristalino), oxidáveis (ligado aos orgânicos) e resíduo.

Cardoso Fonseca (1981), sugeriu um esquema de extracção sequencial com aplicação a meios com amostras típicas e atípicas. Esta sequência foi elaborada no âmbito do estudo das mineralizações de Zn e Pb, e foi aplicada posteriormente a mineralizações de urânio (Bolle et al., 1988) e a mineralizações de cobre (Cardoso Fonseca et al., 1992). A sequência de extracção proposta contempla: metais de troca e ligados aos carbonatos (1M NH₄OAc, pH 4.5); metais ligados aos óxidos de Mn (0.1M NH₂OH HCl, pH 2.2); metais ligados aos amorfos de Fe (0.175M (NH₄)₂C₂O₄ – 0.1M H₂C₂O₄, pH 3.3 na obscuridade); metais ligados à matéria orgânica e sulfuretos (H₂O₂ 35%); metais ligados aos óxidos de Fe cristalinos (0.175M (NH₄)₂C₂O₄ – 0.1M H₂C₂O₄, pH 3.3 sob radiação U.V.) e metais no resíduo (HCl - HNO₃ - HF).

3.3.2 – Os reagentes da Sequência

Os reagentes químicos são geralmente usados para determinar as quantidades de metais disponíveis na amostra, visando extrair uma das fases mineralógicas como, por exemplo, os metais solúveis em água, os metais de troca, ligados à matéria orgânica ou aos óxidos/hidróxidos e /ou incluídos na estrutura dos minerais.

A – Catiões de troca

Designam-se por catiões de troca os iões que se encontram adsorvidos à superfície das partículas e nos espaços inter-camadas das argilas, podendo ser facilmente substituídos por iões da fase líquida. Os catiões de troca constituem, normalmente, uma pequena fracção do teor total existente nas amostras (Cardoso Fonseca et al., 1999).

Sais neutros, tais como CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl, KNO₃, Mg(NO₃)₂ e Ca(NO₃)₂ são frequentemente utilizados para promover processos de troca iónica. Usualmente, soluções 1M são usadas como extractantes (1M MgCl₂ - Tessier et al., 1979; Hoffman & Fletcher, 1979; Shuman, 1979; Maher, 1984; Hickey & Kittrich, 1984; Nielsen et al., 1986; Elliot et al., 1990; 1M KNO₃ - Stover et al., 1976; Silveira & Sommers, 1977; Schalscha et al., 1980; Schalscha et al., 1982; Miller &

McFee, 1983; 1M $Mg(NO_3)_2$ - Shuman, 1983, Krishnamurti et al., 1995), embora soluções mais diluídas tenham sido preferidas tais como 0.5M KNO_3 – McLaren & Crawford, 1973; Iyengar et al., 1981; Emmerich et al., 1982; Sposito et al., 1982; 0.05M $CaCl_2$ –Shuman, 1983 por serem concentrações de sais muito mais idênticas às que ocorrem na natureza. O uso de sais nitrados foram preferidos ao invés dos sais cloretados pelo facto de que os iões cloretados terem um efeito complexante específico (Tiller et al., 1972; Krishnamurti et al., 1995).

O uso 1M NH_4OAc foi definido como o reagente efectivo para a extracção da fase de troca (Jackson, 1958; Gupta & Chen, 1975; Salomans & Förstner, 1980; Cardoso Fonseca, 1982; Salomans & Förstner, 1984; Schoer & Eggersgluess, 1982; Kersten & Förstner, 1986; Rule & Alden, 1992; Patinha et al, 2001) dado que o ião acetato tem um efeito complexante especial, principalmente com os elementos vestigiais.

B – Óxidos de manganês

A captura dos metais pelos óxidos de Mn pode ocorrer por um dos seguintes mecanismos ou pela sua combinação: coprecipitação, adsorção física e adsorção química.

O grau de cristalinidade dos óxidos de Mn parece ser um dos factores mais importantes na captura dos metais por adsorção. A dissolução e precipitação alternadas e o elevado grau de hidratação, sobretudo nos sedimentos, tendem a manter os óxidos num estado amorfo ou de baixa cristalinidade, caracterizados por estruturas altamente desordenadas, o que favorece a incorporação não estequiométrica de elementos estranhos (Chao & Theobald, 1976; Chao, 1984).

Os reagentes mais usados na dissolução dos óxidos de Mn encontra-se o cloridrato de hidroxilamina, $NH_2OH.HCl$ (Chao, 1972; Carpenter et al., 1975; Gatehouse et al., 1977; Filipek & Theobald, 1981; Cardoso Fonseca, 1981; Chao, 1984), a hidroquinona, $C_6H_4(OH)_2$, 0.2% numa solução neutra de NH_4OAc , 1M (Nichol et al., 1967; Horsnail et al., 1969), o ditionito de sódio, $Na_2S_2O_4$ em solução ácida (Andersen & Jenne, 1970), oxalato de amónio $(NH_4)_2C_2O_4$ a pH 3.3 (Blume & Schwertmann, 1969). É de notar que os dois últimos reagentes não são selectivos dos óxidos de Mn e que a hidroquinona é considerada como selectiva dos óxidos de Mn facilmente redutíveis.

De todos os reagentes mencionados, o cloridrato de hidroxilamina é, sem dúvida, o mais usado na extracção dos óxidos de Mn.

Baseando-se no diferente comportamento dos óxidos de Mn e Fe em condições de redução e dissolução ácida, Chao (1972) desenvolveu um método de extracção selectiva dos óxidos de Mn, consistindo no ataque da amostra com uma solução de cloridrato de hidroxilamina 0.1M em solução de HNO₃ 0.01M a pH =2. Nestas condições os óxidos de Mn fracamente cristalinos dissolvem-se rapidamente (a pirolusite requer apenas 30 a 60 minutos para a sua dissolução completa). Os óxidos de Fe praticamente não são atacados (Chao, 1972), a matéria orgânica e os sulfuretos não são dissolvidos (Cardoso Fonseca, 1981).

C - Óxidos e hidróxidos de ferro

Existem numerosos estudos sobre o comportamento das várias formas de ferro em presença de certos reagentes. Estes trabalhos, embora sejam frequentemente de carácter pedológico, revestem-se de grande interesse em prospecção geoquímica e em geoquímica ambiental, na medida em que podem fornecer indicações sobre as técnicas de dissolução mais adequadas para a distinção entre o Fe amorfo e o Fe cristalino. Esta distinção terá um carácter relativo, na medida em que a passagem de uma forma à outra é sempre caracterizada pela existência de uma série de estádios intermédios criptocristalinos em transição contínua.

A mistura ditionito de sódio, citrato de sódio e bicarbonato de sódio a pH 7.3 foi sugerido como o reagente mais apropriado para a determinação da quantidade total de ferro livre (Mehra & Jackson, 1960) e tem sido frequentemente usado nos estudos solo/sedimento (Tessier et al., 1979). Este reagente dissolve os óxidos/hidróxidos quer cristalinos quer amorfos. Contudo a solução de ditionito de sódio pode estar contaminada com elementos vestigiais tal como o Zn (Shuman, 1982). A elevada concentração de sais na solução final pode também, provocar dificuldades na aspiração da solução quando da análise por Espectrofotometria de absorção atómica (Gatehouse et., 1977; Tessier et al., 1979).

O reagente de Tamm (mistura de ácido oxálico - H₂C₂O₄ e oxalato de amónio) é usado há muito tempo na extracção dos óxidos de ferro (De Endredy, 1963; Le Riche & Weir, 1963; Cardoso Fonseca, 1981; Sondag, 1981). A acção redutora deste reagente é catalizada pela luz, variando de um ataque relativamente fraco no escuro, até uma dissolução muito forte sob radiação U.V.. Quando a reacção decorre no escuro, são dissolvidas as formas amorfas de ferro. Nestas condições a hematite e a goetite quase não são decompostas (Mckeague & Day, 1966). É também de salientar que a lepidocrocite pode libertar quantidades significativas de ferro para a solução (Schwertmann,

1973). O mesmo mineral encontrado no solo é dificilmente solúvel pelo reagente de Tamm no escuro (Pawluk, 1972).

Sob radiação U.V. são extraídas as formas amorfas e cristalinas do ferro. Alguns sulfuretos, nomeadamente a galena e a blenda, podem ser parcialmente dissolvidas (de 20 a 40%, aproximadamente) sob radiação U.V. (Cardoso Fonseca, 1981).

A utilização do reagente de Tamm na extracção dos óxidos de ferro apresenta uma grande vantagem em relação ao método do ditionito de sódio. De facto, as condições operativas daquele reagente permitem distinguir o ferro amorfo do ferro cristalino, o que não acontece com a solução de ditionito de sódio (Cardoso Fonseca, 1981).

D - Matéria Orgânica e Sulfuretos

O peróxido de hidrogénio é o reagente mais utilizado (Gupta & Chen, 1975; Tessier et al., 1979; Hickey & Kittrick, 1984; Gibson & Farmer, 1986; Rule & Alden, 1992; Krishnamurti et al., 1995), apesar de dissolver os óxidos de Mn (Shuman, 1979; Shuman, 1983; Keller & Vedy, 1994) e os óxidos e hidróxidos de ferro amorfos, o que o torna não específico quando utilizado em extracção parcial. Segundo os autores Orsini & Bermond (1994) as cinéticas para a destruição da matéria orgânica são muito lentas e precisam de mais de 24 horas. Outros reagentes que são usados, incluem NaOCl a pH 9.5 (Gibbs, 1977; Hoffman & Fletcher, 1981; Shuman, 1983) e 0.1M de pirofosfato de sódio ou potássio (Schalscha et al., 1982; McLaren et al., 1986; Miller & McFee, 1993; Krishnamurti et al., 1995). Ainda que a remoção com NaOCl seja muito mais elevada do que a alcançada com o H₂O₂ (Lavkulich & Wiens, 1970), a precipitação associada à libertação dos iões metálicos num meio alcalino e a possível alteração dos constituintes minerais constituem uma grande desvantagem para a sua frequente utilização.

Após evaporação completa do reagente (H₂O₂), o resíduo é tratado com acetato de amónio 1M de modo a evitar que os metais sejam readsorvidos pelas argilas.

O par peróxido de hidrogénio – acetato de amónio destrói completamente ou quase completamente os sulfuretos mais comuns, como demostram os resultados obtidos por Cardoso Fonseca (1981): galena - 80 a 90%; blenda aproximadamente 100%; calcopirite – 60 a 90%.

3.3.3 - Selectividade dos reagentes da Sequência

As sequências de extracção mais utilizadas foram elaboradas tendo como base o conhecimento da especificidade dos reagentes e testados em amostras não perturbadas pela introdução de componentes estranhos à própria amostra.

Chao (1972) recomenda a utilização do cloridrato de hidroxilamina 0.1M dissolvido no HNO₃ 0.01M a pH 2, para a dissolução dos óxidos de manganês. Nestas condições, os óxidos e hidróxidos de ferro (goetite, hematite e magnetite) não são praticamente dissolvidos, enquanto que o ferro livre amorfo pode ser fracamente dissolvido. Este método, inicialmente aplicado em extracção parcial (reagente específico dos óxidos de manganês), foi posteriormente utilizado em estudos ligados à geoquímica ambiental na vertente extracção sequencial. A recomendação de Chao (1972), aplica-se às amostras pertencentes ao fundo geoquímico (amostras não perturbadas).

A noção de especificidade de um reagente deve ser encarada com precaução e deve ser substituída, quando se trabalha em extracção química selectiva sequencial, pela noção de selectividade operacional. Entende-se por selectividade operacional, a selectividade de um reagente em relação a uma fase mineral da amostra, em função da posição do reagente na sequência de extracção.

Em 1986, Cardoso Fonseca e Martin realizaram um estudo cinético para determinar a selectividade dos reagentes em extracção sequencial para minerais de Pb e Zn tais como a anglesite (PbSO₄), cerussite (PbCO₃), coranadite (PbMn₇O₁₄), galena (PbS), piromorfite (Pb₅(PO₄)₃Cl), smithsonite (ZnCO₃), blenda (ZnS) e willemite (Zn₂SiO₄).

Cardoso Fonseca em 1986 estudou, também, o comportamento dos minerais de cobre (calcopirite, malaquite, cuprite e crisocolo) perante a mesma sequência de extracção, com a finalidade de estudar ainda a selectividade dos reagentes. Bolle et al., 1988 aplicaram a sequência a minerais de urânio: autunite (Ca(UO₂)₂(PO₄)₂8H₂O), curite (2PbO5UO₃4H₂O), tyuyamonite (Ca(UO₂)₂(VO₄)₂8H₂O), torbernite (Cu(UO₂)₂(PO₄)₂12H₂O) e urarinite (UO₂)

Martins (1988), realizou um estudo semelhante para os seguintes minerais: calamina (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂H₂O), adamite (Zn₂(AsO₄)(OH)), conicalcite (CuCa(AsO₄)(OH)), azurite (Cu₃(CO₃)₂(OH)₂), atacamite (CuCl₂·3Cu(OH)₂).

Com a finalidade de complementar os trabalhos efectuados pelos autores anteriores, e de compreender o comportamento de um conjunto de minerais de arsénio perante a sequência

elaborada por Cardoso Fonseca (1981), foi efectuada, no âmbito desta dissertação, o estudo de vários minerais de arsénio (arsenopirite, conicalcite, tenantite e escorodite) com vista a um enquadramento explicativo dos resultados obtidos nos meios amostrais analisados.

O comportamento dos minerais, quando submetidos a um ataque químico, é determinado por factores internos (propriedades cristaloquímicas do mineral) e factores externos nomeadamente a composição do meio em que decorre a reacção. Tendo em conta a complexidade mineralógica dos solos, procuramos trabalhar, na medida do possível, em condições muito próximas das que se encontram no meio natural. Assim optamos por estudar o comportamento, não dos minerais puros, mas misturados em duas matrizes distintas, uma silicatada e outra carbonatada.

3.3.4 – Estudo do comportamento dos minerais de arsénio

3.3.4.1 - Preparação das amostras dopadas

Após selecção dos minerais, estes foram moídos num moinho de ágata e em seguida analisados por Difraccção de RX. Ao analisar os difractogramas constatámos que as amostras de minerais “puros” eram compostas por uma mistura de várias fases, onde os minerais por nós seleccionados constituíam a fracção principal. Com a finalidade de conhecer o grau de pureza dos minerais seleccionados e a implicação do material pobre em metal no teor químico global da amostra mineral, analisou-se em todos os minerais o teor em arsénio e adicionalmente, o teor em Cu para a Tenantite e Conicalcite e o teor em Fe para a arsenopirite e escorodite. Estes resultados estão apresentados no quadro 3.1. A título comparativo apresenta-se os valores mencionados na literatura (Bétekhtine, 1968; Strong et al., 1955; <http://webmineral.com/data/Tennantite.shtml>).

Quadro 3.1 – Teor de As, Cu e Fe nos minerais seleccionados

Minerais seleccionados	As %	As % (literatura)	Fe %	Fe % (literatura)	Cu %	Cu % (literatura)
Arsenopirite	40.8	46.0	33.9	34.3	--	--
Escorodite	26.2	32.5	25.3	24.2	--	--
Tenantite	17.8	20.3	--	--	27.8	51.6
Conicalcite	23.7	28.9	--	--	16.3	24.5

Como se pode verificar pelos resultados do quadro 3.1 todas as amostras apresentam teores em metais inferiores aos valores mencionados na literatura (amostras “puras”). A discrepância entre os valores teóricos e os das amostras analisadas deve-se à presença de material pobre em metal bem como às impurezas dos próprios minerais.

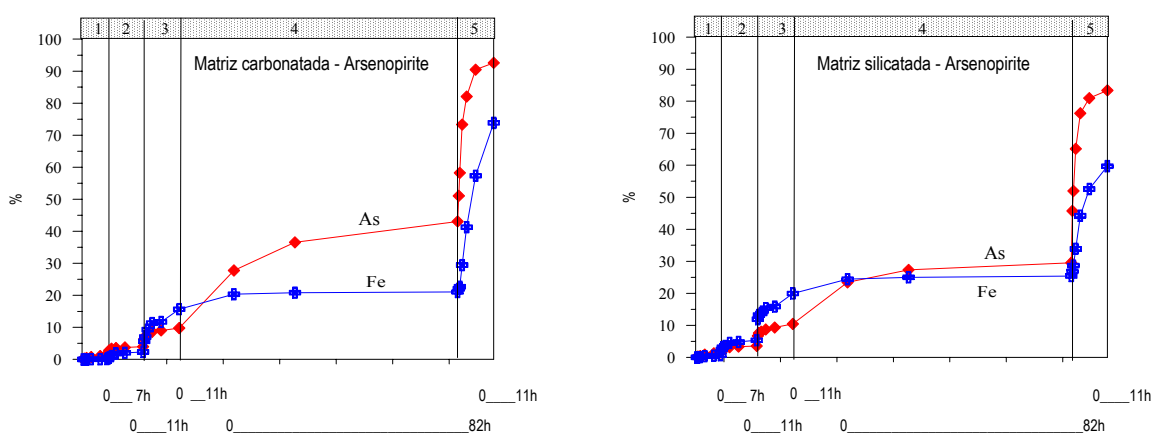
Na preparação das amostras dopadas os minerais foram misturados mecanicamente em duas matrizes, uma colhida na zona das Talhadas (meio silicatado) e a outra na zona da mina da Preguiça (meio carbonatado). A matriz silicatada contém 12 ppm de As e a matriz carbonatada 18 ppm de As. As amostras dopadas foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atómica, após decomposição ácida (Lecomte & Sondag, 1980). Os resultados obtidos estão expressos no quadro 3.2.

Quadro 3.2 – Teor de As nas amostras dopadas

Minerais seleccionados	As ppm Matriz silicatada	As ppm Matriz carbonatada
Arsenopirite	535	565
Escorodite	633	505
Tenantite	347	373
Conicalcite	363	329

3.3.4.2 - Resultados do estudo experimental

Arsenopirite



1 -Acetato de Amónia 2 - Hidroxilamina 3 - Oxalato de amónio (escuro);
4 - H₂O₂; 5 -Oxalato de amónio (U.V.)

Figura 3.2 - Variação das percentagens de extracção cumuladas para o As e o Fe nas amostras dopadas com arsenopirite.

A figura 3.2 apresenta os resultados obtidos para as amostras dopadas com o mineral arsenopirite. Convém referir que neste estudo são utilizadas curvas cinéticas cumulativas de dissolução com o objectivo de determinar os patamares de extracção para cada reagente da sequência.

No quadro 3.3 apresenta-se as percentagens de extracção de As nas amostras dopadas com arsenopirite.

Quadro 3.3 – Percentagem de extracção do As em amostras dopadas com arsenopirite

Arsenopirite	Acetato Amónio	Hidroxilamina	Reagente Tamm (escuro)	H ₂ O ₂	Reagente de Tamm (U.V)	Decomposição ácida
As– matriz carbonatada	1.3	2.7	5.9	33.3	49.5	7.3
As – matriz silicatada	1.5	2.0	6.9	19.1	53.9	16.6

Da análise da figura 3.2 e do quadro 3.3 verificamos que:

- ❖ o arsénio da arsenopirite praticamente não é extraído pelo acetato de amónio e a hidroxilamina;
- ❖ a percentagem de extracção do As no Tamm no escuro ronda os 6% para as duas matrizes;
- ❖ no peróxido de hidrogénio a percentagem extraída é mais elevada na matriz carbonatada (33.3%) do que na matriz silicatada onde apenas se extraiu 19.1% de As;
- ❖ a percentagem de As extraído pelo Tamm sob radiação U.V. é cerca de 50% para as duas matrizes,
- ❖ no resíduo verifica-se que a percentagem de extracção de As é mais elevada na matriz silicatada;
- ❖ relativamente ao Fe verifica-se que o comportamento é muito semelhante ao do As com excepção de que o Fe é muito pouco extraído pelo H₂O₂.

Assim podemos concluir que a arsenopirite quando misturada em matrizes de diferente composição e em presença desta sequência de extracção liberta o As, essencialmente, no reagente de Tamm no escuro e sob radiação U.V. e também na H₂O₂.

Escorodite

Na figura 3.3 são apresentados os resultados da extracção selectiva sequencial das amostras dopadas com escorodite.

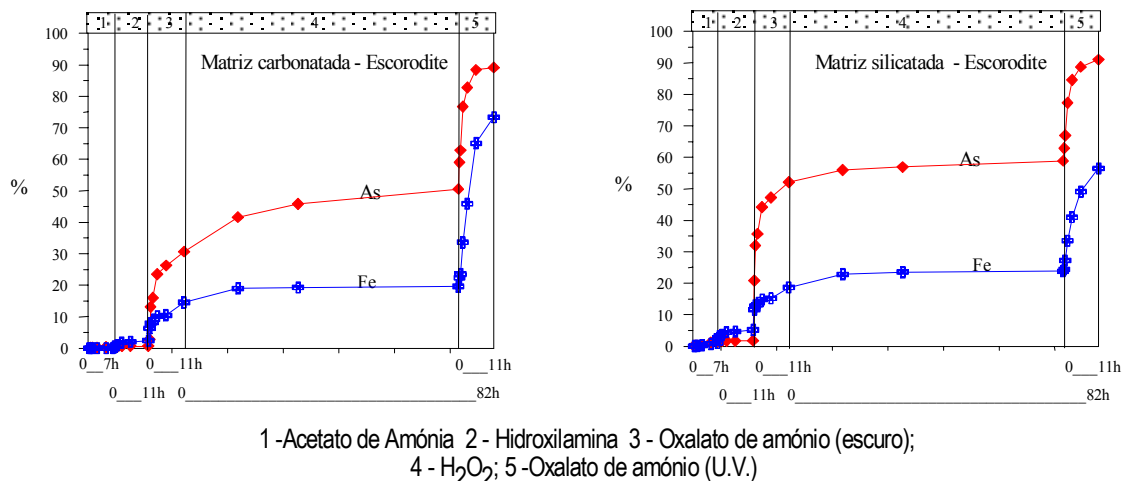


Figura 3.3 - Variação das percentagens de extracção cumuladas para o As e o Fe nas amostras dopadas com escorodite.

No quadro 3.4 apresenta-se as percentagens de extracção de As nas amostras dopadas com escorodite.

Quadro 3.4 – Percentagem de extracção do As em amostras dopadas com escorodite

Escorodite	Acetato Amónio	Hidroxilamina	Reagente Tamm (escuro)	H ₂ O ₂	Reagente Tamm (U.V)	Decomposição ácida
As- matriz carbonatada	0.4	0.3	30.0	19.9	38.6	10.8
As – matriz silicatada	1.6	0.2	50.3	6.8	32.1	9.0

Da análise da figura 3.3 e do quadro 3.4 verificamos que:

- ❖ nas amostras dopadas com escorodite o acetato de amónio e a hidroxilamina apresentam percentagens de As muito baixas;
- ❖ a percentagem de extracção do As pelo reagente de Tamm no escuro é de 30% para a matriz carbonatada e de 50% para a matriz silicatada;

- ❖ no peróxido de hidrogénio a percentagem extraída é mais elevada na matriz carbonatada (19.9%) do que na matriz silicatada (6.8% de As);
- ❖ a percentagem de As extraído pelo reagente Tamm sob radiação U.V. é cerca de 35% para a duas matrizes,
- ❖ no resíduo verifica-se que a percentagem de extracção de As é muito semelhante para a as duas matrizes;
- ❖ relativamente ao Fe verifica-se que o comportamento é semelhante ao do As, mesmos que as percentagens de extracção sejam diferentes.

Da análise dos resultados podemos concluir que a escorodite em presença desta sequência de extracção liberta o As, essencialmente, no reagente de Tamm no escuro e U.V e na H₂O₂. Ao contrário da arsenopirite, a escorodite liberta muito mais As no reagente Tamm no escuro e menos no reagente de Tamm sob radiação U.V..

Tenantite

Na figura 3.4 são apresentados os resultados da extracção selectiva sequencial das amostras dopadas com tenantite.

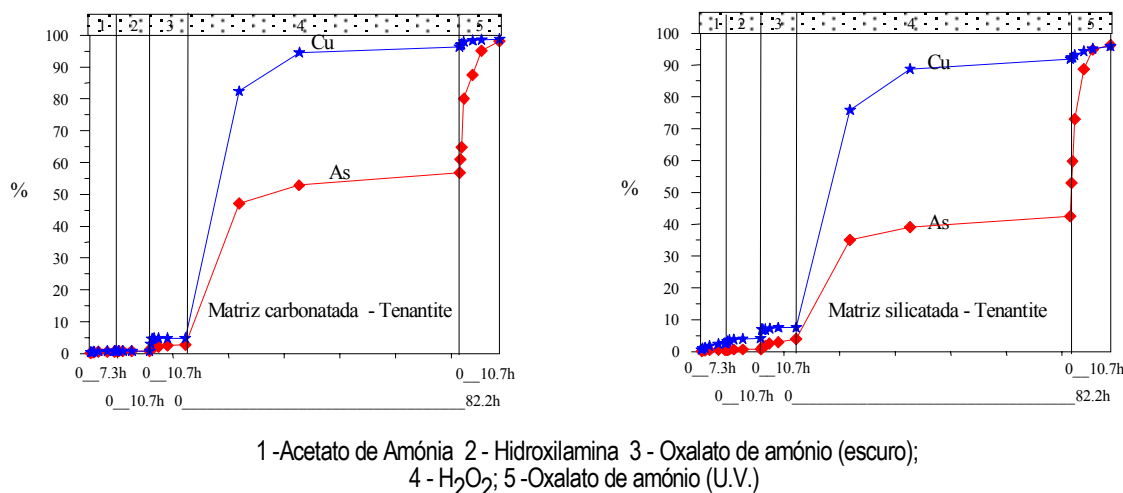


Figura 3.4 - Variação das percentagens de extracção cumuladas para o As e o Cu nas amostras dopadas com tenantite.

No quadro 3.5 apresenta-se as percentagens de extracção de As nas amostras dopadas com tenantite.

Quadro 3.5 – Percentagem de extracção do As nas amostras dopadas com tenantite

Tenantite	Acetato amónio	Hidroxilamina	Reagente Tamm (escuro)	H ₂ O ₂	Reagente Tamm (U.V)	Decomposição ácida
As– matriz carbonatada	0.6	0.2	1.9	54.0	41.5	1.8
As – matriz silicatada	0.6	0.1	3.3	38.6	53.8	3.6

Da análise da figura 3.4 e do quadro 3.5 verificamos que:

- ❖ as amostras dopadas com tenantite o acetato de amónio e a hidroxilamina praticamente não extraem As;
- ❖ a percentagem de extracção do As no Tamm no escuro varia entre 2 e 3%;
- ❖ no peróxido de hidrogénio a percentagem extraída é mais elevada na matriz carbonatada (54%) do que na matriz silicatada (39% de As);
- ❖ a percentagem de As extraído pelo Tamm sob radiação U.V. é 42% para a matriz carbonatada e de 54% para a outra;
- ❖ no resíduo verifica-se que a percentagem de extracção de As é baixa para as duas matrizes;
- ❖ relativamente ao Cu verifica-se que o comportamento é semelhante ao do As, mesmos que as percentagens de extracção na H₂O₂ seja muito mais elevada.

Destes resultados podemos constatar que a tenantite em presença da sequência liberta o As, essencialmente, na H₂O₂ e reagente Tamm sob radiação U.V.. O comportamento do mineral é diferente do apresentado pela arsenopirite e escorodite.

Conicalcite

Na figura 3.5 são apresentados os resultados da extracção selectiva sequencial das amostras dopadas com o mineral conicalcite.

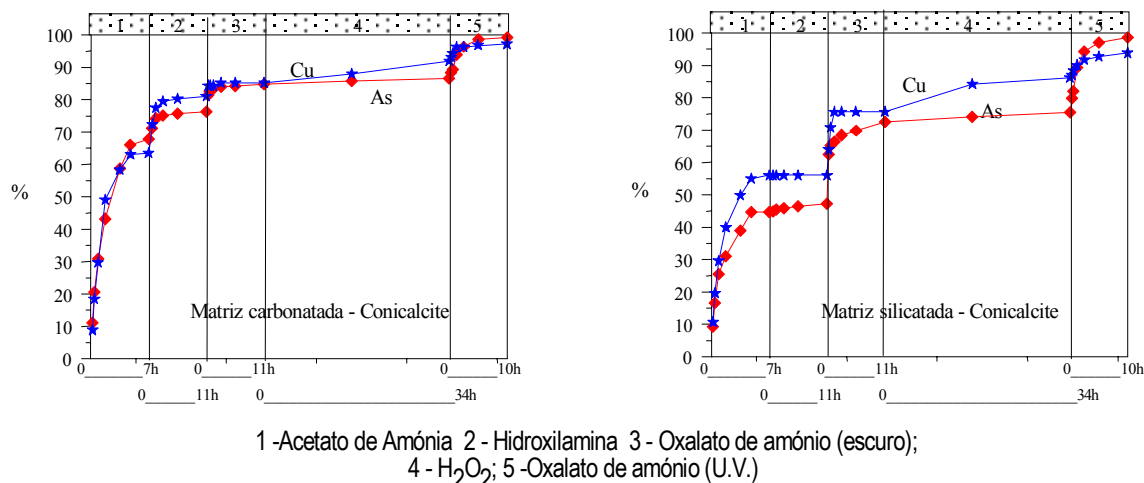


Figura 3.5 - Variação das percentagens de extracção cumuladas para o As e o Cu nas amostras dopadas com conicalcite.

No quadro 3.6 apresenta-se as percentagens de extracção de As nas amostras dopadas com conicalcite.

Quadro 3.6 – Percentagem de extracção do As nas amostras dopadas com conicalcite

Conicalcite	Acetato Amónio	Hidroxilamina	Reagente Tamm (escuro)	H ₂ O ₂	Reagente Tamm (U.V)	Decomposição ácido
As– matriz carbonatada	71.2	5.2	8.4	1.8	12.6	0.8
As – matriz silicatada	44.7	2.5	25.3	3.0	23.0	1.5

Da análise da figura 3.5 e do quadro 3.6 verificamos que:

- ❖ 71% do As na matriz carbonatada é extraído pelo acetato de amónio enquanto que na matriz silicatada, apenas é extraído 45% do As;
- ❖ a percentagem de extracção de As pela hidroxilamina varia entre 2.5 e 5% para as duas matrizes;
- ❖ a percentagem de extracção do As no Tamm no escuro para a matriz carbonatada é de 8% enquanto que na matriz silicatada é de 25%;
- ❖ no peróxido de hidrogénio a percentagem de As extraída é baixa variando entre 2 e 3%;

- ❖ a percentagem de As extraído pelo reagente Tamm sob radiação U.V. é de 12.6% para a matriz carbonatada e de 23% para a outra;
- ❖ no resíduo verifica-se que a percentagem de extracção de As é baixa para ambas as matrizes;
- ❖ relativamente ao Cu verifica-se que o comportamento é semelhante ao do As, sendo de realçar que na matriz carbonatada as percentagens extraídas são muito semelhantes.

Destes resultados podemos verificar que a conicalcite em presença da sequência liberta o As, essencialmente, no acetato de amónio e no reagente de Tamm no escuro e sob radiação U.V.. O comportamento do mineral é diferente do apresentado pela arsenopirite, escorodite e tenantite.

Quadro 3.7 – Reagentes e sua selectividade operacional para alguns minerais de zinco, cobre, chumbo, urânio e arsénio

Ordem	Reagente	Selectividade das fases extraídas
1	Acetato de Amónio 1M NH ₄ OAc, pH 4.5	Catiões de troca; alguns carbonatos: Minerais de zinco: calamina; willemite; smithsonite; (blenda; adamite) Minerais de cobre: azurite; malaquite; cuprite; (atacamite; crisocola; conicalcite) Minerais de chumbo: cerussite ; piromorfite; anglesite; (coronadite; galena) Minerais de urânio: autunite; curite; (tyuyamonite; torbernite; urarinite) Minerais de arsénio: conicalcite
2	Hidroxilamina 0.1M NH ₂ OH HCl, pH 2.2	Óxidos de Mn Minerais de cobre: (atacamite; crisocola; conicalcite) Minerais de chumbo: (coronadite) Minerais de urânio: (tyuyamonite; torbernite) Minerais de arsénio:
3	Oxalato de Amónio 0.175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ – 0.1M H ₂ C ₂ O ₄ , pH 3.3 na obscuridade	Óxidos de Fe amorfos; lepidocrocite Minerais de cobre: (crisocola; conicalcite) Minerais de urânio: (tyuyamonite; torbernite) Minerais de arsénio: arsenopirite; escorodite, conicalcite
4	Peróxido de hidrogénico H ₂ O ₂ 35%	Matéria orgânica; Minerais de zinco: (blenda) Minerais de cobre: (calcopirite) Minerais de chumbo: (galena) Minerais de urânio: (urarinite) Minerais de arsénio: arsenopirite; escorodite; tenantite, conicalcite
5	Oxalato de Amónio 0.175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ – 0.1M H ₂ C ₂ O ₄ , pH 3.3 sob radiação U.V.	Goethite, hematite, (lepidocrocite) Minerais de cobre: (conicalcite; atacamite) Minerais de arsénio: arsenopirite; escorodite; tenantite
6	Ataque ácido HCl+NH ₃ +HF	Minerais de argila e silicatos resistentes Minerais de zinco: (blenda) Minerais de cobre: (calcopirite; atacamite; crisocola) Minerais de chumbo: (galena; coronadite) Minerais de arsénio: arsenopirite; escorodite

O parêntesis indica que a fase mineral é parcialmente extraída. As outras fases são assumidas da literatura (Schwertmann, 1973; Chao, 1984).

Os resultados deste estudo permitem-nos completar o quadro proposto por Cardoso Fonseca (1986), Martins (1988) e Bolle et al. (1988), quadro este que resume os reagentes e a sua selectividade operacional. O quadro 3.7 resume os reagentes da sequência e a sua selectividade operacional para os minerais de arsénio, de zinco, de cobre, de chumbo e urânio.

3.3.5 – Determinação das fases-suporte de elementos vestigiais em amostras colhidas na envolvente das minas das Talhadas e Preguiça – Vila Ruiva

Fletcher (1981) salienta que minimizando-se os erros ao aproximarmos as condições laboratoriais das naturais, introduz-se um outro parâmetro que pode, também ele, dificultar a interpretação: o tipo de amostra. Segundo o mesmo autor, a amostragem numa dada zona deve ser, de preferência, uniforme, impedindo erros interpretativos quando se estudam as fases-suporte de elementos vestigiais em amostras de fundo geoquímico (amostras típicas) e sob influência de depósitos minerais (amostras atípicas).

Com a finalidade de se escolher o tempo de contacto reagente-amostra, efectuou-se curvas cumulativas de dissolução em amostras típicas (amostras do fundo geoquímico quer da mina das Talhadas quer da mina da Preguiça e Vila Ruiva) e amostras atípicas (amostras de escombreira das minas da Preguiça e Vila Ruiva e da mina das Talhadas). Estas curvas permitem determinar o tempo óptimo de extracção (patamar) relativamente aos diferentes reagentes. Este pode ser definido como o período mínimo de duração da reacção a partir do qual a dissolução dum dado componente terminou (Cardoso Fonseca et al., 1984).

3.3.5.1 – Amostras Típicas (solo)

Na amostra T4-7 (figura 3.6; quadro 3.8) colhida numa zona não perturbada pela zona mineralizada, as fases suporte do Cu (84 ppm), Pb (207 ppm), Zn (342 ppm) e Fe (3.02%) são por ordem decrescente de importância, tendo em atenção o quadro 3.7, as seguintes:

- ❖ Para o Cu o resíduo, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e a matéria orgânica;
- ❖ Para o Pb, o resíduo e os sulfuretos e a matéria orgânica;
- ❖ Para o Zn, o resíduo, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e a matéria orgânica;

❖ Para o Fe, o resíduo e os sulfuretos e a matéria orgânica.

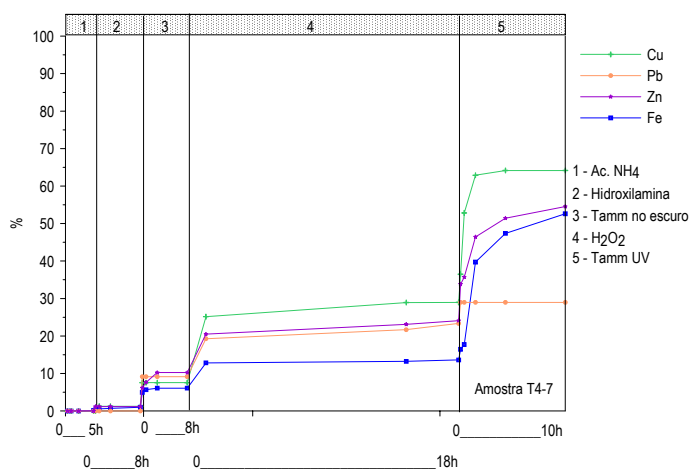


Figura 3.6 – Curva cinética Cumulativa de uma amostra de solo (amostra de fundo geoquímico) colhida na zona circundante da mina das Talhadas.

Quadro 3.8 – Percentagens de extração do Cu, Pb, Zn e Fe pelos vários reagentes da sequência (amostra T4-7 – Mina das Talhadas).

Reagentes	Cu	Pb	Zn	Fe
Ac. de Amónio	0	0	0	0
Hidroxilamina	1.3	0	1.2	1
Tamm escuro	6.3	9.2	9.1	5.1
H ₂ O ₂	21.4	14.2	13.9	7.5
Tamm U.V.	35.2	5.6	30.4	38.9
Triácido	35.8	71.0	45.5	47.5
Índice de fiabilidade	80%	118%	79%	83%

A fase suporte dominante do Cu, Pb, Zn e Fe é o resíduo silicatado. Esta amostra, colhida no domínio do fundo geoquímico apresenta como principais veículos de transporte dos metais, para além dos óxidos hidróxidos de Fe cristalino, a matéria orgânica, os minerais silicatados e argilosos. Neste caso, os teores extraídos pelo H₂O₂ não são devidos a minerais sulfuretados mas sim à matéria orgânica existente na amostra.

Os tempos óptimos de extracção, para esta amostra, relativos aos vários reagentes são: para o acetato de amónio 5 horas, para a hidroxilamina 8 horas, para o Tamm no escuro 8 horas, para o H₂O₂ 18 horas e para o Tamm sob radiação U.V 10 horas.

Na amostra 8G (figura 3.7; quadro 3.9) colhida numa zona não perturbada pela zona mineralizada, as fases suporte do Cu (27 ppm), Pb (29 ppm), Zn (79 ppm), Fe (3.19%) e Mn (966 ppm) são por ordem decrescente de importância, tendo também em atenção o quadro 3.7, as seguintes:

- ❖ Para o Cu, o resíduo, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e amorfos;
- ❖ Para o Pb, o resíduo, os óxidos e hidróxidos cristalinos, a fracção de troca e/ou carbonatos e os óxidos de Mn;
- ❖ Para o Zn, o resíduo e os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino;
- ❖ Para o Fe, o resíduo e os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino;
- ❖ Para o Mn, o resíduo, os óxidos de Mn e a fracção de troca e/ou carbonatos.

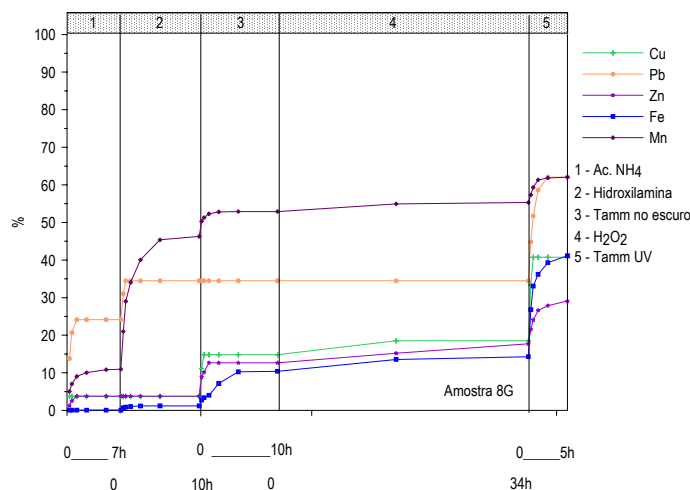


Figura 3.7 – Curva cinética Cumulativa de uma amostra de solo (amostra de fundo geoquímico) colhida na zona circundante das minas da Preguiça e Vila Ruiva.

Nesta amostra a fase suporte dominante do Cu, Pb, Zn, Fe e Mn é o resíduo. O Pb e o Mn estão ligados à fracção de troca e/ou carbonatos e aos óxidos de Mn. Os óxidos de ferro cristalinos

tem um papel importante como fase suporte para estes elementos, enquanto que papel dos amorfos de ferro é pouco relevante.

Quadro 3.9 – Percentagens de extracção do Cu, Pb, Zn, Fe e Mn pelos vários reagentes da sequência (amostra 8G – Mina da preguiça e Vila Ruiva)

Reagentes	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
Ac. de Amónio	3.7	24.1	3.8	0	10.9
Hidroxilamina	0	10.3	0	1	35.4
Tamm escuro	11.1	0	8.9	9.2	6.6
H ₂ O ₂	3.7	0	5.1	3.9	2.4
Tamm U.V.	22.2	27.7	11.4	26.9	6.8
Triácido	59.3	37.9	70.8	59.0	37.9
Índice de fiabilidade	87%	126%	87%	87%	93%

Os tempos óptimos de extracção, para esta amostra, relativos aos vários reagentes são: para o acetato de amónio 7 horas, para a hidroxilamina 10 horas, para o Tamm no escuro 10 horas, para o H₂O₂ 34 horas e para o Tamm sob radiação U.V 5 horas.

3.3.5.2 – Amostras Atípicas (escombreira)

As amostras Esc2 e Esc4 são amostras de escombreiras colhidas em dois locais distintos da mina das Talhadas.

Na amostra Esc2 (figura 3.8; quadro 3.10) as fases suporte do As (1475 ppm), Cu (6722 ppm), Pb (63469 ppm), Zn (1353 ppm) e Fe (4.25 %) são por ordem decrescente de importância, tendo em atenção o quadro 3.7, as seguintes:

- ❖ Para o As, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos e amorfos e os sulfuretos;
- ❖ Para o Cu, os óxidos e hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos, os sulfuretos e o resíduo;
Do Pb, a fracção de troca, os óxidos e hidróxidos cristalinos e os sulfuretos;
- ❖ Para o Zn, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e amorfos e os sulfuretos;
- ❖ Para o Fe, os óxidos e hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos e os sulfuretos.

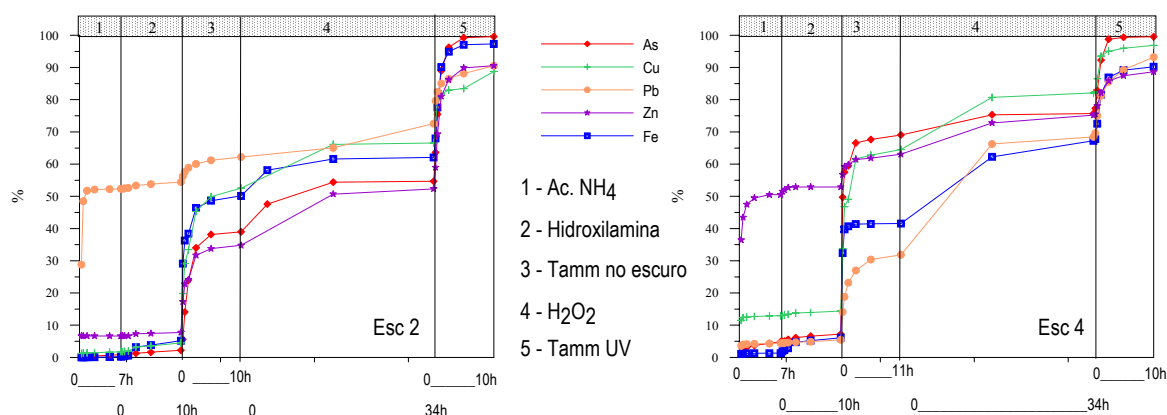


Figura 3.8 – Curvas cinéticas cumulativas de duas amostras de escombreira colhida na mina das Talhadas.

Quadro 3.10 – Percentagens de extracção do As, Cu, Pb, Zn e Fe pelos vários reagentes da sequência (amostras de escombreiras da mina das Talhadas)

Reagentes	Esc2					Esc4				
	As	Cu	Pb	Zn	Fe	As	Cu	Pb	Zn	Fe
Ac. de Amónio	0.9	1.8	52.3	6.7	0.3	4.9	12.9	4.4	50.5	1.3
Hidroxilamina	1.4	2.8	2.1	1.1	5.0	2.4	1.5	1.1	2.4	4.8
Tamm escuro	36.8	48.0	7.8	27.0	44.9	61.8	50.1	26.4	10.1	35.5
H ₂ O ₂	15.7	14.1	10.4	17.5	12.0	8.2	17.9	37.8	12.5	26.2
Tamm U.V.	44.9	22.2	18.0	38.2	35.2	22.7	15.6	30.4	24.5	32.2
Triácido	0.3	11.1	9.4	9.5	2.6	0	2.0	0	0	0
Índice de fiabilidade	84%	107%	80%	87%	94%	102%	95%	92%	83%	95%

Na amostra Esc4 (figura 3.8; quadro 3.10) as fases suporte do As (1225 ppm), Cu (2055 ppm), Pb (15117 ppm), Zn (996 ppm) e Fe (0.48%) são por ordem decrescente de importância, tendo em atenção o quadro, as seguintes:

- ❖ Para o As, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos e amorfos;
- ❖ Para o Cu, os óxidos e hidróxidos de ferro amorfos, os sulfuretos, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos e a fracção de troca;
- ❖ Para o Pb, os sulfuretos, óxidos e hidróxidos cristalinos e amorfos;

- ❖ Para o Zn, a fracção de troca, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino, os sulfuretos e os amorfos de ferro;
- ❖ Para o Fe, os óxidos e hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos e os sulfuretos.

Destes resultados verifica-se que os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e os amorfos de ferro têm um papel importante como fase suporte dos vários elementos. Na amostra Esc2 o Pb está, em grande parte associado à fracção de troca, o que pode ser explicado pela existência de anglesite. Na amostra Esc4 verifica-se que o Zn e o Cu estão sob a forma facilmente libertada o que se pode explicar pela existência de minerais neoformados de Zn e Cu na amostra. Verifica-se também que os sulfuretos têm um papel muito importante, excepto para o As da amostra Esc4, como fases suporte, o que é justificado por estarmos numa zona mineralizada por sulfuretos de Cu, Pb, Zn, Fe e As.

Os tempos óptimos de extracção, para estas amostras, relativos aos vários reagentes são: para o acetato de amónio 7 horas, para a hidroxilamina 10 horas, para o Tamm no escuro 10 horas, para o H₂O₂ 34 horas e para o Tamm sob radiação U.V 10 horas.

As amostras 13N e 8P são amostras de escombrelas colhidas em dois locais distintos, a amostra 13N na mina da Vila Ruiva e a 8P na mina da Preguiça.

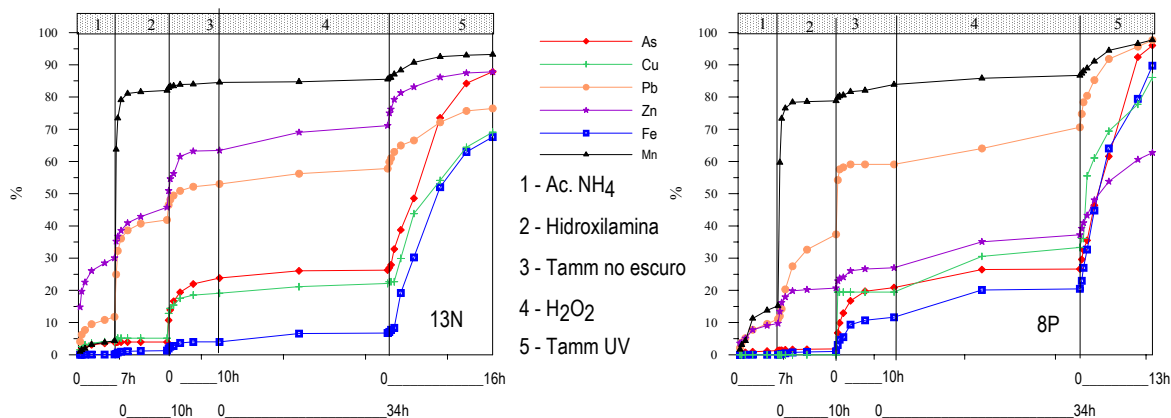


Figura 3.9 – Curvas cinéticas cumulativas de duas amostras de escombrela colhidas nas minas da Preguiça(8P) e Vila Ruiva. (13N).

Na amostra 13N (figura 3.9; quadro 3.11) as fases suporte do As (933 ppm), Cu (193 ppm), Pb (5622 ppm), Zn (44886 ppm), Fe (10.98 %) e Mn (7194 ppm) são por ordem decrescente de importância, tendo em atenção o quadro 3.7, as seguintes:

- ❖ Para o As, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos e amorfos e o resíduo;
- ❖ Para o Cu, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos, o resíduo e os óxidos e hidróxidos de ferro amorfos;
- ❖ Para o Pb, os óxidos de Mn, o resíduo, óxidos e hidróxidos cristalinos, a fracção de troca e/ou carbonatos e os óxidos de ferro amorfos;
- ❖ Para o Zn, a fase suporte dominante é a fracção de troca e/ou carbonatos, estando ainda o Zn distribuído uniformemente pelas restante fases;
- ❖ Para o Fe, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos e resíduo;
- ❖ O Mn está associado aos óxidos de Mn.

Quadro 3.11 – Percentagens de extracção do As, Cu, Pb, Zn, Fe e Mn pelos vários reagentes da sequência (amostras de escombreliras das minas da Vila Ruiva-13N e Preguiça – 8p).

Reagentes	13N						8P					
	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
Ac. de Amónio	3.9	4.1	11.8	30.0	0	4.4	1.4	0	11.1	9.7	0	15.1
Hidroxilamina	0	1.0	30.1	15.7	1.2	77.7	0.5	0	26.3	11.0	1.0	63.6
Tamm escuro	19.9	14.0	11.2	17.7	2.7	2.5	19.1	19.4	21.7	6.3	10.6	5.1
H ₂ O ₂	3.2	3.6	6.8	11.6	3.1	1.4	8.7	16.7	15.7	12.2	11.4	3.5
Tamm U.V.	60.9	46.4	16.6	12.8	60.5	7.3	66.4	50	22.9	23.5	66.8	10.4
Triácido	12.1	30.9	23.5	12.2	32.4	6.8	3.9	13.9	2.3	37.3	10.2	2.3
Índice de fiabilidade	90%	87%	93%	87%	84%	95%	81%	103%	108%	84%	85%	79%

Na amostra 8P (figura 3.9; quadro 3.11) as fases suporte do As (324 ppm), Cu (36 ppm), Pb (971 ppm), Zn (4659 ppm), Fe (6.49%) e Mn (4799 ppm) são por ordem decrescente de importância, tendo em atenção o quadro 3.7, as seguintes:

- ❖ Para o As, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos e amorfos;
- ❖ Para o Cu, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos e amorfos, os sulfuretos e o resíduo;
- ❖ Para o Pb, os óxidos de Mn, óxidos e hidróxidos cristalinos e amorfos, sulfuretos e a fracção de troca e/ou carbonatos;

- ❖ Para o Zn, o resíduo os óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos, os sulfuretos e os óxidos de Mn;
- ❖ Para o Fe, a fase dominante são os óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos;
- ❖ Para o Mn, os óxidos de Mn e a fracção de troca e/ou carbonatos.

Os tempos óptimos de extracção, para estas amostras, relativos aos vários reagentes são: para o acetato de amónio 7 horas, para a hidroxilamina 10 horas, para o Tamm no escuro 10 horas, para o H₂O₂ 34 horas e para o Tamm sob radiação U.V 16 horas para a amostra 13N e 13 horas para a amostra 8P.

3.3.5.3 – Generalização dos resultados

Dado o grande número de amostras envolvido no processo foi necessário optar por metodologia de EQSS diferente. Assim, substituiu-se a agitação em intervalos de tempo cumulados (e com adição de reagente novo em cada período de agitação) por uma agitação contínua. O tempo óptimo de contacto amostra/reagente em agitação contínua indicado na quadro 3.12 foi escolhido em função dos resultados obtidos num ensaio cinético prévio. Relativamente ao reagente Tamm sob radiação U.V. as amostras da mina das Talhadas tiveram um tempo de contacto de 640 min, as da mina da Preguiça 780 min, e as da Vila Ruiva 960 min.

Quadro 3.12 - Sequência de extracção e a metodologia utilizada para todas as amostras analisadas

Reagentes	Peso/Volume	Tempo de contacto amostra /reagente (minutos)		
		Talhadas	Preg.	Vila Ruiva
1 – Acetato de Amónio 1M, pH~4.5	1g/20 ml	640		
2 – Cloridrato de Hidroxilamina 0.05 M, pH~2.0	1g/20 ml	600		
3 – R. de Tamm no escuro, pH~3.3	1g/40 ml	640		
4 – Peróxido de Hidrogénio a 30%	1g/20 ml	60		
5 - R. de Tamm U.V., pH~3.3	1g/40 ml	Talhadas	Preg.	Vila Ruiva
		640	780	960
6 – 3 HCl – 2 HNO ₃ – 1HF	1g/6 ml	-----		

3.3.6 – Síntese interpretativa

Da análise global dos resultados obtidos quando do estudo do comportamento dos minerais de arsénio podemos constatar que a composição da matriz influencia os resultados da extracção selectiva. Essa influência faz-se sentir nas percentagens extraídas de As nos diferentes reagentes da sequência. Assim, os reagentes de Tamm no escuro e sob radiação U.V. extraem mais As na matriz silicatada do que na matriz carbonatada na arsenopirite, escorodite, tenantite e conicalcite. O reagente H_2O_2 extrai uma percentagem mais elevada de As na matriz carbonatada do que na silicatada na arsenopirite, escorodite e tenantite.

Estes resultados podem, eventualmente, ter origem numa possível coprecipitação do As com o oxalato de cálcio quando da utilização, em meio carbonatado, do reagente de Tamm. Com efeito, os teores de Ca nas amostras dopadas são elevados (2100 ppm de Ca), podendo assim favorecer essa precipitação dada a razão peso/volume utilizada. A utilização do H_2O_2 , reagente com um poder oxidante elevado, numa etapa posterior, poderá favorecer a dissolução do precipitado com a consequente passagem para a solução dos elementos vestigiais.

As amostras apresentam diferentes fases suporte consoante se encontrem em zonas perturbadas ou não perturbadas. Uma amostra típica da mina das Talhadas apresenta como fase suporte dominante do Cu, Pb, Zn e Fe o resíduo silicatado. Enquanto uma amostra atípica apresenta como fases importantes do Cu, Pb, Zn, As e Fe os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e os amorfos de ferro, ainda que para o Pb a fracção de troca pode ter um papel importante. Nas minas da Preguiça e Vila Ruiva a amostra típica, colhida em zona não perturbada pela mineralização apresenta como principal fase suporte do Cu, Pb, Zn, Fe e Mn o resíduo. Enquanto para as minas da Preguiça e Vila Ruiva as principais fases suporte do Fe, Cu e As são os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e os amorfos de ferro, para o Mn, Pb e Zn são os óxidos de Mn, os catiões de troca, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e os amorfos de ferro.

DISPERSÃO E ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS VESTIGIAIS EM MEIO AMBIENTAL SILICATADO: A MINA DAS TALHADAS

4.1 - INTRODUÇÃO

“Por esta freguesia de Talhadas, passou em tempos uma via romana, da qual resta um pequeno troço próximo ao lugar da Ereira, e que ligava a cidade de Talábrica (algures entre Águeda e Albergaria) a Viseu e, daqui ao interior da Península. Em 1527 já era designada por “Pedras Talhadas”, topónimo que lhe advém dos dois blocos graníticos resultantes de um só, pelo meio dos quais, passa uma estrada. Porém, há já 5 ou 6 mil anos atrás, por aqui viviam grupos de pastores, como o comprovam várias antas, dólmenes ou arcas, todas incompletas, sobressaindo a do Chão Redondo, exemplar raríssimo pelos enigmáticos traços de alguns dos seus esteios. “

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DA MINA DAS TALHADAS E DA SUA ENVOLVENTE

Do ponto de vista administrativo a área onde se localiza a Mina das Talhadas pertence aos concelhos de Sever de Vouga e Águeda (Fig.4.1).



Figura 4.1- Localização da zona em estudo

A mina das Talhadas faz parte do “Grande Filão Metalífero das Beiras” que passa a nascente de Albergaria-a-Velha e Oliveira de Azeméis título de um conhecido trabalho de Carlos Ribeiro, publicado em 1860, que referencia a existência de uma faixa mineralizada de 10 a 20 Km de largura, com uma extensão de 40 Km, orientada a norte para o sul, entre Vila da Feira e Albergaria-a-Velha. As minas que outrora foram importantes (Telhadela, Palhal, Carvalho, Braçal e Talhadas) situam-se a sul desta faixa, entre o Caima e Alfusqueiro (Fig. 4.2). A mina das Talhadas situa-se no extremo SE da faixa, e afastada das restante cerca de 10 Km e não é referida no citado trabalho de Carlos Ribeiro. A sua vizinhança e as características comuns que apresenta leva a considerá-la como uma ramificação de “O grande filão metalífero”. Pesquisas de maior pormenor, em documentos relativos aos antigos trabalhos mineiros, levaram ao esclarecimento das dúvidas de que a paragénese era idêntica à dos jazigos vizinhos.

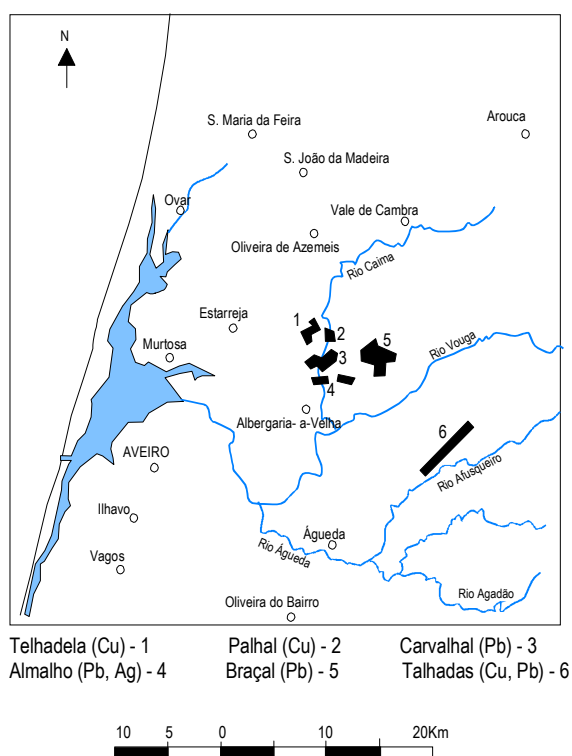


Figura 4.2 - Localização das minas que fazem parte do “grande filão metalífero”.

Das cinco concessões que constituem a mina das Talhadas, e que se denominam de leste para oeste, respectivamente por Avide, Porto de Vilarinho, Cabeço de Macieira, Vale do Bicho e Lomba da Fonte da Serra, só as de Cabeço de Macieira e Vale do Bicho deram origem a uma exploração mineira de cobre, chumbo e prata que teve lugar entre 1893 e 1930. Dessa exploração

resultaram desenvolvidos trabalhos subterrâneos com mais de 1500 metros de extensão a uma profundidade média de 150 metros.

As entradas das galerias, bem como as instalações de superfície, espalham-se pela encosta sul do Monte de Vilarinho, junto ao Ribeiro de Santos, que ali próximo às minas, se vai juntar ao rio Alfusqueiro. Para juzante este rio junta-se ao ribeiro de Agadão, afluente importante do rio Águeda (importante afluente da margem esquerda do Vouga).

A figura 4.3 apresenta as antigas instalações da mina e os tanques de decantação e mostra o estado de abandono em que se encontra a mina das Talhadas.



Figura 4.3 - Fotografia das antigas instalações da mina.

4.2.1 – Geologia, Geomorfologia e mineralogia

4.2.1.1 – Enquadramento Regional

Cerca de 70% da superfície de Portugal corresponde ao Maciço Hespérico. Trata-se de um conjunto constituído por rochas sedimentares, ígneas e metamórficas ante-mesozóicas, consolidadas sobretudo aquando dos movimentos hercínicos. Estes são responsáveis pelas suas orientações de conjunto e pela promoção de extensos fenómenos de granitização com o decorrente metamorfismo.

O Maciço Hespérico ocupa a parte ocidental e central da Península Ibérica e constitui o núcleo primitivo e fundamental do território, que o mar só invadiu na periferia. Por isso, é à volta do Maciço Hespérico que se dispõem as restantes unidades constituintes da Península Ibérica. Devido ao facto de ter sido dobrado e metamorizado (muitas vezes com granitização) durante a orogenia hercínica, o Maciço Hespérico tornou-se no núcleo resistente ao dobramento alpino. O carácter maciço da Península Ibérica e a importância que os planaltos nela assumem devem-se, justamente, à existência do soco hercínico que constitui a microplaca Ibérica.

Como é próprio das plataformas cristalinas, o Maciço Hespérico é constituído por superfícies de erosão fracturadas ou balanceadas e levantadas a cotas variadas, com alguns relevos residuais (devidos a uma maior resistência ou à posição).

Em alguns locais, no interior do Maciço Hespérico, existem testemunhos de depósitos de origem continental, de idades muito variadas, que vão desde o Cretácico até ao Holocénico e que podem ajudar a reconstituir a respectiva história geomorfológica.

A periferia do Maciço Hespérico foi invadida pelo mar durante o Mesozóico e princípio do Cenozóico e foi, assim, coberta por sedimentos meso-cenozóicos. A abertura do oceano Atlântico controlou a evolução da fachada ocidental Ibérica. A abertura e fecho do sulco mesogeu influenciou a evolução da Orla Algarvia.

Assim, o substrato paleozóico, quer no centro, quer na periferia da Península Ibérica está, frequentemente, coberto por sedimentos mais recentes que o mascaram.

Todavia ele pode aparecer a descoberto, constituindo, quer extensas áreas aplanadas (a superfície da Meseta: Trás-os-Montes oriental, Beira Transmontana), quer os relevos que a circundam (rebordo montanhoso da Meseta).

Dentro do Maciço Hespérico as características paleogeográficas, tectónicas, magmáticas e metamórficas são bastante constantes numa direcção paralela às estruturas, mas mudam radicalmente numa direcção transversal. Isto imprime à cadeia hercínica uma zonalidade que permite a correlação entre os diversos fragmentos do soco hercínico, hoje separados por bacias sedimentares, por fundos oceânicos ou por cadeias alpinas.

Um primeiro zonamento do orógeno proposto por Lotze em 1945 foi revisto, dando origem às zonas Cantábrica, Oeste-Astúrico-Leonesa, Centro-Ibérica, Ossa-Morena e Sul-Portuguesa. Elas

podem agrupar-se em domínios e zonas externas (Cantábrica e Sul-Portuguesa) e internas (as restantes) (Fig. 4.4). Cada um desses conjuntos tem algumas características comuns.

As diferentes zonas dentro do Maciço Hespérico estão separadas por acidentes profundos de primeira grandeza. Estes acidentes manifestaram-se diversas vezes durante todo o ciclo hercínico, o que sugere um controle da evolução paleogeográfica e tectónica por falhas profundas, separando compartimentos crustais de natureza diferente. Além disso, eles podem rejogar nos diversos impulsos tectónicos sofridos pelo território, pelo que podem ser sede de movimentação neotectónica apreciável (ex. falha Porto Tomar) (<http://www.lettras.up.pt/geograf/geofis/t1.html>).

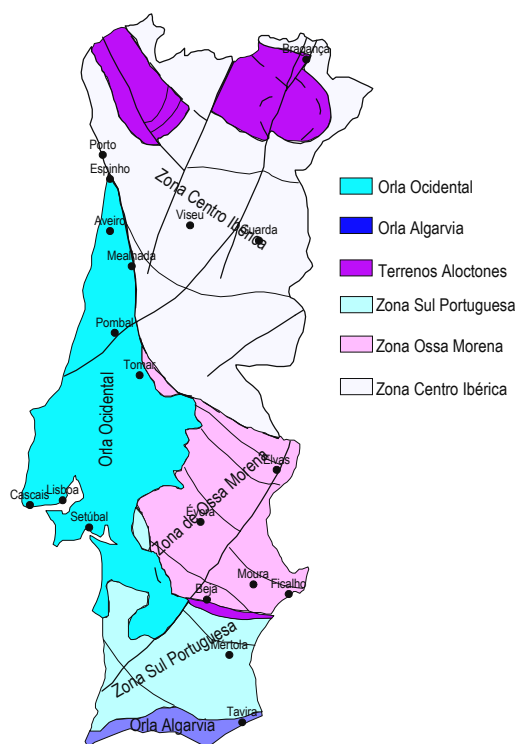


Figura 4.4 – Zonas geotectónicas de Portugal consideradas na actualidade (Compilação dos trabalhos de Julivert et al., 1974; A. Ribeiro, 1979b; Farias et al., 1987; A. Ribeiro et al., 1996).

4.2.1.2 – Geologia e Geomorfologia

Segundo Ávila Martins (1961) a mina das Talhadas localiza-se no Complexo Xisto Grauváquico, na bordadura dum corpo intrusivo que desenvolve uma auréola de metamorfismo de contacto (biotite + moscovite + estauroлите + quartzo + plagioclase) e um feixe filoniano granitoide adjacente designado pelo mesmo autor por zona xisto-granítica-migmatítica (Fig. 4.5). O granito que aflora no morro situado a norte da povoação de Talhadas, constitui uma ramificação da ampla mancha de granito regional (heterogéneo, de duas micas) que se estende para leste até à região de

Lafões. Este afloramento distingue-se do restante granito por este ser mais uniforme e não possuir vestígios de orientação. A rocha apresenta-se muito fresca, de tom azulado, o que a torna excepcional, sendo por isso largamente explorada para material de construção. É um granito não porfíroide, de granularidade média, com biotite e moscovite.

O granito de Talhadas contacta pelo lado nordeste com uma zona xisto-migmatítica, mas do lado oposto passa rapidamente aos xistos.

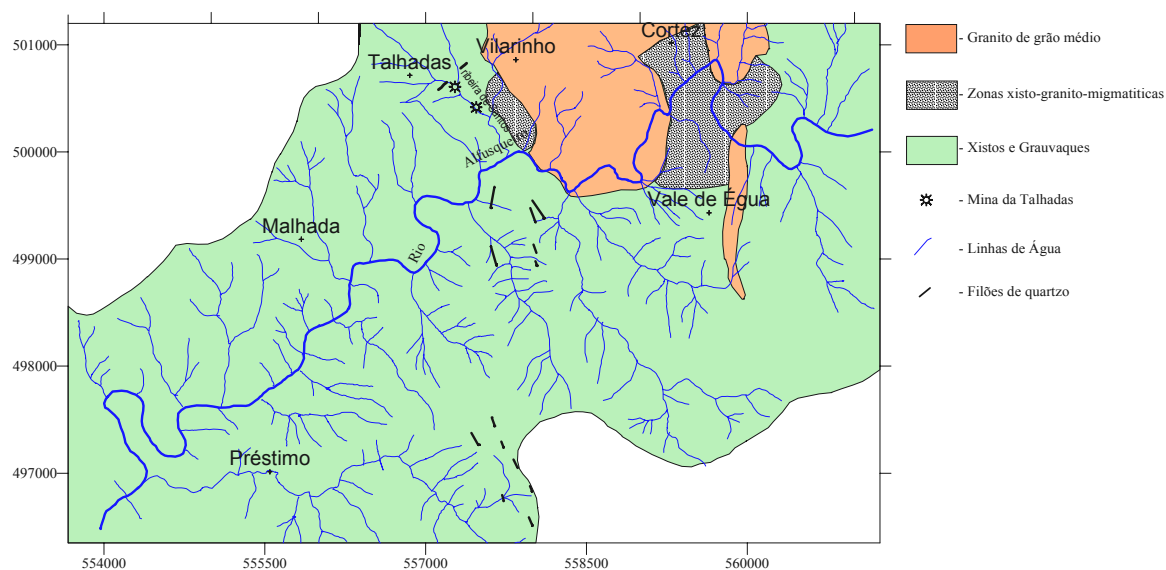


Figura 4.5 – Mapa da geologia da área em estudo (Avila Martins, 1961).

A topografia da região é caracterizada por um relevo montanhoso de vales apertados e encostas íngremes que culminam em elevações que raramente excedem os 500 metros de altitude (Fig. 4.6). Admite-se que este acidentado represente as ultimas repercursões dos enrugamentos hercínicos, definindo o limite da região Galaico – Duriense que se estende para o Norte do País, e o sistema Lusitano – Duriense que o atravessa na sua parte central.

A estrutura geológica é essencialmente caracterizada por um enrugamento anticlinal, de flancos quase verticais, com orientação media N30°O. Esta dobra afecta as formações primárias que assentam sobre um batólito de granito que a erosão traz à superfície em numerosos afloramentos que irrompem por entre gneisses xistosos. Estas rochas ocupam o centro do anticlinal onde se dispõem simetricamente, para um e outro lado, faixas de filitos e de argilo – xistos. Os gneisses estão, pois, na posição de rochas mais antigas, os filitos a seguir e os argilos-xistos na

posição das mais modernas. No mesmo rumo da faixa xistosa há formações de quartzitos que são as rochas que mais de perto acompanham o filão estudado por Carlos Ribeiro.

Nery Delgado, Choffat e Sousa Brandão (in Carvalho, 1971) ampliaram os estudos de Carlos Ribeiro e relacionaram a génese destes jazigos com o aparecimento de rochas básicas que afloram ao norte da zona considerada, e também com os movimentos tectónicos da formação do anticlinal que deram origem à abertura de fendas favoráveis à passagem dos elementos mineralizados.

4.2.1.3 – Mineralogia do Jazigo

O jazigo situa-se numa zona de contacto entre xistos e o granito de Talhadas, prolongamento da mancha granítica da Beira. Este contacto tem a direcção aproximada N-S, 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 minérios de cobre a que se associava a galena. Na concessão de Cabeço de Macieira, passado o Ribeiro de Santos, aparece o granito. Até lá, o minério explorado foi o mesmo, mas, para além do contacto, já o minério é essencialmente de chumbo, contendo ainda algum cobre.

O minério distribui-se por um filão principal orientado E-W, precisamente N 70°E e possança que chega a atingir 15 metros. O seu enchimento é constituído por quartzo branco, geralmente duro, denunciado à superfície pelos afloramentos que resistem à erosão nos cabeços e ravinas. No encosto do filão, do lado do tecto, aparece uma faixa mineralizada de possança média não inferior a 1,20 metros, com enchimento argiloso ou brechóide, englobando além de fragmentos de rocha encaixante, fragmentos de quartzo e a mineralização propriamente dita. A mineralização é a típica de um jazigo do tipo B.G.P.C., constituída por uma associação complexa de sulfuretos de zinco, chumbo, ferro e cobre (Carvalho, 1971).

A calcopirite é o minério primário de cobre deste jazigo, e aparece tanto em blocos compactos como dispersa, com aspecto friável e alterada. Nas zonas mais próximas da superfície, e nos afloramentos, os minérios de cobre que predominam são os de enriquecimento supergénico com os minérios oxigenados mais característicos à superfície (malaquite e azurite, como se observa na figura 4.7), seguidos de sulfuretos ricos (covelite, erubescite, bornite, calcosite, etc) próprios da zona de cementação (Carvalho, 1971).

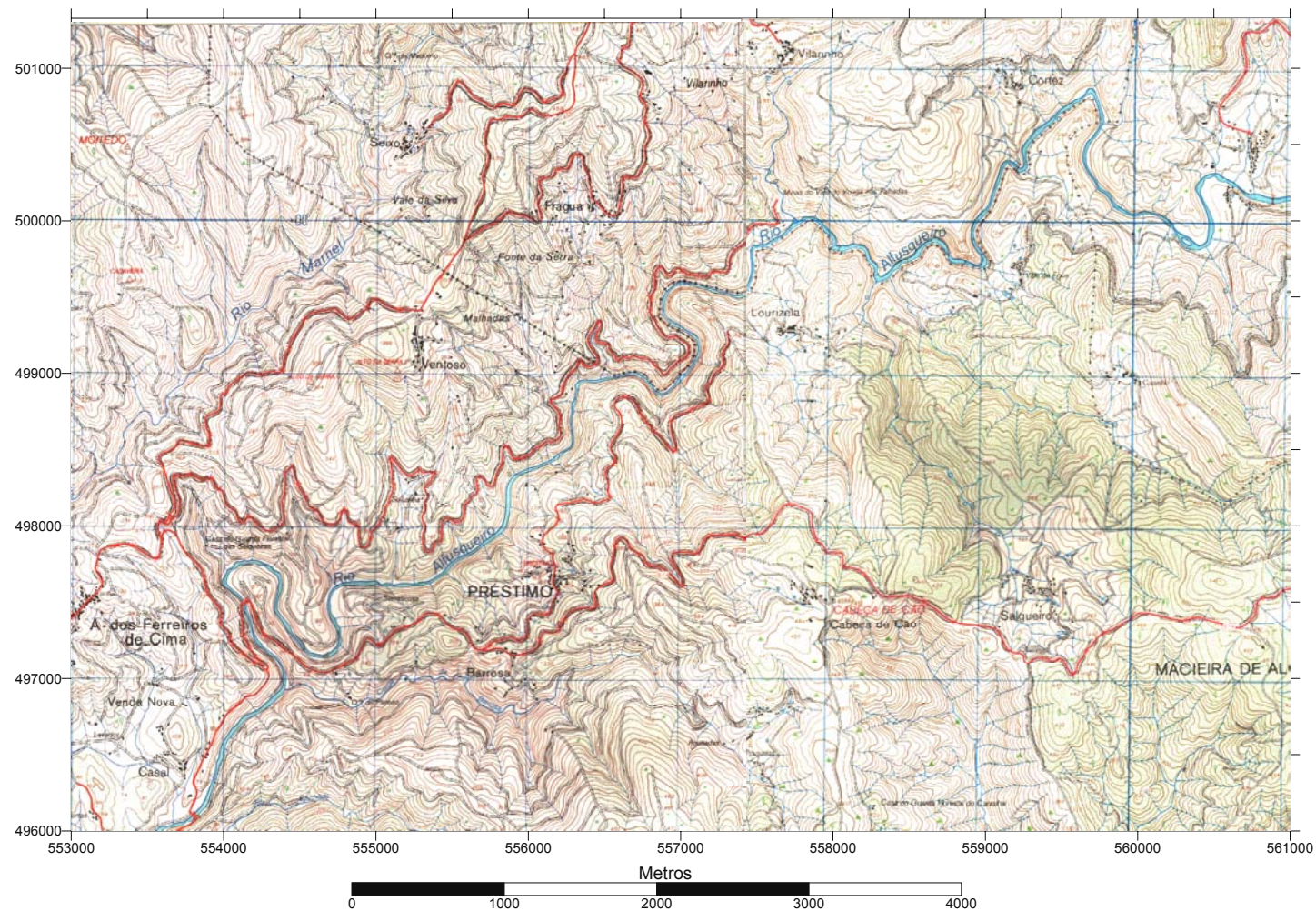


Figura 4.6 - Excertos das Cartas militares de Águeda (folha nº 186) e Guardão – Tondela (folha nº187) do serviço cartográfico do exercito de 1977.



Figura 4.7 – Fotografia dos minerais secundários de cobre (calcopirite e azurite).

A figura 4.8 apresentam as imagens obtidas das superfícies polidas observadas ao microscópio de reflexão.

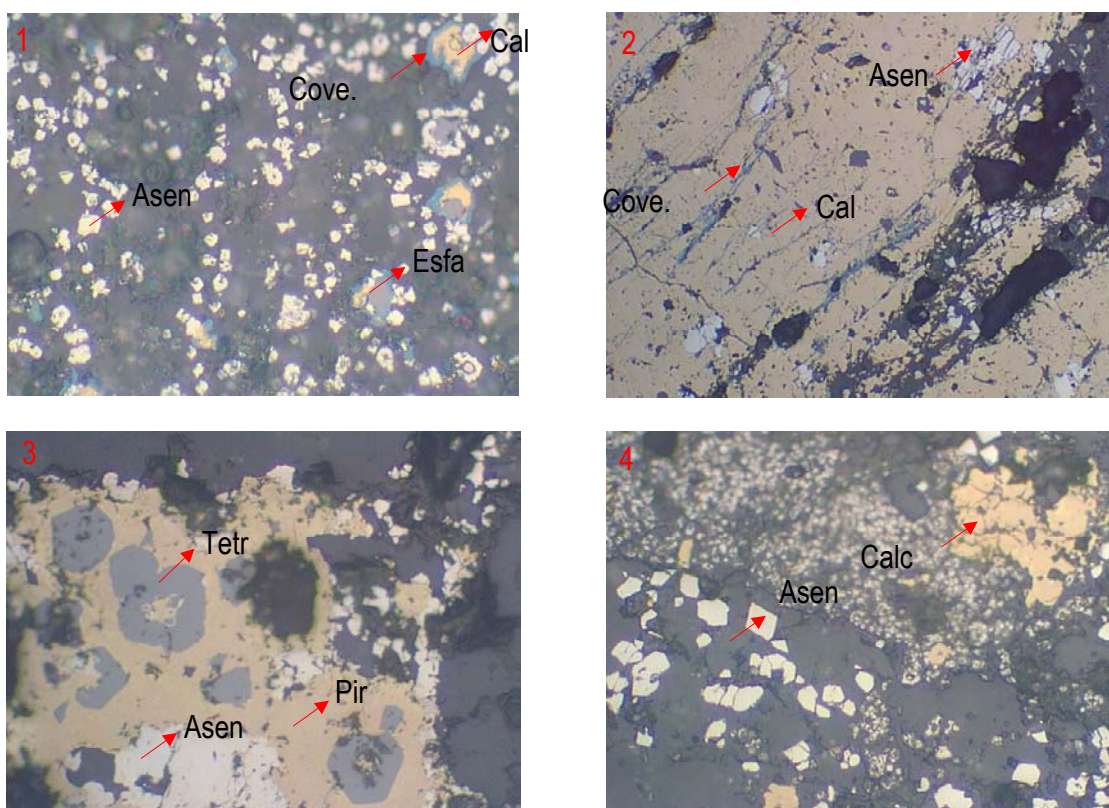


Figura 4.8– Fotografias das superfícies polidas observadas ao microscópio reflexão.

Da análise destas superfícies foi possível identificar na fotografia 1 os seguintes minerais: arsenopirite (Asen), calcopirite (Calc), esfalerite (Esfa) e covelite (cov) como mineral de alteração da calcopirite. Na fotografia 2 observa-se calcopirite com fracturas preenchidas por covelite, e grãos de arsenopirite na massa de calcopirite. Na fotografia 3 observa-se tetraedrite (Tetr), pirite (Pir) e arsenopirite. Na fotografia 4 observa-se calcopirite e dois tipos de grãos de arsenopirite.

A possança reduzida de conteúdo metálico era, em média de 5 a 10 cm, contudo, nos pisos superiores (Tapadinha), apareceram conteúdos mineralizados compactos, que chegavam a atingir 1 metro. De uma maneira geral, pode-se dizer que a mineralização diminuía gradualmente em profundidade. No último piso, a 150 metros de profundidade, a possança reduzida não ultrapassava, em média, 3 cm. Na mineralização mais profunda verifica-se que o filão ramifica, acabando por se dispersar em veios dentro da massa quartzosa. Também se nota em profundidade um aumento na proporção da pirite relativamente às outras substâncias metálicas. Esta característica refere-se ao minério, predominantemente de cobre, de Vale do Bicho e de Cabeço de Macieira. No entanto não se verifica nesta última concessão para além do contacto, no granito, onde a mineralização era constituída essencialmente por galena (Carvalho,1971).

No sentido longitudinal do filão, observa-se uma estrutura diferente e um predomínio metálico de acordo com a rocha encaixante. Assim, para oeste do Ribeiro de Santos, na concessão de Vale do Bicho, e para leste do mesmo ribeiro (na concessão vizinha de Cabeça de Macieira, mas onde o filão ocorre por entre xistos) predominam os minérios de cobre distribuídos numa estrutura filoneana mais decomposta. Em contraste a porção de filão que ocorre no extremo leste da concessão de Cabeço de Macieira, encaixado em granito, predomina a mineralização de chumbo, mais regular, numa estrutura filoneana mais compacta e em rocha encaixante menos alterada (Carvalho,1971).

Tanto a galena como a calcopirite são argentíferas, com teores variáveis entre 1000 e 1500 gramas de prata por cada tonelada de concentrados de galena e entre 450 e 800 gramas no concentrado de calcopirite (Carvalho,1971).

Ainda a propósito do aparecimento do zinco no jazigo, verificou-se que nem sempre este elemento vestigial anda associado aos outros minérios, ocorrendo em porções menores. Nos trabalhos realizados em 1930 em Cabeço de Macieira para reconhecimento dos prolongamentos das mineralizações de chumbo para leste, e após o desaparecimento total de quaisquer mineralizações por algumas dezenas de metros, atravessou-se uma zona de 200 m de extensão,

cujo minério era essencialmente constituído por esfalerite com teores em zinco ainda bastante baixos. Estes teores eram tanto maiores quanto mais profundo o piso em que ocorria (Carvalho,1971).

4.2.1.4 – Actividade mineira

Em 30 anos, dos 37 em que a mina esteve activa, houve uma produção total de 20388 toneladas dos seguintes concentrados comerciais: 6115 toneladas com 60% de chumbo; 14273 toneladas com 12% de cobre. Calculou-se que as 6115 toneladas com 60% de Pb correspondem, provavelmente, a uma área de desmonte de 12822 m², com possança de 1.2 m e teor de chumbo recuperado no “tout – venant” de cerca de 9%. Para as 14273 toneladas com 12% de cobre, estimou-se que corresponde a uma área de desmonte de 20371 m², com um teor de cobre recuperado no “tout – venant” de cerca de 2.5% (Carvalho,1971).

Os antigos trabalhos mineiros, que se estendem por mais de 1500 metros de extensão, em 5 pisos, constam de poços e galerias que totalizam mais de uma dúzia de quilómetros (Carvalho,1971).

Só abaixo do Piso 4, isto é, nos últimos 40 metros, a mina necessita de drenagem artificial. Os trabalhos acima do Piso 4, são abertos em flanco de encosta e têm, portanto, drenagem natural. Na sua maioria estão arruinados ou simplesmente obstruídos (Carvalho,1971).

Os trabalhos dos dois últimos anos de exploração (1929 e 1930) constaram numa operação de rebusco ampliando perifericamente antigos desmontes de acordo com as colunas mineralizadas mais ricas. Esta operação foi precedida da colheita de cerca de um milhar de amostras em toda a extensão do jazigo.

Em 1930, num derradeiro esforço para ampliar as reservas de jazigo que uma lavra de 40 anos delimitara em extensão, os antigos exploradores procederam ao prolongamento dos extremos das suas galerias aos vários níveis. Os resultados não foram auspiciosos, pois confirmaram que a mineralização nos dois sentidos, para além da zona de antigos trabalhos em breve se interrompiam. Por tudo isto, é de crer que a mina encerrou por manifesta escassez de reservas.

Temos, assim, um filão reconhecido numa extensão de 6 Km mas onde a lavra se exerceu apenas por 1500 m correspondendo aos “ore – shoots” que deram origem à mina.

4.2.2 - Climatologia

A quantificação desta variável foi feita pela análise das séries de precipitação de longa duração para o período correspondente aos anos hidrológicos de 1976 a 1995 (informação retirada de <http://www.inag.pt/cgi-bin/snrh/snrh.tcl>) para a estação de Campia cuja área de influência abrange a área em estudo (Figura 4.9).

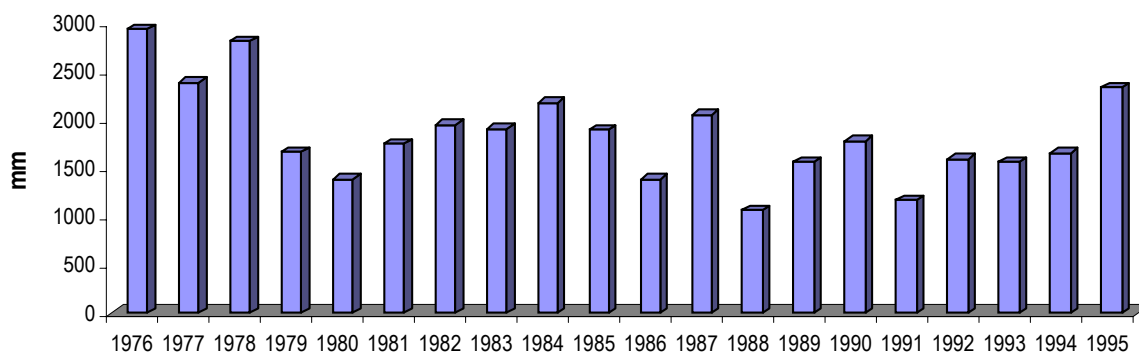


Figura 4.9 - Dados de precipitação anual para o período entre 1976 e 1995 na estação meteorológica de Campia.

Analisando os valores da estação meteorológica de Campia verifica-se que há uma grande variação nos valores registados. Os valores de precipitação média anual oscilam entre 1059.4 e 2941.7 mm.

As campanhas de amostragem (sedimentos, águas e solos) foram realizadas durante os anos de 1999 e 2000. Convém referir que o ano 1999 foi um ano pouco chuvoso ainda que os nos últimos meses do ano tenha havido um aumento da precipitação. Os meses de Janeiro, Fevereiro e Março de 2000 foram secos, em contraste com o mês de Abril e Maio que foram extremamente chuvosos ([http://www.meteo.pt/Informacao Climatica/Anos/Ano2000.htm](http://www.meteo.pt/Informacao%20Climatica/Anos/Ano2000.htm)).

Pelo facto de não se possuir os resultados da precipitação da estação de Campia para os anos de 1999 e 2000 e possuir os resultados da estação de Albergaria-a-Velha calculou-se os valores teóricos para Campia. Construiu-se uma recta obtida considerando-se as séries de registos entre 1931 e 1996 das duas estações. Estes valores foram calculados admitindo que não há erros nas séries. Na figura 4.10 estão expressos os valores de precipitação que ocorreram na estação de Campia durante estes dois anos.

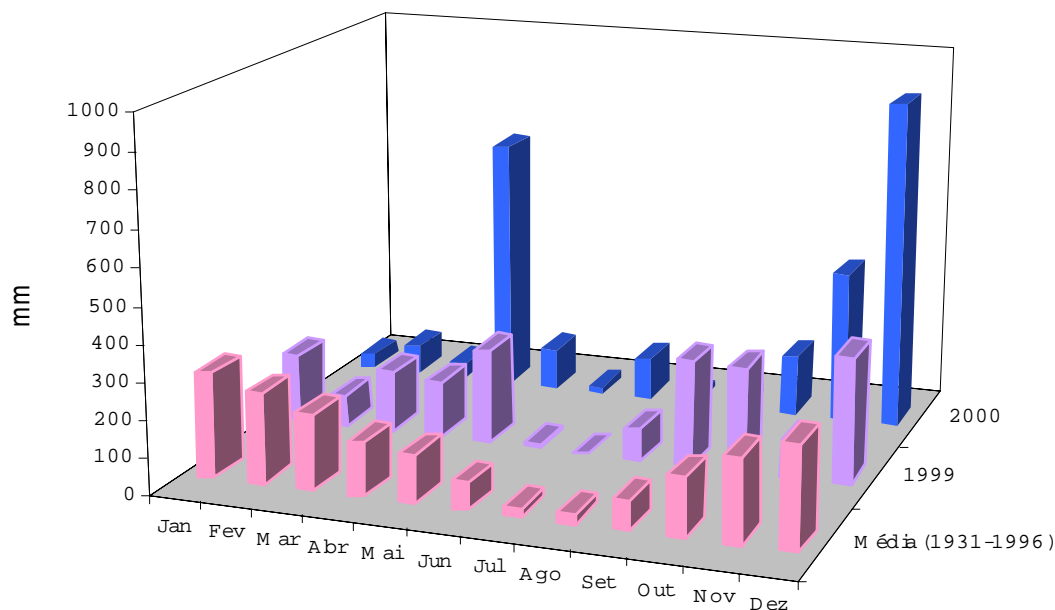


Figura 4.10 – Valores calculados de precipitação em mm que ocorreram durante 1999 e 2000 e a média dos valores entre 1931 e 1996 na estação de Campia.

Da análise da figura 4.10 verifica-se que os valores da precipitação dos meses Janeiro, Fevereiro e Março dos dois anos foi inferior à média dos anos entre 1931 e 1996, enquanto o mês Abril, Julho, Novembro e Dezembro de 2000 apresentam valores muito superiores à média.

4.3 – DISPERSÃO E ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS VESTIGIAIS EM SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA

4.3.1 - Introdução

A distribuição espacial de metais num dado ambiente geológico representa o “produto final” de uma série de processos naturais no decurso dos quais podem ocorrer uma diminuição ou concentração de teores. A introdução de uma quantidade variável de metais no meio vai, por sua vez, afectar mais ou menos drasticamente os padrões naturais de migração em ambiente superficial.

Tal como na prospecção geoquímica também em geoquímica do ambiente, o reconhecimento de “anomalias” é uma abordagem essencial. Quer na exploração de recursos minerais quer na caracterização ambiental, a interpretação dos dados geoquímicos tem uma finalidade comum: distinguir uma população de fundo (local ou regional), constituída por valores que correspondem a teores directamente relacionados com os substratos geológicos e onde não há

interferência de adições antrópicas, da população de valores anómalos – expressão de mineralização ou de contaminação/poluição (Fleischhauer & Korte, 1990; Swennen & Van Der Sluys, 1998).

As ferramentas estatísticas actualmente disponíveis para a identificação de anomalias geoquímicas são várias e incluem a utilização de gráficos de probabilidades (Lepeltier, 1969; Sinclair, 1974, 1991; Stanley & Sinclair, 1989; Tobías et al., 1997), de métodos de análise univariada e multivariada (Cheng et al., 1997) associados a métodos de análise espacial (Miesch, 1981; Cheng et al., 1995; Zhang & Selinus, 1997) e de métodos fractais e multifractais (Cheng et al., 1994).

4.3.2 – Aplicação da Análise Estatística Univariada

A interpretação e discussão dos resultados apoiou-se, fundamentalmente, na aplicação de técnicas estatísticas de análise univariada com a finalidade de elaborar a cartografia dos teores “totais” das variáveis seleccionadas a partir dos resultados da Análise em Componentes Principais. Uma vez definida a área de valores anómalos foi realizada uma campanha de colheita de solos para um estudo pormenorizado da zona.

É de salientar que da matriz de partida correspondente à totalidade dos dados, composta por 29 variáveis (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W – Anexo I) e 176 indivíduos, foi eliminada a variável Au por apresentar todas as amostras com teor abaixo do limite de detecção do método.

Os parâmetros estatísticos calculados a partir dos teores “totais” de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W nos sedimentos de corrente colhidos na área circundante à mina das Talhadas estão representados na quadro 4.1.

Da observação da quadro 4.1 verifica-se a existência de teores elevados (“outliers”) responsáveis pela obtenção de diferentes valores entre a média e a mediana para o Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Sb e para o Cr. A observação do 3º quartil mostra-nos que 25% da população apresenta valores muito altos. Todas as variáveis apresentam uma assimetria positiva. A aplicação do teste de Ahrens (Ahrens, 1954) revela que estamos em presença de elementos cuja distribuição é do tipo lognormal (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Sr, Cd, Sb, Ca, Cr, Mg, Ba, Ti, K e W). Os elementos cuja distribuição não está bem definida são Th, Bi, V, P, La, B, e Al. O Na e o U

seguem uma distribuição normal. Considerando os resultados obtidos, os dados foram transformados logaritmicamente. Todos os estudos efectuados tiveram em conta esta transformação o que permitiu reduzir o peso dos valores anómalos, frequentes em casos típicos de contaminação/poluição (Ferreira da Silva, 1995).

4.3.3 - Aplicação da Análise Estatística Multivariada

A Análise em Componentes Principais (ACP) é uma técnica de estatística multivariada que trabalha com a estrutura interna de matrizes, no domínio da Análise Factorial, e que permite a visualização e redução de dados contidos em quadros de grandes dimensões, cruzando um certo número de indivíduos com as variáveis quantitativas que os caracterizam.

A ACP é um método de partição da matriz de partida num conjunto de eixos ou componentes ortogonais. Cada eixo da ACP corresponde ao vector próprio da matriz. O vector próprio não é mais do que a variância devida à aquele eixo.

Esta técnica é aplicável a quadros constituídas por números reais e permite encontrar os factores que melhor explicam as similitudes e oposições entre indivíduos e variáveis. Esses factores, hierarquizados por ordem decrescente da sua importância para a explicação da quadro de partida, constituem um sistema de eixos ortogonais onde é possível visualizar, sob a forma gráfica, as projecções dos constituintes da matriz de dados.

Os eixos factoriais fornecem imagens aproximadas da nuvem de pontos mas é necessário determinar a qualidade da aproximação tanto para cada um dos pontos como para o conjunto.

O objectivo fundamental da utilização da Análise em Componentes Principais na geoquímica tem sido, geralmente, a separação associações de elementos inerentes à estrutura da matriz de correlação que conjuntamente representam grande parte da variabilidade observada dos dados originais. O objectivo é o de representar um grande número variáveis, correspondentes aos dados originais, através de um pequeno número de componentes, em que cada um é uma função linear das concentrações dos elementos químicos. Este método é eficiente em termos de compressão de informação dos dados originais mas, também na interpretação dos mesmos (Jimenez - Espinosa et al., 1993).

Quadro 4.1 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (176 amostras / 29 variáveis).

	N	Média	Mediana	M. geométrica	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Média / M.geom	Assimetria	1º Quartil	3º Quartil
Mo	176	2	1	1	3.8	1	28	1.5	6.1	1	1
Cu	176	138	38	49	280.4	4	2631	2.8	5.0	22	74
Pb	176	155	44	56	361.6	3	2192	2.8	3.7	28	76
Zn	176	170	112	119	214.9	20	2271	1.4	6.0	75	174
Ag	176	4	0	1	12.1	0	78	6.4	3.8	0	1
Ni	176	41	16	18	162.9	1	1861	2.3	9.6	11	27
Co	176	14	7	8	27.8	1	326	1.8	8.7	4	13
Mn	176	251	144	147	570.5	5	7276	1.7	10.9	86	261
Fe	176	3.72	2.68	2.75	5.83	0.77	47.40	1.4	6.2	2	4
As	176	128	20	28	353.6	2	2528	4.5	3.9	14	36
U	176	9	8	9	2.6	8	24	1.0	4.3	8	8
Th	176	6	5	6	2.9	2	21	1.1	2.7	4	7
Sr	176	9	6	6	11.6	1	76	1.4	4.3	4	9
Cd	176	1	0	1	3.6	0	25	2.3	5.7	0	1
Sb	176	13	3	5	30.8	3	161	2.6	3.5	3	5
Bi	176	4	3	3	3.3	3	25	1.1	5.3	3	3
V	176	32	28	28	16.8	7	88	1.1	1.2	23	39
Ca	176	0.09	0.05	0.05	0.14	0.01	0.69	1.9	3.3	0	0
P	176	0.06	0.05	0.06	0.04	0.02	0.45	1.1	4.10	0	0
La	176	17	16	15	7.6	1	52	1.1	1.6	12	20
Cr	176	45	25	27	108.4	5	1064	1.6	8.0	20	38
Mg	176	0.34	0.34	0.29	0.18	0.03	0.82	1.2	0.5	0	0
Ba	176	56	42	41	54.9	6	282	1.4	2.6	28	58
Ti	176	0.05	0.04	0.04	0.04	0.01	0.15	1.4	0.4	0	0
B	176	4	3	3	2.6	3	21	1.1	6.0	3	3
Al	176	1.92	1.81	1.73	0.87	0.21	5.76	1.1	1.4	1	2
Na	176	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08	1.0	0.01	0.01	0.01
K	176	0.20	0.18	0.16	0.12	0.02	0.51	1.3	0.18	0.16	0.12
W	176	3	2	2	2.9	2	22	1.2	6.1	2	2

Nota: $\frac{\text{Média}}{\text{M.geomét.}}$ = teste de Ahrens (Ahrens, 1954); Todas as variáveis são expressas em ppm excepto o

Fe, Ca, P, Mg, Ti, Al, Na e K que são expressos em %.

4.3.3.1 – Análise em Componentes Principais

A análise em componentes principais foi aplicada a um conjunto de dados composto por 176 amostras de sedimentos de linhas de água (indivíduos) e por 29 variáveis (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W).

Quadro 4.2 – Resultados da ACP para amostras de sedimento de linhas de águas das Talhadas

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4
Mo	0.437	-0.713	0.398	-0.059
Cu	0.776	-0.215	-0.280	0.181
Pb	0.853	-0.007	-0.154	0.026
Zn	0.543	-0.395	-0.383	0.186
Ag	0.897	-0.268	0.050	-0.194
Ni	-0.030	-0.514	-0.541	0.438
Co	0.000	-0.433	-0.699	0.202
Mn	-0.461	-0.587	-0.376	0.153
Fe	0.641	-0.130	-0.261	-0.044
As	0.938	-0.076	-0.079	-0.062
U	-0.010	-0.517	0.560	-0.042
Th	-0.359	-0.270	0.443	-0.013
Sr	-0.559	-0.552	0.108	0.367
Cd	0.568	-0.643	-0.111	0.121
Sb	0.891	-0.223	0.125	-0.121
Bi	0.413	-0.678	0.329	-0.091
V	0.029	-0.543	-0.445	-0.391
Ca	-0.370	-0.655	0.032	0.178
P	0.051	-0.364	0.106	0.354
La	-0.605	-0.113	-0.199	0.351
Cr	-0.125	-0.649	-0.252	0.203
Mg	-0.305	-0.523	-0.515	-0.485
Ba	-0.529	-0.572	0.001	0.069
Ti	-0.353	-0.359	-0.146	-0.782
B	0.008	-0.735	0.511	0.155
Al	-0.559	-0.076	-0.125	-0.065
Na	-0.229	-0.658	0.201	-0.183
K	-0.305	-0.332	-0.221	-0.689
W	-0.010	-0.695	0.536	-0.068
Valor próprio	7.330	6.759	3.317	2.411
Variância explicada	25.280	23.310	11.440	8.310
Variância cumulada	25.280	48.580	60.020	68.340

O programa utilizado para a ACP foi o programa ANDAD versão 6.0b (Sousa & Sousa 2000). É de realçar que os dados utilizados neste estudo foram, conforme já se referiu anteriormente, os dados logaritmizados.

O quadro 4.2 apresenta as coordenadas das variáveis em cada eixo, os valores próprios, a variância explicada por cada eixo e a variância cumulada. Da observação do quadro verifica-se que os quatro primeiros eixos explicam 68.3% da variância total. Utilizando este método reduziu-se a “dimensionalidade” do problema (29 variáveis originais) para apenas 4 variáveis “latentes” para os sedimentos. O eixo 1 explica as variáveis As, Ag, Sb, Pb, Cu, Fe, Zn e Cd em oposição ao La, Al, Sr e Ba, o eixo 2 explica as variáveis B, Mo, W, Bi, Na, Ca, Cr, Mn, V, Mg, U e Ni, o eixo 3 explica a variável o Co, o eixo 4 explica as variáveis Ti e K.

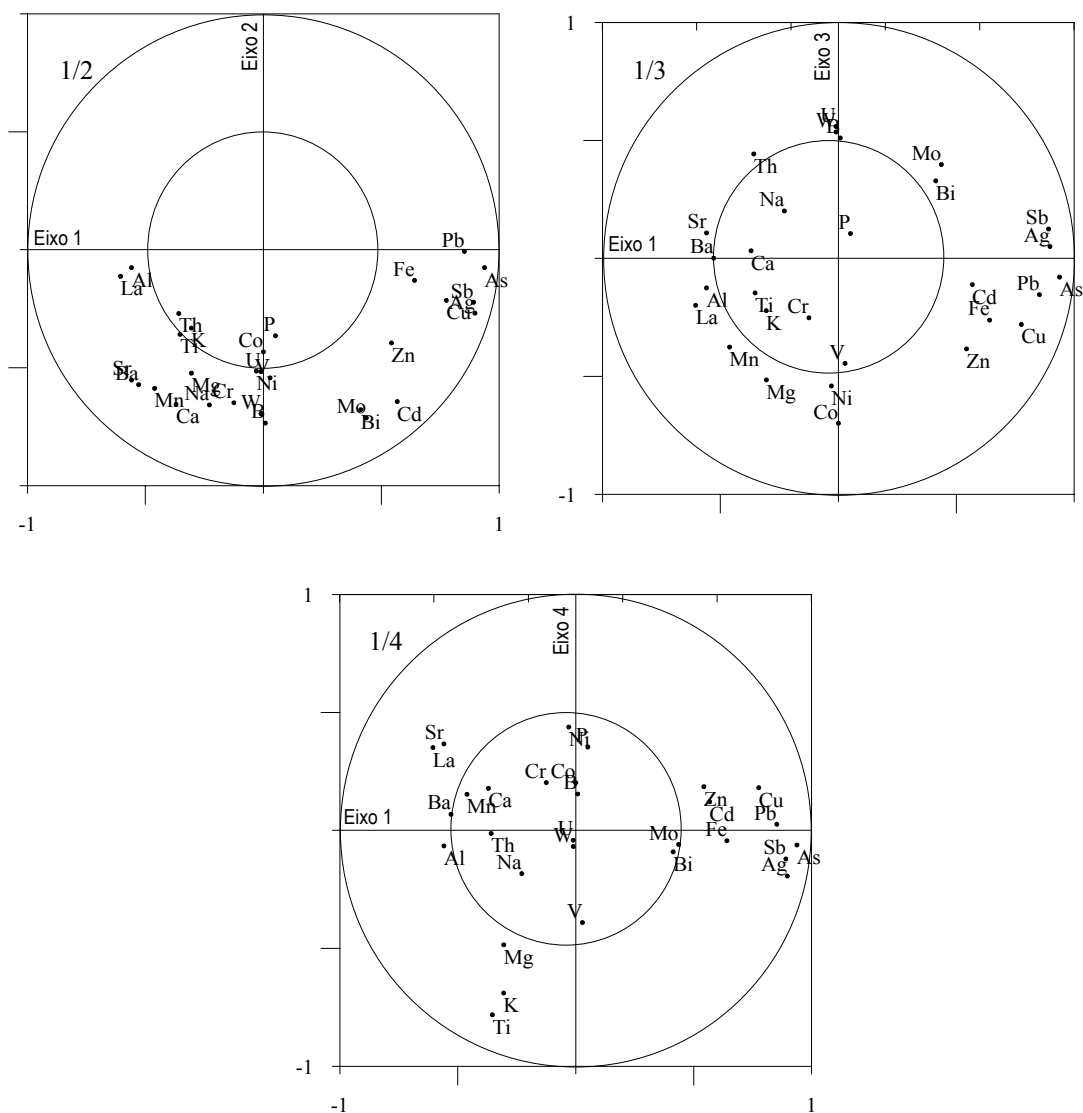


Figura 4.11 – Projeções das variáveis nos planos 1/2, 1/3 e 1/4 .

A figura 4.11 mostra a projecção das diferentes variáveis nos quatro primeiros planos principais – 1/2, 1/3 e 1/4. Estas projecções das variáveis nos planos principais mais representativos permite distinguir as proximidades e oposições existentes entre elas (Cardoso, 1995). Para avaliar a qualidade da representação das variáveis em cada plano traçou-se o respectivo círculo de raio unitário.

Nas figuras 4.12 e 4.13 estão representadas a cartografia dos scores factores 1 e 2.

Da observação da quadro 4.2 e das figuras 4.11, 4.12 e 4.13 podemos concluir que:

- ❖ O primeiro plano factorial (eixo 1 e 2), contém 48.6% da informação contida na matriz dos coeficientes de correlação entre as 29 variáveis que caracterizam os 176 indivíduos. O segundo plano factorial (eixo 1 e 3) representa 36.7% da variância total, o terceiro plano (eixo 1 e 4) representa 33.3% da variância. Evidenciam-se no primeiro plano factorial as correlações entre Cu-Sb-Ag-As, Mo-Bi, Sr-Ba-Mn, no segundo plano factorial Sb-Ag e Pb-As e no terceiro plano o Cu-Pb e Sb-Ag-As.
- ❖ O 1º eixo explica a associação As-Ag-Sb-Pb-Cu-Fe-Cd-Zn em oposição ao La-Al-Sr-Ba, com uma variância explicada de 25.3%. Este factor traduz a associação mineralógica do jazigo da Mina das Talhadas. Da observação da figura 4.12 verifica-se a existência de vários locais que apresentam scores superiores a 0.5. Um dos locais é na ribeira de Santos que drena a zona da mina das Talhadas, os outros locais são possíveis zonas onde existirão filões com o mesmo tipo de mineralização (Malhada e Vale de Égua).
- ❖ A associação B-Mo-W-Bi-Na-Ca-Cr-Mn-V-Mg-U-Ni é explicada pelo 2º eixo. A sua cartografia (Fig. 4.13) não permite encontrar uma explicação ligando, eventualmente, a associação de variáveis à litologia.
- ❖ O 3º eixo explica o Co.
- ❖ O 4º eixo explica Ti e K.

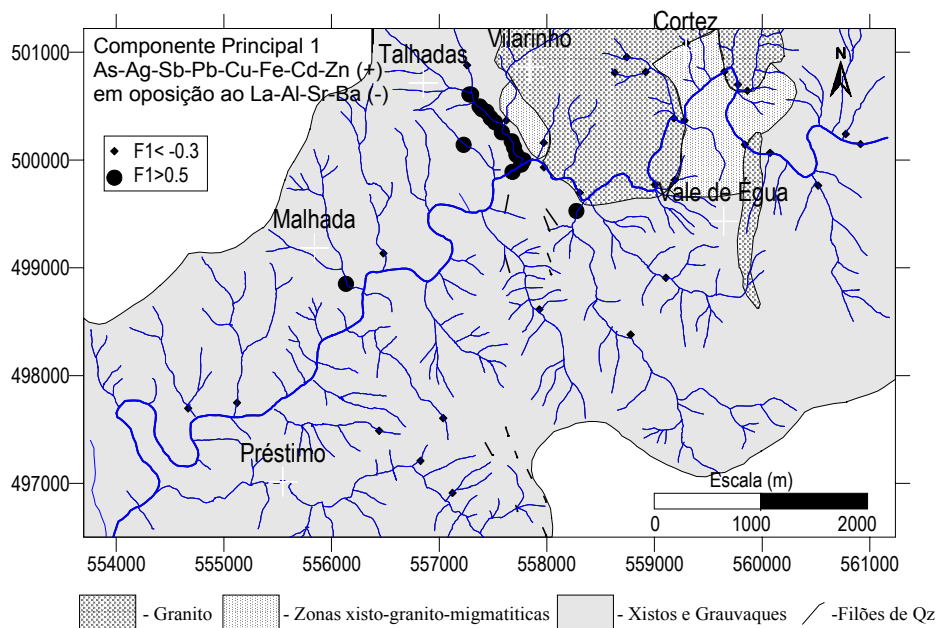


Figura 4.12 - Cartografia dos scores do factor 1.

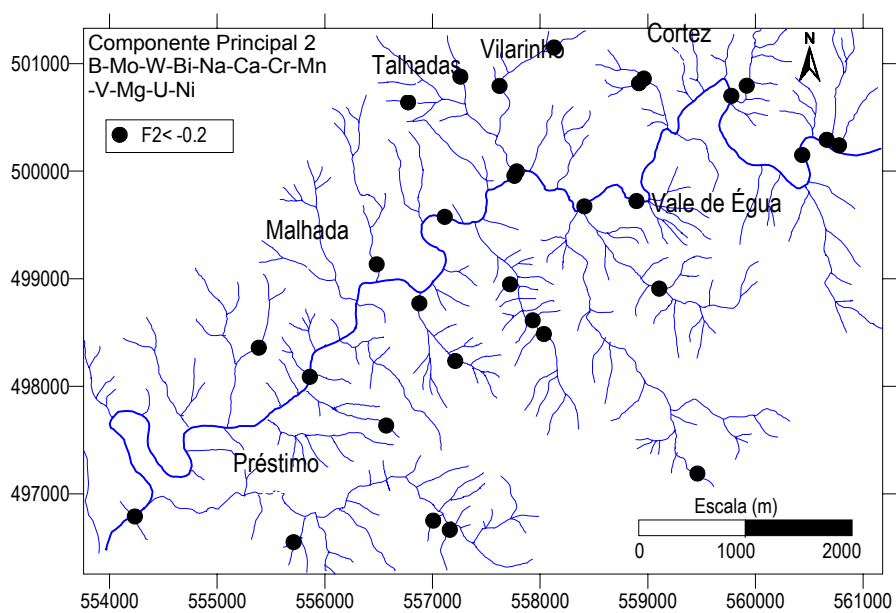


Figura 4.13 – Cartografia dos scores do factor 2.

4.3.3.2 – Análise Factorial das Correspondências

A Análise das Correspondências (AC) pode ser aplicada a vários tipos de variáveis desde que devidamente codificadas. Esta codificação, em determinados casos, corresponde à transformação de variáveis quantitativas (contínuas) em variáveis qualitativas (discretas),

restringindo a sua variação a classes de determinada amplitude. Uma vez mais, como toda a Análise Factorial, a AC também é utilizada com o objectivo de reduzir a dimensão dos dados, conservando a maior quantidade de informação possível, com vista a um tratamento estatístico posterior ou de transmissão de informação.

A AC permite encontrar os factores que melhor explicam as similitudes e oposições entre objectos e os seus atributos. Esses factores, hierarquizados por ordem decrescente da sua importância para a explicação da quadro de partida, constituem um sistema de eixos ortogonais onde é possível visualizar, sob forma gráfica, as projecções dos constituintes da matriz de dados.

A interpretação dos eixos escolhidos é feita com fundamento nas contribuições absolutas dos indivíduos e das propriedades. Cada eixo é interpretado através dos elementos que apresentarem maiores contribuições absolutas. Utilizam-se gráficos planos das projecções nos eixos onde se analisam as posições relativas entre indivíduos ou variáveis. As semelhanças ou posições entre elementos estão relacionadas com a proximidade ou afastamento das suas projecções nos planos constituídos pelos pares de eixos retidos.

A interpretação dos resultados com base na aplicação da Análise Factorial de Correspondências (AFC) consiste em atribuir um significado aos eixos de inércia em termos das propriedades (ou indivíduos) que os explicam. As relações entre indivíduos e propriedades são interpretadas com base no significado conferido aos diferentes eixos. A análise das projecções nos eixos dá o sentido (positivo ou negativo) da relação entre as propriedades (ou indivíduos). Um par de indivíduos ou propriedades será tanto mais semelhante quanto mais próximas forem as suas projecções (Garcia Pereira & Sousa, 1988 - 2001).

Para que seja possível tratar o conjunto de variáveis iniciais através de qualquer algoritmo de Análise de Dados, é necessário dar-lhe uma forma homogénea, através de codificação apropriada. Neste caso adoptou-se a solução de segmentar as variáveis quantitativas em três modalidades (teores altos, médios e baixos), transformando-as em variáveis qualitativas (discretas).

Da aplicação da AFC verifica-se que o eixo 1 explica 27.9 % da inércia total, o eixo 2 explica 22.7% e o eixo 3 explica 11.9%. Neste caso os dois primeiros eixos explicam 50.5% da inércia da nuvem. A figura 4.14 apresenta o resultado da AFC no primeiro plano factorial. Salienta-se que a matriz inicial dos dados era composta por 29 variáveis e 176 indivíduos. Na figura 4.14 estão apenas projectadas 16 variáveis dada a impossibilidade de efectuar, a nível gráfico, a representação de todas as variáveis.

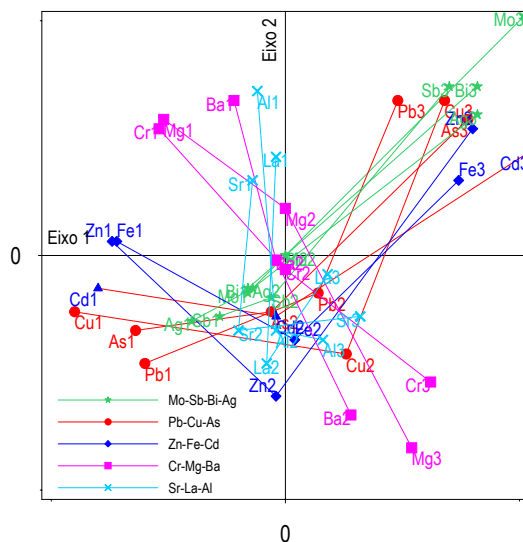


Figura 4.14 – Projecção das modalidades das variáveis no primeiro plano factorial resultantes da AFC.

A análise da figura 4.14 permite-nos concluir que ao longo do eixo 1, se distribuem as três modalidades ordenadas das variáveis Mo, Sb, Bi, Ag, Pb, Cu, As, Cd, Zn e Fe. Este factor será interpretado como aquele que discrimina os altos teores (mineralização) dos baixos teores. Verifica-se que as variáveis, neste eixo, apresentam associações distintas Mo-Sb-Bi-Ag, Pb-Cu-As e Zn-Fe-Cd. Na associação Mo-Sb-Bi-Ag verifica-se que os teores médios e os teores baixos estão muito próximos o que é explicado pelo facto de que o 1º e o 3º quartil serem muito próximos ou mesmo iguais e apenas 25% da população apresentarem teores elevados. Contudo pela análise do comportamento da nuvem que forma esta associação, pode-se referir que esta está muito próxima da associação Pb-Cu-As. Estes resultados vêm confirmar as informações escassas relativas à mineralização das Talhadas onde a calcopirite está associada a galena e contem teores significativos de prata (Carvalho,1971). A associação Zn-Fe-Cd apresenta uma nuvem distinta (mesmos que os valores baixos de Cd se associem aos valores baixos do Pb, Cu e As) das associações mencionadas anteriormente, o que provavelmente confirma o facto da esfalerite nem sempre estar associada aos restantes minerais (Carvalho,1971). Comparando estes resultados com os obtidos pela ACP, verifica-se a existência de uma alteração no Mo e no Bi já que estes elementos eram explicados pelo eixo 2 e nesta nova abordagem são explicados no eixo 1 e estão associados à mineralização. Este resultado é, provavelmente, explicado pelo facto do princípio subjacente aos dois métodos ser diferente. Enquanto que na ACP os eixos são construídos considerando o valor real dos indivíduos (valores elevados tem um peso maior), na AFC, que é uma análise qualitativa, os indivíduos têm pesos iguais na construção dos eixos.

Ao longo do eixo 2, distribuem-se as três modalidades ordenadas das variáveis Cr-Mg-Ba e Sr-La-Al. Este factor pode ser explicado como sendo um factor iminente geológico (granitos + xistos).

Os resultados obtidos com a ACP e com a AFC permitem constatar que é possível uma separação entre a associação tradutora da mineralização e a associação tradutora do contexto geológico mas que, relativamente a este não existe uma clara separação entre os granitos e os xistos. Com a finalidade de se tentar separar estas duas unidades utilizou-se a AFC como uma técnica de discriminação entre grupos estabelecidos *à priori* (mineralização+granitos+xistos), evidenciando ainda quais as propriedades que mais contribuem para a sua separação (Garcia Pereira & Sousa, 1988 - 2001).

Para a construção dos eixos utilizou-se os valores representativos de um granito e de uma amostra de xisto e a média dos valores dos sedimentos da ribeira de Santos (valor que chamaremos típico da zona de mineralização), projectando em suplementar os 176 indivíduos da matriz inicial.

Na figura 4.15 são apresentados os resultados da análise discriminante. O eixo 1 explica 57.5% da inércia da nuvem. Este eixo é claramente um “eixo discriminante” da mineralização em relação às duas unidades geológicas. O eixo 2 explica 42.5% da inércia da nuvem e “discrimina” as amostras representativas dos granitos e dos xistos. Da análise da figura 4.15 verifica-se que a mineralização está associada aos valores altos de Cu, Pb, Zn, Ag, Cd e Sb, o xisto está associado a valores altos de Ni, Co, V, Cr, Mg, Ti e K enquanto que o granito apenas é discriminado pelos valores de La. Na parte central do gráfico estão representados os indivíduos que não são discriminados pelas três unidades, apresentando teores elevados em Mn, U, Sr, Bi, Ca, Ba, Na e W. Convém referir que neste grupo estão incluídos os indivíduos que pertencem às várias modalidades do Mo, U, Bi, W e Na, podendo concluir-se que estas variáveis não são discriminantes das três unidades. A associação Fe³+As³ aparece associada quer à mineralização quer aos xistos e isto deve-se ao facto de a classificação das variáveis nas três modalidades ter sido efectuada usando a mesma frequência para cada classe, o que permitiu que os valores mais elevados de Fe e As, quer para o xisto quer para a mineralização, estejam na mesma classe.

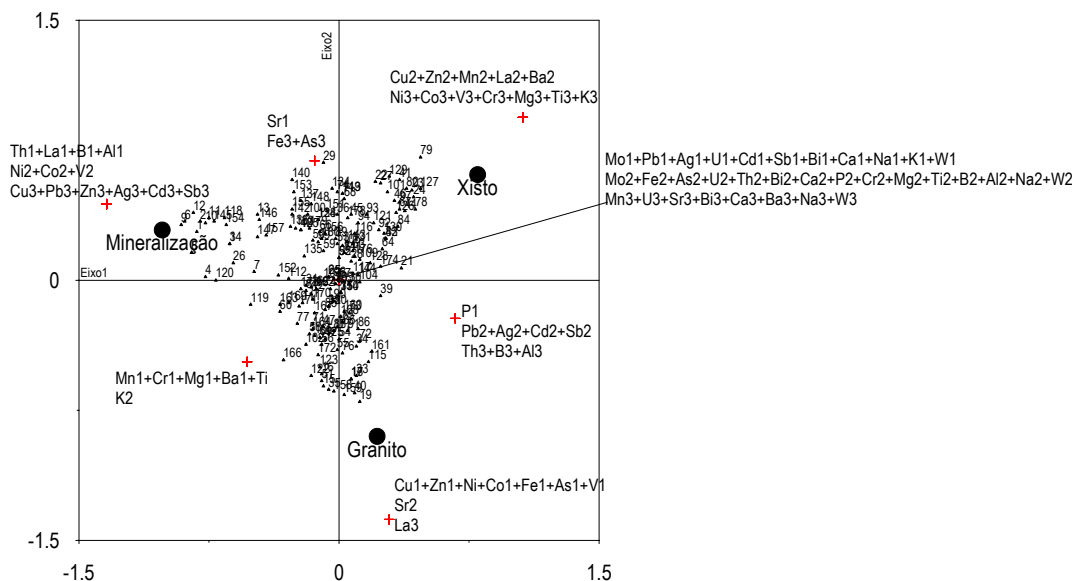


Figura 4.15 - Projecção nos eixos 1 e 2 das amostras representativas da mineralização, do granito e do xisto, projectando em suplementar os 176 indivíduos característicos das três zonas.

Nas figuras 4.16 e 4.17 estão cartografadas pontualmente as coordenadas dos eixos 1 e 2 resultantes da análise discriminante.

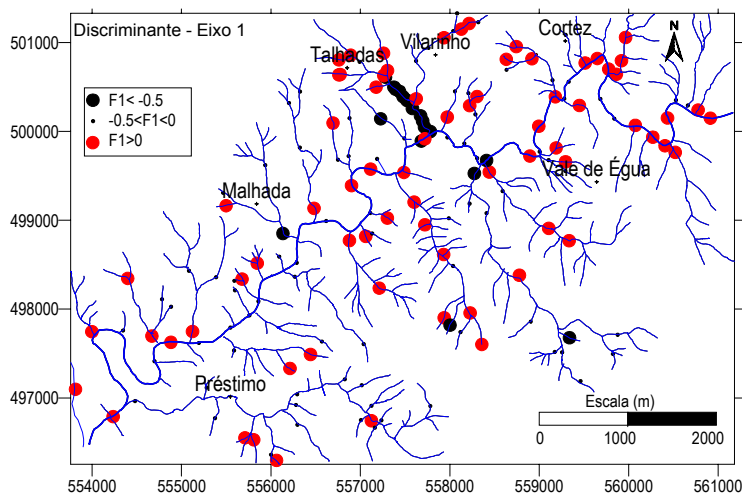


Figura 4.16 – Cartografia pontual das coordenadas dos indivíduos no eixo 1.

Da análise da figura 4.16 verifica-se que os valores das coordenadas inferiores a 0.5 evidenciam as zonas associadas à mineralização das Talhadas e outras zonas possivelmente mineralizadas existentes na zona. A figura 4.17 separa a zona de granitos ($F2 < 0.4$ – a preto) da zona de xistos ($F2 > 0.4$ – a vermelho), o que é confirmado pela sobreposição com a geologia.

Verifica-se, ainda, que as zonas que apresentam valores entre -0.4 e 0 são zonas que estão sob a influência de filões de quartzo, que são muito abundantes, principalmente a Este do Préstimo. No mapa apresentado na figura 4.17 estão apenas cartografados os filões assinalados na carta de Ávila Martins (1961), mas por observação no campo verifica-se a existência de número muito mais elevado destes filões.

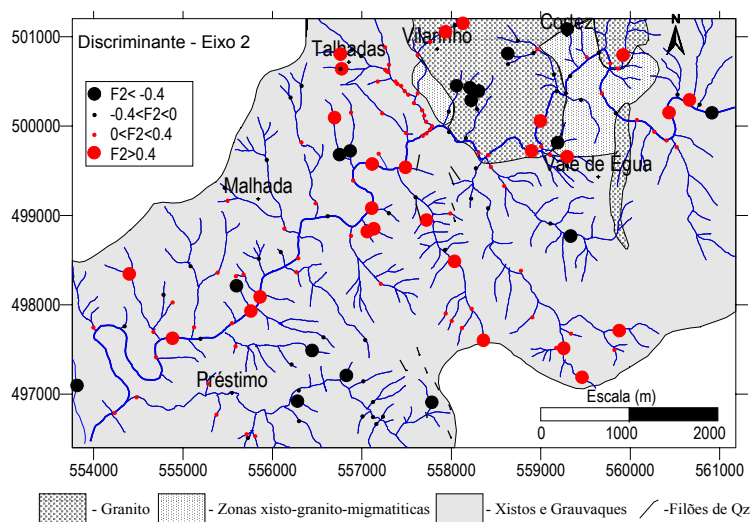


Figura 4.17 – Cartografia pontual das coordenadas dos indivíduos no eixo 2.

4.3.4 – Cartografia dos elementos vestigiais As, Ag, Sb, Pb, Cu, Fe, Cd e Zn

A análise em componentes principais e a análise de correspondências permitiu-nos seleccionar as variáveis que serão objecto de um estudo mais pormenorizado. Estas variáveis (As-Ag-Sb-Pb-Cu-Fe-Cd-Zn) são as explicadas pelo 1º eixo. Na figura 4.18 estão representadas as rectas de frequência cumuladas dos elementos seleccionados.

Da observação da figura 4. 18 podemos concluir que:

- ❖ As variáveis As, Cu, Ag e Sb têm uma distribuição bimodal, sugerindo a existência de duas populações distintas no conjunto estatístico. Nestes casos procedeu-se à separação das populações segundo o método de Lepeltier (1969). Relativamente à variável Sb, verifica-se que cerca de 63% da população tem o mesmo valor (3 ppm) correspondente ao limite de detecção. Neste caso, optou-se por calcular o “background” (b) e os valores (b+s e b+2s) excluindo as amostras com o valor de 3 ppm, correndo, desta forma, o risco de estar a sobrevalorizar o “background”.

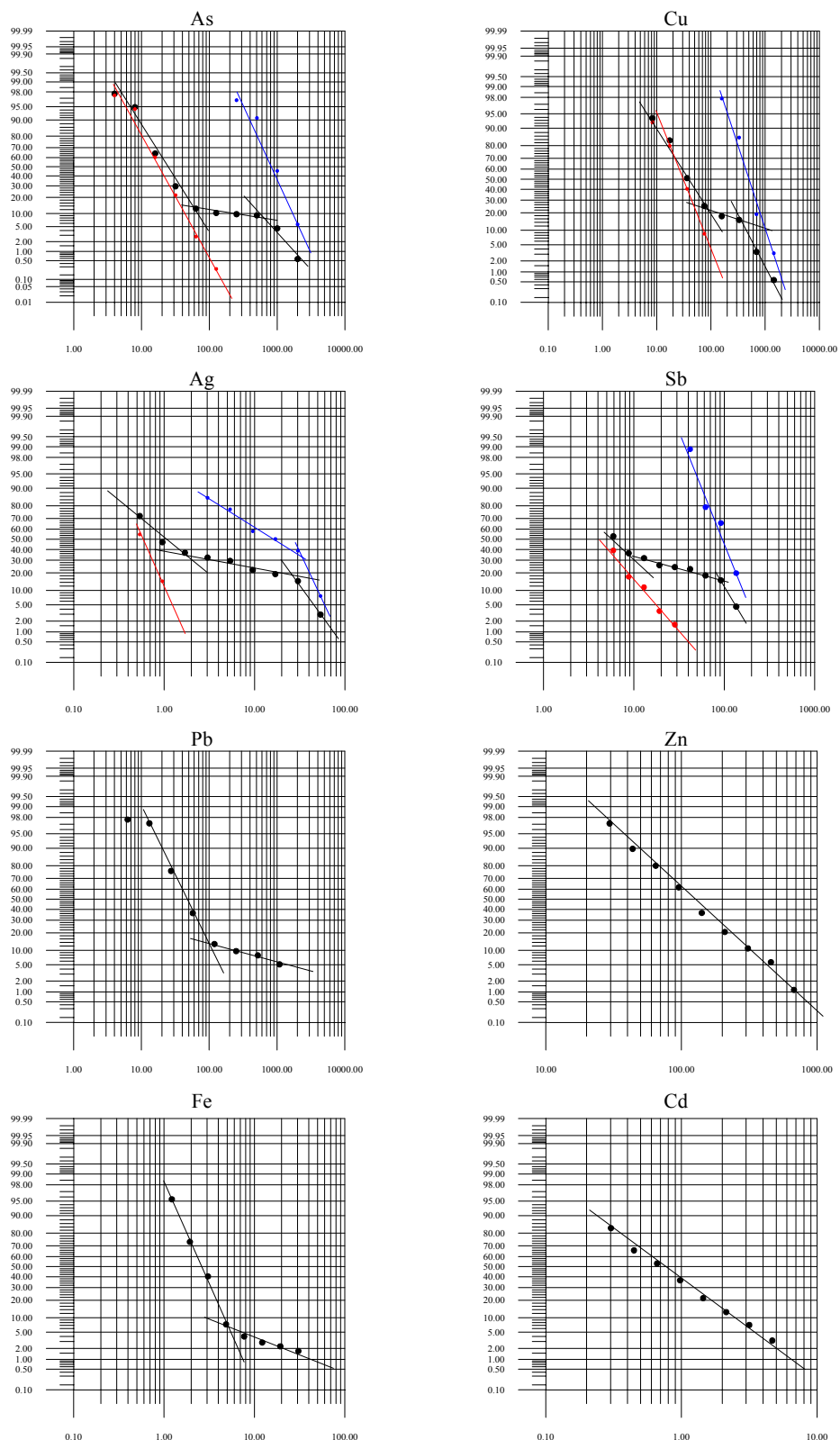


Figura 4.18 – Rectas de frequências cumuladas para as variáveis As, Cu, Ag, Sb, Pb, Zn, Fe e Cd.

- ❖ O Pb e o Fe apresentam no universo estatístico um excesso de altos valores.

❖ O Zn e o Cd distribuem-se segundo uma lei unimodal lognormal.

O Quadro 4.3 apresenta os valores do “background” (b), (b+s) e do “threshold” (b+2s).

Quadro 4.3 - “Background” (b) e valores de b+s e b+2s.

	As (ppm)		Cu (ppm)		Ag (ppm)		Sb (ppm)		Pb (ppm)	Zn (ppm)	Fe (%)	Cd (ppm)
	1ª Po	2ª Po	1ª Po	2ª Po	1ª Po	2ª Po	1ª Po	2ª Po				
b	19	800	30	500	0.6	18	5	95	48	145	2.8	0.8
b+s	50	1600	60	900	1.2	35	10	160	90	280	4.0	1.8
b+2s	70	2800	120	1600	1.6	70	22	210	170	560	6.1	4.6

Nota: todos os valores foram calculados graficamente utilizando o método de Lepeltier (1969).

1ª Po – 1ª população; 2ª Po – 2ª população.

4.3.4.1 – Cartografia pontual das variáveis

As figuras 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26 apresentam a cartografia pontual dos valores “totais” do As, Ag, Sb, Pb, Cu, Fe, Cd e Zn, assim como a variação espacial das concentrações dos vários elementos químicos nos sedimentos das linhas de água. Os limites das classes cartografadas correspondem aos valores de b, b +s e b+2s. No caso dos elementos com distribuições bimodais os limites utilizados na cartografia corresponderam aos parâmetros da população não anómala.

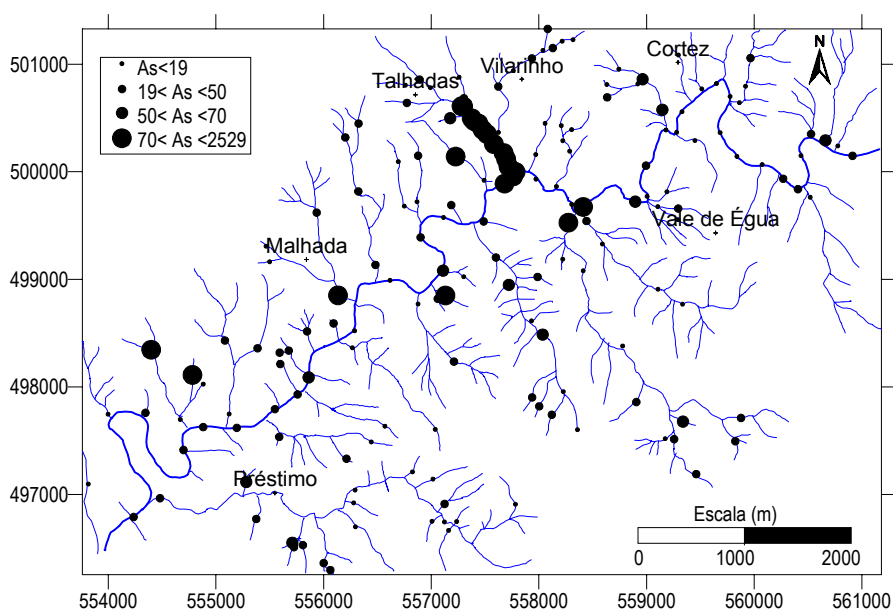


Figura 4.19 – Distribuição dos teores “totais” de As nos sedimentos.

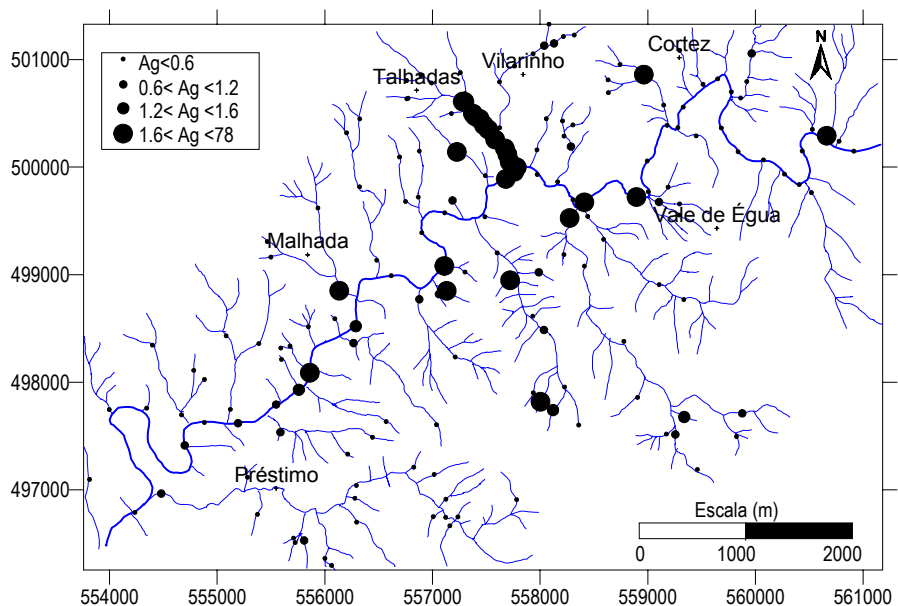


Figura 4.20 – Distribuição dos teores “totais” de Ag nos sedimentos.

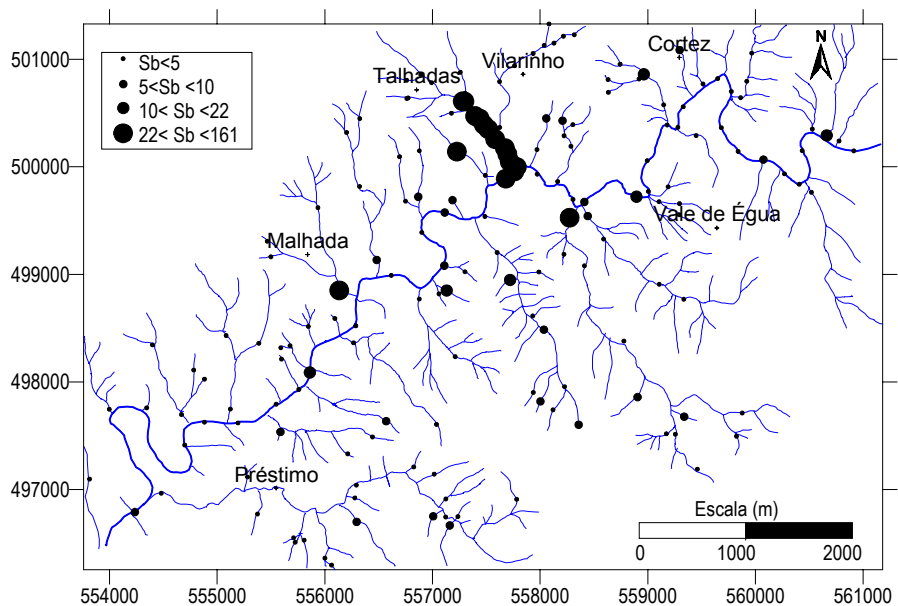


Figura 4.21 – Distribuição dos teores “totais” de Sb nos sedimentos.

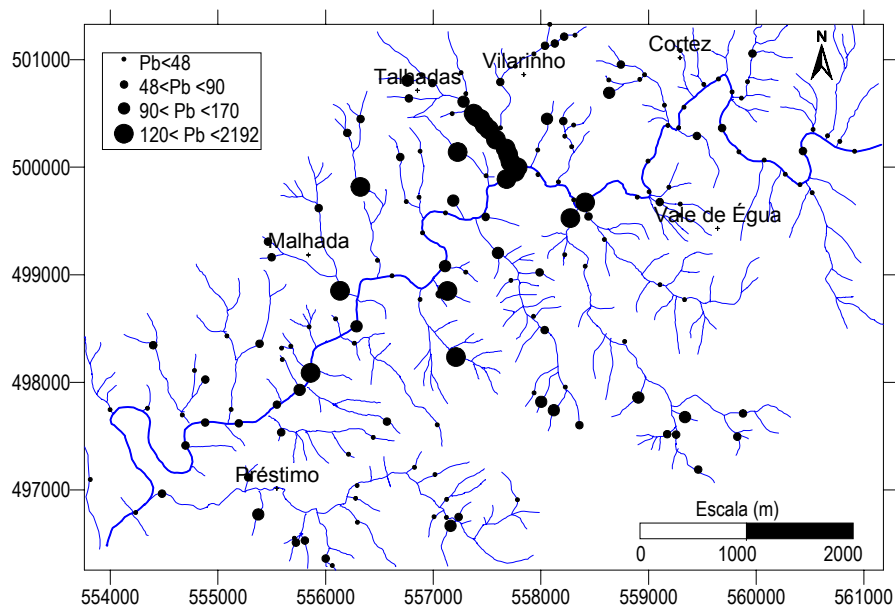


Figura 4.22 – Distribuição dos teores “totais” de Pb nos sedimentos.

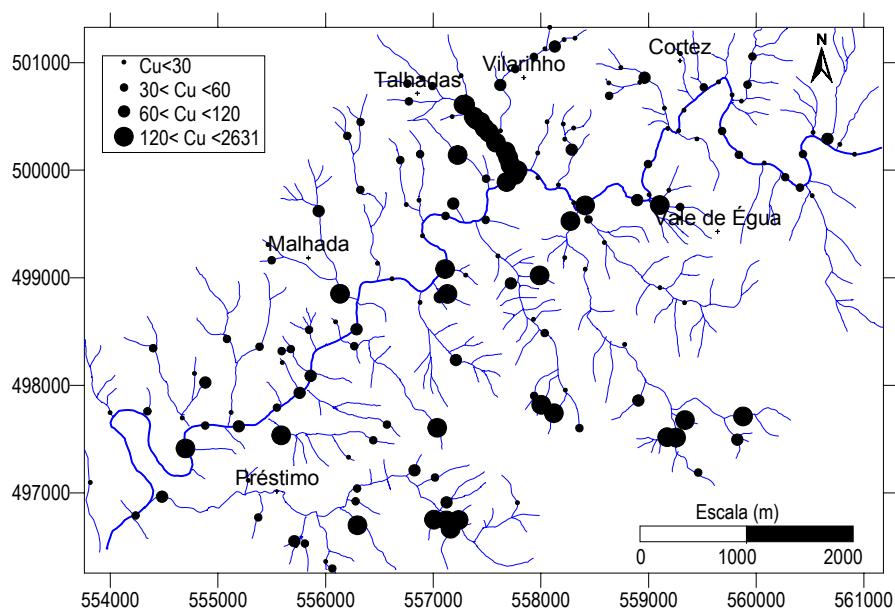


Figura 4.23 – Distribuição dos teores “totais” de Cu nos sedimentos.

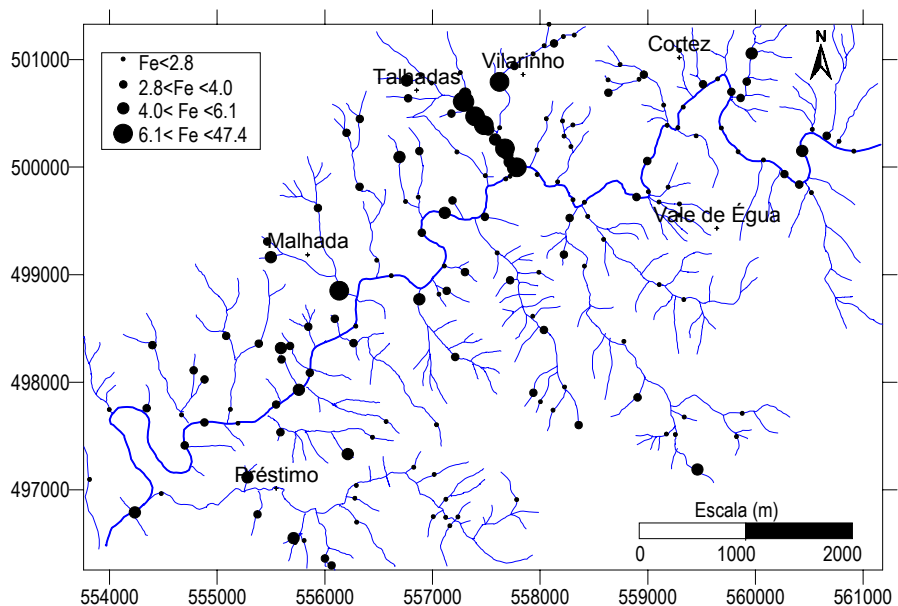


Figura 4.24 – Distribuição dos teores “totais” de Fe nos sedimentos.

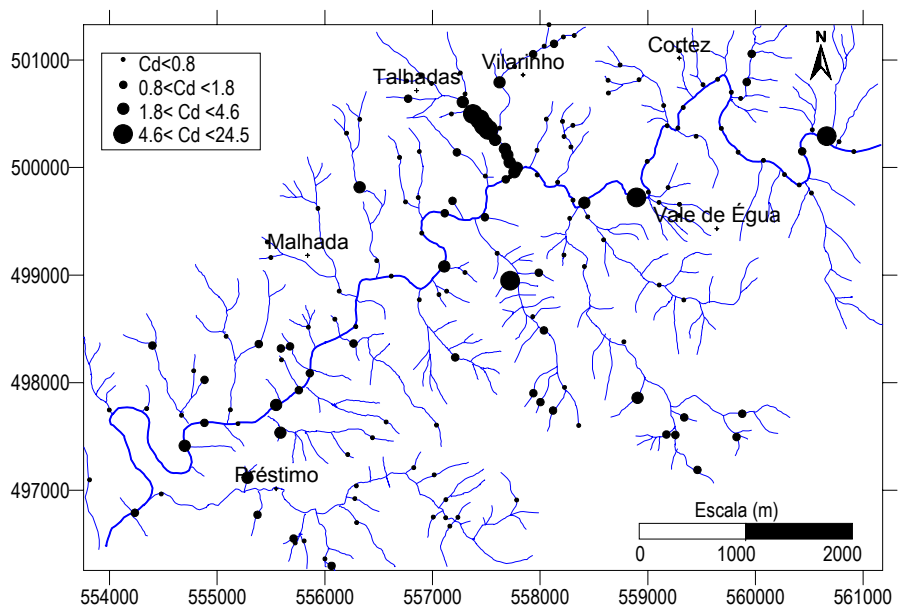


Figura 4.25 – Distribuição dos teores “totais” de Cd nos sedimentos.

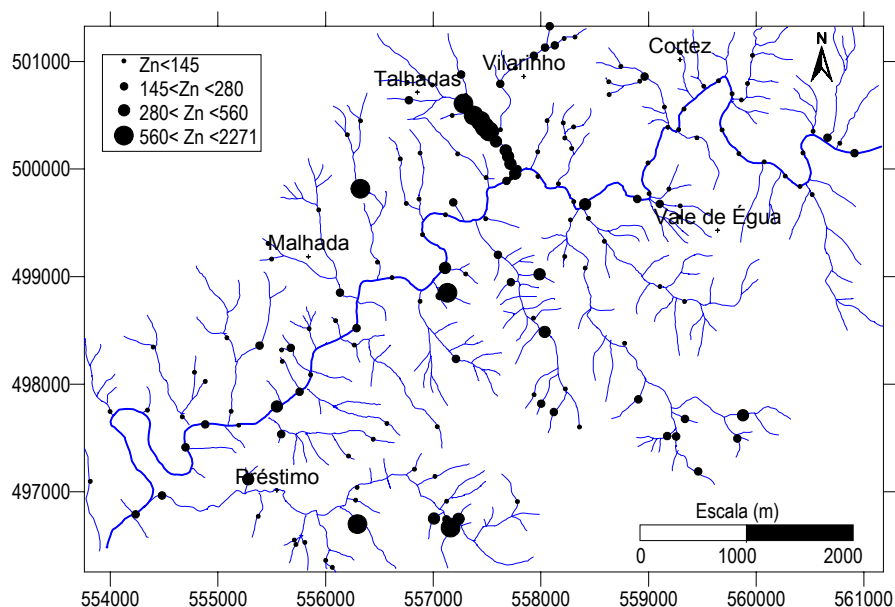


Figura 4.26 – Distribuição dos teores “totais” de Zn nos sedimentos.

A apreciação conjunta das cartas pontuais dos diferentes elementos (As, Ag, Sb, Pb, Cu, Fe, Cd e Zn) nos sedimentos de corrente, ressaltam algumas zonas onde os teores totais são muito elevados, nomeadamente:

- ❖ na linha de água (ribeira de Santos) que passa na zona da mina das Talhadas, que é alimentada pelas águas de escorrência proveniente das antigas galerias e das escombreyras;
- ❖ na margem esquerda do rio Alfusqueiro, na zona de contacto entre o granito e o xisto;
- ❖ na linha de água proveniente da mina da Malhada excepto para o Cd e o Zn.

Verifica-se ainda, que no caso do Cu existem outras zonas distintas com teores superiores ao b+2s coincidindo, em alguns locais, com a imagem da Ag. Convém realçar que os teores elevados detectados na ribeira de Santos drenando a mina das Talhadas diminuem no rio Alfusqueiro, havendo pontualmente, no rio, teores elevados.

4.3.4.2 – Índice de Enriquecimento: cartografia

Interpretar conjuntos de dados, entre eles resultados analíticos de vários elementos químicos, pode ser uma tarefa complicada devido à grande quantidade de elementos e/ou de amostras envolvidas. Uma das abordagens adoptadas na simplificação de dados multivariados

consiste na determinação de índices (Tomlinson et al., 1980; Nimick & Moore, 1991; Chon et al., 1996) que integrem a informação referente a cada amostra num só valor, o qual pode ser utilizado na interpretação para fins comparativos.

A fim de resumir a informação contida nas cartas de teores pontuais e de relacionar os teores “totais” dos vários elementos em cada amostra de sedimento com os respectivos valores do fundo geoquímico extraídos das rectas de frequência cumulados, recorreu-se ao cálculo de um índice de enriquecimento.

O índice de enriquecimento utilizado baseou-se na filosofia inerente ao índice proposto por Chon et al. (1996). O índice pode ser determinado a nível de um local, de uma zona ou de uma região (índice médio). No presente caso, o índice define o grau de enriquecimento/contaminação por metais na região envolvente da mina das Talhadas, quer à escala do local de amostragem quer na totalidade da zona. Os valores inferiores ou iguais a 1 indicam que os metais se encontram em níveis considerados de fundo, os valores superiores a 1 revelam que, em média, os teores dos metais estão acima do respectivo fundo geoquímico e que qualquer enriquecimento pode resultar ou de adições antrópicas ou de fontes geológicas naturais. Apesar de nenhum metal controlar o índice, cada um tem a sua importância relativa na construção do mesmo (Moreno, 2000).

Os elementos seleccionados para o cálculo deste índice foram, o Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, As, Cd, Sb, Cr e Ag uma vez que parte das amostras apresentam teores que excedem os níveis toleráveis, sendo todos potencialmente tóxicos para o homem e animais quando em concentrações elevadas. Os níveis toleráveis são as concentrações aproximadas dos elementos no solo, no qual as colheitas produzidas são consideradas seguras para a saúde do homem e dos animais (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Calculou-se em primeiro lugar o factor de enriquecimento (FE) de cada metal, dividindo o teor químico numa dada amostra pelo respectivo valor de fundo. Em seguida, determinou-se o valor do somatório dos valores de FE e dividiu-se o valor obtido pelo número total de elementos químicos analisados (N):

$$IE = \frac{\frac{Cu}{30} + \frac{Pb}{48} + \frac{Zn}{145} + \frac{Ni}{18} + \frac{Co}{8} + \frac{Mn}{145} + \frac{Fe}{2.8} + \frac{As}{19} + \frac{Cd}{0.8} + \frac{Sb}{5} + \frac{Cr}{25} + \frac{Ag}{0.6}}{N} = \frac{\sum FE}{N}$$

A cartografia das várias classes de IE permite evidenciar a degradação progressiva da qualidade dos sedimentos da ribeira de Santos. Na figura 4.27 estão representadas 6 classes de enriquecimento/contaminação dos sedimentos. A primeira ($IE < 1$) constituída pelas amostras do fundo geoquímico inclui 47.7% das amostras. As classes $1 \leq IE < 2$, $2 \leq IE < 3$ e $3 \leq IE < 4$ incluem, respectivamente 26.7%, 8.5% e 2.3% do número total de amostras. As classes $4 \leq IE < 5$ e $IE > 5$ com 0.6% e 14.2% das amostras, são classes de valores extremos, que incluem, em conjunto, 25 amostras com valores anómalos.

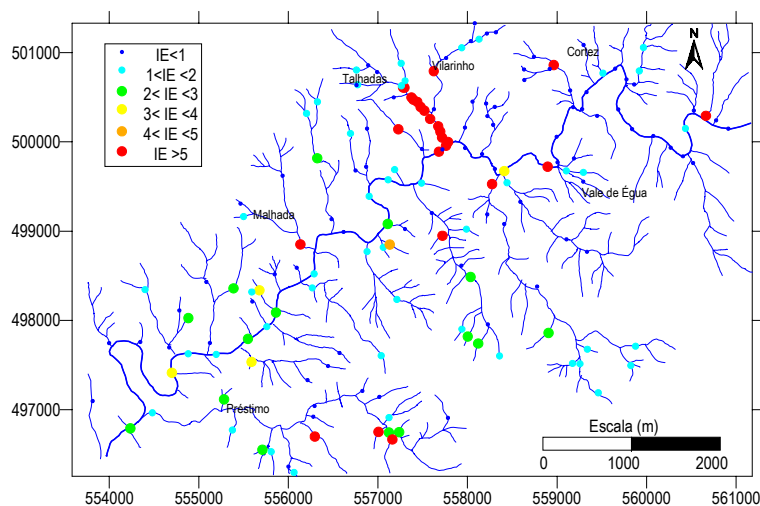


Figura 4.27 - Cartografia do índice de enriquecimento (IE) para os sedimentos de linhas de água da área envolvente à mina das Talhadas.

Como se pode observar na figura 4.27, as amostras da classe $IE > 5$ evidenciam forte contaminação, concentrando-se maioritariamente na ribeira de Santos que drena toda a área da mina das Talhadas. Com base nos valores do índice de enriquecimento de cada amostra cartografada determinou-se o valor de IE para a ribeira de Santos. Verifica-se que o valor mínimo IE é de 1.1, enquanto que o valor máximo de IE é 20.3 (IE médio é 13.7) o que nos permite afirmar que esta linha apresenta um índice de enriquecimento/contaminação muito elevada.

A figura 4.28 apresenta a variação do IE nas amostras de sedimentos colhidas ao longo da ribeira de Santos.

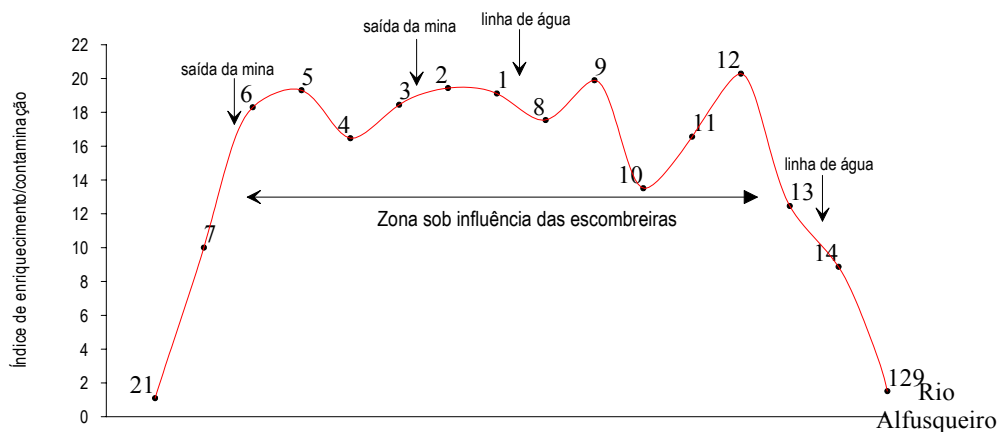


Figura 4.28 – Variação do IE nas amostras de sedimento colhidas ao longo da ribeira de Santos.

Da análise da figura 4.28 verifica-se que a presença das escombrelas junto à linha de água é uma das origens mais importante dos altos teores nos sedimentos. A água que sai da mina com altos teores em metais constitui, também, uma das fontes importantes de metais devido à precipitação por mudanças de pH e Eh. Observa-se também que há uma ligeira diminuição dos teores com a entrada de linhas de água (efeito de diluição). Convém referir que a contribuição das escombrelas depositadas ao longo da linha de água, na proximidade da amostra 10 é reduzida devido ao facto desta amostra ter sido colhida junto à zona da antiga fábrica onde existe uma barragem que impede o contacto das escombrelas com a linha de água.

A figura 4.29 apresenta a variação dos factores de enriquecimento (FE) dos vários elementos químicos ao longo da linha de água, mostrando a contribuição de cada elemento no cálculo do índice de enriquecimento/contaminação.

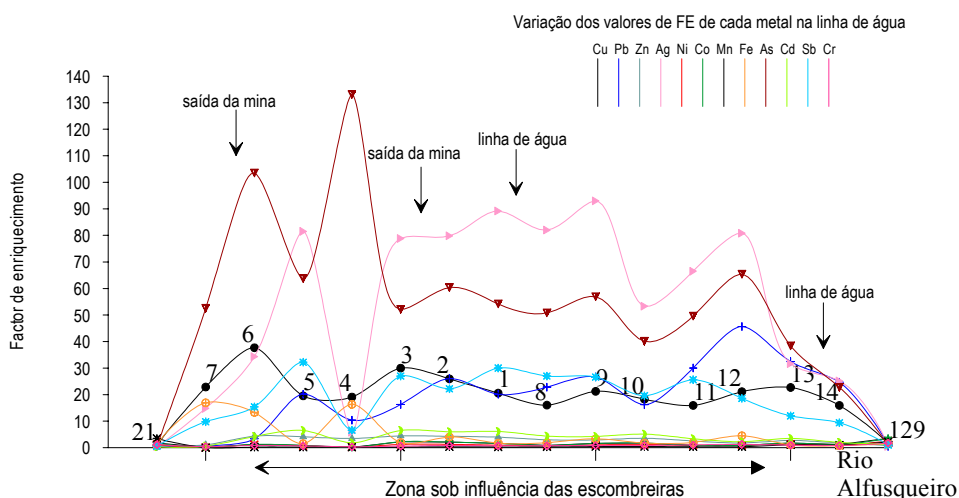


Figura 4.29 – Variação dos factores de enriquecimento dos vários metais nos sedimentos da ribeira de Santos.

Da observação da figura 4.29 verifica-se que algumas amostras apresentam valores de FE muito elevados. Refere-se o caso das amostras 6 e 4 em que o valor de FE relativamente ao As é, respectivamente, cerca de 100 e 140 vezes superior ao valor de fundo. A amostra 4 apresenta comportamento distinto para os diferentes elementos, isto é, há um aumento do valor de FE para as variáveis As e Fe enquanto que nos outros elementos Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Cd, Sb, Cr e Ag há um decréscimo. Verifica-se, também, que o comportamento do FE da variável As, ao longo do perfil, é muito semelhante ao do FE do Fe.

Quadro 4.4 – Valores do FE médio dos vários elementos químicos na ribeira de Santos.

	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Cd	Sb	Cr
FE médio	25.7	24.7	3.8	68.2	1.4	1.9	0.9	6.1	70.4	4.10	23.6	1.2

O quadro 4.4 mostra os valores médios do factor de enriquecimento de cada metal na linha de água que drena a mina das Talhadas. Verifica-se que apenas a variável Mn apresenta um FE inferior a 1, indicando não haver enriquecimento em Mn relativamente ao valor de fundo. Da análise do quadro 4.4 podemos ordenar por ordem decrescente a contribuição dos elementos no calculo do IE: As > Ag > Cu > Pb > Sb > Fe > Cd > Zn > Co > Ni > Cr > Mn.

Em termos de contaminação da linha de água destaca-se a contribuição do As, bem como dos outros metais. Esta contaminação tem como origem as escombreliras e as águas ácidas que saem das duas bocas da mina.

4.3.5 – Síntese Interpretativa

A Análise em Componentes Principais e a Análise de Correspondências permitiu-nos separar a associação de elementos que traduz a mineralização (As-Ag-Sb-Pb-Cu-Fe-Cd-Zn) da associação tradutora do contexto geológico. No contexto geológico não há uma separação evidente das duas principais unidades geológicas, o granito das Talhadas e o complexo xisto-grauváquico. Utilizando a AFC como uma técnica discriminante verifica-se que o granito está associado aos valores altos de La, enquanto que o xisto está associado aos valores altos de Ni, Co, V, Cr, Mg, Ti e K.

A cartografia dos elementos vestigiais que caracterizam a associação mineralógica permite-nos constatar que é ao longo da ribeira de Santos que se situam os valores mais elevados. Estes valores anómalos são traduzidos pelo índice de contaminação / enriquecimento pertencente à classe superior a 5. Do cálculo do factor de enriquecimento médio dos vários elementos vestigiais verificou-se que o elemento que mais contribuiu para o cálculo do índice de enriquecimento é o As.

Podemos concluir que a ribeira de Santos apresenta uma forte contaminação cuja origem pode ser encontrada nas escombrelas pertencentes à antiga mina das Talhadas.

4.4 – ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS VESTIGIAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA

4.4.1 - Introdução

A erosão de áreas mineiras activas ou inactivas e as descargas directas provenientes das escombrelas libertam elementos vestigiais ou formas minerais para o meio aquático. No caso de sulfuretos metálicos as concentrações dos metais dissolvidos em equilíbrio não dependem da concentração do material erodido (fase mineral) nem do baixo produto de solubilidade dos sulfuretos mas das concentrações que são determinadas por reacções de adsorção (fig.4.30 A). Devido ao facto de que a dissolução é uma reacção no estado sólido, as cinéticas jogam um papel muito importante e só as partículas metálicas se dissolverão (Fig. 4.30 B) (Salomons, 1995).

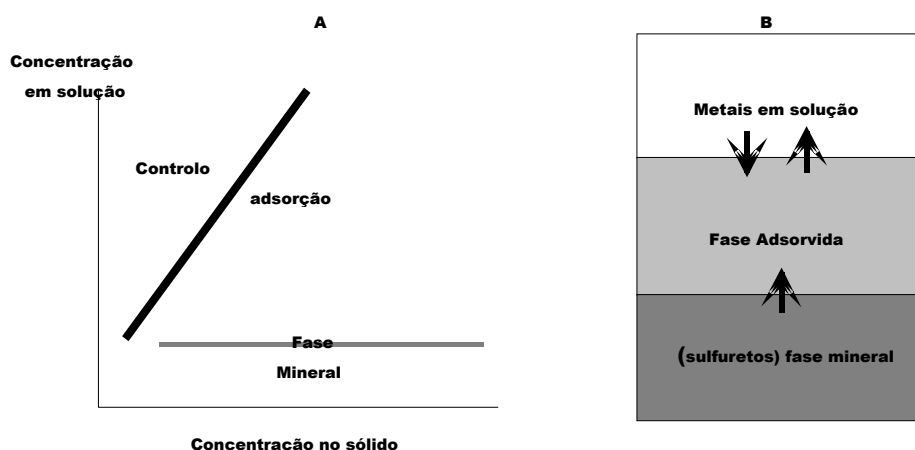


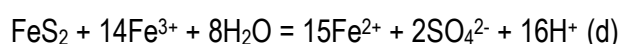
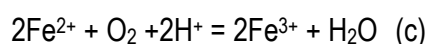
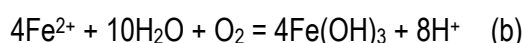
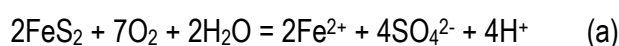
Figura 4.30 – (A) Correlação entre as concentrações dos metais em solução quando estão presentes minerais discretos (controlado pelo produto de solubilidade) e quando os metais estão adsorvidos numa fase sólida. (B) Libertação dos metais a partir de partículas de sulfuretos resultantes do material de escombreira ou de rocha erodida (Salomons, 1995).

Os sedimentos têm um papel muito importante na poluição das água com elementos vestigiais e, por outro lado, reflectem a qualidade do sistema água. Os sedimentos podem actuar como transportadores de possíveis fontes de poluição já que os metais não estão permanentemente fixos aos sedimentos e podem ser libertados para a coluna de água por alterações das condições ambientais provocadas por mudanças de pH, potencial redox ou pela presença de quelatos orgânicos (Förstner, 1995).

4.4.2 - Comportamento dos metais nas águas ácidas de drenagem

As fontes dos metais nas zonas mineiras são essencialmente, as escombreiras e os depósitos de material de desperdício. Quando estes materiais contêm sulfuretos (pirite) e estão em contacto com o oxigénio formam-se águas ácidas de drenagem (AAD). Dependendo do tipo de depósitos de escombreira e do material de desperdício esta AAD poderá conter níveis muito elevados de elementos vestigiais. Os pré requisitos para a formação da AAD são: a capacidade de gerar um ambiente ácido é maior do que a capacidade de neutralização por qualquer material alcalino, acesso ao oxigénio e à água, existência de uma taxa de precipitação maior do que a de evaporação.

O mineral mais comum que está na origem de uma drenagem ácida é a pirite (FeS_2). A oxidação da pirite dá-se por várias etapas, incluindo a formação de produtos secundários meta-estáveis tais como a ferrihidrite ($5\text{FeO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), schwertmanite (entre $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ e $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_3$), goetite ($\text{FeO}(\text{OH})$), bem com minerais secundários estáveis jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) e hematite (Fe_2O_3) (Nordstrom, 1979 & 1982; Sato, 1992; Jambor, 1994; Bigham, 1994; Bigham et al., 1996; Schwertmann et al., 1995; Kesler, 1997; Nordstrom & Alpers, 1999). A oxidação da pirite ocorre em quatro fases (Kleinman et al., 1981) representadas pelas seguintes reacções:



O processo de alteração da pirite pode ser descrito em três etapas:

Etapa I – Condições de pH do meio abaixo de 4.5, concentrações altas de sulfato e baixas de ferro valores de acidez baixos ou nulos. A reacção (a) ocorre quer abioticamente quer por oxidação bacteriológica directa. A reacção (b) é abiotica, e diminui de velocidade com a diminuição do pH.

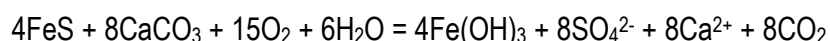
Etapa II – O pH da etapa II varia entre 2.5 e 4.5; existem valores elevados de sulfatos; acidez e o ferro total aumentam. A razão Fe^{3+}/Fe^{2+} é ainda baixo. Durante esta etapa a fase (a) procede-se abioticamente e por oxidação bacteriológica directa. A fase (b) é predominantemente determinada pela actividade da *T. Ferro-oxidans*.

Etapa III – Esta etapa ocorre para valores de pH abaixo de 2.5; com teores elevados de sulfato e ferro. A razão de Fe^{3+}/Fe^{2+} é alta. A reacção (c) é totalmente determinada pela oxidação bacteriológica. A reacção (d) é determinada pela cinética da reacção (c).

Estas três etapas são os factores primários, directamente envolvidos no processo de formação de águas ácidas (Ferguson & Erickson, 1988). A intensidade da geração de águas ácidas de drenagem é determinada por parâmetros químicos tais como o pH, a temperatura, concentração de oxigénio na fase gasosa e líquida, a actividade química do Fe(III) e a área de exposição da superfície dos sulfuretos metálicos.

Os parâmetros biológicos envolvidos na formação das AAD incluem: energia de activação biológica, uma densidade populacional de bactérias elevada, uma acentuada taxa de crescimento bacteriológica e fornecimento de nutrientes.

Não é demais salientar que certos factores secundários controlam o consumo ou a alteração dos produtos das reacções de geração das águas ácidas. A neutralização das AAD pode ocorrer quando minerais carbonatados (calcite, dolomite ou carbonatos de Sr, Fe ou Mn) estão presentes. Em depósitos de escombreira, algum CaO é por vezes libertado devido aos processos de extracção do metal e pode neutralizar a AAD. A combinação da reacção da oxidação da pirite e sua neutralização pelo carbonato de cálcio foi descrita por Williams et al. (1982) como:



Esta reacção mostra que duas moles de carbonato de cálcio são necessárias para neutralizar o ácido produzido por uma mole de pirite. Contudo, a quantidade de carbonato não está muitas vezes disponível por causa da precipitação do hidróxido de ferro ou porque o sulfato de cálcio pode formar “coatings” à volta das partículas e impedir a posterior neutralização. A

neutralização por carbonatos é um processo relativamente rápido e proporciona uma capacidade tampão a curto prazo. O ácido é, também, consumido através de reacções com os minerais silicatados (capacidade tampão a longo prazo).

Cabe ainda referir que os factores terciários (produtores e controladores de AAD) estão relacionados com a dimensão e compactação dos materiais que compõem os tailings e influenciam a produção do ácido, a sua migração e consumo. A advecção e a difusão do oxigénio são influenciados pelos materiais grosseiros dos tailings, resultando, assim, uma grande produção de ácido. Embora, os materiais de grão fino facilitem a promoção das reacções a disponibilidade do oxigénio pode ser limitada neste meio impedindo a formação de AAD. A modificação dos factores terciários e secundários pode ser considerada como uma das soluções da engenharia geoquímica para prevenir e impedir a formação de águas ácidas de drenagem.

O desenvolvimento da água ácida de drenagem depende da quantidade e natureza dos minerais consumidores de ácido (acid-consuming minerals) existentes nos depósitos situados na envolvente duma mina.

Outro mineral que pode ser considerado como produtor de água de drenagem ácida é a calcopirite. A oxidação completa da calcopirite pode ser escrita como



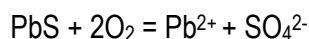
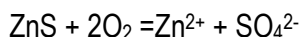
sem produção de ácido (Walder & Schuster, 1998). Contudo, a combinação da oxidação de ferro ferroso e a hidrólise da fase ferrica pode originar um processo produtor de ácido.



A calcopirite, em conjunto com a molibdenite, é conhecida como um dos mais resistentes sulfuretos à oxidação (Plumlee, 1999). Rimstidt et al. (1994) referem que a taxa de oxidação da calcopirite aumenta com o aumento da concentração do ferro ferrico, sendo inferior 1-2 vezes em relação à da pirite.

A esfalerite e a galena são dos mais importantes “produtores” de elementos vestigiais. Embora o Zn seja tóxico em concentrações muito elevadas, a esfalerite pode conter quantidades ambientalmente perigosas de Cd e Tl. Por outro lado, o Fe pode substituir significativamente o Zn na esfalerite. Se o ferro substitui o zinco, a esfalerite poderá estar na origem da produção de AAD (Walder & Schuster, 1998) devido à hidrólise da fase ferrica. O resultado mais comum da oxidação

da esfalerite é um lixiviado rico, com Zn dissolvido e sulfato com quantidades variáveis de Cd, enquanto que o da galena é anglesite secundária (PbSO_4) em equilíbrio com Pb^{2+} e SO_4^{2-} em solução, de acordo com as seguintes equações:



Os coatings de anglesite secundária na superfície da galena poderá aumentar a resistência à alteração, por causa da baixa solubilidade do sulfato e proteger o sulfureto do contacto directo com os reagentes oxidantes (Jambor & Blowers, 1998).

4.4.3 - Caracterização das águas ácidas de drenagem na mina das Talhadas

A principal fonte das AAD na ribeira de Santos é a saída das duas galerias da mina. As águas que saem da mina afectam toda a linha de água provocando a precipitação de películas de óxidos de ferro (“coatings”), observáveis à distância pela sua cor avermelhada.

Com a finalidade de estudar o comportamento dos elementos vestigiais na água da ribeira de Santos, realizaram-se quatro campanhas, em épocas do ano distintas (Anexo VII). Paralelamente à colheita das águas realizou-se também a amostragem de “coatings” nos mesmos locais da colheita das águas (Anexo VII).

Colheram-se seis amostras de água ao longo da ribeira de Santos (Figura 4.31) (duas foram colhidas nas bocas da mina (1 e 2), três na linha de água (3, 4 e 5) que drena as águas provenientes da mina e uma no rio Alfusqueiro (6)).

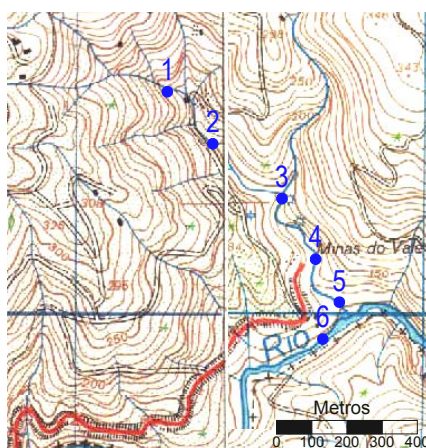


Figura 4.31 – Localização das amostras de água colhidas na linha de água que drena a mina das Talhadas.

Os quadros 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam os valores médios, a mediana, os valores mínimos e máximos, os VMA (Decreto de lei nº 236/98) para a rega, a razão entre a mediana e o VMA, do pH, Condutividade, HCO₃, Cl, NO₃, SO₄, Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Co, Cd, Cr, Ni e As, nas seis amostras colhidas na ribeira dos Santos.

Quadro 4.5 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 1

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	3.4	3.4	3.1 – 3.7	4.5-9.0	--
Condutividade	µ/cm	739	744	670 – 802	---	--
HCO ₃	ppm	0	0	0 – 0	---	--
Cl	ppm	8	7	6 – 10	70*	0.1
NO ₃	ppm	2	2	0 – 2	50*	0.04
SO ₄	ppm	325	321	321 – 334	575*	0.6
Na	ppm	7	7	6 – 7	--	--
K	ppm	2	2	2	--	--
Ca	ppm	6	6	4 – 8	--	--
Mg	ppm	16	16	15 – 17	--	--
Fe	ppb	25125	19550	18925– 36900	5000*	3.9
Cu	ppb	6470	5500	5010 – 8900	5000	1.1
Pb	ppb	43	43	37 – 50	20000	0.0
Zn	ppb	19967	21400	11800– 26700	10000	2.1
Mn	ppb	642	690	540 – 695	10000	0.7
Co	ppb	373	430	250 – 440	10000	0.43
Cd	ppb	83	100	50 – 100	50	2.0
Cr	ppb	6	5	0 – 13	20000	0.0
Ni	ppb	555	615	360 – 690	2000	0.31
As	ppb	2	0	0 - 5	10000	0.0

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 4.5 verifica-se que a amostra 1 apresenta valores de pH claramente ácidos, que de acordo com os VMA lhe confere um carácter impróprio para a rega. Esta água apresenta valores elevados em sulfatos, em Fe, Cu e Zn. A razão mediana/VMA é superior a 1 para o Fe, Cu, Zn e Cd o que torna esta água imprópria para rega.

Quadro 4.6 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 2

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	5.1	5.1	4.10 – 5.2	4.5-9.0	--
Condutividade	µ/cm	258	265	226 – 284	--	--
HCO ₃	ppm	0.4	0	0 – 1	--	--
Cl	ppm	11	10	10 – 13	70*	0.14
NO ₃	ppm	1	1	0 – 2	50*	0.02
SO ₄	ppm	89	89	82 – 95	575*	0.15
Na	ppm	9	9	9 – 10	--	--
K	ppm	2	2	2	--	--
Ca	ppm	9	9	8 – 9	--	--
Mg	ppm	6	6	5 – 6	--	--
Fe	ppb	6830	5815	49 – 14625	5000*	1.16
Cu	ppb	331	420	64 – 510	5000	0.08
Pb	ppb	21	24	10 – 29	20000	0.0
Zn	ppb	4559	6600	78 – 7000	10000	0.66
Mn	ppb	361	420	200 – 463	10000	0.04
Co	ppb	103	103	82 – 125	10000	0.01
Cd	ppb	54	50	50 – 63	50	1.0
Cr	ppb	1	0	0 – 4	20000	0.0
Ni	ppb	143	147	134 – 149	2000	0.07
As	ppb	3	3	0 – 9	10000	0.0

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 4.6 verifica-se que os valores de pH variam entre 4.10 e 5.2, o que nos indica estarmos em presença de águas ácidas. O Fe apresenta uma elevada variação de teores

(49 e 14625 ppb). A razão mediana/VMA é superior a 1. Os elementos Cu e Zn apresentam, também, uma diferença significativa de valores entre o mínimo e máximo. O Cd apresenta uma razão mediana/VMA igual a 1. A amostra 2 é imprópria para a rega devido aos teores elevados em Fe e Cd.

Quadro 4.7 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 3

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	4.3	4.3	4.1 – 4.5	4.5-9.0	--
Condutividade	μ/cm	154	152	149 – 162	--	--
HCO ₃	ppm	0	0	0 – 1	--	--
Cl	ppm	10	10	9 – 11	70*	0.14
NO ₃	ppm	6	6	6 - 7	50*	0.12
SO ₄	ppm	41	37	34 – 52	575*	0.06
Na	ppm	8	8	8	--	--
K	ppm	1	1	1	--	--
Ca	ppm	4	3	3 – 6	--	--
Mg	ppm	3	3	3 – 4	--	--
Fe	ppb	600	243	0 – 1557	5000*	0.05
Cu	ppb	585	520	510 – 725	5000	0.10
Pb	ppb	22	21	17 – 28	20000	0.0
Zn	ppb	3217	3500	2500 – 3650	10000	0.35
Mn	ppb	110	104	85 – 141	10000	0.01
Co	ppb	48	44	44 – 55	10000	0.0
Cd	ppb	13	15	10 – 15	50	0.30
Cr	ppb	0	0	0	20000	0.0
Ni	ppb	68	71	61 – 72	2000	0.04
As	ppb	1	0	0 - 3	10000	0.0

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 4.7 verifica-se que os valores de pH variam entre 4.1 e 4.5. Estes valores tornam esta água imprópria para rega quando os valores de pH são inferiores a 4.5 .

Relativamente aos elementos vestigiais a amostra 3 pode ser utilizável para rega, pois não apresenta valores de razão mediana/VMA superiores a 1. Contudo, os valores de pH inviabilizam a sua utilização para fins de rega.

Quadro 4.8 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 4

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	4.5	4.4	4.2 – 4.10	4.5-9.0	--
Condutividade	μ/cm	120	112	102 – 146	--	--
HCO ₃	ppm	4	1	0 – 12	--	--
Cl	ppm	9	9	8 – 11	70*	0.13
NO ₃	ppm	5	5	4 – 6	50*	0.10
SO ₄	ppm	27	22	21 – 38	575*	0.04
Na	ppm	7	7	7 – 8	--	--
K	ppm	1	1	1	--	--
Ca	ppm	3	3	2 – 5	--	--
Mg	ppm	2	2	2 – 3	--	--
Fe	ppb	338	125	0 – 888	5000*	0.03
Cu	ppb	242	209	126 – 390	5000	0.04
Pb	ppb	7	7	0 – 15	20000	0.0
Zn	ppb	2202	2375	1690 – 2540	10000	0.23
Mn	ppb	77	58	52 – 121	10000	0.0
Co	ppb	18	24	4 – 25	10000	0.0
Cd	ppb	10	10	10 – 10	50	0.20
Cr	ppb	0	0	0	20000	0.0
Ni	ppb	45	44	38 – 52	2000	0.02
As	ppb	0	0	0 – 1	10000	0.0

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 4.8 constata-se que o pH varia entre 4.2 e 4.10, valores que se encontram muito próximos dos valores admissíveis para rega. A amostra 4, relativamente aos elementos vestigiais, é uma água que pode ser utilizável para rega, pois apresenta valores de razão mediana/VMA muito próximos a zero.

Quadro 4.9 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 5

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	4.3	4.2	3.8 – 4.7	4.5-9.0	--
Condutividade	µ/cm	131	122	108 – 164	--	--
HCO ₃	ppm	0	0	0 – 0	--	--
Cl	ppm	9	9	8 – 10	70*	0.13
NO ₃	ppm	5	5	5 – 5	50*	0.10
SO ₄	ppm	35	27	24 – 55	575*	0.05
Na	ppm	8	8	7 – 8	--	--
K	ppm	1	1	1	--	--
Ca	ppm	3	3	3 – 4	--	--
Mg	ppm	3	3	2 – 3	--	--
Fe	ppb	483	406	45 – 997	5000*	0.08
Cu	ppb	603	790	68 – 950	5000	0.16
Pb	ppb	20	20	16 – 24	20000	0.0
Zn	ppb	1888	2350	185 – 3130	10000	0.24
Mn	ppb	113	97	63 – 179	10000	0.01
Co	ppb	36	33	15 – 60	10000	0.0
Cd	ppb	12	10	10 – 15	50	0.20
Cr	ppb	0	0	0	20000	0.0
Ni	ppb	62	54	48 – 83	2000	0.03
As	ppb	0	0	0 - 1	10000	0.0

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 4.9 verifica-se que a água apresenta valores de pH ácidos (valores variando ente 3.8 e 4.7), inferiores ao VMA para rega, com excepção da campanha em que o valor

de pH registado foi de 4.7. A amostra 5, relativamente aos elementos vestigiais, é uma água utilizável para rega, pois apresenta valores de razão mediana/VMA muito próximos de zero.

Quadro 4.10 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 6

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	6.0	6.1	5.8 – 6.1	4.5-9.0	--
Condutividade	μ/cm	54	50	49 – 63	--	--
HCO ₃	ppm	7	6	5 – 10	--	--
Cl	ppm	7	6	6 – 8	70*	0.01
NO ₃	ppm	4	4	3 – 6	50*	0.08
SO ₄	ppm	5	5	5	575*	0.01
Na	ppm	5	5	5 – 6	--	--
K	ppm	1	1	1	--	--
Ca	ppm	2	2	1 – 2	--	--
Mg	ppm	1	1	1	--	--
Fe	ppb	46	67	0 – 70	5000*	0.01
Cu	ppb	33	34	24 – 42	5000	0.01
Pb	ppb	12	7	0 – 30	20000	0.0
Zn	ppb	180	197	130 – 212	10000	0.02
Mn	ppb	9	9	0 – 18	10000	0.0
Co	ppb	2	2	0 – 4	10000	0.0
Cd	ppb	0	0	0	50	0.0
Cr	ppb	0	0	0	20000	0.0
Ni	ppb	8	11	0 – 12	2000	0.01
As	ppb	0	0	0	10000	0.0

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 4.10 constata-se que, na amostra 6, os valores obtidos para os diferentes elementos analisados apresentam-se abaixo dos diferentes VMA o que confere à água características óptimas para a rega. Por outro lado, os valores de pH (5.8-6.1) enquadram-se nos limites dos valores de VMA.

Da análise global dos quadros 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 verifica-se que as amostras 1 e 2 apresentam valores que as tornam impróprias para a rega, as 3, 4 e 5 apresentam valores de pH que em determinadas estações do ano as levam a ser consideradas como águas impróprias para a rega (estação do Verão e Outono). A amostra 6 é uma água que se pode usar para a rega.

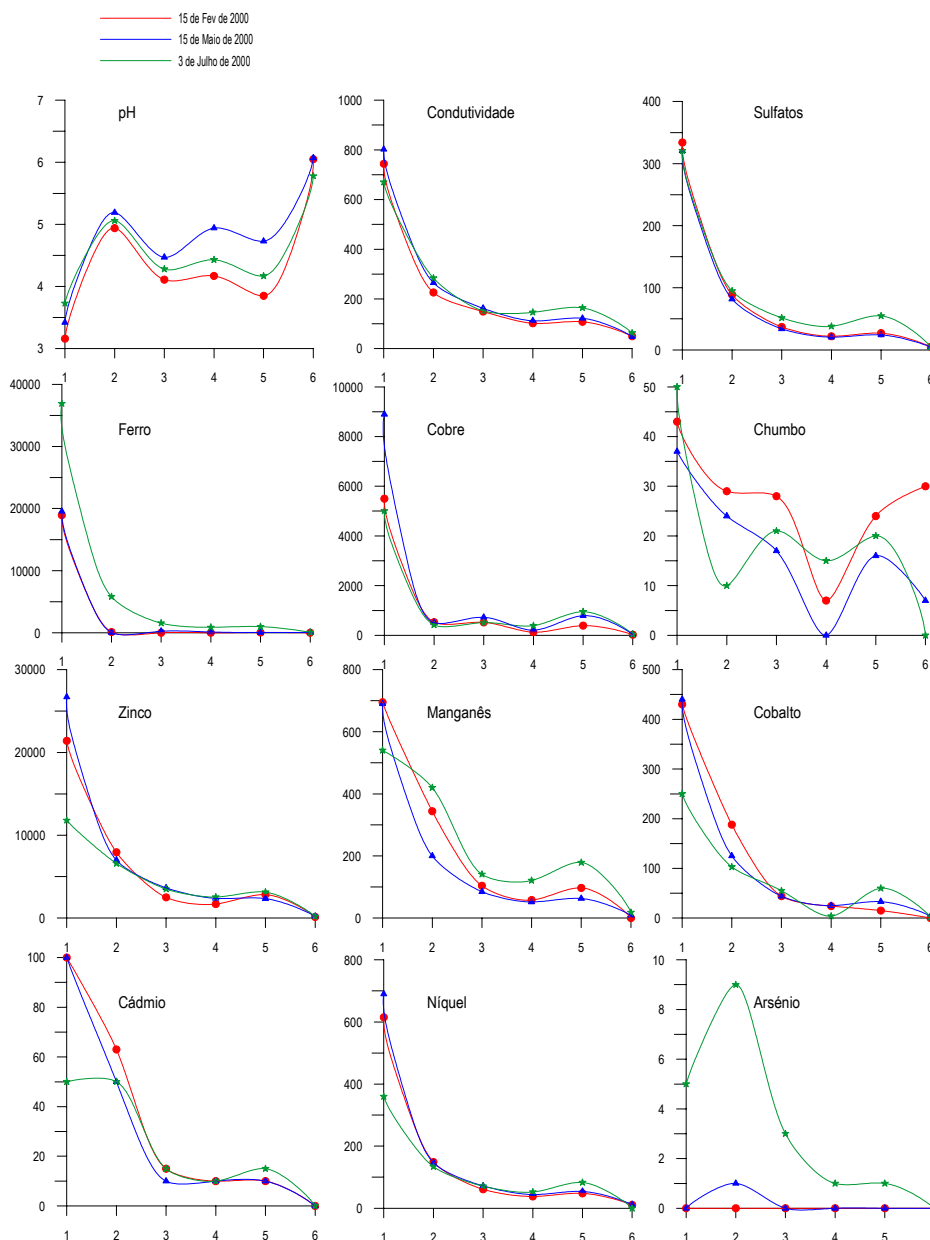


Figura 4.32 – Variação temporal dos parâmetros (pH e condutividade) e dos teores dos elementos maiores e vestigiais (SO_4 , Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Co, Cd, Cr, Ni e As) na componente dissolvida (valores em ppb) das amostras de água. As colheitas referem-se às datas de 15 de Fevereiro, 15 de Maio e 3 de Julho de 2000.

Com a finalidade de determinar a dispersão longitudinal dos elementos vestigiais na ribeira de Santos foram projectadas em função da distância, as concentrações de SO₄, Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Co, Cd, Cr, Ni, As, os valores de pH e condutividade das amostras de água (figura 4.32)

Da observação da figura 4.32 verifica-se que:

- ❖ A variação temporal do pH tem um comportamento semelhante nas três campanhas de amostragem, apesar de, na primeira campanha de amostragem os valores de pH serem mais baixos (ácidos) do que nas restantes campanhas. Estes valores são explicados pelo facto destas amostras terem sido colhidas num mês de pouca precipitação, sendo o caudal da ribeira reduzido. A segunda campanha foi a mais influenciada por valores elevados de precipitação, registando-se valores mais elevados de pH explicados por um maior efeito de diluição. Note-se que, quando as águas da ribeira de Santos chegam ao rio Alfusqueiro, este apresenta valores normais de pH. As amostras colhidas na primeira saída da mina (1) apresentam valores muito mais baixos do que as colhidas na segunda boca (2).
- ❖ As imagens da condutividade SO₄, Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Cd e Ni são muito semelhantes, isto é, a amostra 1 apresenta valores muito elevados havendo uma diminuição marcada nos valores da condutividade e nos teores dos elementos entre a amostra 1 e a amostra 2. Os valores vão diminuindo ao longo da ribeira, registando-se um ligeiro aumento na amostra 5. Na amostra 6 os teores são praticamente nulos.
- ❖ A imagem do Pb apresenta variações distintas nas diferentes campanhas, ainda que a primeira e a segunda campanha sejam semelhantes. É excepção a amostra 6 em que na primeira campanha ocorre um aumento dos teores. Na amostra 4 ocorre uma diminuição significativa dos teores, verificando-se o mesmo comportamento para os outros elementos, mesmo que este comportamento não seja tão significativo.
- ❖ Os valores de As nas amostras são muito baixos, com excepção da amostra 2 que apresenta 1 ppb na segunda campanha e 9 ppb na terceira.

Considerando os resultados obtidos constata-se que a amostra 1 é a que apresenta teores mais elevados em todos os elementos assim como no parâmetro condutividade, e a que apresenta valores baixos de pH. Da análise dos resultados verifica-se também existir uma diferença muito

significativa nas águas que saem da mina (amostra 1 e 2). A primeira é um caso típico de AAD pois apresenta pH ácido, teores elevados em SO₄ e Fe (Etapa II – Salomons, 1995) enquanto que a segunda é uma água que não parece resultar da oxidação dos sulfuretos formadores de águas ácidas. É de admitir que a galeria donde esta água é oriunda se encontra permanente inundada, não havendo oxigénio favorável à oxidação. A amostra 2 apresenta valores muito mais baixos de Cu e Fe o que pode, também ser explicado pelo facto de haver um empobrecimento, em calcopirite, do filão para leste.

Considerando a amostra 1 como a principal fonte de descarga de AAD pretendeu-se verificar qual a ordem de remoção dos iões metálicos das amostras ao longo da ribeira de Santos a partir do ponto de descarga. A taxa de remoção (Hyo-taek & Hwang, 2000) de um metal de uma amostra de água pode ser calculada do seguinte modo:

$$\text{Taxa de Remoção} = \frac{\text{Concentração do metal na amostra de água colhida na ribeira}}{\text{Concentração do metal na amostra de água nº 1 (boca da mina)}}$$

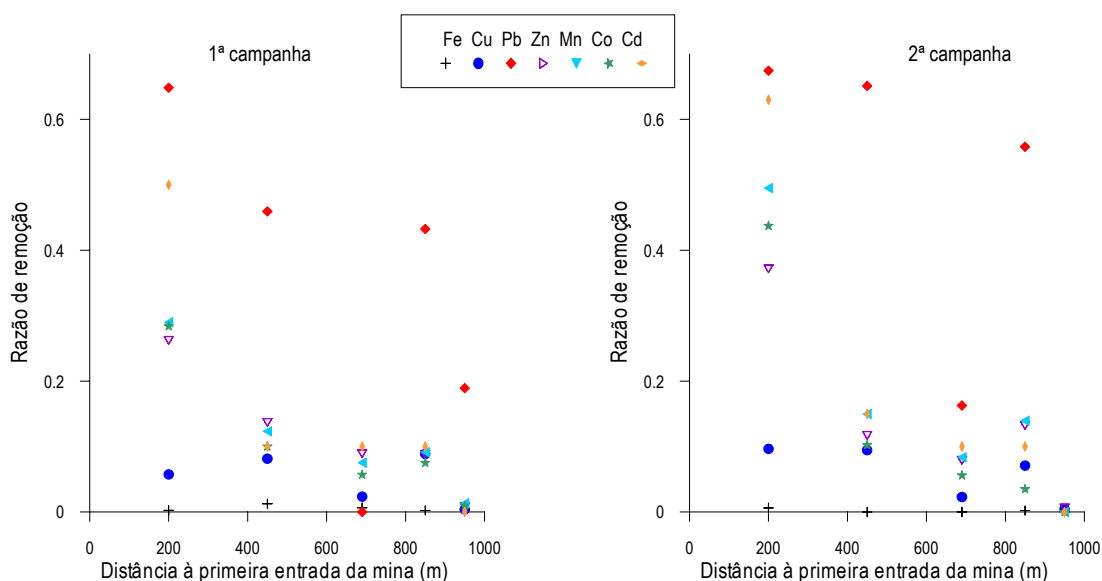


Figura 4.33 – Variação da razão de remoção dos elementos vestigiais (Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Co e Cd) com a distância a partir da primeira entrada da mina.

Na figura 4.33 estão representadas as taxas de remoção ao longo da ribeira de Santos em duas campanhas de amostragem distintas (1^a e 2^a campanha). A ordem de remoção dos iões metálicos é a seguinte: Fe > Cu > Co > Mn > Zn > Cd > Pb, embora a separação entre Cu e Co, Mn, Zn,

Cd e Mn nem sempre se mantenha. Estes resultados mostram que o Fe e o Cu são os primeiros a serem removidos da solução enquanto que o Pb é o elemento mais móvel.

Na figura 4.34 apresenta-se o diagrama de Ficklin (Smith et al., 1994), que mostra a variação do pH versus a soma dos metais dissolvidos seleccionados para as diferentes campanhas de amostragem.

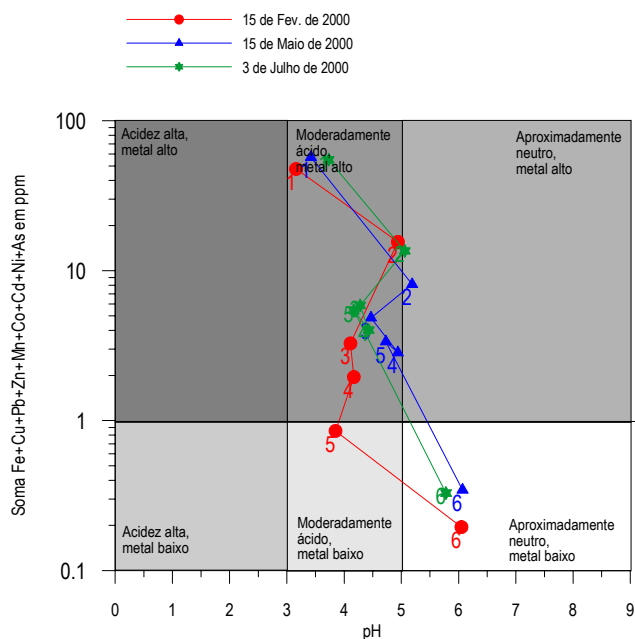


Figura 4.34 –Representação gráfica da variação de pH versus quantidade de metal dissolvido nas amostras de água (diagrama de Ficklin) colhidas na linha de água que drena a mina das Talhadas nas diferentes épocas de amostragem.

Da análise da figura 4.34 verifica-se que há uma migração nos campos dependendo das campanhas de amostragem e das amostras de água. Na primeira campanha as amostras 1, 2, 3 e 4 são águas com carácter moderadamente ácido e apresentam um conteúdo em metal alto. A amostra 5 é uma água com carácter moderadamente ácido com um conteúdo em metal baixo e a amostra 6 é uma água neutra e com um conteúdo em metal baixo. Na segunda e terceira campanha as amostras 1, 3, 4 e 5 são águas com carácter moderadamente ácido com conteúdo em metal alto. A amostra 2 é uma água aproximadamente neutra com um conteúdo em metal alto. A amostra 6 é uma água com características neutras com conteúdo metálico baixo. Deste resultados podemos concluir que todas as amostras, com excepção da 6 e a amostra 5 da primeira, campanha apresentam teores elevados em metais.

4.4.4 - Modelo de Equilíbrio Geoquímico

Os modelos de especiação e equilíbrio são modelos que tentam recriar os processos, por interpolação entre dois pontos ou a partir de uma série de dados conhecidos ou parcialmente conhecidos, podendo ser muito úteis na compreensão do comportamento do sistema, ainda que vários processos alternativos possam ser sugeridos.

Os modelos usam constantes de equilíbrio a partir de uma base de dados, tendo em conta os efeitos da temperatura, para o cálculo da especiação e actividade a partir das condições dadas e possível especiação redox. Os coeficientes de actividade, os quais são deduzidos a partir de soluções não – ideais, são utilizados para calcular as concentrações das espécies a partir das actividades.

O cálculo das actividades das espécies químicas pode ser utilizado para estimar a saturação mineral, a qual é quantificada pelo índice de saturação (IS) para cada mineral a partir da seguinte expressão:

$$IS = \log_{10} \frac{IAP}{K_{sp}}$$

onde IAP é o produto da actividade iónica da solução, e K_{sp} é o produto de solubilidade de equilíbrio para o mineral em questão.

Dada uma solução de composição química conhecida, o índice de saturação indica o grau da sobresaturação ou subsaturação da solução em equilíbrio com os respectivos minerais, assumindo que as condições cinéticas são favoráveis. Assim, se o $IS < 0$, o mineral, se presente, é termodinamicamente instável, podendo não precipitar. Se $IS > 0$ as condições são favoráveis para a precipitação, e se IS está perto do zero indica que as fases sólida e aquosa para o mineral estão perto do equilíbrio. Se a solução modelada permite chegar a um equilíbrio total, isto é, se a precipitação e a dissolução ocorrem, o modelo pode dar-nos uma estimativa do valor máximo da concentração metálica dissolvida.

Os métodos mais comuns para estimar termodinamicamente os coeficientes de actividade são baseados nos modelos de associação iónica tendo em conta a equação de Davis ou da equação de Debye – Hückel (Perkins et al., 1995).

Os índices de saturação das espécies minerais foram calculados usando o modelo de equilíbrio geoquímico WATEQ-4F (Plummer et al., 1984). Enquanto os cálculos termodinâmicos não

podem confirmar se uma fase mineral está ou não actualmente presente, eles podem indicar, por exemplo, se o mineral em questão terá tendência para precipitar, ou se presente, para dissolver. O quadro 4.11 apresenta os índices de saturação relativos às fases mineralógicas das amostras colhidas em 15/2/2000. O quadro 4.12 apresenta os índices de saturação das prováveis fases mineralógicas das amostras de água colhidas em 15/5/2000.

Quadro 4.11 - Índices de Saturação das possíveis fases mineralógicas nas amostras colhidas na ribeira de Santos em 15/2/2000 .

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
pH	3.96	4.41	5.09	5.37	5.13	5.91
Calcosite	14.33	18.20	20.27	-29.73	-25.15	-40.6
Calcopirite	16.73	14.107	--	--	-74.44	--
Covelite	8.64	10.83	11.75	-35.60	-32.10	-44.31
Ferrihidrite	--	-11.03	--	--	0.87	--
Maghemite	-14.101	-18.67	--	--	5.14	--
Galena	1.31	4.74	5.23	-42.15	-38.67	-49.62
Goetite	-3.62	-7.03	--	--	4.74	--
Esfalerite	3.39	4.19	4.03	-43.27	-40.03	-52.50
Pirite	12.00	7.77	--	--	-81.24	--

Quadro 4.12 - Índices de Saturação das possíveis fases mineralógicas nas amostras colhidas na ribeira de Santos em 15/5/2000.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
pH	3.42	5.19	4.47	4.104	4.73	6.07
Calcosite	15.21	17.65	-14.26	-9.35	-12.26	-38.68
Calcopirite	16.9	14.32	-54.26	-45.26	-51.91	-95.22
Covelite	9.01	9.8	-23.86	-19.20	-22.22	-43.48
Ferrihidrite	--	--	--	--	--	--
Maghemite	-14.99	-19.51	7.91	4.31	5.76	5.40
Galena	1.27	2.14	-32.97	--	-31.53	-50.98
Goetite	-3.55	-5.89	7.83	6.04	6.72	6.58
Esfalerite	3.57	4.00	-31.08	-26.38	-29.79	-50.50
Pirite	11.65	7.41	-62.90	-54.16	-60.93	-99.07

Da observação dos quadros 4.11 e 4.12 verifica-se que não há diferenças significativas no comportamento dos índices de saturação das fases mineralógicas, em estudo, nas diferentes amostras com exceção da amostra 3, que em 15/2/2000 tem um comportamento semelhante às amostras 1 e 2 e em 15/5/2000 se comporta como as amostras 4, 5 e 6.

Os resultados obtidos pelo modelo geoquímico usando o programa WATEQ-4F sugerem que há sobresaturação das seguintes fases mineralógicas: calcosite, calcopirite, covelite, galena, esfalerite e pirite nas amostras 1 e 2 nas duas campanhas e na amostra 3 em 15/2/200 com exceção da pirite, isto é, há condições termodinâmicas favoráveis à precipitação destas espécies. Nas restantes amostras (4, 5 e 6 das duas campanhas e 3 na segunda campanha) os resultados sugerem que há subsaturação, sendo pouco provável a precipitação.

Verifica-se ainda que as fases mineralógicas maghemite e goetite estão subsaturadas nas amostras 1 e 2 (nas duas campanhas). Nas restantes amostras estas fases mineralógicas estão sobressaturadas isto é têm tendência para precipitar. A fase ferrihidrite encontra-se subsaturada na amostra 3 da primeira campanha e em equilíbrio na amostra 5.

4.4.4.1 – Identificação dos precipitados de ferro

Embora a mineralogia usual dos precipitados formados no sistema de AAD aponta para a existência de hidróxidos férricos “amorfo” (Stumm & Morgan, 1981) estudos recentes têm revelado a existência de vários minerais associados às AAD, os quais podem ter significantes implicações para a compreensão dos processos de atenuação do metal nestes ambientes extremos. Minerais tais como ferrihidrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), feroxyhite ($\delta\text{-FeOOH}$), jarosite ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) e /ou goetite ($\alpha\text{-FeOOH}$) estão normalmente associados com os precipitados formados a partir das águas ácidas de drenagem. Nordstrom (1982) sugere que os hidróxidos férricos “amorfo” encontrados nas AAD com $\text{pH} < 3.5$ consistem em jarosite transformada para ferrihidrite ou goetite em consequência de uma diluição. Contudo, Bigham et al. (1990) determinaram que o hidróxido férrico “amorfo” associado com AAD a $\text{pH} 3.0\text{-}4.5$ é um oxihidróxidosulfato pouco cristalino chamado schwertmanite. A schwertmanite tem uma estrutura semelhante à akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) e é distinguida pelo conteúdo de sulfato (12 a 16% de peso) e pela razão Fe/S que varia entre 5.3 e 8 (Bigham et al., 1990). Bigham et al (1992), sugerem que a ferrihidrite é o produto da hidrólise rápida do Fe(III) e domina a $\text{pH} > 5$.

A figura 4.35 apresenta a evolução temporal dos elementos vestigiais (Fe, Cu, Pb, Zn, Mn e As) nos precipitados de Fe colhidos em simultâneo com as águas.

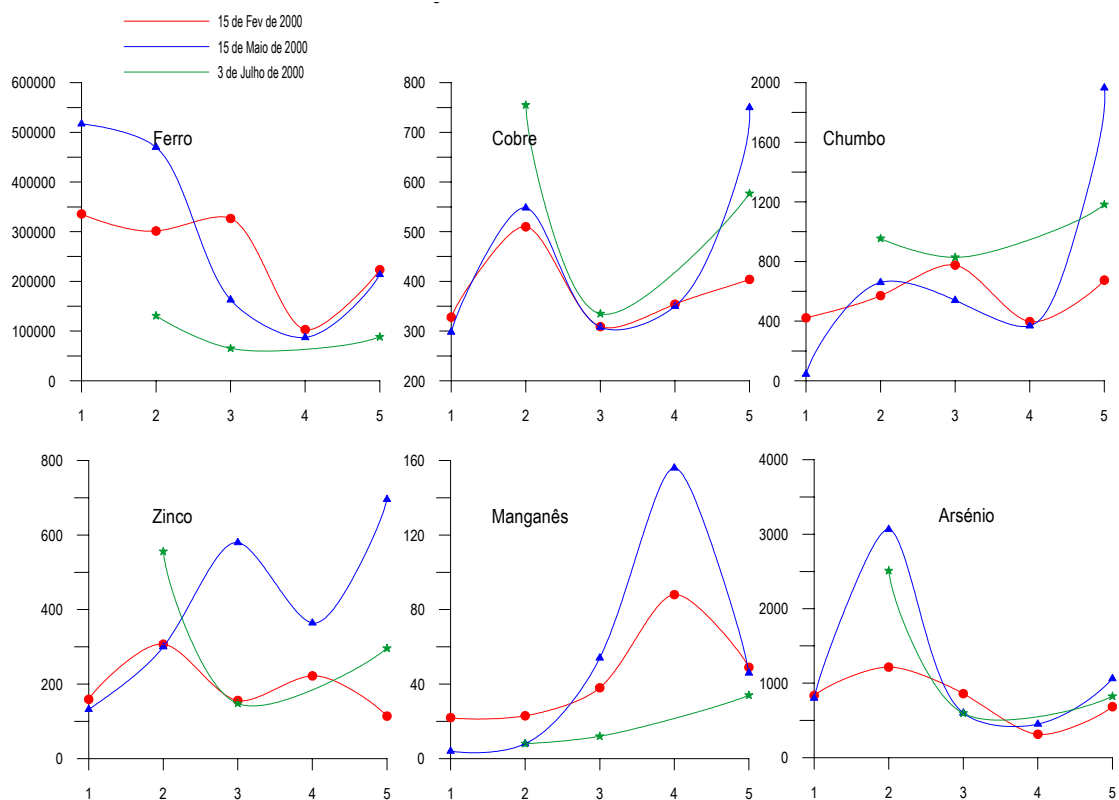


Figura 4.35 – Variação temporal dos elementos vestigiais (Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, As) em ppm nos precipitados durante as 3 campanhas de amostragem.

Da figura 4.35 verifica-se que existe diferenças significativas no comportamento dos elementos nas diferentes campanhas de amostragem. Os teores de Fe vão diminuindo ao longo da ribeira de Santos havendo um aumento na amostra 5. Verifica-se ainda que o comportamento do Cu e do As são semelhantes, isto é, teores mais baixos na primeira amostra aumentando na segunda, diminuindo na 3ª e 4ª e na amostra 5 aumentam os teores. O Pb e o Zn apresentam uma grande variação quer nos teores quer nas diferentes campanhas.

Os quadros 4.13 e 4.14 apresentam a mineralogia dos precipitados obtida por difracção de Rx.

Quadro 4.13 – Mineralogia dos precipitados amostrados em 15/2/2000.

“coatings”	Ferrihidrite	Akaganeite	Maghemite	Arsenolite	Goetite
Amostra 1	+	+	+	+	
Amostra 2	+		+	+	
Amostra 3	+		+	+	
Amostra 4			+		+
Amostra 5	+			+	

Da análise do quadro 4.13 verifica-se que os precipitados colhidos em 15/2/2000 são formados por ferrihidrite, akaganeite, maghemite, arsenolite e goetite fracamente cristalinizada. Verifica-se ainda que nas amostras em que existe ferrihidrite existe associado a arsenolite.

Quadro 4.14 – Mineralogia dos precipitados amostrados em 15/5/2000.

“coatings”	Ferrihidrite	Jarosite	Arsenolite	Goetite
Amostra 1		+		+
Amostra 2	+		-	
Amostra 3	+	+	+	
Amostra 4				
Amostra 5	+	+	-	

Da análise do quadro 4.14 verifica-se que os precipitados são formados por ferrihidrite, jarosite, arsenolite e goetite fracamente cristalinizada.

Verificou-se, ainda que todas as amostras apresentam vestígios de quartzo, calcopirite, galena, pirrotite e esfalerite. Estes resultados levam-nos a concluir que estas amostras designadas por precipitados são, essencialmente, aglomerados de pequenas partículas cimentadas e envolvidas por óxidos e hidróxidos de ferro.

4.4.4.2 - Extração selectiva aplicada aos precipitados

Com a finalidade de se conhecer as fases suporte dos elementos vestigiais (Cu, Pb, Zn, Fe e As) e a sua biodisponibilidade aplicou-se a extração selectiva aos precipitados colhidas nas duas primeiras campanhas (15/2/2000 e 15/5/2000).

A figura 4.36 apresenta os resultados obtidos para o Cu, Pb, Zn, Fe e As utilizando a extração selectiva e os respectivos teores “totais”. Da análise da figura podemos concluir que:

- ❖ As fases suporte do Cu para a amostra nº1 colhida em 15/2/2000 são maioritariamente o resíduo seguidamente os óxidos de ferro cristalino e os amorfos. Na segunda campanha as fases suporte são as mesmas, havendo também algum Cu libertado pelo acetato de amónio e pelo H_2O_2 .

O facto do Cu ser libertado pelo H_2O_2 e os teores de Cu não serem muito elevados poder-nos-ia levar a supor a não existência de sulfuretos. No entanto, a não utilização de curvas cinéticas durante todo o processo sequencial pode conduzir a que não seja atingido o patamar de extracção no reagente Tamm no escuro, tendo como consequência que o Cu liberto pelo H_2O_2 seja uma mistura de Cu ligado ao ferro amorfo e Cu ligado à matéria orgânica. As principais fases suporte das restantes amostras, nas duas campanhas, são os catiões de troca, os óxidos amorfos de ferro e o resíduo. Na primeira campanha (15/2/2000) verifica-se que à medida que nos aproximamos do rio Alfusqueiro aumenta a percentagem de Cu associado aos catiões de troca e diminui o Cu associado ao resíduo.

- ❖ As fases suporte do Pb são principalmente os óxidos de ferro cristalino e amorfos e os sulfuretos. Na amostra nº 1 são principalmente os óxidos de ferro cristalino. Nas outras amostras aumenta a percentagem de Pb ligado aos óxidos de ferro cristalino e amorfo, aos sulfuretos e aos catiões de troca. Note-se que a amostra 4, na primeira campanha, apresentava como fases suporte os sulfuretos, os catiões de troca e os amorfos de ferro enquanto que na segunda campanha há modificação nas fases suporte, sendo a principal os óxidos de ferro amorfos e os catiões de troca.
- ❖ O zinco encontra-se associado às seguintes fases suporte: resíduo, óxidos de ferro cristalino e amorfo, sulfuretos e catiões de troca. Da comparação das duas campanhas pode-se verificar que as fases suporte são as mesmas, havendo apenas modificação na importância de cada fase-suporte.
- ❖ A fase suporte do ferro é principalmente os óxidos de ferro amorfo e algum ferro associado aos óxidos de ferro cristalino e sulfuretos. Na amostra 5 da primeira campanha o ferro encontra-se associado aos catiões de troca e aos óxidos de ferro amorfos.
- ❖ O arsénio encontra-se, principalmente, associado aos óxidos de ferro cristalino, aos óxidos de ferro amorfo e aos sulfuretos com excepção da amostra nº 5 (primeira campanha) e da amostra 4 (segunda campanha) em que o As está associado essencialmente aos amorfos de ferro.

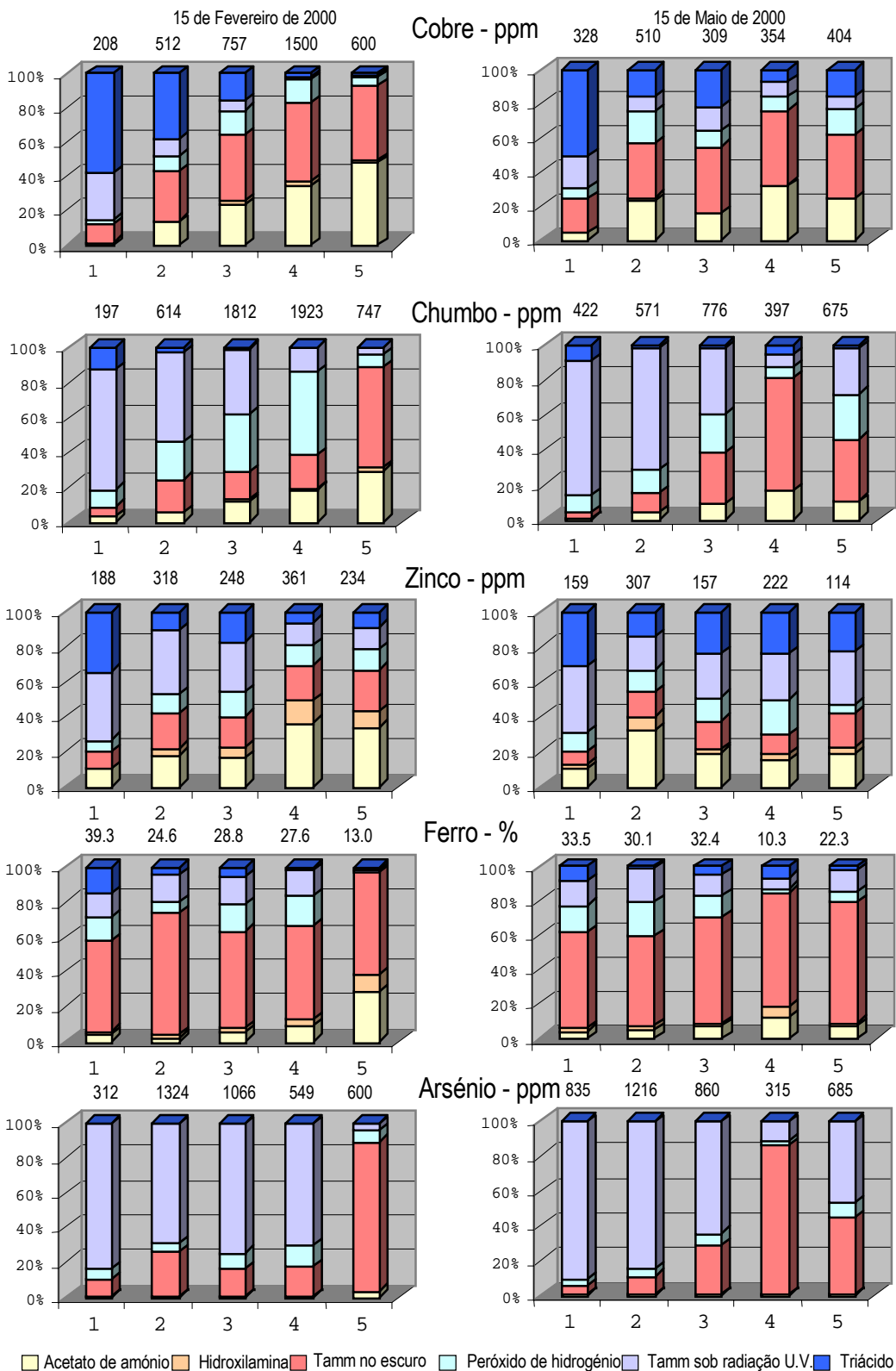


Figura 4.36 – Extracção Selectiva do Cu, Pb, Zn, Fe e As nos precipitados colhidos na ribeira de Santos na primeira campanha (no lado esquerdo da figura) e na segunda campanha (lado direito).

Puura e Neretniek, 2000 (in Dold & Fontboté, 2001) testou o comportamento de amostras sintéticas e naturais de schwertmannite e ferrihidrite com 0.2 M oxalato de amónio na obscuridade. Os resultados dos testes efectuados mostram que, nestas condições, a schwertmannite é dissolvida muito rapidamente (entre 15 e 60 min. do tempo de reacção). Este comportamento contrasta com o da goetite pedogénica que não é dissolvida (Cornell & Schwertmannite, 1996 in Dold & Fontboté, 2001) enquanto que a goetite formada em ambiente de AAD se dissolve parcialmente sob as mesmas condições (Brady et al., 1986, Mc Carty et al., 1998 in Dold & Fontboté, 2001). Os resultados mostram que o ferro é dissolvido em grande parte pelo reagente Tamm na obscuridade. Estes resultados sugerem que o ferro amorfo dissolvido não deve ser imputado só à ferrihidrite mas também à schwertmannite e parcialmente à goetite. Se a jarosite estiver presente e for secundária também pode ser parcialmente dissolvida (Dold & Fontboté, 2001). O Fe está também associado aos óxidos e hidróxidos de ferro cristalino (goetite e jarosite), com algum ferro associado aos catiões de troca.

O comportamento do cobre sugere a existência de Cu ligado aos amorfos de ferro, à calcopirite, à malaquite e ao crisocolo. As fases suporte do Pb são os óxidos de ferro cristalino, os óxidos de ferro amorfo e a galena. Em relação ao zinco verifica-se que seu comportamento está associado à existência de óxidos de ferro cristalino e aos óxidos de ferro amorfo e a esfalerite. O arsénio está principalmente associada à jarosite, com excepção da amostra 5 (primeira campanha) e 4 (segunda campanha) e aos amorfos de ferro.

4.4.4.3 – Grau de cristalinidade dos precipitados

O reagente Tamm no escuro é frequentemente usado como um extractante seletivo para os óxido de ferro amorfos ou fracamente cristalinos (ferrihidrite, schwertmannite, parcialmente a goetite e a jarosite secundária). Com a finalidade de se estudar o grau de cristalinização empregou-se a razão Fe extraído pelo Tamm no escuro versus Fe “total”. Os teores “totais” foram obtidos após o ataque triácido onde se decompõem os óxidos de ferro cristalinos tais como a goetite, jarosite e akaganeite. O quadro 4.15 apresenta o grau de amorfização dos precipitados colhidos na ribeira de Santos.

Da análise do quadro 4.15 verifica-se que as amostras apresentam uma razão Fe(Tammesc.)/Fe(total) que varia entre 51.8 e 69.9%. Esta razão pode ser explicada a partir da existência de uma componente amorfa nas amostras, mas também pela possibilidade de dissolução

parcial da jarosite e da goetite (minerais secundários) pelo reagente Tamm no escuro. Por outro lado, não é também de excluir a possibilidade da ferrihidrite existente nas amostras estar a transformar-se lentamente em goetite ou hematite (minerais cristalinos). Este fenómeno foi descrito por Ferris et al. (1989).

Quadro 4.15 – Razão Ferro amorfo / Ferro Total nos precipitados colhidos na ribeira de Santos.

Amostras	1ª Campanha			2ª Campanha		
	Fe "total"	Fe tamm	Fe tamm"/ Fe "total"	Fe "total"	Fe tamm	Fe tamm"/ Fe "total"
1	260181	145848	0.561	299088	155238	0.519
2	253687	131342	0.518	196342	135837	0.699
3	265385	165932	0.625	227273	125657	0.553
4	75837	50633	0.668	230553	125154	0.543
5	211135	147616	0.699	90263	52462	0.581

4.4.5 – Síntese Interpretativa

As interações interfaciais mineral-água associadas quer a minas sulfuretadas abandonadas ou em laboração quer a escombrelas estão entre os mais complexos, dinâmicos e ambientalmente importantes sistemas sub-superficiais rocha-água (Jambor & Blowes, 1994; Alpers and Blowes, 1994).

A mina das Talhadas, como qualquer outra mina sulfuretada abandonada liberta grandes quantidades de metais para o ambiente. A contaminação ocorre quando altas concentrações de ferro se formam durante a meteorização da pirite e dos sulfuretos metálicos associados. Os efluentes ácidos em contacto com as escombrelas originam a precipitação de óxidos, hidróxidos, e/ou hidroxissulfatos de ferro.

A água libertada apresenta valores de pH baixos e teores elevados de Fe, Cu e Zn, havendo uma diminuição dos teores ao longo da ribeira de Santos. As águas apresentam uma sobresaturação em calcosite, calcopirite, covelite, galena, esfalerite e pirite e uma subsaturação em maghemite e goetite. Esta tendência é evidente nas amostras mais próximas das entradas da mina.

Ao longo da ribeira de Santos verifica-se a existência de uma evidente interação entre a água e os precipitados e que esta interação é dinâmica. As águas libertadas apresentam-se

termodinamicamente favoráveis à precipitação dos vários minerais com exceção da maghemite e goetite. Os baixos índices de saturação dos óxidos e hidróxidos de ferro são imputados a valores de pH ácidos. Embora as condições termodinâmicas na altura da colheita não sejam as ideais para favorecer a formação dos óxidos e hidróxidos de ferro, os dados químicos e mineralógicos indicam que eles são a componente inorgânica primária dos precipitados. Podemos assim concluir, que estes precipitados podem não terem sido formados no momento das colheitas das águas, mas numa dada altura em que haja uma diminuição da circulação da água da ribeira, tornando as condições favoráveis à precipitação dos óxidos\hidróxidos de ferro. Estes precipitados contribuem para a diminuição gradual dos teores nas águas ao longo da ribeira de Santos.

4.5 – DISPERSÃO E ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS VESTIGIAIS EM AMOSTRAS DE ESCOMBREIRA E SOLOS

4.5.1 – Caracterização das escombreliras da mina das Talhadas

Os depósitos de escombrelira englobam os resíduos resultantes dos processos de moagem que eram usados para extrair os metais. Durante este processos, os minérios eram inicialmente moídos a uma granulometria muito fina e então tratados em instalações hidrometalurgicas. O metal extraído representava apenas uma pequena percentagem de toda a massa. O restante material era rejeitado sob a forma de uma lama fina.

A deposição não controlada dos resíduos sulfuretados resultantes do processamento das massas minerais é uma importante fonte de libertação de metais para o ambiente. A taxa de libertação e dispersão destes metais é dependente de vários parâmetros (Williams, 1975), incluindo o método de deposição, o tipo de mineral processado e as condições de armazenamento.

Na mina das Talhadas, as escombreliras estão depositadas ao longo da ribeira de Santos, principalmente na sua margem direita, acompanhando a topografia da zona. A figura 4.37 apresenta o ortofotomapa com a ribeira de Santos e a localização das entradas da mina.

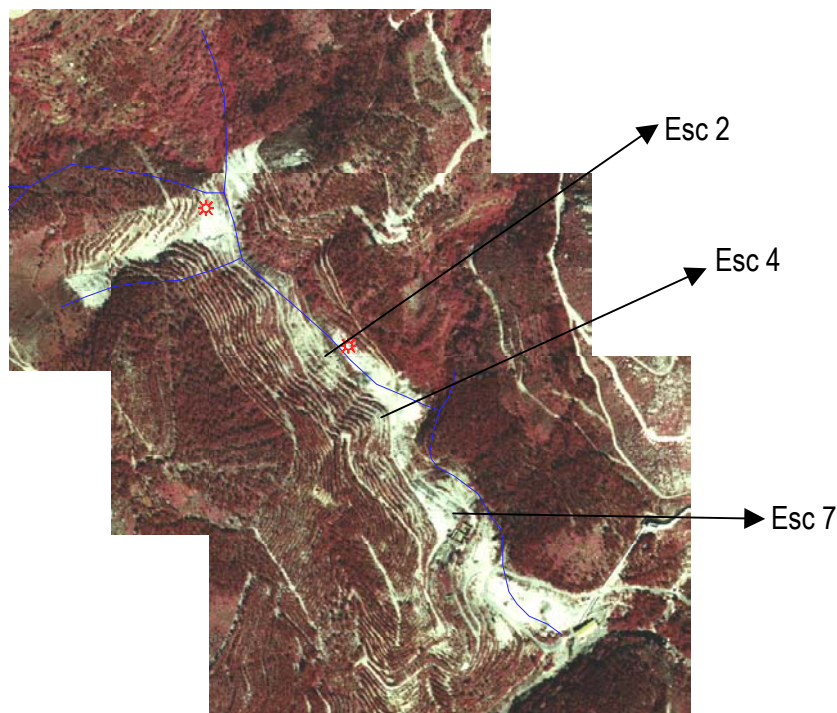


Figura 4.37 –Ortofotomapa da zona em estudo.

4.5.1.1 – Caracterização granulométrica de amostras de superfície

O tipo de minério e os processos de moagem condicionam a distribuição e granulometria do material das escombrelras. As características fundamentais das escombrelras que controlam a permeabilidade são a granulometria e a distribuição do material. Estas dão uma indicação do tamanho e da “conexão” dos poros disponíveis para o transporte de água. A taxa de percolação de uma escombrelra pode ser estabelecida a partir da seguinte formula

$$K_p = Q / A$$

onde,

K_p = Taxa de percolação na escombrelra

Q = Volume da velocidade de circulação através da escombrelra

A = Área de secção da escombrelra

Já que a taxa de percolação depende do tipo de material, da distribuição granulométrica e da porosidade, ela afectará a drenagem na escombrelra. O cálculo da taxa de percolação utilizado

neste estudo usou a relação de Hazen para áreas filtrantes. A relação é baseada nos dados obtidos através da distribuição da granulometria da escombreira pela seguinte fórmula (Hausman, 1990)

$$K_p = C(D_{10}^2)$$

onde,

K_p = Taxa de percolação da escombreira (cm/s)

D_{10} = Tamanho efectivo do grão (cm)

O tamanho efectivo do grão é calculado na curva de distribuição da granulometria no ponto “10% de material que passa”. A constante C, relacionada com o coeficiente de uniformidade da escombreira, também é calculada a partir dos dados de distribuição da granulometria (C típico é igual 100). A equação indica que uma escombreira com uma grande percentagem de material fino terá necessariamente uma capacidade de drenagem lenta.

Com a finalidade de calcular o valor teórico da taxa de percolação das escombreiras, foram seleccionadas três escombreiras a Esc2, Esc4 e Esc7. Após secagem a uma temperatura de 40°C pesou-se 100g de amostra, quarteou-se e peneirou-se com a seguinte gama de peneiros em inox: 2mm, 0.5mm, 0.180mm, 0.09mm e 0.063 mm. Este peneiramento foi inicialmente efectuado por via seca e posteriormente procedeu-se à “lavagem” das várias fracções granulométricas. Procedeu-se em seguida à secagem das várias fracções e sua pesagem.

Com base nos resultados obtidos construíram-se as curvas granulométricas (curvas cumulativas) em que o tamanho das partículas é representado em escala logarítmica (figura 4.38).

Da análise da figura 4.38 verifica-se que as Esc2 e Esc4 têm cerca de 20% de material inferior a 0.063 mm. A amostra Esc2 tem mais de 55% de material superior a 2 mm enquanto que a amostra Esc4 tem cerca de 45% de material superior a 2mm. A amostra Esc7 apresenta 40% de material inferior a 0.063mm e 25% superior a 2mm. A dispersão de tamanhos pode ser calculada utilizando o coeficiente de uniformidade de Hazen que se define como $f = d_{60}/d_{10}$ (Custodio e Llamas, 1976). Para a amostra Esc2 obteve-se um coeficiente de uniformidade $f = 10/0.006 = 1667$, para a amostra Esc4 $f = 3/0.09 = 33$ e para a amostra Esc7 $f = 0.7/0.0006 = 1167$. Estes resultados permitem-nos concluir que as amostras não são uniformes, sendo constituídas, essencialmente, por materiais grosseiros, argila e limo. A taxa de percolação teórica destas escombreira, utilizando a fórmula de Hazen (com $C=45.8$, valor para areias argilosas Custodio e Llamas, 1976) está apresentada no quadro 4.16 .

Quadro 4.16 – Taxa de percolação das escombreyras utilizando a formula de Hazen.

	Esc2	Esc4	Esc7
Taxa de percolação	$45.8 \cdot 0.00003 = 0.0016 \text{ cm/s}$	$45.8 \cdot 0.0004 = 0.018 \text{ cm/s}$	$45.8 \cdot 0.36 \cdot 10^{-6} = 0.165 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$

Comparando os valores obtidos (quadro 4.16) com os valores estabelecidos por Custodio e Llamas (1976) para aquíferos verificamos que as amostras Esc2 e Esc7 apresentam valores de percolação muito baixos tornando-as impermeáveis, enquanto que a Esc4 apresenta uma taxa de percolação média. Apesar das amostras Esc2 e Esc4 apresentarem uma percentagem de material superior a 0.5 e inferior a 0.063mm muito semelhante, o coeficiente de uniformidade é muito mais elevado na amostra Esc2 o que representa, provavelmente, um empacotamento diferente dos grãos. Na amostra Esc7 a percentagem de material fino é muito elevado, o que só por si aumenta a impermeabilidade da escombreyra. Por observação no campo verifica-se a existência de uma diferenciação gravítica do material, ou seja uma acumulação dos grãos grosseiros à superfície, sob estes o material mais fino, formando uma barreira impermeável.

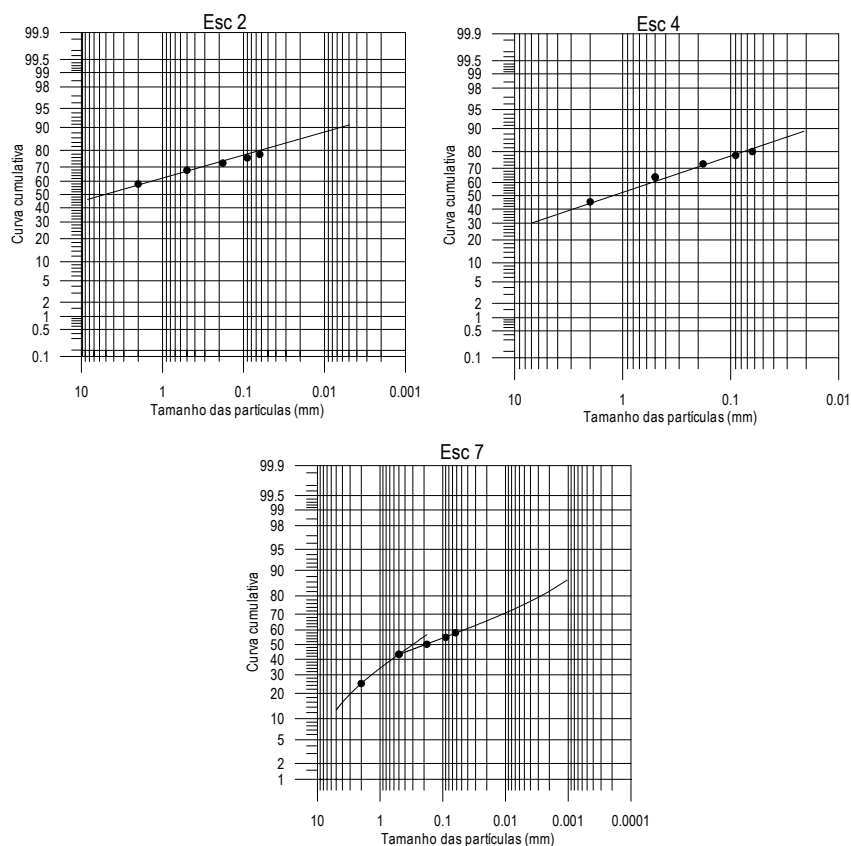


Figura 4.38 – Curvas granulométricas das escombreyras.

4.5.1.2 – Caracterização química e mineralógica de amostras de superfície

Para o estudo químico e mineralógico foram seleccionadas as amostras Esc2 e a Esc4. Cada fracção granulométrica foi moída e posteriormente analisada para os seguintes elementos vestigiais: Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As. Os resultados obtidos foram combinados com os valores das análises granulométricas com a finalidade de determinar a distribuição dos teores dos elementos pelas diferentes granulometrias. A sua distribuição é obtida usando a massa ponderada correspondente a cada fracção granulométrica (isto é, a massa do elemento presente em cada fracção com base em 100g de amostra, calculada a partir do teor e da percentagem por massa) versus a soma das massas ponderadas. No quadro 4.17 estão apresentados os valores da percentagem de massa em cada fracção granulométrica e os respectivos teores em Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As relativos à escombreira Esc 2. Da análise do quadro 4.17 verifica-se que cerca de 58% da amostra Esc 2 apresenta uma granulometria superior a 2 mm e que cerca de 22% apresenta uma granulometria inferior a 0.063 mm. As restantes fracções representam apenas 22% de todo material. Verifica-se ainda que a fracção inferior a 0.063mm é a que apresenta teores mais elevados para todos os elementos analisados.

Quadro 4.17 – Percentagem de massa e teor do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As em cada fracção granulométrica da escombreira Esc 2.

Fracção granulométrica (mm)	Percentagem de massa (%)	Teor (em ppm)					
		Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As
f>2	57.9	256	6996	107	2758	8	99
0.5≤f<2	9.9	707	23496	232	4997	6	236
0.18≤f<0.5	4.7	540	6442	218	4989	9	231
0.09≤f<0.18	3.2	456	11269	288	3492	7	173
0.63≤f<0.09	2.0	536	23615	384	3944	10	197
f<0.063	22.2	4977	62831	2164	62692	58	2823

Na figura 4.39 está representada a distribuição e o teor de cada elemento *versus* as diferentes fracções granulométricas da amostra Esc. 2.

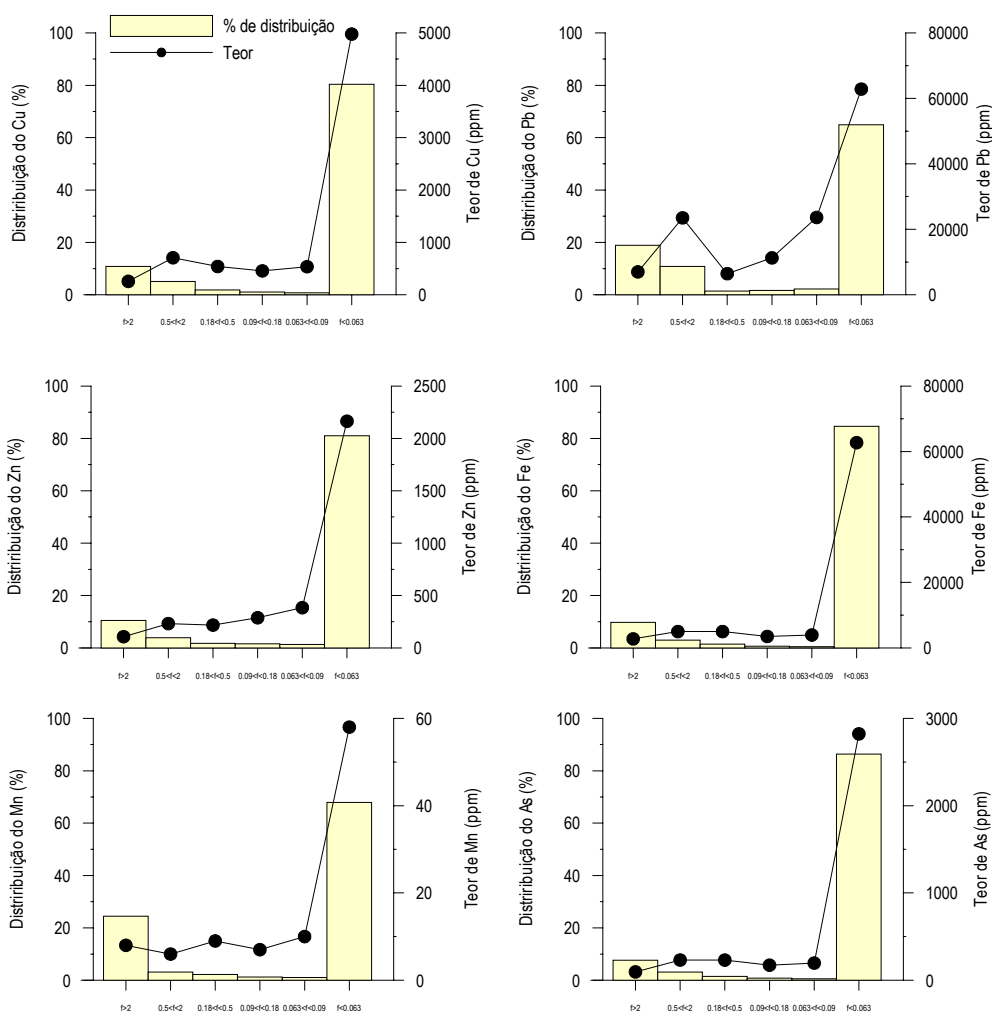


Figura 4.39 – Distribuição percentual e teores do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As versus fracções granulométricas da Esc2.

Da análise da figura 4.39 e do quadro 4.17 verifica-se que, a fracção granulométrica mais grosseira (>2mm), apresenta os teores mais baixos dos vários elementos mas uma percentagem de distribuição mais elevada. Esta fracção granulométrica apresenta teores mais baixos do que as fracções intermédias contudo estas apresentam uma percentagem de distribuição mais baixa. O valor da distribuição depende apenas da percentagem de massa da cada fracção granulométrica (Gosselin et al., 1999). Verifica-se ainda que as granulometrias intermédias apresentam teores mais ou menos constantes, com excepção do Pb que na fracção 0.5<f<2 mm apresenta um teor mais elevado. Os teores de Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As e a percentagem de distribuição mais elevada encontram-se na fracção mais fina (f<0.063 mm), estimando-se que cerca de 80% dos teores em Cu, Zn, Fe e As estão distribuídos nesta fracção. Esta fracção pode ser considerada a fracção de perda, isto é, a fracção resultante dos processos de processamento do metal e que era impossível

de recuperar. Pelos resultados obtidos nesta escombreira, a fracção mais fina é a fracção “concentradora” do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As.

O quadro 4.18 apresenta o estudo da mineralogia de cada fracção granulométrica utilizando a DRX. As fases mineralógicas identificadas por DRX tem geralmente uma origem natural e são mascaradas pela matriz da amostra analisada. A matriz das fracções analisadas é constituída por quartzo, micas e feldspatos.

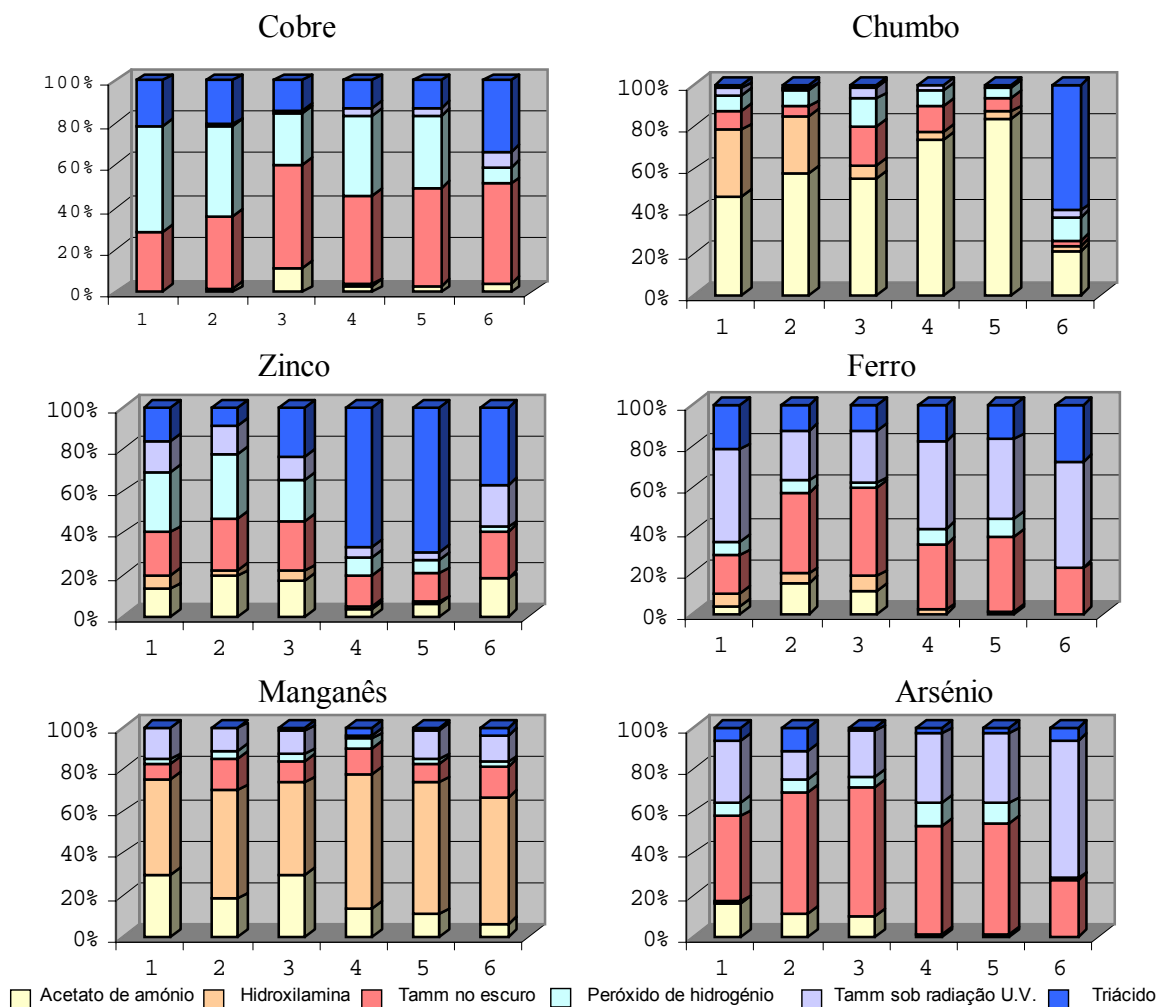
Quadro 4.18 - Mineralogia das diferentes fracções granulométrica.

Fracção granulométrica (mm)	Mineralogia – Escombreira Esc2					
	Galena PbS	Pirrotite Fe ₇ S ₈	Corkite PbFe ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Plumbojarosite PbO ₃ Fe ₂ O ₃ 4SO ₃ 6H ₂ O	Jarosite KFe ₃ (SO ₄) ₂ 9(OH) ₆	Hematite Fe ₂ O ₃
f>2		+	+			
0.5≤f<2	+	+	+			+
0.18≤f<0.5		+				+
0.09≤f<0.18			+	+	+	
0.063≤f<0.09	+	+	+			
f<0.063		+	+			

Da análise do quadro 4.18 verifica-se que a fracção superior a 2mm e a inferior a 0.63 mm são constituídas por pirrotite e corkite. A fracção entre 2mm e 0.5 mm apresenta galena, pirrotite, corkite e hematite enquanto que a fracção entre 0.09 e 0.63 mm apresenta as mesmas fases mineralógicas com excepção da hematite. A fracção entre 0.5 e 0.18mm apresenta pirrotite e hematite e a fracção entre 0.18 e 0.09 mm apresenta corkite, plumbojarosite e jarosite. Da análise destes resultados verifica-se que existe uma diferenciação na distribuição dos minerais em função da granulometria. Estes resultados podem ser, provavelmente explicados quer pela afinidade natural dos minerais a uma determinada fracção granulométrica quer devido aos processos (moagem) utilizados para a extracção dos metais.

Refira-se que a observação visual (macroscópica) e microscópica de amostras colhidas nas escombreiras permitiu determinar ainda a presença de galena, calcopirite, pirite, arsenopirite, esfalerite, anglesite, goetite, magnetite e hematite.

A figura 4.40 apresenta os resultados obtidos para a diferentes granulometrias utilizando a extracção selectiva.



1 - $f > 2$ mm 2 - $0.5 < f < 2$ 3 - $0.180 < f < 0.5$ 4 - $0.09 < f < 0.190$ 5 - $0.063 < f < 0.09$ 6 - $f < 0.063$ mm

Figura 4.40 – Extracção Selectiva aplicada às diferentes fracções granulométrica da Esc2.

Da observação da figura 4.40 é possível verificar que:

- ❖ As fases suporte mais importantes do Cu para as cinco fracções cuja granulometria é superior a 0.063mm são os óxidos e hidróxidos de ferro amorfo (Cu extraído no Tamm escuro), os sulfuretos (calcopirite) (Cu extraído pelo peróxido de hidrogénio) e o resíduo (calcopirite). Na fracção 3, o Cu extraído pelo acetato de amónio pode ser imputado à existência de malaquite e crisocolo na fracção. Na fracção mais fina as fases suporte são os óxidos e hidróxidos de ferro amorfo e o resíduo. O resíduo como vector de transporte do

cobre pode encontrar uma explicação na presença de crisocolo nesta fracção (Cardoso Fonseca e Ferreira da Silva, 1999)

- ❖ A fase suporte mais importante do Pb nas cinco fracções cuja granulometria é superior a 0.063mm é o Pb facilmente extraído pelo acetato de amónio, sendo menos importante a contribuição dos óxidos e hidróxidos de ferro amorfo, dos sulfuretos. A existência de uma grande percentagem de extracção de Pb pelo acetato de amónio pode ser explicada pela presença de corkite e plumbojarosite nas fracções granulométricas. Os metais pesados ligados à fracção de troca resultam da contribuição de fontes antropogénicas e são elementos muito móveis e facilmente disponíveis para uma assimilação biológica. Para a fracção 6 (a fracção mais fina), as fases mais importantes são o resíduo e o Pb de troca. O comportamento do Pb na fracção mais fina é explicada pela existência de corkite e provavelmente galena.
- ❖ As fases suporte mais importantes do zinco nas três granulometrias mais grosseiras são o Zn facilmente extraído pelo acetato de amónio, o amorfo e os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino, os sulfuretos (existência provável de blenda), e o resíduo. Nas fracções 4 e 5 as fases suporte mais importantes são o resíduo e os amorfos de ferro. Na fracção mais fina as fases suporte do Zn são o Zn facilmente extraído pelo acetato de amónio, os óxidos e hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos.
- ❖ As fases suporte mais importantes do ferro são os óxido e hidróxido de ferro amorfos e cristalinos e o resíduo.
- ❖ As fases suporte do manganês são os óxidos de manganês, havendo também algum Mn de troca.
- ❖ O As encontra-se ligado principalmente aos óxido e hidróxidos de ferro amorfo e cristalino. Nas três fracções mais grosseiras existe algum As libertado pelo acetato de amónio. Em todas as fracções, com excepção da $f < 0.063\text{mm}$, o As é libertado pelo H_2O_2 em ligação com a presença de arsenopirite nas amostras. Na fracção inferior a 0.063mm o As está principalmente ligado aos óxido e hidróxidos de ferro cristalinos.

Estes resultados permitem-nos concluir que não há uma mudança significativa, em termos percentuais, das fases-suporte dos elementos nas diferentes fracções granulométricas, com excepção da fracção inferior a 0.063mm. Os resultados obtidos para a fracção inferior a 0.063 mm

comprovam que esta fracção não é uma fracção natural mas, provavelmente, uma fracção que resultou do processo de tratamento do minério.

O quadro 4.19 apresenta os resultados da análise química nas diferentes fracções granulométricas da escombreira Esc4. Da análise do quadro verifica-se que os teores mais elevados do Cu, Zn, Fe e As encontram-se na fracção inferior a 0.063mm e do Pb e do Mn na fracção mais grosseira ($f > 2$ mm).

Quadro 4.19 – Percentagem de massa e teor do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As em cada fracção granulométrica da escombreira Esc4.

Fracção granulométrica (mm)	Percentagem de massa (%)	Teor (em ppm)					
		Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As
$f > 2$	45.3	326	40935	479	15776	119	342
$0.5 \leq f < 2$	18.6	373	5555	154	16215	36	514
$0.18 \leq f < 0.5$	8.9	390	3035	179	15817	36	494
$0.09 \leq f < 0.18$	5.1	447	3069	217	13797	36	344
$0.63 \leq f < 0.09$	2.2	485	2156	240	12764	34	306
$f < 0.063$	19.9	3015	6741	1871	56469	58	1666

Na figura 4.41 está representada a distribuição e o teor de cada elemento *versus* as diferentes fracções granulométricas da amostra Esc4.

Da análise da figura 4.41 verifica-se que as fracções $f > 2$ e $f < 0.063$ mm apresentam, para os diferentes elementos, uma distribuição em termos percentuais maior que as fracções granulométricas intermédias. Para os elementos vestigiais Cu, Zn, Fe e As verifica-se que é a $f < 0.063$ a que apresenta uma maior distribuição percentual. No entanto, comparando estes resultados com o teor verifica-se que um teor muito elevado não significa, necessariamente, a existência de uma distribuição percentual elevada. Estes resultados são evidentes no elemento Fe em que a distribuição deste elemento nas fracções extremas é mais ou menos semelhante enquanto que o teor é muito maior na fracção mais fina. Os elementos Pb e o Mn apresentam uma maior distribuição percentual para a fracção mais grosseira.

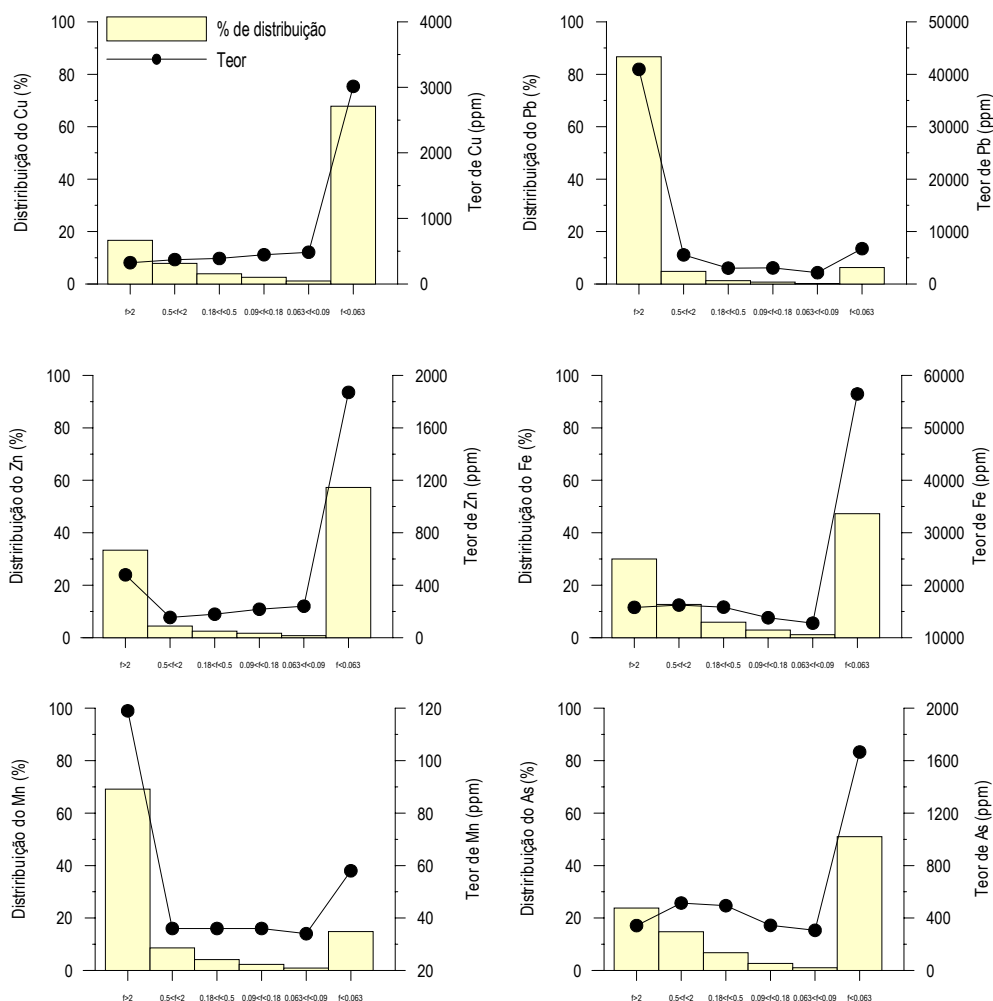


Figura 4.41 – Distribuição percentual e teores do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As versus fracções granulométricas da Esc4.

O quadro 4.20 apresenta o estudo da mineralogia de cada fracção granulométrica utilizando a DRX. A matriz das fracções analisadas é constituída por quartzo, micas, feldspatos, clorites e caulinite.

Quadro 4.20 - Mineralogia das diferentes fracções granulométrica.

Fracção granulométrica (mm)	Mineralogia – Esc4			
	Galena PbS	Pirrotite Fe ₇ S ₈	Corkite PbFe ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Jarosite KFe ₃ (SO ₄) ₂ 9(OH) ₆
f>2	+		-	+
0.5≤f<2	-	-	-	
0.18≤f<0.5				+
0.09≤f<0.18	+		-	
0.063≤f<0.09	+		+	
f<0.063	+	+	+	

+ valores consideráveis; - valores vestigiais

Da análise do quadro 4.18 verifica-se que a fracção superior a 2mm apresenta galena, jarosite e vestígios de corkite. A fracção entre 2mm e 0.5 mm apresenta galena, pirrotite e corkite mas em muito pouca quantidade. A fracção entre 0.5 e 0.18mm apresenta apenas jarosite e a fracção entre 0.18 e 0.09 mm apresenta galena e vestígios de corkite. A fracção entre 0.09 e 0.063 é constituída por galena e corkite enquanto a fracção inferior a 0.063 apresenta galena pirrotite e corkite. Da análise destes resultados verifica-se que existe uma diferenciação na distribuição dos minerais em função da granulometria.

A figura 4.42 apresenta os resultados da extracção selectiva aplicada às diferentes granulometrias da Esc4. Da observação da figura 4.42 é possível verificar que:

- ❖ As fases suporte mais importantes do Cu para as cinco fracções cuja granulometria é superior a 0.063mm são os óxidos e hidróxidos de ferro amorfo (Cu extraídos no Tamm escuro), os sulfuretos (calcopirite) (Cu extraído pelo peróxido de hidrogénio) e o resíduo (calcopirite). Na fracção mais fina as fases suporte são o Cu de troca, os óxidos e hidróxidos de ferro amorfo, os sulfuretos e o resíduo.
- ❖ O Pb nas amostras reparte-se por diferentes fases-suporte sendo de realçar a presença de uma fase sulfuretada (galena-extracção pela H_2O_2) com preponderante importância nas fracções mais grosseiras ($f > 2$ mm) e mais fina ($f < 0.063$).

Não é de excluir a importância dos amorfos de ferro e óxidos e hidróxidos cristalinos de ferro como fase suporte do metal.

Também não é de rejeitar o papel da corkite como fase suporte do Pb (extracção pelo acetato de amónio) e dos óxidos de Mn (extracção pela hidroxilamina).

- ❖ As fases suporte mais importantes do zinco nas cinco granulometrias mais grosseiras são o Zn facilmente extraído pelo acetato de amónio, o ferro amorfo e os óxidos e hidróxidos cristalinos de ferro, os sulfuretos (presença de blenda), e o resíduo. Na fracção mais fina a fase suporte mais importante do Zn é o Zn facilmente extraído pelo acetato de amónio.
- ❖ As fases suporte mais importantes do ferro são os óxidos e hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos e o resíduo.
- ❖ As fases suporte do manganês são os óxidos de manganês, havendo também algum Mn de troca.
- ❖ O As encontra-se ligado principalmente aos óxidos e hidróxidos de ferro amorfo e cristalino.

Os resultados obtidos na amostra Esc4 são, na globalidade muito semelhantes aos da Esc2 para todos os elementos com excepção do Pb. Esta diferença deve-se essencialmente à ausência ou presença de corkite e plumbojarosite nas amostras.

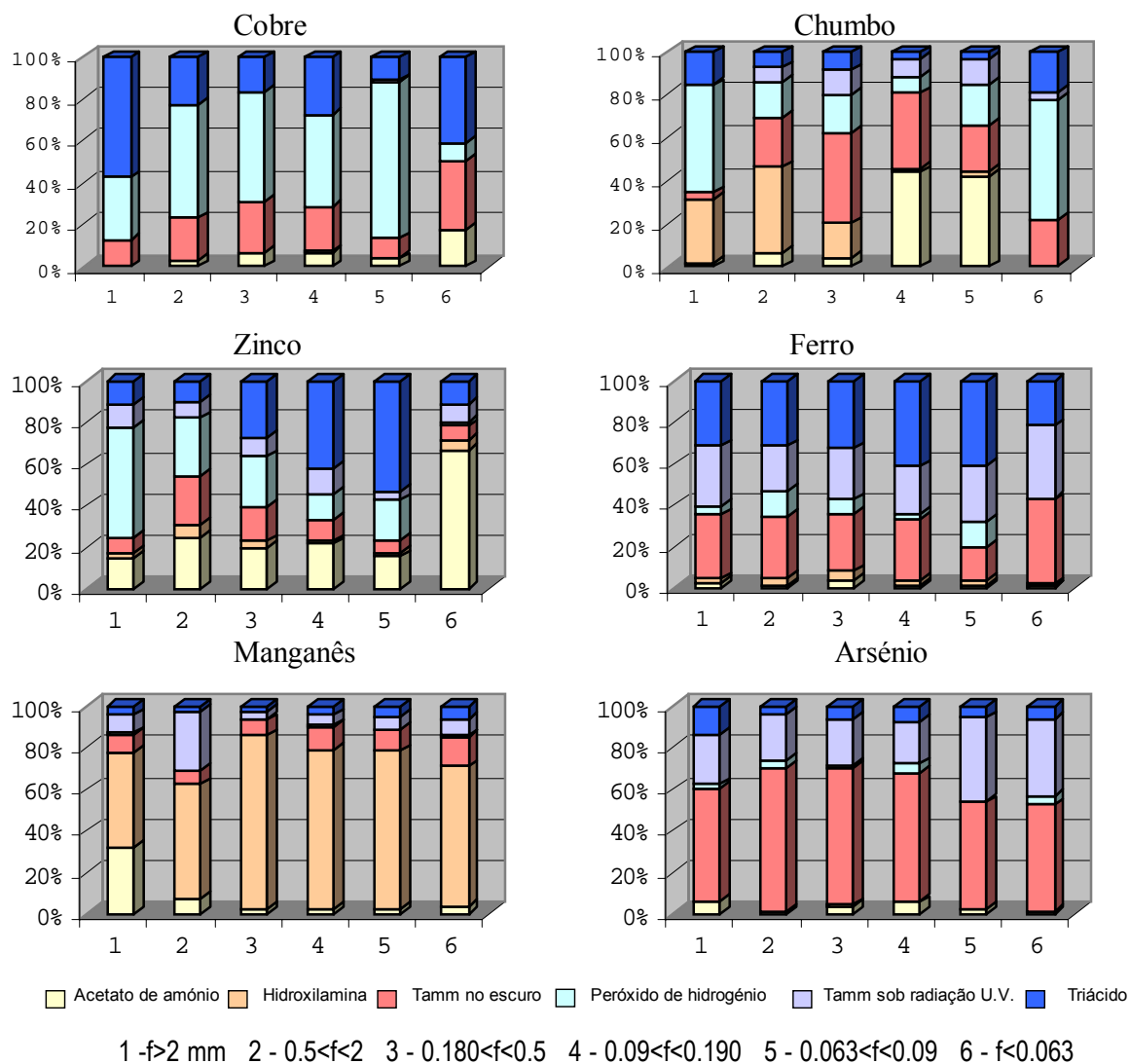


Figura 4.42 – Extracção Selectiva aplicada às diferentes fracções granulométrica da Esc4.

4.5.1.3 – Amostras de sondagem

Com o objectivo de conhecer o comportamento dos metais na vertical da escombreira, realizou-se uma sondagem com um comprimento de 293 cm (Fig.4.43). A carote foi subdividida, em

função das diferenças de aspecto e cor em 24 sub – amostras. O quadro 4.21 apresenta os parâmetros estatísticos descritivos dos elementos analisados e para alguns deles os valores de intervenção segundo as normas Holandesas (Swartjes, 1999).

Os valores de intervenção são calculados tendo em atenção os valores mínimos de intervenção “toxicologia humana” e “ecotoxicológico”. Estes valores são corrigidos tendo em conta o conteúdo de argila e matéria orgânica, o que nos dá um valor da (bio-) disponibilidade dos elementos. Esta correcção é efectuada já que os riscos para o ecossistema na sua globalidade estão mais relacionados com a concentração da água intersticial do que com a concentração total do solo (Swartjes, 1999).

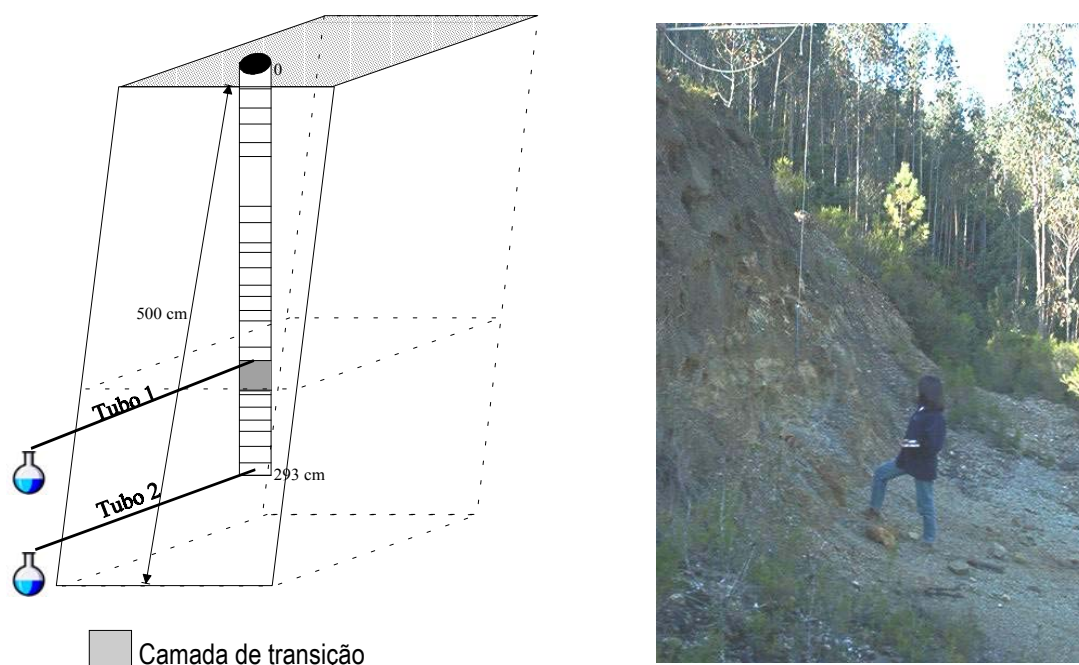


Figura 4.43 – Esquema da sondagem realizada na escombreira Esc. 4.

Da análise do quadro 4.21 verifica-se que:

- ❖ os valores de pH variam entre 2.5 e 4, o que confere um carácter ácido à escombreira.
- ❖ os valores de Cu variam entre 215 ppm e 14708 ppm, em que 5% da população apresenta valores acima de 3681ppm. Comparando estes valores com os valores de intervenção verifica-se que para este elemento há uma necessidade urgente de se intervir.

Quadro 4.21 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (24 amostras/ 36 variáveis).

		Média	mínimo	Percentil 25	mediana	Percentil 75	Percentil 95	máximo	Valor intervenção
pH		3.3	2.5	2.8	3.3	3.7	4.0	4.0	
Mo	ppm	2.6	0.8	2.4	2.7	2.9	3.6	4.0	200
Cu	ppm	1452	215	508	736	1141	3681	14708	190
Pb	ppm	10602	604	4077	6288	13317	31186	31969	530
Zn	ppm	2051	149	229	435	1141	7284	27792	720
Ag	ppm	61	9	50	61	79	88	93	15
Ni	ppm	42	5	8	11	29	220	475	210
Co	ppm	20	2	3	5	11	108	218	240
Mn	ppm	41	5	22	39	57	95	101	
Fe	%	5.0	2.1	3.9	4.9	5.5	7.3	9.2	
As	ppm	1451	590	1018	1280	1735	2752	2889	55
U	ppm	2.3	0.6	1.7	2.2	3.0	4.2	4.7	
Au	ppb	8.6	3.4	7.0	8.6	9.4	15.1	15.4	
Th	ppm	2.8	1.6	2.4	2.8	3.2	3.9	4.1	
Sr	ppm	4.5	1.0	3.0	4.0	5.5	9.0	10.0	
Cd	ppm	20.3	0.5	0.8	2.8	10.3	64.1	316.1	12
Sb	ppm	113.9	22.6	90.2	109.8	129.6	183.6	191.5	15
Bi	ppm	9.6	0.8	7.2	9.1	11.3	17.7	24.4	
V	ppm	20.3	5.0	12.0	20.0	26.5	37.0	55.0	250
Ca	%	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05	
P	%	0.06	0.03	0.04	0.06	0.07	0.08	0.09	
La	ppm	7.4	3.0	6.0	8.0	9.0	10.0	15.0	
Cr	ppm	17	6	11	14	19	28	47	380
Mg	%	0.28	0.04	0.16	0.26	0.40	0.59	0.62	
Ba	ppm	16.33	5.00	11.00	14.50	17.00	38.00	42.00	
Ti	%	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.12	
B	ppm	13.63	1.00	1.00	1.00	1.00	102.00	102.00	
Al	%	0.58	0.23	0.36	0.54	0.76	1.05	1.37	
Na	%	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02	0.05	0.06	
K	%	0.21	0.07	0.16	0.19	0.22	0.41	0.50	
W	ppm	0.20	0.10	0.20	0.20	0.20	0.30	0.40	
Hg	ppm	0.51	0.09	0.30	0.49	0.60	0.74	1.78	10
Sc	ppm	0.90	0.40	0.60	0.70	1.00	1.70	2.90	
Tl	ppm	5.44	1.00	4.55	5.40	6.80	8.50	8.60	600
S	%	1.40	0.29	0.75	1.05	1.36	5.40	6.40	
Ga	ppm	5.29	2.00	4.00	5.00	6.00	8.00	12.00	

- ❖ O elemento Pb varia entre 604 e 31969 ppm em que 25% da população apresenta teores acima de 13317 ppm. Verifica-se que o mínimo se encontra acima do valor de intervenção.
- ❖ O elemento Zn varia entre 149 e 27792 ppm. Verifica-se que menos de 50% da população apresenta valores acima do valor de intervenção.
- ❖ Os valores da Ag variam entre 9 e 93 ppm. Menos de 25% da população está a baixo do valor de intervenção. O Ni apresenta valores entre 5 e 475 ppm, em que cerca de 5% está acima do valor de intervenção.
- ❖ Os valores de As variam entre 590 e 2889 ppm, em que todas as amostras apresentam teores muito acima do valor de intervenção.
- ❖ O Cd apresenta valores que variam entre 0.5 e 316 ppm, em que cerca de 25% da população está acima do valor de intervenção.
- ❖ O elemento Sb varia entre 22.6 e 191.5 ppm, em que todas as amostras apresentam teores acima do valor de intervenção.

4.5.1.3.1 – Zonação química

A análise química de 24 amostras colhidas ao longo da escombreira confirmam que esta está dividida em duas zonas distintas (quadro 4.22), a parte superior, fortemente oxidada e meteorizada e a inferior não oxidada. Esta observação prende-se com a análise macroscópica da sondagem aquando da sua realização. A frente de oxidação é bem visível até uma profundidade de cerca de 200 cm na qual se localiza um horizonte impermeável de tipo argiloso. As análises químicas das amostra desta zona mostram altos valores de Cu, Zn, As, Cd, Co, Ni e S. Os teores desta zona intermédia não estão apresentados no quadro 4.22.

Se elaborarmos um gráfico com as concentrações médias dos elementos analisados nas amostras oxidadas versus as concentrações médias das amostras não oxidadas, os elementos imóveis formarão uma linha que passa pela origem (Ljungberg & Ohlander, 2001). Na figura 4.44 todos os elementos que estão abaixo da linha sofreram meteorização ou oxidação e foram removidos da zona oxidada. A linha com declive representa a posição dos elementos que não são afectados por meteorização, oxidação ou transporte. Os elementos imóveis são Cr, As, B e o Al. Os elementos mais pronunciadamente esgotados na zona oxidada são o Zn, Cu, Ni, Co, Cd, S e Ba. Verifica-se que o Pb está bem presente na zona oxidada.

Quadro 4.22 – Composição química média da escombreira oxidada e não oxidada. As amostras afectadas pelo enriquecimento secundário foram excluídas

		Escombreira oxidada	Escombreira não oxidada
Mo	ppm	2.9	2.1
Cu	ppm	690.1	873.2
Pb	ppm	12720.9	3770.6
Zn	ppm	396.3	1171.7
Ag	ppm	63.7	56.9
Ni	ppm	9.5	25.6
Co	ppm	4.3	12.2
Mn	ppm	48.5	27.9
Fe	%	4.2	6.7
As	ppm	1342.4	1318.5
U	ppm	2.6	1.3
Au	ppb	8.1	10.8
Th	ppm	3.1	2.1
Sr	ppm	3.9	6.7
Cd	ppm	2.2	10.6
Sb	ppm	132.3	81.0
Bi	ppm	10.7	8.2
V	ppm	18.3	28.6
Ca	%	0.02	0.01
P	%	0.06	0.04
La	ppm	8.6	6.0
Cr	ppm	16.8	16.7
Mg	%	0.3	0.2
Ba	ppm	14.9	22.6
Ti	%	0.0	0.02
B	ppm	1.0	1.0
Al	%	0.6	0.5
Na	%	0.0	0.0
K	%	0.2	0.3
W	ppm	0.2	0.2
Hg	ppm	0.4	0.7
Sc	ppm	0.8	1.0
Tl	ppm	5.6	5.1
S	%	0.9	1.3
Ga	ppm	4.8	5.7

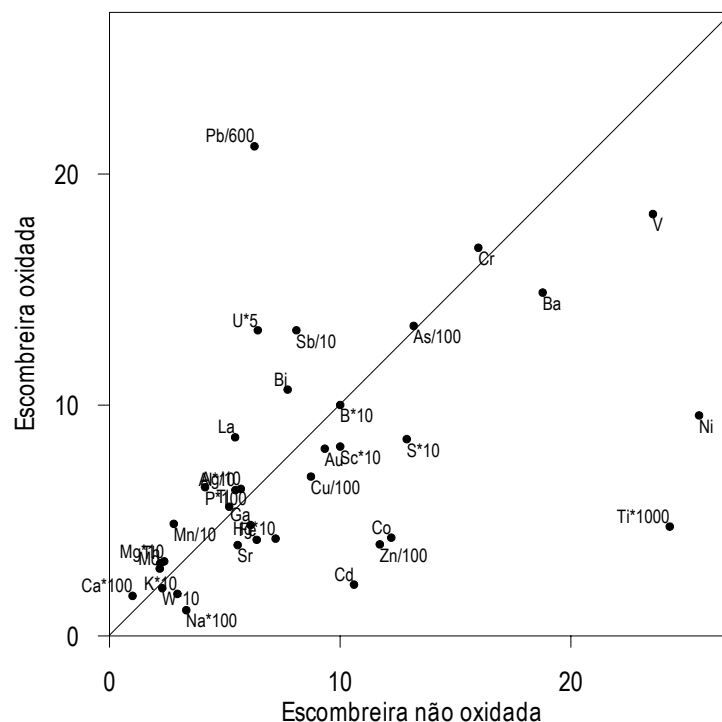


Figura 4.44 – Concentrações médias da escombreira oxidada versus concentrações médias das escombreira não oxidada. Todos os elementos abaixo da linha foram meteorizados e transportados da escombreira oxidada. Os elementos maiores estão em percentagem e os vestigiais em ppm. A escala dos vários elementos foram modificadas de modos a poderem ser apresentados no mesmo gráfico. (Ljungberg & Ohlander, 2001)

Ao contrário da água e dos sedimentos, a variação da concentração dos elementos vestigiais nos perfis de solos não é tão consistente e facilmente interpretável. Um grande número de factores podem influenciar o teor do elemento no perfil do solo. Entre eles estão o conteúdo de matéria orgânica e de argila, a proporção de minerais que contêm ferro, a topografia, a pluviosidade, a actividade microbial e a extensão da poluição (Fergusson, 1990).

A figura 4.45 apresentam a variação da composição química dos elementos (pH, Cu, Pb, Zn, As, Cd, Ni, Co e S) em função da profundidade.

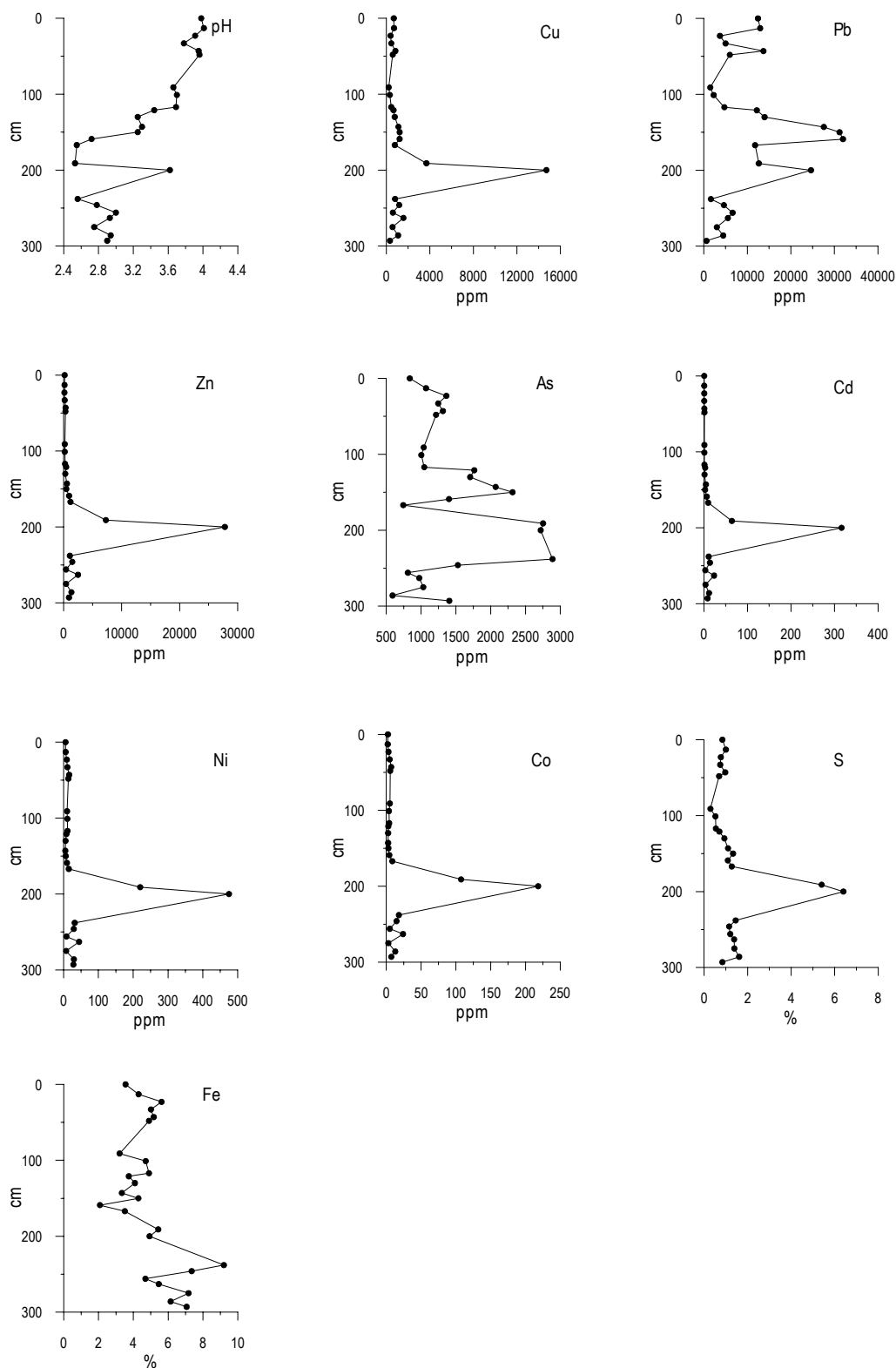


Figura 4.45 – Variação dos teores dos elementos (pH, Cu, Pb, Zn, As, Cd, Ni, Co, S e Fe) em função da profundidade.

Da análise global da figura 4.45 verifica-se que os elementos Cu, Zn, Cd, Ni, Co e S apresentam um comportamento muito semelhante. Os perfis do Cu, Zn, Cd, Ni, Co e S apresentam uma variação contínua até à profundidade 160 cm. A esta profundidade constata-se um aumento significativo dos teores, durante cerca de 80 cm, após este aumento os teores apresentam mais ou menos a mesma concentração inicial. Os valores de pH vão diminuindo da superfície (pH=4.0) até à profundidade de cerca de 200 cm (pH= 2.6) havendo um aumento pontual para pH=3.8 a esta profundidade, diminuindo de novo para cerca de 2.8. As variáveis Pb, As apresentam imagens semelhantes, com dois patamares em que os teores são muito mais elevados. Um dos patamares verifica-se entre os 120 cm e os 150 cm, o outro coincide com a zona observada para o Cu, Zn, Cd, Ni, Co e S.

Selecionaram-se 4 amostras do perfil, uma da zona de oxidação (amostra 3), uma da zona de interface entre zona de oxidação e a da não oxidada (amostra 16), uma da zona não oxidada (amostra 17) e uma da base do perfil (amostra 24) para serem analisadas por DRX, com a finalidade de se obter a composição mineralógica. É de referir que o difractogramas das amostras 16 e 17 apresentam uma grande complexidade de informação.

Na amostra 3 foram identificados os seguintes minerais: quartzo, hematite, jarosite, anatase, siderite, calcopirite, anglesite, pirrotite, ferrihidrite e esfalerite.

Na amostra 16 identifica-se os seguintes minerais: quartzo, hematite, pirite, calcopirite, jarosite, enargite.

A amostra 17 apresenta os seguintes minerais: quartzo, pirite, galena, pentlandite, pirrotite, arsenopirite, tenantite, cubanite, calcocite e digenite.

Na amostra 24 identifica-se os seguintes minerais: quartzo, anatase, pirite, pirrotite, tenantite e goetite.

4.5.1.3.2 – Mobilidade dos elementos

É possível determinar os ganhos e as perdas durante a meteorização por comparação das composições médias dos elementos da zona oxidada e não oxidada. Para calcular estes ganho e perdas assume-se que o La é um elemento imóvel e ocorre em minerais resistentes à meteorização. A troca de massa na zona oxidada pode ser calculada utilizando a seguinte equação:

$$\text{troca de massa (\%)} = ((C_{La}^{no}/C_{La}^o)-1)*100$$

onde C_{La}^o é a concentração do La na zona de oxidação e C_{La}^{no} é a concentração de La na zona não oxidada. Os resultados mostram que a troca de massa na zona oxidada é 30.2% comparando com a zona não oxidada. Estes resultados sugerem que cerca de 30% do material original da zona oxidada foi meteorizada e transportada para fora desta zona.

Se assumirmos que o La é imóvel, a troca relativa das concentrações entre as zonas oxidadas e não oxidadas pode ser calculada para todos os elementos utilizando a seguinte equação (modificada de Grant, 1986, Ohlander et al., 1989; Ohlander et al., 1991 e Land, 1998).

$$\text{troca de massa (\%)} = ((C_i^o/C_i^{no})) * (C_{La}^{no}/C_{La}^o) - 1) * 100$$

onde C_i^o é a concentração do elemento i na zona oxidada, C_i^{no} concentração do elemento i na zona não oxidada, C_{La}^o é a concentração do La na zona de oxidação e C_{La}^{no} é a concentração de La na zona não oxidada.

Pode-se estimar a partir da equação anterior que o Cd teve um decréscimo de 85%, o Zn 76.4%, o Co de 75.7%, o Ni de 73.9%, o Fe de 56.8%, o S de 53.9%, o Cu de 44.9%, o As de 29.0%. Estes cálculos permite-nos verificar a seguinte ordem de mobilidade para os diferentes metais Cd > Zn > Co > Ni > Fe > S > Cu > As.

A mobilidade deste elementos subsequente à libertação por oxidação dos sulfuretos é controlada por reacções de dissolução-precipitação, reacções de co-precipitação, reacções desorção-adsorção e substituições solução-sólido (Blowes e Jambor, 1990). A ordem de mobilidade calculada para a escombreira da mina das Talhadas indica que o ião mais móvel é o Cd seguido pelo Zn. É de referir que a esfalerite contém quantidades significativas de Cd. A esfalerite é considerada ser relativamente fácil de oxidar (Jambor, 1994). O Fe geralmente precipita em diferentes óxidos, oxihidróxidos ou hidrosulfatos e é por isso menos móvel. O comportamento do ião Ni^{2+} é similar ao do ião Fe^{2+} . Esta é uma das razões porque o Ni é normalmente um componente traço dos minerais de Fe tais como a pirrotite (Fleischer, 1955). Em ambiente de mina o Ni pode, em parte, ser controlado pelas mesmas reacções que controlam o Fe. O Cu é conhecido por ser relativamente imóvel comparado por exemplo, com o Zn (Kooner, 1993). O Cu faz parte das substituições solução-sólido tais como as transformações da pirrotite em covelite (Blowes and Jambor, 1990; Holmström et al., 1999). O As é considerado por ser o menos móvel em ambientes ácidos (Bowell, 1994). Da análise da figura 4.44 verifica-se que o Pb é considerado um elemento praticamente imóvel e resiste à meteorização, principalmente se estiver na forma de anglesite, a qual é relativamente insolúvel (Williams, 1990). Jambor (1994) menciona que a sequência geral dos

minerais facilmente atacados para os mais resistentes é pirrotite>galena-sphalerite>pirite-arsenopirite>calcopirite>magnetite, mas é evidente que a mobilidade dos elementos varia dependendo da facilidade ou não de serem transportados dos minerais-fonte depois de serem libertados por oxidação dos sulfuretos.

4.5.1.3.3 – Zona de enriquecimento

Abaixo da zona de oxidação existe um zona de enriquecimento em Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, As e S. Esta zona apresenta teores máximos de Cu = 14708 ppm, de Zn = 27792, Cd= 316 ppm, Ni = 475 ppm, Co = 218 ppm, Pb = 31969 ppm, As = 2889 e S = 6.4 %. Vários autores (Holmström et al., 1999, Ljungberg & Ohlander, 2001) têm encontrado comportamentos semelhantes em escombreliras, mas apenas para o Cu, nenhum dos outros elementos apresenta uma zona de enriquecimento. Estes autores justificam este comportamento provavelmente devido à formação de covelite por transformação da pirrotite, calcopirite, galena e pirite. Tendo sido covelite secundária identificada.

No caso da mina das Talhadas verifica-se que o comportamento dos metais (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Co, Fe e As) é acompanhado pelo S, o que nos faz supor que existe nesta zona um aumento dos minerais sulfuretados secundários tais como calcocite – digenite e em que os minerais sulfuretados supostamente primários tais como pirite, tenantite, cubanite e arsenopirite não sofreram alteração. Este resultados evidenciam a existência de minerais primários que no estudo mineralógico das amostras de escombreliras colhidas à superfície não foram identificados.

4.5.1.4 – Amostras de águas de escorrência

O problema da oxidação dos sulfuretos (frequentemente oxidação da pirite) e a drenagem de águas ácidas, bem como as soluções e os processos de precipitação dos metais e minerais têm sido objecto de numerosos trabalhos nos últimos 40 anos (Sato, 1960; Bryner et al., 1967; Nordstrom, 1977, 1982; Nordstrom et al., 1979; Ritcey, 1989; Jambor and Blowes, 1994; Alpers and Blower, 1994; Morin and Hutt, 1997; Jambor and Blower, 1998; Nordstrom and Alpers, 1999). No entanto, pouca atenção tem sido dada ao estudo das interacções geoquímicas e mineralógicas das escombreliras (Jambor, 1994). Este aspecto é muito importante para compreender os parâmetros

controladores da formação da drenagem ácida da mina e, dessa forma, desenvolver métodos de prevenção efectiva.

Todas as zonas mineiras estão rodeadas por escombrelas resultantes dos processos de tratamento e beneficiação do minério. Este material contém, normalmente, grandes concentrações de minerais sulfuretados, os quais podem sob condições de oxidação ser uma fonte de metais e de contaminação de águas ácidas.

Com o objectivo de quantificar qual o valor de metal que é libertado pelas escombrelas através da lixiviação em época de chuva, introduziram-se nas escombrelas (Esc2, Esc4 e Esc7) tubos de drenagem em polietileno com 125 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro (perfurado de 2.5 cm em 2.5 cm com furos de diâmetro de 3 mm, contendo um colector de água na parte exterior, tapado para evitar contaminações). As três escombrelas apresentam taxas de percolação distintas e desta forma, apenas na Esc4 (taxa de percolação=0.41cm/s) foi possível obter uma amostra de água de escorrência. O tubo colector nº1 foi colocado na zona imediatamente acima da zona de enriquecimento estudada anteriormente (a cerca de 2m de profundidade - Fig. 4.43) e o tubo colector n.º 2 na base da escombrela.

O quadro 4.23 apresenta os resultados obtidos das análises das amostras colhidas na escombrela.

Quadro 4.23 – Teores dos metais e pH das águas de escorrência numa escombrela.

	pH	Fe ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Cd ppm	Co ppm	Ni ppm	As ppb	
									(III)	total
1	3.6	2606	45	2	3990	1000	46	70	29	187
2	3.1	1.49	0.082	0.153	7.7	0.1	0.068	0.11	--	7

Da análise do quadro 4.23 verifica-se que a água de escorrência colhida em dias diferentes apresenta resultados muito distintos, ainda que sejam valores muito elevados, com excepção do As. A observação da escombrela permitiu-nos verificar a formação de uma camada dura “protectora” que impede que a água de percolação interna saia ao longo de toda a superfície da escombrela, excepto na sua base. O facto das águas de escorrência apresentarem resultados tão diferentes está relacionado com o fenómeno de precipitação que podem ocorrer na zona de enriquecimento ou na camada “protectora”.

Assinalemos que o arsénio pode existir nos estados de oxidação -3, +3 e +5 mas as formas aquática predominantes são o arsenito trivalente (+3) e o arseniato pentavalente. Da especiação dos As verifica-se que a forma predominante é o As (V). A espécie $H_2AsO_4^-$ é a forma de arsenato predominante em soluções ligeiramente ácidas enquanto que a forma HAs_4^{3-} predomina em meios acima da neutralidade (Riveros et al., 2001).

No ambiente, os arseniato são estáveis em sistemas oxigenados e são fortemente adsorvidos e eficientemente imobilizados pelos óxidos e hidróxidos de ferro (ferrihidrite ou goetite) e por outros hidróxidos tais como os de Mn e Al. Contudo a adsorção dos arsenietos, os quais dominam em condições redutoras, são fracas. Mudanças no potencial redox pode causar uma interconversão das espécies de arsénio resultando na liberação ou fixação do arsénio (Riveros et al., 2001).

O quadro 4.24 apresenta os teores do Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co e As nessa camada “protectora”. As três primeiras amostra foram colhidas aleatoriamente na parte superficial e as restantes amostras colhidas na parte inferior da escombreira.

Quadro 4.24 – Concentração do Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co e As na camada “protectora” da escombreira Esc4.

	Fe ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Cd ppm	Co ppm	As ppm
1	108327	379	3788	245	2.5	28	4555
2	58802	1582	22537	414	2.2	23	1496
3	38991	1590	12950	281	2.7	24	761
4	59214	341	2031	227	2.8	25	1881
5	52956	4396	33360	902	4.8	23	3455
6	62556	2667	21606	366	2.4	25	3480

Da análise do quadro 4.24 verifica-se que os teores de ferro são mais ou menos constantes, com excepção da amostra 1 que apresenta os teores mais elevados. A variação dos teores de Fe são acompanhados pela variação dos teores de As. Verifica-se também que os teores de Cu e Pb não são constantes.

O estudo mineralógico das amostras referenciadas no quadro 4.24 indicou-nos a presença de jarosite, galena, As_2O_3 , As_2S_3 , quartzo, clorite/esmectite e mica. Durante as operações

pirometalúrgicas, tais como calcinação, fusão de minérios e conversão, muito do arsénio é volatilizado em As_2O_3 ou As_2S_3 (Weeks & Wan, 2000; Valenzuela et al., 2000). Escombreliras ricas em As_2O_3 podem a longo termo tornar-se num problema devido á relativa alta solubilidade e toxicidade do arsénio trióxido (Filippou & Demopoulos, 1997).

4.5.1.5 – Síntese Interpretativa

A identificação dos riscos ambientais associados com as escombreliras requer uma caracterização e quantificação das mesmas. Os maiores riscos estão associados quer á fonte potencial de poluição (acidez e metais pesados) quer também, ao contexto ambiental onde estão inseridas.

Os possíveis riscos associados á fonte de poluição (tal como acidez e os metais pesados) dependem não só do tipo de material mas também da qualidade dos potenciais lixiviados no meio natural (solo, água subterrânea, água superficial e o ar) como dos potenciais alvos (homem, fauna e flora).

Na mina das Talhadas as escombreliras estão depositadas ao longo da ribeira de Santos.

A caracterização granulométrica de amostras (Esc2, Esc7 e Esc4) de escombreliras mostram que estas apresentam uma fracção inferior a 0.063 mm que varia entre 20 e 40% da amostra total. A fracção grosseira (superior a 2 mm) varia entre 55 e 25%. Com estes resultados verificou-se que as amostras Esc2 e Esc7 apresentam valores de percolação muito baixos enquanto a amostra Esc4 apresenta uma taxa de percolação média.

Estima-se que para a amostra Esc2 cerca de 80% dos teores em Cu, Zn, Fe e As encontram-se na fracção inferior a 0.063 mm, sendo considerada a fracção concentradora dos metais. Na amostra Esc4 verifica-se que para o Cu, Zn, Fe e As a fracção inferior a 0.063 mm apresenta entre 50 e 65% dos teores, enquanto que para o Pb cerca de 90% do teor está na fracção superior a 2 mm.

As fases suporte dos vários elementos (Cu, Zn, Fe, Mn e As) nas amostras de escombrelira estudadas não se modificam, em termos percentuais, nas diferentes fracções com excepção da fracção inferior a 0.063 mm. O elemento Pb na amostra Esc2 tem um comportamento semelhante nas fracções mais grosseiras e na mais fina, isto deve-se essencialmente á ausência ou presença de corkite e plumbojarosite.

A escombreira Esc4 apresenta, em perfil, um carácter ácido. Todas as amostras colhidas ao longo do perfil apresentam teores em Cu, Pb, Zn e As acima do valor de intervenção proposto por Swartjes (1999). A escombreira está dividida em 2 zonas uma fortemente oxidada e meteorizada (parte superior) e outra não oxidada (a parte inferior). Estas duas zonas estão separadas por uma zona mista em que se verifica um aumento muito significativo dos teores em Cu, Zn, As, Cd, Ni, Co e S. Estes teores são justificados pelo aumento dos minerais sulfuretados secundários (calcocite-digenite) e pela não alteração de alguns minerais considerados primários (pirite, tenantite, cubanite e arsenopirite).

Os resultados obtidos nas águas de escorrência colhidas na escombreira Esc 4, demonstraram que os elevados teores de Fe, Cu, Zn, Cd e As detectados acima da zona de enriquecimento não atingem a base da escombreira devido à sua eventual precipitação na zona de enriquecimento ou na camada “protectora”.

4.5.2 – Amostras de solos na envolvente da mina das Talhadas

4.5.2.1 - Introdução

Pretende-se, neste ponto, caracterizar e estimar a qualidade dos solos na zona envolvente da mina das Talhadas. O solo desenvolvido na área é caracterizado pela presença de um solo tipo podzol (Carvalho Cardoso et al., 1971) o qual varia em profundidade entre 10 e 60 cm.

A figura 4.46 apresenta a cartografia pontual dos valores de pH medidos na zona em estudo. Os valores de pH variam entre 2.5 e 7.2 em que 7.8% das amostras apresentam valores compreendidos entre 2.5 e 3, 54.7% entre valores de 3 e 4, 34.4% entre 4 e 5 e apenas 3.1% tem valores de pH entre 5 e 7.2. Estando 89.1% da zona coberta por solos em que o valor de pH varia entre 3 e 5, podemos considerar que a zona em estudo é caracterizada pela presença de solos ácidos. A consulta do Atlas do Ambiente (http://195.22.0.189/atlas/c_ph.html) indica (a uma escala regional) que o pH dos solos em Portugal são inferiores a 4.5. Na zona em estudo existem duas amostras com valores de pH próximos de 7, valores estes claramente alcalinos. Uma observação realizada no campo permitiu verificar que estas amostras estão localizadas numa zona onde eram depositados os rejeitos finais da extracção dos minérios (um material muito fino de cor amarelada – fotografia da fig. 4.46). Estes valores de pH podem ser o resultado da adição de substâncias químicas durante o processo de extracção dos minérios.

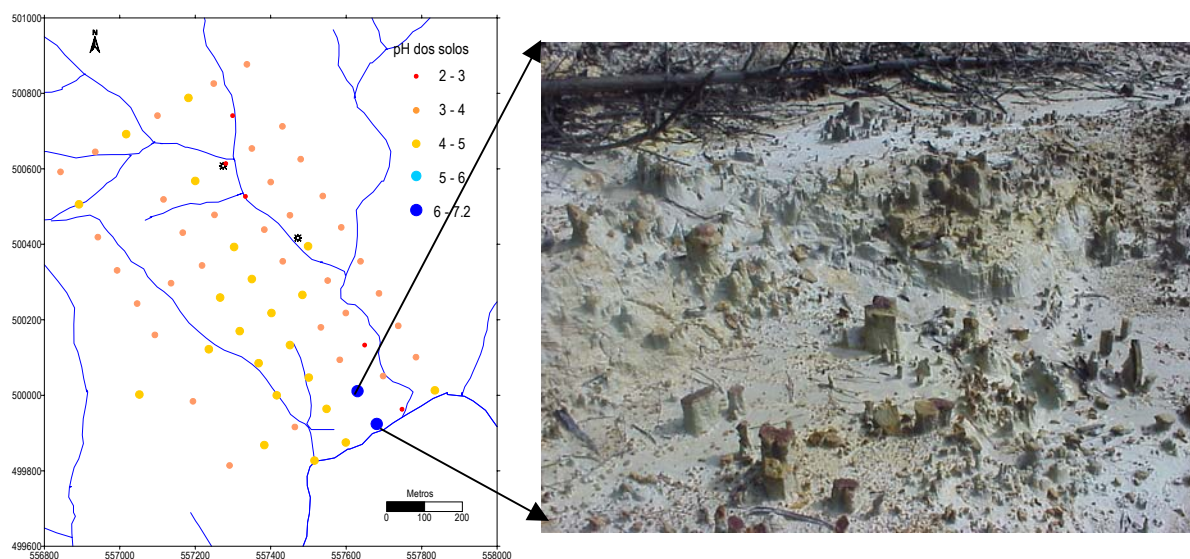


Figura 4.46 – Cartografia dos valores de pH nos solos e fotografia da zona onde o solo tem pH próximo de 7.

4.5.2.2 – Aplicação da Análise Estatística Univariada

Dependendo da geologia e do processo de alteração superficial, as concentrações dos metais no solo podem apresentar uma grande amplitude de valores.

Da análise do quadro 4.25 verifica-se que para os elementos Cu, Pb, Zn, Ag, Mn, As, Sb existe uma diferença entre os valores da média e da mediana. Este comportamento é indicador da existência de valores extremos na população. Verifica-se, ainda, que existem valores muito elevados quando comparados com os valores de referência, para o Cu, Pb, Zn, Ag, As e Sb. Todas as variáveis apresentam uma assimetria positiva. A aplicação do teste de Ahrens às variáveis Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, As, Sr, Cd, Sb, V, Ca, Cr, Mg, Ba, Ti e Al revelou que estas apresentam uma distribuição do tipo lognormal. As variáveis U, Th, B, Na e W apresentam uma distribuição do tipo normal enquanto que as restantes variáveis não tem uma distribuição claramente normal ou lognormal. Da comparação entre os valores de 3º quartil e o valor máximo verifica-se que existe uma diferença muito significativa em quase todas as amostras.

Quadro 4.25 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (64 amostras / 29 variáveis).

	Média	Mediana	M. geométrica	Mínimo	Máximo	Média / M.gec.	Assimetria	1º Quar.	3ª Quar.	Amplitude normal em solos
Mo	2.0	1	1.6	1	19	1.3	6	1	2	0.1-40*
Cu	383.6	66	117.7	22	8451	3.3	7	42	293	2-250*
Pb	1447.9	107	188.7	6	24951	7.7	5	57	802	2-300*
Zn	245.7	163	153.5	17	1841	1.6	3	83	312	1-900*
Ag	20.3	0	1.5	0	408	13.7	5	0	16	0.01-8*
Ni	26.5	25	21.2	2	78	1.2	1	14	37	2-750*
Co	9.8	8	7.0	1	49	1.4	3	4	12	0.5-65*
Mn	105.0	75	77.8	11	841	1.3	5	55	112	20-10000*
Fe	3.8	3.40	3.5	1.62	11.39	1.1	2.41	2.84	4.38	0.7-55**
As	225.7	46	72.8	2	1868	3.1	3	25	321	0.1-40*
U	8.0	8	8.0	8	9	1.0	6	8	8	0.7-9*
Th	6.6	6	6.3	2	17	1.0	2	6	8	
Sr	3.1	2	2.5	1	15	1.2	3	2	4	
Cd	0.9	0	0.4	0	9	2.0	3	0	1	0.01-2*
Sb	48.4	3	8.6	3	1100	5.6	5	3	25	0.2-10*
Bi	4.7	4	4.3	3	16	1.1	2	3	6	
V	61.0	51	50.9	14	370	1.2	4	38	66	3-500*
Ca	0.0	0.01	0.0	0.01	0.58	2.1	5.99	0.01	0.01	
P	0.0	0.03	0.0	0.01	0.14	1.1	2.98	0.02	0.03	
La	13.6	14	12.8	3	27	1.1	0	10	16	
Cr	49.5	44	42.0	9	206	1.2	2	31	58	5-1500*
Mg	0.5	0.53	0.4	0.03	1.18	1.2	0.25	0.34	0.72	
Ba	42.8	35	32.3	2	204	1.3	2	24.0	50	
Ti	0.1	0.08	0.1	0.01	0.22	1.4	0.56	0.03	0.11	
B	3.4	3	3.3	3	10	1.0	4	3	3	
Al	2.5	2.65	2.1	0.35	6.38	1.2	0.29	1.59	3.14	1-30**
Na	0.0	0.01	0.0	0.01	0.03	1.0	2.23	0.01	0.01	
K	0.3	0.33	0.3	0.11	0.63	1.1	0.36	0.23	0.41	
W	2.0	2	2.0	2	3	1.0	8	2.0	2	0.5-83*

Nota: Média / M.geomét. = teste de Ahrens (Ahrens, 1954); Todos os elementos estão em ppm excepto Fe, Ca, P, Mg, Ti, Al, Na e K que estão em %.

*- Dados retirados de Bowen, H. J. M., *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London (1979).

** - Dados retirados de Lindsay, W. L., *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and Sons. New York

4.5.2.3 – Análise Estatística Multivariada: aplicação da Análise em Componentes Principais (ACP)

A ACP foi aplicada a um conjunto de dados composto por 64 amostras e 29 variáveis (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W- Anexo III). A variável pH não foi introduzida nesta matriz de dados pelo facto de não estar correlacionada com as restantes variáveis. Os dados foram logaritmizados pelo facto da maior parte das variáveis ter uma distribuição lognormal e de modo a reduzir-se o peso dos valores elevados.

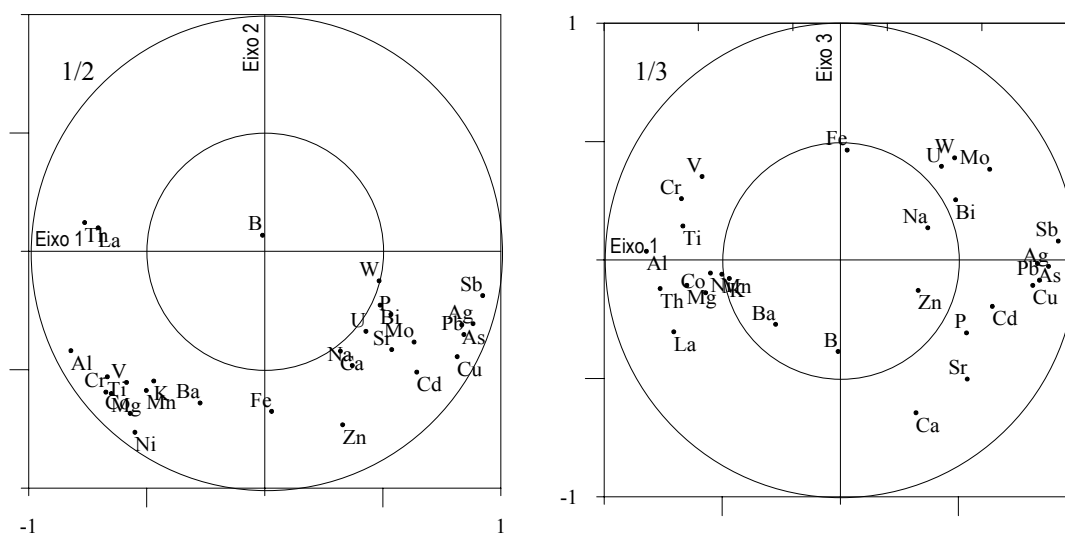


Figura 4.47 – Projecção das variáveis (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W) nos planos 1/2 e 1/3 .

O quadro 4.26 apresenta as coordenadas das variáveis em cada eixo, os valores próprios, a variância explicada por cada eixo e a variância cumulada. Foram retidos em cada eixo as coordenadas com peso superior ou igual a 0.5. Da análise do quadro 4.26 verifica-se que os três primeiros eixos explicam 66.57% da variância total.

A figura 4.47 mostra a projecção das diferentes variáveis nos primeiros dois planos factoriais.

Quadro 4.26 – Resultados da ACP para amostras de solos na área circundante da Mina das Talhadas.

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
Mo	0.6326	-0.3829	0.3834
Cu	0.8153	-0.4447	-0.107
Pb	0.8436	-0.3513	-0.085
Zn	0.3298	-0.7324	-0.1285
Ag	0.8823	-0.3053	-0.0268
Ni	-0.5502	-0.7641	-0.0548
Co	-0.5705	-0.6841	-0.1382
Mn	-0.5017	-0.5876	-0.06
Fe	0.0292	-0.6757	0.4645
As	0.8347	-0.3105	-0.0145
U	0.4285	-0.3377	0.3958
Th	-0.7628	0.1216	-0.1205
Sr	0.5379	-0.4149	-0.5029
Cd	0.6439	-0.5099	-0.1955
Sb	0.9231	-0.1866	0.0799
Bi	0.4886	-0.2271	0.2545
V	-0.5854	-0.5535	0.3528
Ca	0.3206	-0.4215	-0.645
P	0.5346	-0.2663	-0.3077
La	-0.7056	0.0995	-0.3032
Cr	-0.673	-0.5943	0.2593
Mg	-0.6501	-0.6005	-0.1066
Ba	-0.2741	-0.6404	-0.2717
Ti	-0.6667	-0.5296	0.1438
B	-0.0094	0.0682	-0.3862
Al	-0.8213	-0.4194	0.0372
Na	0.3706	-0.482	0.1361
K	-0.4702	-0.5478	-0.0778
W	0.4843	-0.1246	0.4315
Valor próprio	10.69	6.39	2.21
Variância explicada	36.87	22.04	7.65
Variância cumulada	36.87	58.92	66.57

Da análise conjunta do quadro 4.26 e da figura 4.47 podemos verificar:

- ❖ que o eixo 1 explicando 36.87% da variância total representa a associação entre as variáveis Sb-Ag-Pb-As-Cu-Cd-Mo-Sr-P (correlacionáveis positivamente) em oposição ao conjunto Al-Th-La-Cr-Ti-Mg-V. O eixo 2 explica 22.04% da variância estando associadas a este eixo as variáveis Ni-Zn-Co-Fe-Ba-Mn-K. Da análise do 1º plano factorial verifica-se que se pode distinguir 3 grupos: Th-La, Sb-Ag-Pb-As-Cu-Cd-Mo-Sr-P e Al-Cr-V-Ti-Co-Mg-K-Mn-Ba-Ni. O Fe e o Zn não se associam a nenhum deste grupos nem entre si. Dos resultados obtidos pela análise factorial das correspondências aplicada aos sedimentos foi possível distinguir quais eram as variáveis que caracterizavam a mineralização e as unidades geológicas (xistos e granitos). Os resultados obtidos nos solos permitiram detectar associações de variáveis idênticas às obtidas nos sedimentos. Da mesma forma do que nos sedimentos pode-se então concluir que a associação Th-La explica o granito, a associação Sb-Ag-Pb-As-Cu-Cd explica a mineralização e a associação Al-Cr-V-Ti-Co-Mg-K-Mn-Ba-Ni explica os xistos.
- ❖ O eixo 3 explica 7.67% da variância e explica apenas a variável Ca. Da análise do 2º plano factorial verifica-se que há uma dispersão maior entre as variáveis, se bem que as variáveis Ag-Pb-As-Cu continuem bem associadas.

A figura 4.48 apresenta a cartografia do factor 1 e do factor 2. O método utilizado para cartografar os factores foi o da krigagem.

A krigagem é uma técnica de estimação local que consiste na procura do melhor estimador do valor real tomado por uma variável regionalizada num determinado domínio, conhecidos os valores da variável em zonas estruturalmente ligadas a esse domínio. Os métodos de krigagem são métodos de interpolação que procuram minimizar o erro da estimação. Na realidade o erro médio de estimação é nulo. O problema que se coloca normalmente é o de estimar o valor de uma variável em locais não amostrados, $Z(x_0)$, a partir dos valores de locais amostrados, $Z(x_\alpha)$. O estimador de krigagem, $Z^*(x_0)$, é também um estimador linear, mas em que a organização espacial da variável é tida em conta:

$$Z^*(x_0) = k_0 \sum_{\alpha=1}^n k_\alpha Z(x_\alpha)$$

A krigagem é um método exacto e não enviesado, isto é, os valores nos locais amostrados são reproduzidos, e o erro médio de estimação é nulo. No entanto tende a diminuir a variabilidade das variáveis estimadas, razão pela qual tem sido preterido em favor de técnicas geoestatísticas mais evoluídas.

A krigagem usa a informação do variograma na procura do conjunto óptimo de pesos que são usados na estimação da superfície nos locais não amostrados. Dado que o variograma é uma função de distância, os pesos variam com a distribuição geográfica das amostras (Davis, 1986).

A primeira etapa consiste no cálculo dos variogramas experimentais, em várias direcções, seguindo-se o ajuste de um modelo teórico.

Inicialmente procedeu-se ao cálculo dos variogramas omnidireccionais e posteriormente ao cálculo dos variogramas direccionais, segundo a direcção dos perfis (N30W) a direcção perpendicular aos perfis e as direcções a 45° das anteriores. Da análise dos variogramas verificou-se que não havia uma estrutura definida nas várias direcções escolhidas. Conclui-se então que os factores são omnidireccionais e a modelação do variograma apresenta um modelo esférico. Os parâmetros são apresentados na figura 4.48.

Da análise da figura 4.48 verifica-se que:

- ❖ O factor 1 mostra claramente a zona contaminada pelas escomboreiras;
- ❖ O factor 2 mostra-nos que a associação Ni-Zn-Co-Fe-Ba-Mn-K pode ser imputada à unidade xisto-granito-migmatítica, comparando com o mapa geológico (fig. 4.5).

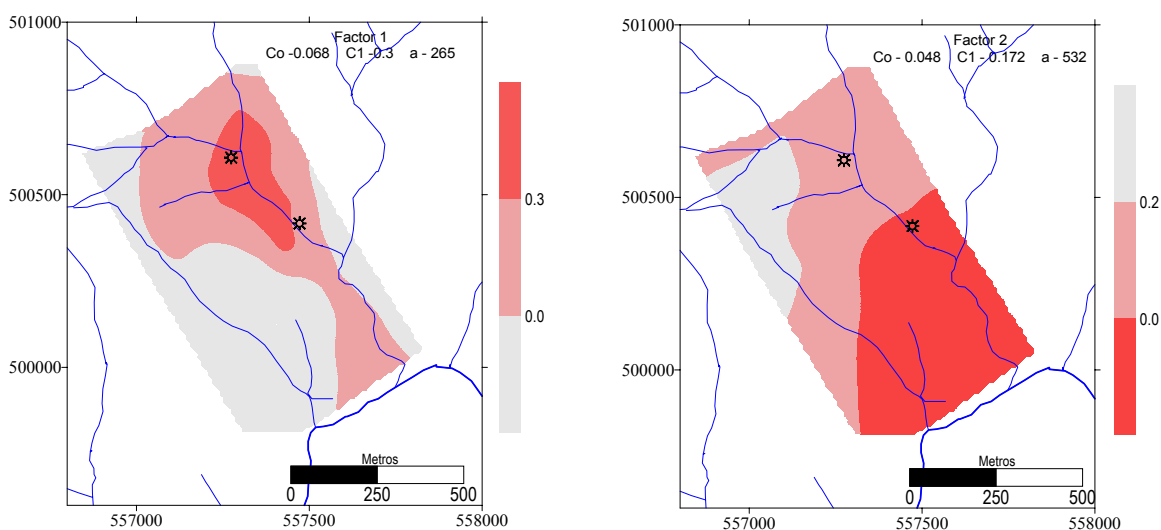


Figura 4.48 – Cartografia do factor 1 e 2 utilizando como estimador a krigagem.

4.5.2.4 – Cartografia dos elementos vestigiais Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb

A partir dos resultados obtidos da ACP decidiu-se estudar em pormenor os elementos que estão associados à mineralização (Sb-Ag-Pb-As-Cu-Cd) e adicionalmente as variáveis Fe e Zn. A inclusão das variáveis Fe e Zn no estudo deve-se ao facto de estas apresentarem teores elevados e de ser necessário compreender qual o comportamento destes dois elementos neste tipo de mineralização que é constituída por um complexo de sulfuretos de zinco, chumbo, ferro e cobre (Carvalho, 1971).

4.5.2.4.1 – Cálculo dos valores típicos das distribuições

Na figura 4.49 estão apresentadas as rectas de frequência cumuladas dos elementos em estudo.

Como foi referido anteriormente foi considerado ser de extrema importância definir os valores de “background” da zona para se poder ter a noção do grau de contaminação. Para obter este valor (e não só) foram construídas rectas de frequências cumuladas (tal como nos sedimentos), já que este método gráfico permite determinar rapidamente e com grande precisão o valor da média, a variação à volta da média e o limite a partir do qual a anomalia pode ser definida (Lepeltier, 1969). Este método foi inicialmente utilizado para tratamento estatístico de dados de prospecção geoquímica, mas foi aplicado com bastante sucesso na definição de anomalias no conceito de poluição.

Da análise da figura 4.49 pode-se verificar que:

- ❖ As variáveis As, Cu, Cd têm uma distribuição bimodal, sugerindo a existência de duas populações distintas no conjunto estatístico. A separação das populações foi efectuada utilizando o método de Lepeltier (1969)
- ❖ A recta representativa da variável Pb traduz um excesso de altos teores no universo estatístico estudado.
- ❖ A recta representativa da variável Ag traduz um excesso de fracos teores na população.
- ❖ As variáveis Zn, Fe e o Sb apresentam populações lognormais unimodais. Refira-se, no entanto, que o gráfico da variável Sb representa apenas de 37.7% da população total, já que 62.2% apresentam valores iguais ao limite de detecção do método.

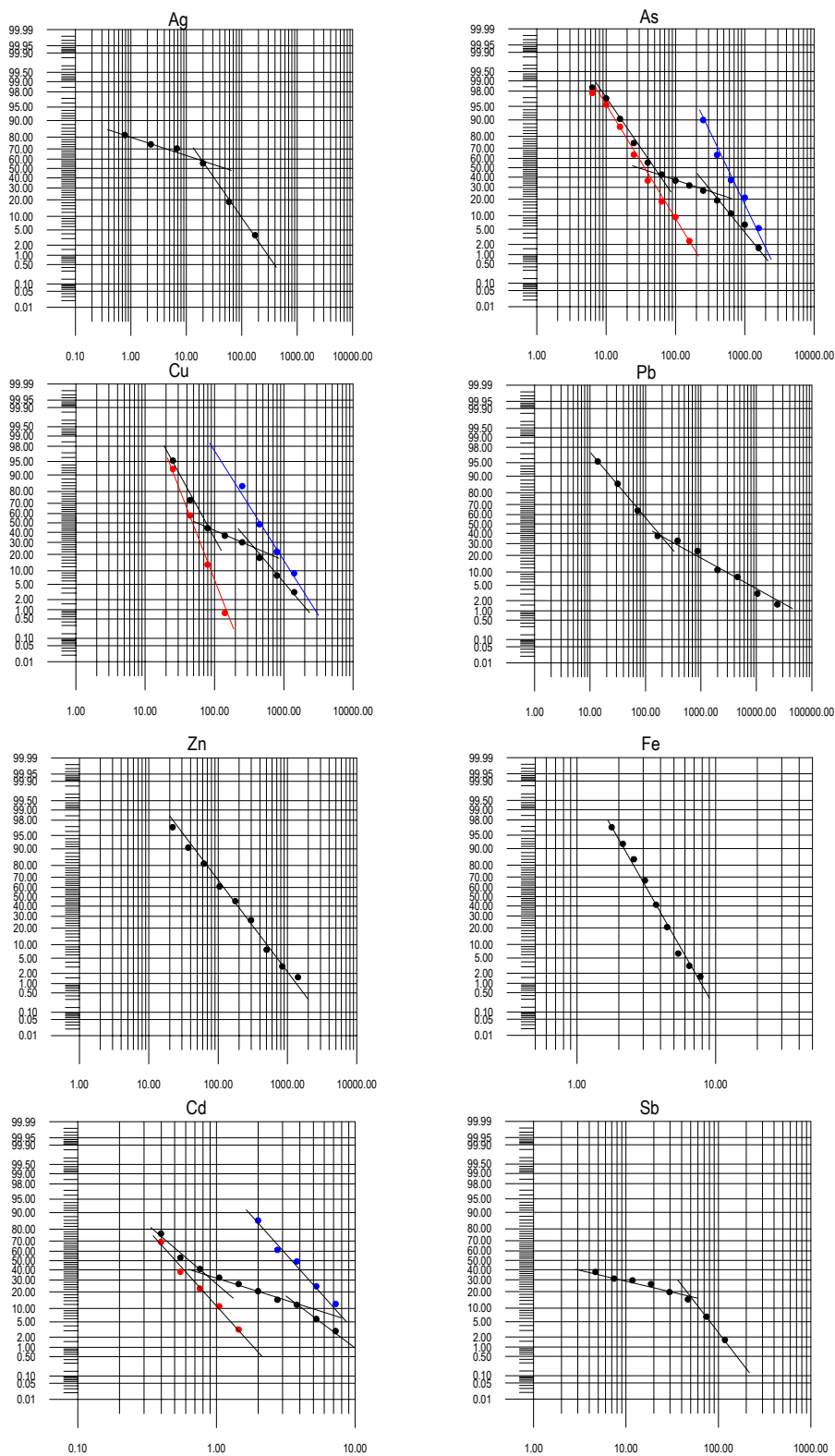


Figura 4.49 - Rectas de frequências cumuladas para as variáveis Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb.

O quadro 4.27 apresenta os valores típicos das distribuições, “background” (b) e os parâmetros característicos ($b \pm s$ e $b \pm 2s$).

Quadro 4.27 - “Background” (b) e valores de $b \pm s$ e $b \pm 2s$.

	As (ppm)	Cu (ppm)	Ag (ppm)	Sb (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Fe (%)	Cd (ppm)
b	35	48	25	3	180	160	3.5	0.5
$b \pm s$	72	65	70	50	400	400	4.8	0.8
$b \pm 2s$	180	110	200	110	1500	1000	6.8	1.5

Nota: todos os valores foram calculados graficamente utilizando o método de Lepeltier (1969).

4.5.2.4.2 - Utilização da Krigagem das indicatrizes

No contexto do formalismo geoestatístico, os dados são considerados como resultantes de processos aleatórios de variáveis regionalizadas, incorporando assim a noção de incertezas na concepção dos modelos de inferência ou simulação de grandezas em zonas não amostradas (Matheron, 1970; David, 1977; Journel e Huigbrejts, 1978).

O estimador de krigagem $Z^*(x_0)$ é o mais desejável porque tem propriedades interessantes em relação à proximidade ao valor real desconhecido $Z(x_0)$: tem de ser não-enviesado e a variância de estimação tem que ser mínima.

Para estimar o ponto x_0 a krigagem produz um estimador $Z^*(x_0)$ e a variância de krigagem associada $\alpha_k^2(x_0)$. Se o estudo de probabilidades foi efectuado e temos a situação ideal de que $Z(x)$ é uma função Gaussiana ou normal, o que significa que $(Z(x_1), \dots, Z(x_n))$ tem uma distribuição de probabilidade normal para qualquer que seja o local e o valor de n . Neste caso, a distribuição de probabilidade condicional de $Z(x_0)$ com n observações é uma distribuição com uma média condicional igual à do estimador $Z^*(x_0)$ e a variância condicional igual à variância de krigagem $\alpha_k^2(x_0)$. Esta distribuição normal pode ser usada para obter o intervalo de estimação de $Z(x_0)$ (condicional nos dados medidos). Por exemplo, para uma tabela de distribuição normal, o valor 1.96 corresponde a 0.95 de probabilidade de ser obtida.

Se $Z(x)$ não é uma função Gaussiana é necessário encontrar uma transformação $Y(x)=T(Z(x))$ tal que $Y(x)$ seja aproximadamente uma função Gaussiana. Quando esta transformação é efectuada a análise de krigagem é executada usando a transformação $Y(x)$, e a transformação inversa pode ser aplicada de modo a obter o intervalo de estimação dos dados originais. A transformação mais comum é a logarítmica. Esta transformação permite que os

intervalos de estimação dos dados originais sejam obtidos por uma simples re-transformação dos intervalos estimados dos dados transformados.

Embora seja simples obter os intervalos estimados e respectivas probabilidades usando uma simples re-transformação, é mais difícil obter o estimador dos dados não transformados que seja não-enviesado. Por exemplo, na transformação logarítmica o estimador $Y^*(x_0)$ dos dados transformados é o melhor estimador não enviesado linear de $Y(x_0)$. Contudo, o valor re-transformado $Z^*(x_0) = \exp(Y^*(x_0))$ não apresenta as mesmas propriedades de otimização do estimador $Y(x_0)$ (<http://www.usace.army.mil/inet/usace-docs/eng-tech-ltrs/etl1110-1-175/c-2.pdf>).

Da análise da quadro 4.24 verifica-se que todas as variáveis a estudar apresentam distribuições assimétricas, devido à existência de alguns valores extremamente elevados. Quando se estuda problemas de poluição em solos os valores extremos são muito importantes, não devendo ser removidos. Nesta situação pode-se transformar os dados originais utilizando-se para o efeito a krigagem da indicatriz (Journel, 1988) já que esta técnica é conhecida como um procedimento estatístico não-paramétrico. Para a execução da krigagem da indicatriz os dados sofrem uma transformação especial, conhecida como transformação de indicatriz:

$$I(x,c) = \begin{cases} 0, & Z(x) \leq c \\ 1, & Z(x) > c \end{cases}$$

em que c é o valor de corte.

A transformação de indicatriz é aplicada modificando os valores que são menores ou iguais a c por 0 e os valores que são maiores do que c por 1. O variograma e análise de krigagem é então efectuada usando estes 0 e 1 em vez da matriz de dados originais.

Os estimadores de krigagem usando os dados da indicatriz serão iguais aos seus valores observados de 0 e 1 nos locais amostrados x_i , $i=1, \dots, n$. Contudo, em locais diferentes aos amostrados, os valores estimados serão entre 0 e 1. O valor estimado x_0 e uma estimativa da distribuição de probabilidade condicional $P(Z(x_0) \leq c \mid X(x_1), Z(x_2), \dots, Z(x_n))$. Esta análise pode ser executada para uma gama de valores de c , pretendendo-se com isto que a função de distribuição total seja estimada. De igual modo, a estimação da função de distribuição é usada para obter os intervalos de estimação ou quantis estimados. Uma vantagem da krigagem da indicatriz é que o variograma indicatriz é robusto relativamente aos valores extremos dos dados porque não é importante se $Z(x)$ é grande ou pequeno, já que a variável indicatriz está entre 0 e 1 (<http://www.usace.army.mil/inet/usace-docs/eng-tech-ltrs/etl1110-1-175/c-2.pdf>).

4.5.2.4.3 - Variografia das Indicatrizes aplicadas aos dados das amostras de solo

Um dos objectivos deste trabalho é também, o de estabelecer cartas de risco na envolvente da mina das Talhadas. Por definição de risco entende-se “uma combinação das consequências dos efeitos negativos e a probabilidade desses efeitos ocorrerem”. As grandes incertezas da estimação de risco encorajam o uso de aproximações estatísticas e a aplicação de regras de decisão baseadas na quantidade de incertezas.

Neste estudo foram utilizados os semi-variogramas da indicatriz com o objectivo de obter a função de probabilidade do valor de corte ser ultrapassado. Utilizou-se o valor de corte igual à mediana de cada uma das variáveis.

O conjunto de variáveis seleccionadas Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb foi objecto de análise para avaliar a sua continuidade espacial através do cálculo dos respectivos variogramas experimentais. Inicialmente, procedeu-se ao cálculo dos variogramas omnidireccionais e posteriormente ao cálculo dos variogramas direccionais (segundo a direcção dos perfis (N30W), a direcção perpendicular e as direcções a 45° das anteriores). Verifica-se que, em todos os casos, existe uma concordância de que a direcção N30°W é a maior direcção da elipse sendo a direcção perpendicular ao do eixo menor. A análise dos variogramas experimentais (Anexo IX) evidencia a existência de um efeito de pepita (C_0) e de uma estrutura (C_1). Os modelos obtidos foram do tipo esférico para ambos os valores de corte, se bem que para o valor de corte igual à mediana já era esperado que o modelo fosse do tipo esférico (Carr, 1995).

Quadro 4.28 – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb utilizado um valor de corte igual ao "background".

Elemento	"Background"	Efeito de pepita	Patamar	Amplitude	
				N30°W	N60°E
Ag	25 ppm	0.058	0.104	196	109
As	35 ppm	0.059	0.187	392	200
Cu	48 ppm	0.029	0.191	392	227
Pb	180 ppm	0.064	0.166	432	150
Zn	160 ppm	0.09	0.16	380	164
Fe	3.5 %	0.18	0.069	257	219
Cd	0.5 ppm	0.043	0.159	354	109
Sb	3 ppm	0.037	0.207	432	125

O quadro 4.28 apresenta os parâmetros utilizados na modelação dos semivariogramas das variáveis indicatrizes Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb utilizando um valor de corte igual ao “background”.

A figura 4.50 apresenta as cartas de risco dos elementos Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb utilizando como valores de corte o “background” de cada elemento seleccionado. Estas cartas de risco permitem-nos estabelecer qual a probabilidade de cada elemento ultrapassar o valor de corte.

Da análise da figura 4.50 verifica-se que:

- ❖ De um modo geral a probabilidade dos elementos, ultrapassarem o “background”, aumenta à medida que nos aproximamos da ribeira de Santos, quer do lado leste quer do lado oeste, comportamento este associado ao relevo da zona.
- ❖ As anomalias de As, Cu, Pb, Cd e Sb apresentam uma imagem semelhante, variando apenas a largura da zona anómala.
- ❖ A variável indicatriz Ag apresenta uma anomalia mais pontual, em que a probabilidade máxima de exceder o “background” não excede os 0.8.
- ❖ A variável indicatriz Zn apresenta uma de probabilidade de 0.8 de exceder o valor de b junto ao local onde está uma das saídas da mina.
- ❖ A variável indicatriz Fe tem um comportamento diferente das restantes pois a probabilidade de exceder o valor de b aumenta de NW para SE. Esta variável tem uma imagem semelhante ao Factor 2, da Análise em Componentes Principais.

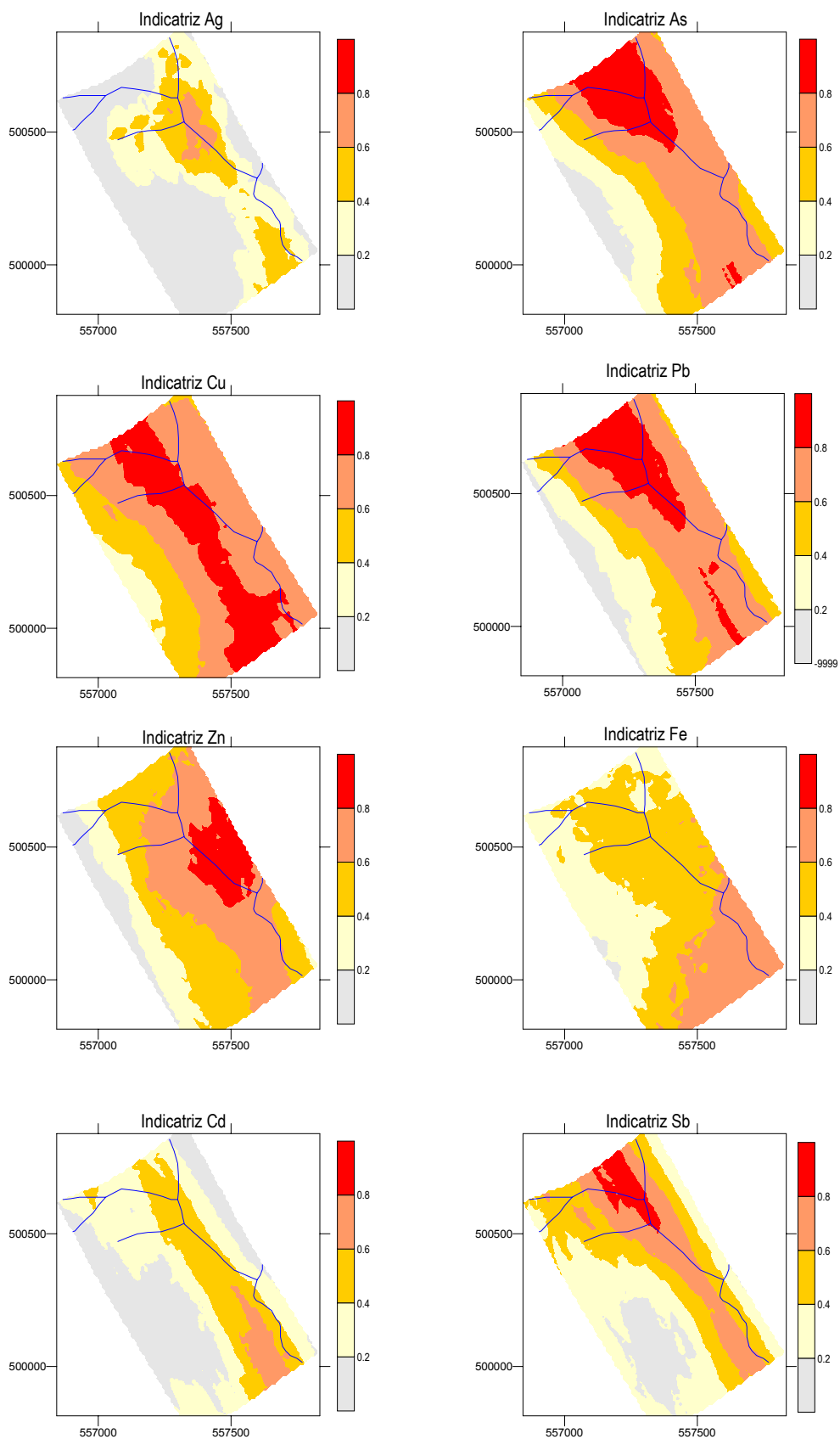


Figura 4.50 – Cartas de risco das variáveis Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb utilizando como valor de corte o “background” para a definição de indicatriz..

4.5.2.4.4 – Extração Química Selectiva aplicada à globalidade das amostras de solo

Nos solos e sedimentos, os elementos vestigiais existem sob muitas e diferentes formas e estão associados a diversas fases-suporte. Geralmente a informação sob as formas físico-químicas dos elementos é muito importante para compreender o seu comportamento no ambiente (mobilidade, biodisponibilidade, etc.).

Embora não exista uma definição aceite para o termo, a especiação pode ser definida como a identificação e quantificação das diferentes espécies, formas ou fases na qual o elemento ocorre. O termo “fracionamento – (fractionation)” é frequentemente usado, paralelamente ao termo especiação mas dando ênfase ao conceito de subdivisão do “teor total” (Tack & Verloo, 1995). O fracionamento do teor de metal total pode dar-nos indicações sobre a origem e sobre a forma como os metais se encontram.

Após o estudo prévio de diferentes amostras (típicas e atípicas) com o objectivo de estabelecer o tempo e o volume dos diferentes reagentes, aplicou-se a extração química selectiva a todas as amostras de solo colhidas na envolvente da mina das Talhadas. As soluções extractantes foram analisadas para os elementos Cu, Pb, Zn e As. Com estes resultados pretende-se realizar para cada reagente e para os diferentes elementos mapas de fracionamento.

4.5.2.4.4.1 – Estatística Univariada das variáveis em estudo

Os quadros 4.29, 4.30, 4.31 e 4.32 apresentam os parâmetros estatísticos das variáveis em estudo. Considera-se como variáveis em estudo os teores do As, Pb, Cu e Zn extraídos em cada fase (Acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri).

Quadro 4.29 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento As.

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Quartil 25	Quartil 75	Variância	Desvio padrão	Assimetria
Acet	1.0	0.0	0	28	0.2	27.9	21.8	4.7	5.5
Hi	0.2	0.0	0	4	0.0	4.0	0.5	0.7	4.7
Tesc	109.9	1.5	0	1121	72.5	1121.0	64699.7	254.4	3.0
H ₂ O ₂	0.0	0.0	0	1	0.0	1.0	0.0	0.1	8.0
TUV	47.3	15.5	0	220	63.5	220.0	3686.6	60.7	1.6
Tri	13.2	9.5	0	57	17.5	57.0	163.5	12.8	1.6

(Acet – Acetato; Hi – Hidroxilamina; Tesc – Tamm no escuro; H₂O₂ – peróxido de hidrogénio, TUV – Tamm sob radiação U.V.; Tri – ataque ácido)

Da análise do quadro 4.29 verifica-se que todas as amostras, no caso do elemento As apresentam uma grande amplitude de valores, com exceção da Hi e H₂O₂. Estas variáveis apresentam mediana igual a zero. Pode-se constatar que todas as variáveis apresentam uma assimetria positiva.

Quadro 4.30 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Pb.

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Quartil 25	Quartil 75	Variância	Desvio padrão	Assimetria
Acet	193.7	5.0	0	6249	3.0	15.0	685373.0	827.9	6.6
Hi	281.0	7.0	0	7256	3.0	19.0	1086293.1	1042.3	5.4
Tesc	127.7	9.0	0	989	2.5	109.0	64618.6	254.2	2.4
H ₂ O ₂	282.2	4.5	0	9164	0.5	33.5	1644084.8	1282.2	6.1
TUV	143.7	14.0	0	1776	7.5	146.5	104011.3	322.5	3.4
Tri	332.5	48.5	12	11797	32.5	110.5	2349992.6	1533.0	7.0

Da análise do quadro 4.30 verifica-se que, no caso do elemento Pb, todas as variáveis apresentam uma distribuição assimétrica positiva. Existe uma grande discrepância entre a média e a mediana para todas as variáveis, o que é justificado pela existência de valores muito anómalos. Pela análise do quartil 75 e comparando com os valores máximos verifica-se que menos de 25% da população apresenta valores muito anómalos.

Quadro 4.31 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Cu.

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Quartil 25	Quartil 75	Variância	Desvio padrão	Assimetria
Acet	22.98	1.0	0	383	0.0	18.0	3963.2	63.0	4.6
Hi	10.31	0.0	0	224	0.0	2.5	1453.1	38.1	5.1
Tesc	62.45	7.5	0	512	2.0	78.0	12480.4	111.7	2.3
H ₂ O ₂	12.02	2.0	0	105	1.0	9.0	532.0	23.1	2.7
TUV	13.16	8.0	1	65	5.0	16.5	179.4	13.4	2.1
Tri	53.42	31.0	8	208	17.5	88.0	2592.3	50.9	1.5

Da análise do quadro 4.31 verifica-se que, no caso do elemento Cu, todas as variáveis apresentam uma distribuição assimétrica positiva, ainda que a variável H₂O₂ sejam quase simétricas. Existe uma grande discrepância entre a média e a mediana para todas as variáveis, o que é justificado pela existência de valores muito anómalos. Pela análise do quartil 75 e comparando com os valores máximos verifica-se que menos de 25% da população apresenta valores muito anómalos.

Quadro 4.32 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Zn.

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Quartil 25	Quartil 75	Variância	Desvio padrão	Assimetria
Acet	14.7	3.0	0	268	2.0	6.5	1507.7	38.8	5.0
Hi	21.0	3.0	0	327	1.0	10.0	3213.0	56.7	4.1
Tesc	21.2	6.0	0	273	4.0	17.0	1880.3	43.4	4.1
H ₂ O ₂	16.1	7.5	0	164	3.5	15.5	621.1	24.9	3.8
TUV	37.2	27.5	0	161	16.0	46.5	1014.8	31.9	2.0
Tri	91.4	67.5	10	389	50.5	118.5	4565.8	67.6	1.8

Da análise do quadro 4.32 verifica-se que, no caso do elemento Zn, todas as variáveis apresentam uma distribuição assimétrica positiva. Existe uma grande discrepância entre a média e a mediana para todas as variáveis, o que é justificado pela existência de valores muito anómalos. Pela análise do quartil 75 e comparando com os valores máximos verifica-se que menos de 25% da população apresenta valores muito anómalos.

4.5.2.4.4.2 – Cartografia dos teores e percentagens extraídas do As, Pb, Cu e Zn

Os mapas foram construídos utilizando o estimador de krigagem, com os dados em bruto isto é, os teores extraídos são em ppm e as percentagens de extracção são adimensionais. Previamente à cartografia foi efectuado o estudo da variografia das diferentes variáveis para as diferentes matrizes de dados. Pelo facto de, as matrizes serem constituídas por apenas 64 amostras, por estarmos a trabalhar com amostras atípicas e típica o que se traduz numa grande amplitude de valores, por todas as variáveis apresentarem distribuições assimétricas. O processo de estimação na área das Talhadas é previsivelmente complicado. Saliente-se que o melhor método de estimação seria o da krigagem das indicatrizes, sendo para isso necessário trabalhar com valores de corte semelhantes, já que um dos objectivos é o de comparar imagens. Considerando como valor de corte um valor igual ao “background” de cada variável todas as imagens obtidas apresentavam áreas extensas de anomalia, o que se traduz, de certa maneira, em imagens semelhantes. Este comportamento deve-se ao facto da maioria das populações apresentarem assimetrias positivas o que se reflecte em valores de “background” extremamente baixos.

Considerando que o objectivo da Extracção Selectiva é, no nosso caso, o de evidenciar a distribuição de um dado nas diferentes fases suporte e simultaneamente poder comparar as diferentes imagens obtidas para cada elemento e para cada reagente, torna-se para isso necessário

usar a mesma escala de valores. Os dados foram utilizados em bruto, correndo-se o risco da modelização dos variogramas ser, por vezes, bastante complicada (Anexo X).

As figuras 4.51, 4.52, 4.53 e 4.54 apresentam a cartografia dos teores extraídos e das percentagens de extracção para o As, Pb, Cu e Zn para o acetato de amónio, para a hidroxilamina (com excepção do As), para o reagente Tamm na obscuridade, para o peróxido de hidrogénio (com excepção do As), para o reagente Tamm sob radiação U.V. e para o resíduo. Apresenta-se, também nas respectivas figuras o mapa dos teores “totais”. Não foram realizados os mapas para o As extraído na hidroxilamina e peróxido de hidrogénio pelo facto de quase toda a população apresentar valores iguais a zero.

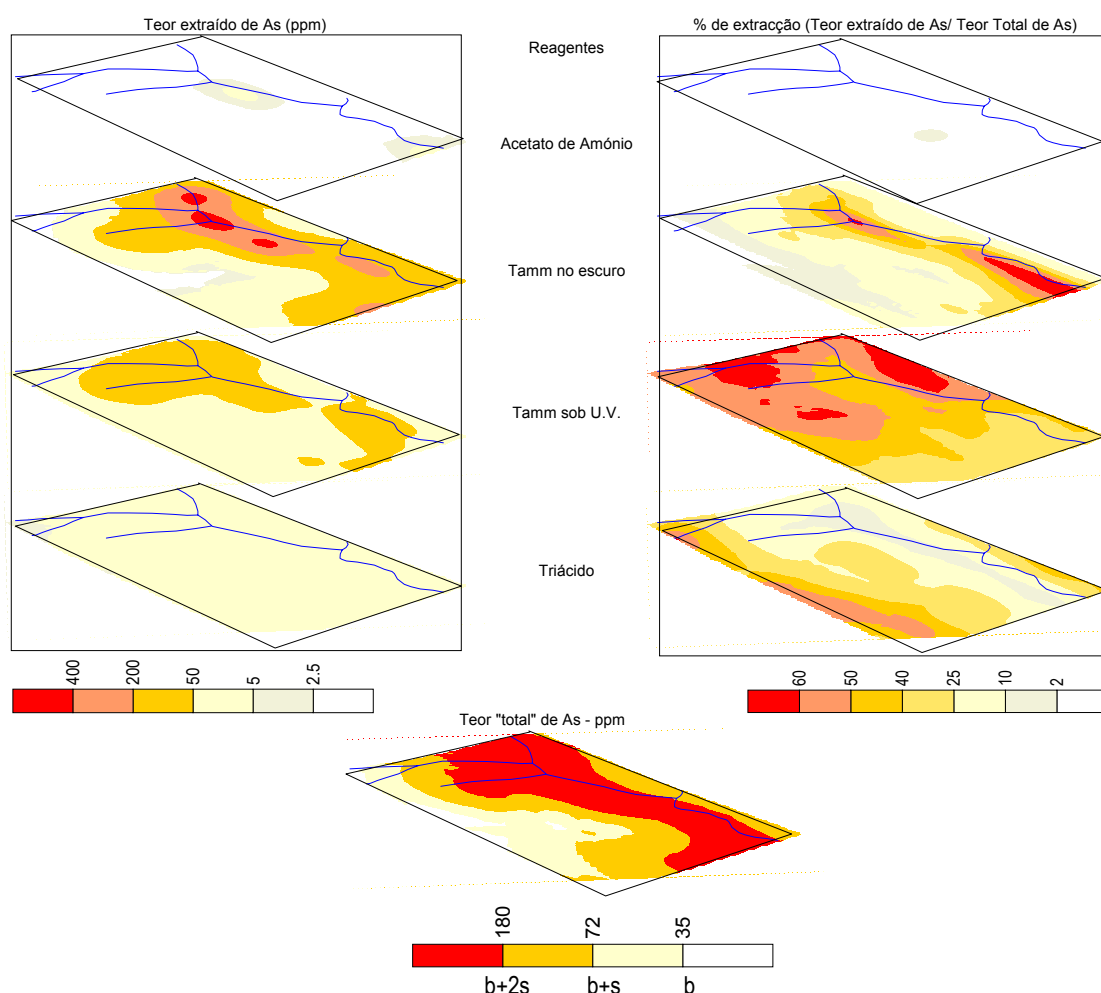


Figura 4.51 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do As para os diferentes reagentes da extracção selectiva e teor “total” do As.

Da análise da figura 4.51 que apresenta os resultados para a variável As verifica-se que:

- ❖ A imagem do teor “total” de As evidencia que quase toda a zona em estudo apresenta valores acima do “background”. A zona com valores acima do patamar de anomalia restringe-se à zona claramente composta por escombrelras.
- ❖ O teor de As extraído pelo acetato de amónio restringe-se a duas zonas pontuais, que comparando com os valores totais não são significativos, isto é, está abaixo do 2% de extracção. No entanto, o teor máximo de As extraído pelo acetato de amónio é superior a 5 ppm e inferior a 50 ppm o que, considerando este As sob a forma biodisponível, são valores muito elevados.
- ❖ A imagem do As relativo à extracção pelo reagente Tamm na obscuridade para acima de 50 ppm é muito semelhante à imagem do teor “total” de As acima do $b+2s$. A imagem da percentagem de extracção dá-nos a ideia da quantidade de As que está ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe amorfos. A imagem do As ligado aos óxidos de ferro amorfos dá-nos uma anomalia estreita, confinada à zona da ribeira. Esta anomalia na parte final da ribeira de Santos apresenta uma percentagem de As extraído superior a 60%.
- ❖ A quantidade de As extraído pelo reagente Tamm sob radiação U.V. não excede os 200 ppm, restringe-se à zona considerada escombrelra. A imagem da percentagem de extracção é diferente da obtida para os teores. Na zona mais a oeste a percentagem de extracção é mais elevada e vai diminuindo à medida que nos aproxima-mos do rio Alfusqueiro.
- ❖ A imagem obtida para os teores extraídos pelo triácido é homogénea isto é, os teores extraídos variam entre 5 ppm e 50 ppm. O As ligado ao resíduo restringe-se às zonas não afectadas pelas escombrelras. À medida que nos afastamos da ribeira de Santos quer para norte quer para Sul a percentagem de extracção aumenta. Na zona considerada escombrelra a percentagem de extracção é muito baixa.

Destes resultados podemos concluir que nas amostras de superfície o As tem um comportamento distinto, isto é em amostras de escombrelras as fases suporte do As são os óxidos e hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos. Em amostras típicas as fases suporte do As são os óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos e o resíduo. Considerando os teores extraídos verifica-se que

existe zonas nas escombreiras que apresentam valores consideráveis de As biodisponível, mesmo que em relação ao teor total não seja significativo.

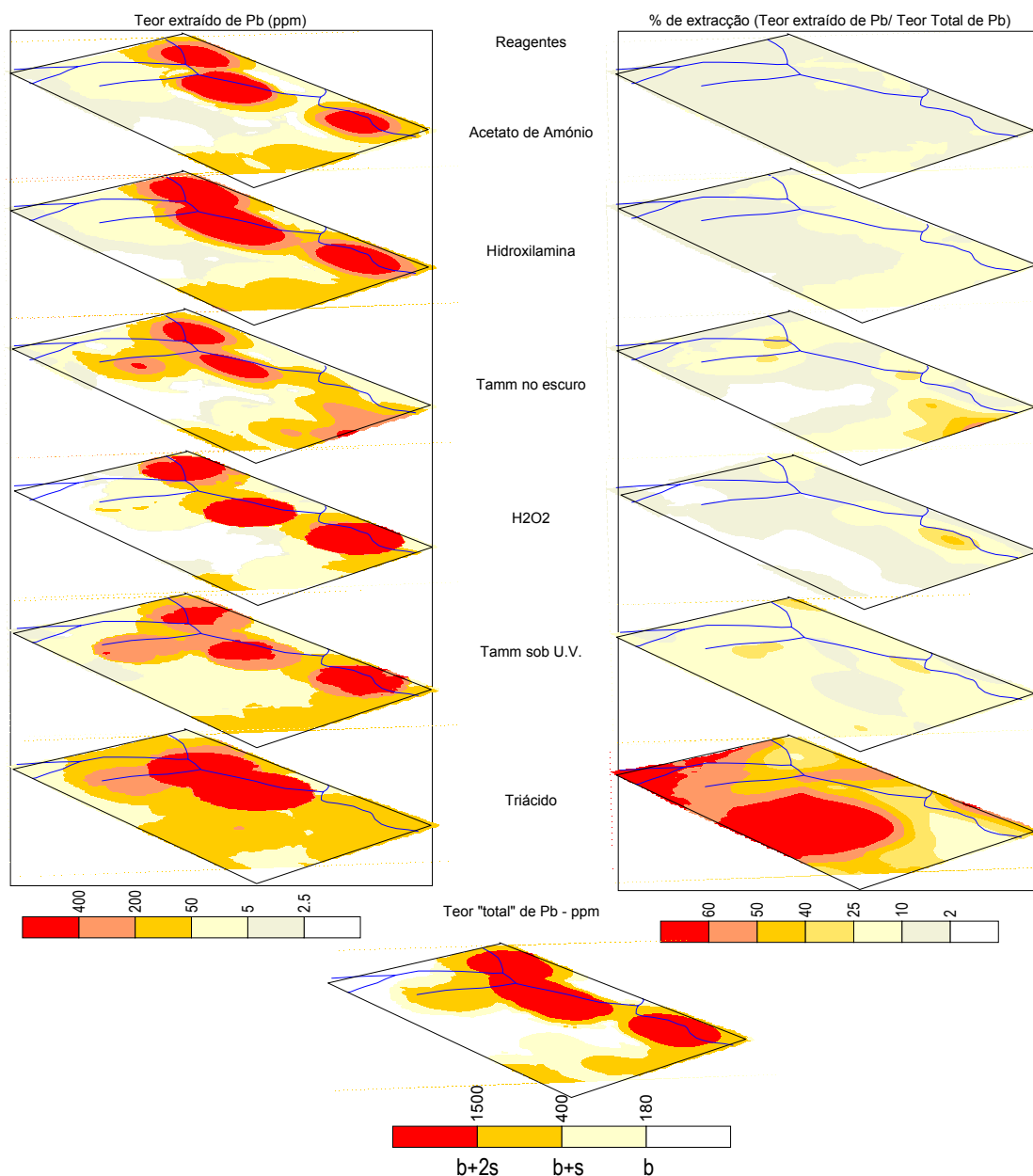


Figura 4.52 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Pb para os diferentes reagentes da extracção selectiva e teor “total” do Pb.

A figura 4.52 apresenta os resultados para a variável Pb. Da análise da figura 4.52 constata-se que:

- ❖ No mapa dos teores “totais” do Pb os valores acima do b+2s tem uma localização pontual, isto é, localizam-se em zonas onde se situam as principais escombreliras. A anomalia de Pb é menor que a do As.
- ❖ Da análise global das imagens obtidas considerando os teores de Pb extraídos pelos diferentes reagentes verifica-se que as imagens não são muito distintas. Os teores mais elevados obtidos nos locais onde se encontram as principais escombreliras. É de notar que estas anomalias podem ser considerados, do ponto de vista de geoestatística como efeitos pepita. Nos três primeiros reagentes verifica-se que os teores extraídos de Pb são muito elevados, o que os permite afirmar que estas escombreliras podem libertar com facilidade grandes quantidades de Pb para o meio.
- ❖ Da análise das imagens obtidas para a percentagem de extracção de Pb verifica-se que o Pb está distribuído pelas diferentes fases-suporte. Verifica-se que a percentagem de Pb ligado aos catiões de troca varia entre 2 e 10% chegando em algumas zonas atingir os 25%. É de realçar que a escombrelira mais a Este apresenta uma percentagem de Pb extraída pelo peróxido de hidrogénio mais elevada o que pode ser imputada à existência da galena. Nas amostras não contaminadas pelas escombreliras o Pb está ligado principalmente, ao resíduo o que justifica a quase totalidade da extracção.

Os resultados obtidos permitem concluir que o Pb é extraído por todos os reagentes, situando-se os teores mais elevados em três locais principais. É de realçar a quantidade de Pb que é extraído pelos três primeiros reagentes, o que nos permite afirmar que grandes quantidades de Pb são susceptíveis de ser facilmente libertos para o meio ambiente.

A figura 4.53 apresenta as cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Cu para os diferentes reagentes da extracção e teor “total” do Cu.

Da análise da figura 4.53 verifica-se que:

- ❖ A imagem do teor “total” de Cu mostra-nos que toda a zona de influência das escombreliras apresentam teores acima do patamar de anomalia.

O teor de Cu extraído pelo acetato de amónio na área sob influência da escombrelira não excede os 50 ppm com excepção das amostras junto ao rio Alfusqueiro (teores que variam

entre 50 e 200 ppm de Cu extraído). Nesta zona a percentagem de extracção varia entre 10 e 25 % o que nos permite concluir que estamos na presença de minerais secundários de Cu (malaquite).

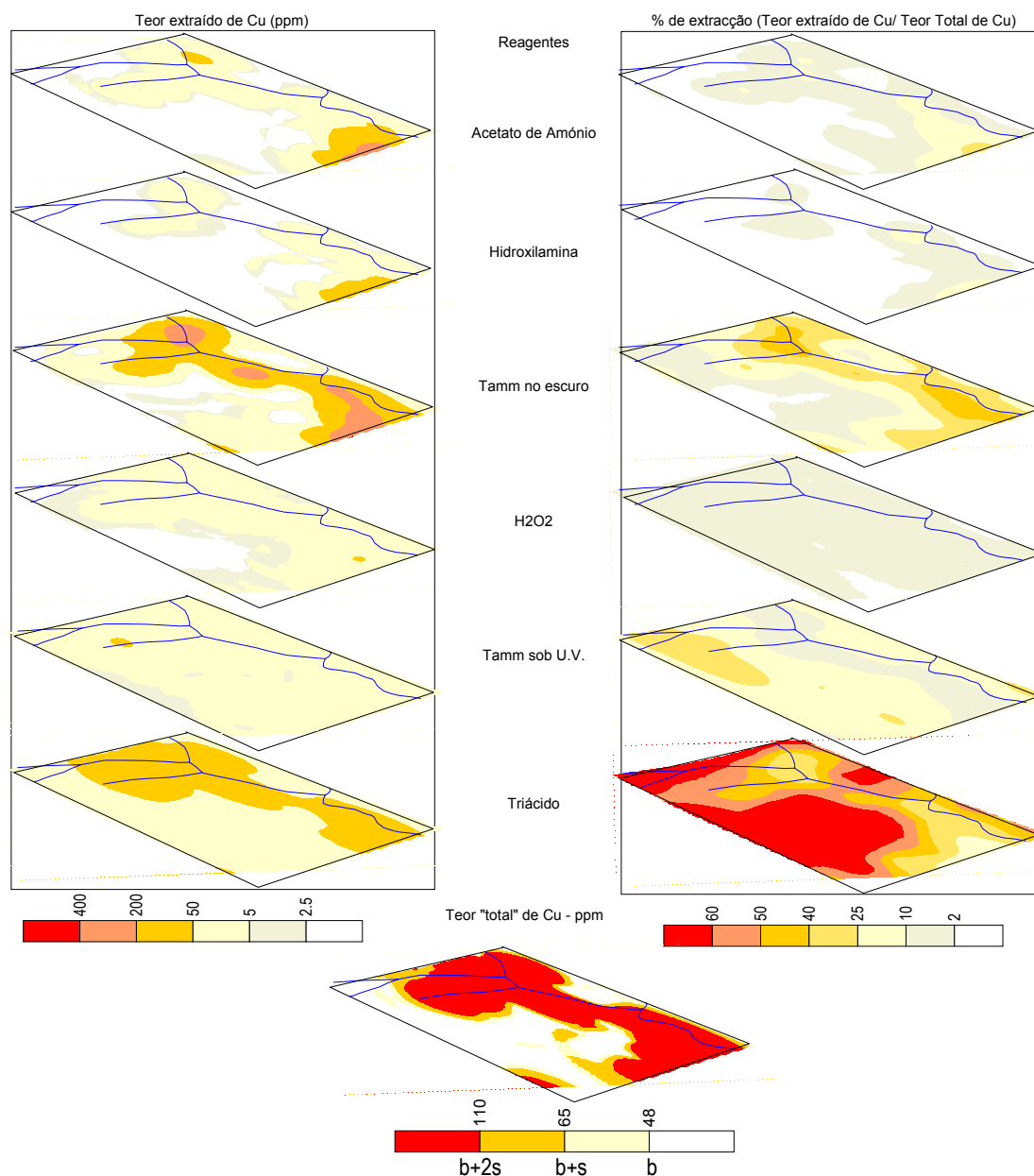


Figura 4.53 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Cu para os diferentes reagentes da extracção selectiva e teor “total” do Cu.

- ❖ As imagens relativas ao teor e a percentagem de extracção do Cu pelo reagente Tamm na obscuridade são semelhantes e mostra-nos a zona em que o Cu está associado aos óxidos de ferro amorfos.
- ❖ O teor máximo extraído pelo peróxido de hidrogénio não é superior a 50 ppm o que comparando com os teores totais não chega a ultrapassar os 10% de extracção.
- ❖ Os teores de Cu extraídos pelo reagente Tamm sob radiação U.V. não são superiores a 50 ppm. Da análise da imagem relativa às percentagens de extracção verifica-se que na zona sob influência das escombreliras o Cu não está associado aos óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos.
- ❖ A imagem obtida para o ataque triácido é muito semelhante à do teor “total” de Cu. As percentagens de extracção mostram que uma parte do Cu das escombrelira está associado ao resíduo enquanto que nas amostras típicas o Cu está associado em grande parte ao resíduo.

Destes resultados podemos concluir que o Cu na área junto ao Alfusqueiro, zona onde se encontra um material mais fino e com pH neutro, provavelmente proveniente da limpeza dos tanques de decantação, está associado a minerais secundários de Cu (malaquite). O Cu da zona sob influência das escombreliras está ligado aos óxidos de ferro amorfos e ao resíduo.

A figura 4.54 apresenta as cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Zn para os diferentes reagentes da extracção selectiva e teor “total” do Zn.

Da análise da figura 4.54 verifica-se que:

- ❖ A zona sob influência das escombreliras apresenta teores totais de Zn entre o b e o b+s. Apenas a zona junto ao rio Alfusqueiro tem teores consideravelmente anómalos.
- ❖ da análise global dos diferentes mapas dos teores extraídos pelos diferentes reagentes é possível constatar que estes são semelhantes com excepção da imagem relativa ao reagente triácido. Em todas as cartas o teor extraído varia entre 5 e 50 ppm com excepção de dois ou três pontos em que o teor é mais elevado. O teor extraído pela decomposição

(resíduo) é mais elevado, variando entre 50 e 200 ppm com excepção de alguns zonas pontuais.

- ❖ Da observação das cartas de percentagem de extracção observa-se que o Zn está distribuído pelas várias fases suporte, sendo a fase mais importante para as amostras típicas o resíduo.

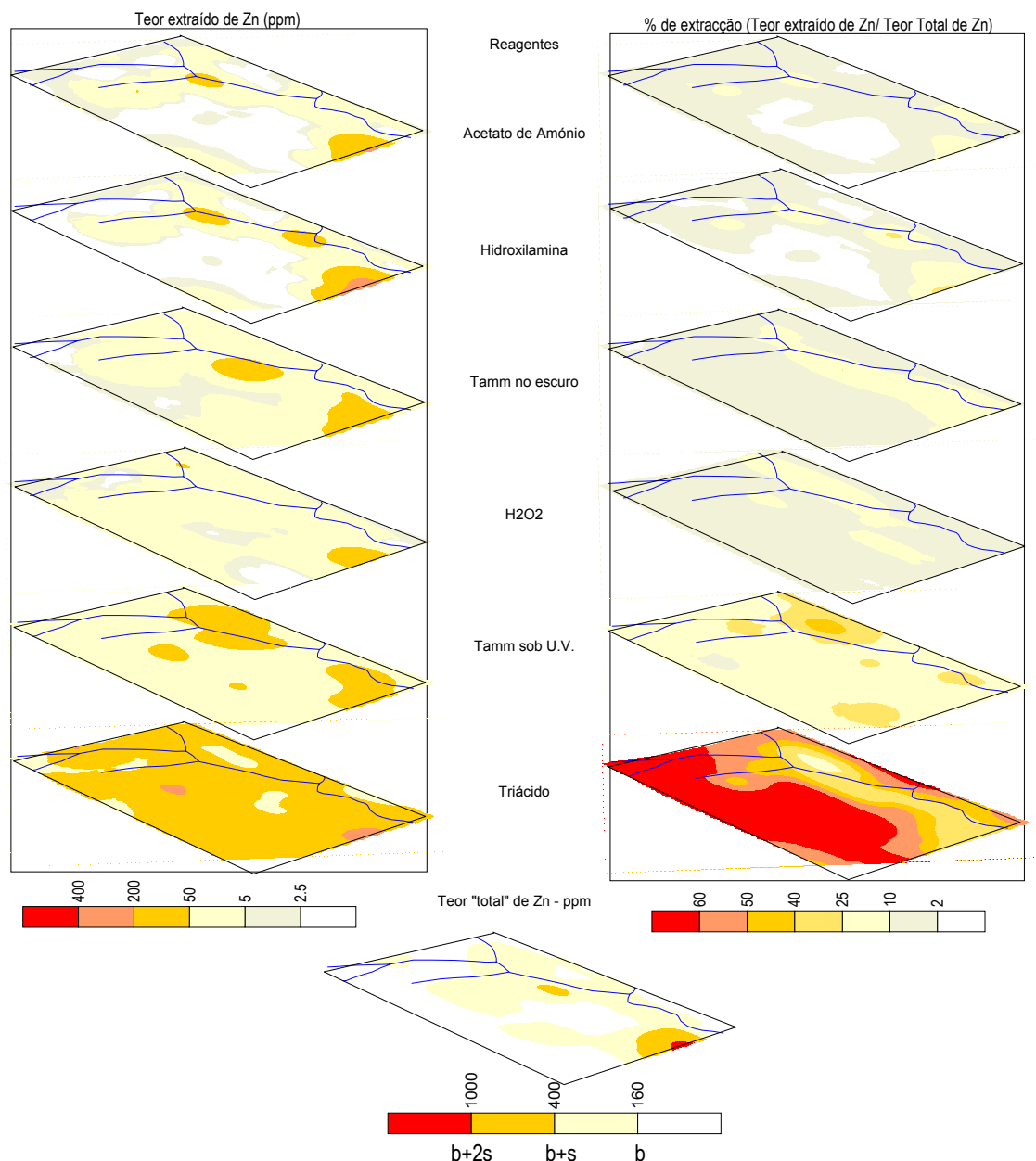


Figura 4.54 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Zn para os diferentes reagentes da extracção selectiva e teor “total” do Zn.

4.5.2.4.4.3 - Índices de Poluição e de Risco da zona influenciada pelas escombreliras

Com base na informação obtida quando da análise das cartas de teores e dos resultados da extracção selectiva seleccionou-se um perfil na zona influenciada pelas escombreliras (figura 4.55) com o objectivo de se calcular os índices de poluição e de risco. O índice de poluição é calculado da mesma forma que o índice de enriquecimento, utilizado anteriormente, só que o total das concentrações dos metais é dividido pelo nível tolerável do elemento e não pelo valor de “background”. O nível tolerável é calculado a partir do patamar que indica o nível excessivo de fitotoxicidade (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

$$\text{Índice de poluição (IP)} = \frac{\sum (\text{Concentração total dos elementos} / \text{nível tolerável do elemento})}{\text{número de elementos}}$$

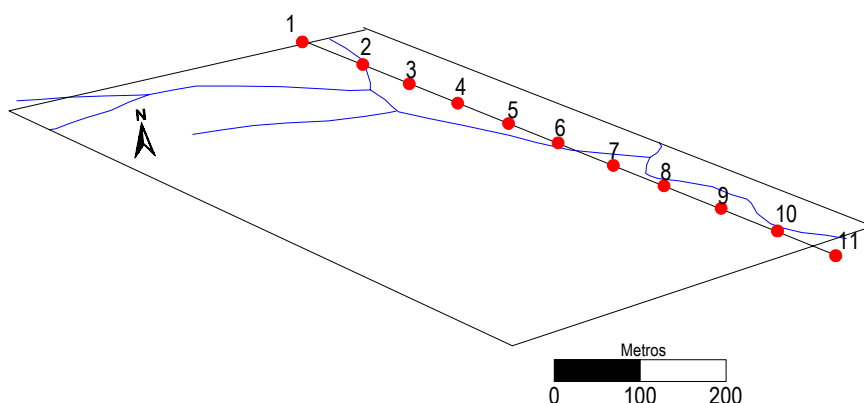


Figura 4.55 – Amostras de escombrelira seleccionadas para o cálculo dos índices de poluição e de risco.

Os níveis toleráveis para o Zn, Pb, Cu e As são respectivamente 300, 100, 100 e 50 ppm. Se o índice de poluição é superior a 1, podemos considerar que, em média a concentração do metal é mais elevado do que o nível permissível. O calculo do índice de poluição nas amostras do perfil (figura 4.55) varia entre 0.52 e 11.82 (quadro 4.33). Da análise do quadro 4.33 verifica-se que apenas duas amostras têm um índice de poluição inferior a 1 e que as restantes contêm uma quantidade de metais que causa toxicidade no ecossistema

Quadro 4.33 – Teores “totais” do Cu, As, Pb e Zn e o Índice de Poluição nas amostras do perfil seleccionado.

Amostras	Cu ppm	As ppm	Pb ppm	Zn ppm	Índice de Poluição
1	22	29	104	101	0.54
2	707	1309	1310	283	11.82
3	541	348	1524	214	7.08
4	139	70	271	251	1.58
5	32	16	110	103	0.52
6	34	12	303	297	1.15
7	226	213	337	291	2.71
8	462	513	448	290	5.08
9	521	578	2082	348	9.69
10	430	77	514	297	2.99
11	211	459	74	59	3.06

O impacto das escombreliras a curto prazo no sistema solo-planta-homem está dependente da disponibilidade dos metais nas próprias escombreliras. Se os metais têm como fases suporte, por exemplo, o resíduo ou os sulfuretos, podem levar um certo tempo a causar efeitos adversos nas plantas e animais. Fala-se em disponibilidade quando os metais existem numa forma que facilmente se libertam. Com o objectivo de se saber quais as amostras que poderão causar um impacto a curto prazo no meio, calculou-se o índice de risco (IR), o qual resulta da modificação do índice de poluição (Kim et al., 2001). O IR foi calculado através da concentração média da fracção de troca (teores extraídos pelo acetato de amónio), determinada pela extracção química selectiva, em vez da concentração total. Os patamares das concentrações de metal disponível para as plantas extraídos em ambiente superficial (10 ppm de Cu, 3.4 ppm de Pb e 5 ppm de Zn (Adriano, 1986) foram usadas em vez do nível de tolerável sugerido por Kabata-Pendias & Pendias (1984).

$$\text{Índice de Risco (IR)} = \frac{\sum (\text{Conc. da fracção de troca} / \text{patamar da conc. do metal disponível})}{\text{número de elementos}}$$

Da análise do quadro 4.33 e da figura 4.56 verifica-se que existe valores muito elevados nas amostras 2 e 3 (localizadas junto à entrada da mina 1) e nas amostras 7, 8, 9, 10 e 11 (localizadas entre a fábrica e o Alfusqueiro). Estas amostras contêm metais em quantidades que podem causar fitotoxicidade. Estes resultados vêm confirmar a razão da não existência, nestas áreas, nem de eucaliptos nem de qualquer outra espécie vegetal.

Comparando os valores do Índice de Poluição (quadro 4.33) com os valores do Índice de Risco (quadro 4.34) verifica-se que o IR apresenta valores muito mais elevados do que IP, principalmente nas amostras 2, 3, 9 e 10. Convém referir que estes resultados apresentam valores muito elevados devido principalmente ao Pb. No cálculo deste índice não foi introduzido o As pelo facto de que na literatura não existirem valores de referência para o As.

Quadro 4.34 – Teores do Cu, Pb e Zn na fracção de troca e o Índice de Risco nas amostras do perfil seleccionado

Amostras	Cu – troca ppm	Pb – troca ppm	Zn – troca ppm	Índice de Risco
1	0	0	2	0.7
2	53	985	9	349.0
3	66	1289	9	454.7
4	1	15	2	6.0
5	0	3	3	2.0
6	0	3	2	1.7
7	37	16	23	25.3
8	49	110	33	64.0
9	32	1713	4	583.0
10	86	193	18	99.0
11	19	0	4	7.7

Após os resultados obtidos para o perfil seleccionado efectuo-se o mesmo procedimento para todas as amostras, com a finalidade de se obter mapas de índices de poluição e risco.

A figura 4.56 apresenta as cartas dos índices de poluição e de risco.

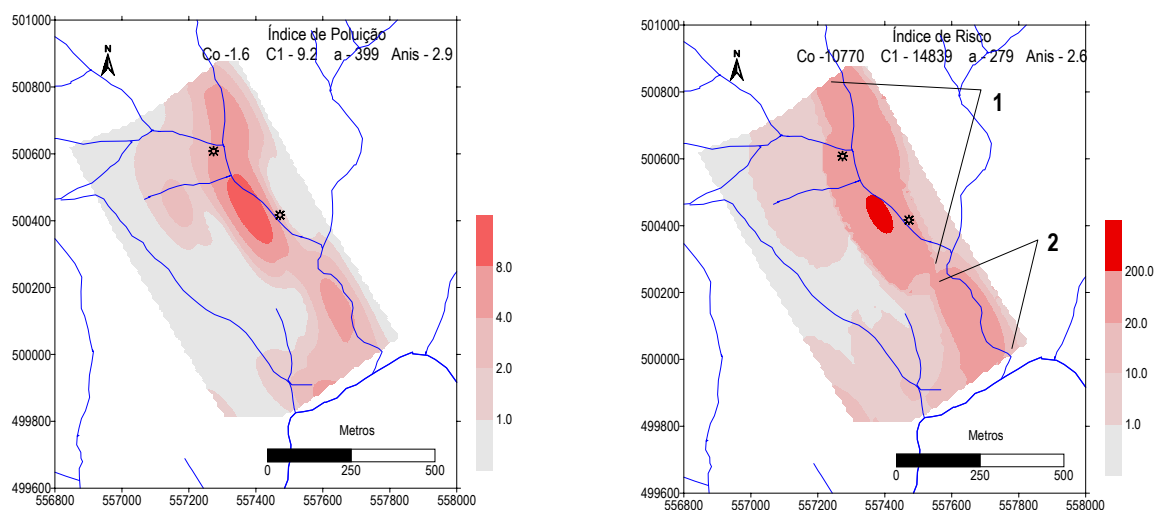


Figura 4.56 – Cartas dos índices de poluição e de risco na área em estudo.

Da análise da figura 4.56 verifica-se que a carta do índice de poluição se restringe à zona influenciada pelas escombreyras, apresentado uma anomalia mais estreita que a obtida pelo índice de risco. A carta de risco mostra que quase toda a área apresenta valores de metais acima dos toleráveis pelo sistema solo-planta-homem. As zona assinaladas com 1 e 2 na figura são os locais que apresentam índices de poluição e de risco mais elevados, o que nos indicam que estas zonas deveriam ser prioritárias para efeitos de remediação

4.5.2.5 - Síntese Interpretativa

A aplicação da ACP permitiu distinguir 3 associações de variáveis em que uma das associações (Sb-Ag-Pb-As-Cu-Cd) explica a mineralização. A associação de variáveis Th-La é representativa do granito das Talhadas enquanto que a associação Al-Cr-V-Ti-Co-Mg-K-Mn-Ba-Ni está associada maioritariamente aos xistos.

O efeito provocado pela krigagem como método de estimação sobre os dados reais pode conduzir a duas formas de dados estimados enviesados. A primeira, se o patamar estiver abaixo da média dos dados o volume estimado é maior que o volume real logo sobrestimam-se os valores não contaminados. A segunda, se o patamar for mais elevado que o valor médio dos dados, sobrestimam-se os valores anómalos. Uma das formas de ultrapassar este problema é transformar os dados originais empregando a krigagem das indicatrizes.

A comparação das imagens obtidas por krigagem (teores totais – Fig. 4.50, 4.51, 4.52 e 4.53) e por krigagem das indicatrizes (Fig. 4.49) mostra-nos que para os elementos Cu, Pb e Zn a krigagem subestima a área anómala. Este problema leva-nos a subdimensionar a zona contaminada. Para o As, verifica-se que as imagens são muito semelhantes podendo-se admitir que a krigagem produziu dados não enviezados (o volume estimado é semelhante ao real). Neste estudo foram utilizados como valores de corte os valores de “background” das variáveis, em que se admite que todo os valores acima deste patamar são considerados anómalos.

A utilização da Extracção Selectiva permitiu compreender o papel das fases-suporte do Cu, Pb, Zn e As, estimar o valor de Índice de Risco (IR) e efectuar a sua cartografia. Verificou-se que toda a área estudada apresenta valores de metais acima dos toleráveis pelo sistema solo-planta-homem.

DISPERSÃO E ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS VESTIGIAIS EM MEIO AMBIENTAL CARBONATADO: AS MINAS DA PREGUIÇA E VILA RUIVA

5.1 – INTRODUÇÃO

O concelho de Moura foi objecto de pesquisas e explorações mineiras desde os remotos tempos da Idade do Bronze (mina de Ruy Gomes) até à época contemporânea. Esta actividade só começou a ser organizada por volta do século XIX, nomeadamente, a partir de 1852, data dos registos mais antigos da região (Araújo, 1952).

Em 1911 e 1912 foram concedidas concessões às minas Preguiça 1, Preguiça 2, Herdade de Vila Ruiva 1 e Herdade de Vila Ruiva localizadas na Serra da Preguiça.

No período de 1911 a 1915, as minas da Preguiça 2 e Herdade de Vila Ruiva estiveram em laboração. Extraíram-se, nesse período, cerca de 2342 toneladas de minério com um teor de 25% de Zn.

Em 1915 a lavra foi suspensa, por dificuldades originadas pela primeira guerra mundial, segundo consta dos documentos existentes na Repartição de Minas. Em 1929 foi declarado o abandono de todas as actividades (Gomes et al., 1958).

O Serviço de Fomento Mineiro estudou estes jazigos com o objectivo de determinar o seu valor em minérios de ferro. Após alguns trabalhos concluiu-se que as reservas de ferro eram de muito pouco valor, quer pela sua exiguidade, quer pela sua natureza siliciosa (Gomes et al., 1958).

5.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS MINAS DA PREGUIÇA E VILA RUIVA E ÁREA ENVOLVENTE

5.2.1 – Geologia, Geomorfologia e Mineralogia

As minas da Preguiça e Vila Ruiva localizam-se na região entre Moura e Ficalho, mais precisamente na freguesia de Sobral de Adiça, Concelho de Moura (figura 5.1).

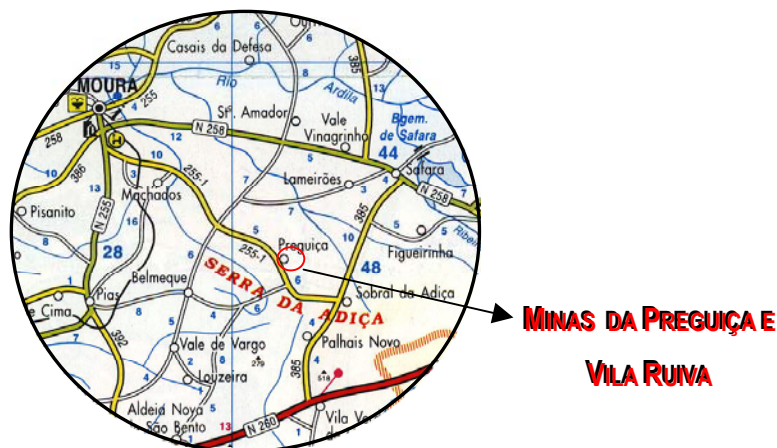


Figura 5.1 – Localização da área em estudo.

5.2.1.1 – Enquadramento Regional

A área em estudo enquadrada no distrito mineiro designado por “Faixa Magnética-Zincífera Alentejana” faz parte da Zona de Ossa Morena (ZOM) (figura 5.2). Esta zona constitui uma importante unidade paleogeográfica e geotectónica do ramo SW da Cadeia Hercínica.

A sequência litológica da Zona de Ossa-Morena inicia-se com formações pertencentes ao Precâmbrico polimetamórfico, às quais se sobrepõem formações do Precâmbrico monometamórfico (Série Negra). Estas formações são cobertas, por sua vez, pelo conglomerado de base do Câmbrio, que tem fácies de plataforma carbonatada (mármore de Estremoz-Vila Viçosa). Segue-se a formação flyschóide do Câmbrio inferior (Formação de Vila Boim) assim como a sequência vulcano-sedimentar suprajacente do Câmbrio médio-superior (Complexo Vulcano-Sedimentar de Terrugem e Formação de Fatuquedo). O Ordóvicico é caracterizado pelo complexo Vulcano-Sedimentar de Ficalho (antiforma de Moura-Ficalho) e pelos Xistos de Barrancos (no sector de Barrancos). Ao Ordóvicico segue-se o Complexo Vulcano-Sedimentar de Moura-Santo Aleixo do Silurico (Oliveira 1992).

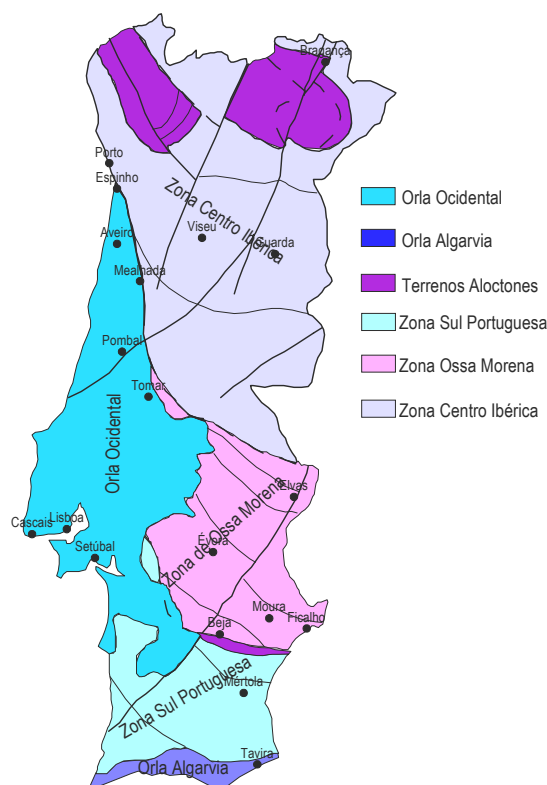


Figura 5.2 – Zonas geotectónicas de Portugal consideradas na actualidade (Compilação dos trabalhos de Julivert et al., 1974; A. Ribeiro, 1979b; Farias et al., 1987; A. Ribeiro et al., 1996).

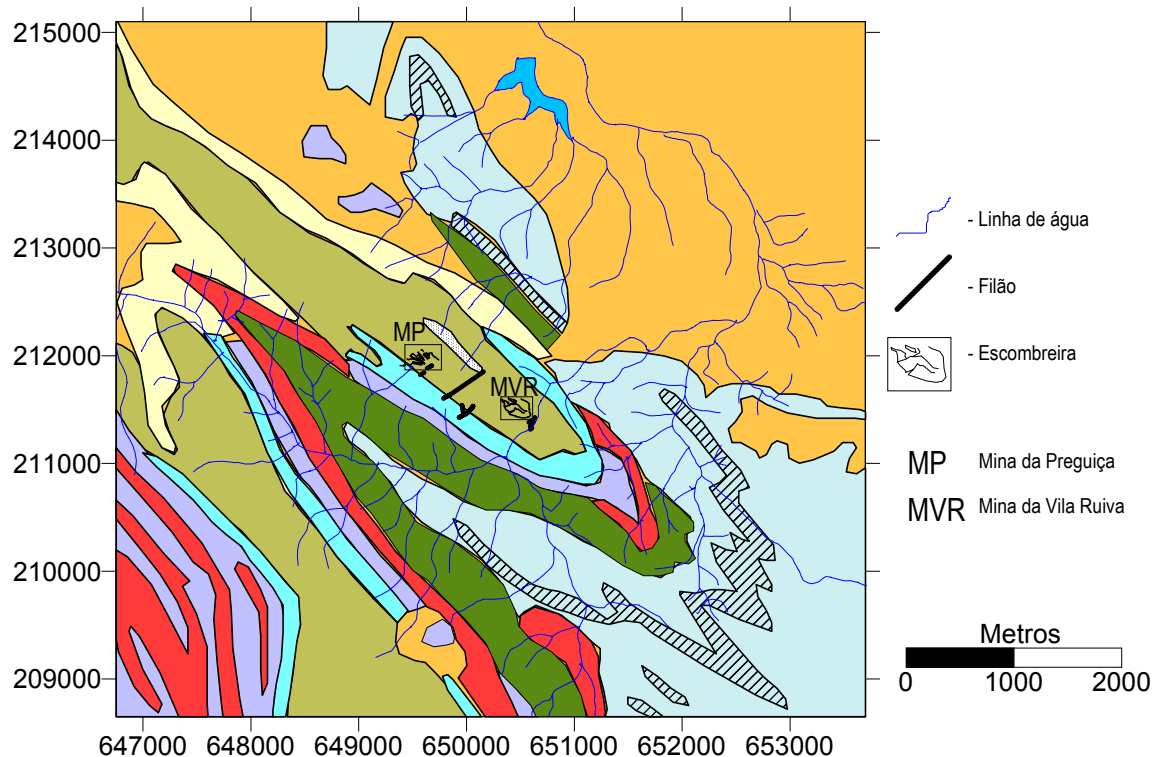
No bordo ocidental do Maciço Hespérico, a Norte de Abrantes, as estruturas da zona de Ossa-Morena têm uma direcção quase N/S, e formam uma faixa estreita entre a zona Centro-Ibérica e os terrenos da Orla.

Neste sector, o contacto entre as zonas de Ossa-Morena e Centro-Ibérica corresponde a uma "faixa blastomilonítica", constituída por rochas metamórficas muito tectonizadas, intruídas por gneisses e migmatitos.

Sob o ponto de vista paleogeográfico, a Zona de Ossa-Morena pode interpretar-se como um testemunho de crosta continental atenuada, situada entre um domínio oceânico representado pelos ofiólitos de Beja-Acebuches, a SW, e a crosta continental normal, a NE, correspondente à Zona Centro-Ibérica. Para além das diferenças de fácies existentes entre esta zona e a zona Centro-Ibérica, a principal diferença entre elas reside na existência de um soco Precâmbrico em áreas importantes da Zona de Ossa-Morena, que não tem equivalente na Zona Centro-Ibérica

5.2.1.2 – Geologia, Geomorfologia e Tectónica

A geologia desta zona (figura 5.3) onde ocorrem formações geológicas que vão desde o Precâmbrico Superior ao Silúrico foi estudada por diversos autores: Carvalhosa (1965-1966-1967), Soares de Andrade (1966-69-72), Carvalho et al. (1971), Goinhas (1971-1981).



12	(12) Terraços fluviais, depósitos de vertente	Quaternário
11	(11) Conglomerados, arenitos, margas com concreções calcárias e argilas	Paleogénico
10, 8, 9	(10) xistos sercito-cloríticos com quartzo de exudação (9) metavulcanitos ácido (félsicos, tufitos) (8) metavulcanitos básicos (basaltos, tufos, diabases)	Silúrico
7	(7) liditos e chertes negros	
6, 5, 4	(6) metavulcanitos ácidos (félsicos, tufitos) cherts negros (5) metavulcanitos básicos (basaltos, tufos, calco-xistos) (4) marmores e cálcarios dolomíticos	Ordóvico
3	(3) Horizonte silicioso localizado no topo da sequência dolomítica	Descontinuidade Câmbrico-Ordovícico
2	(2) Calcários dolomíticos	Câmbrico inferior
1	(1) Série Negra: xistos, grauvaques, quartzitos negros, e metabasitos	Proterozóico

Figura 5.3 – Extracto da carta geológica de Portugal (Escala 1/200000).

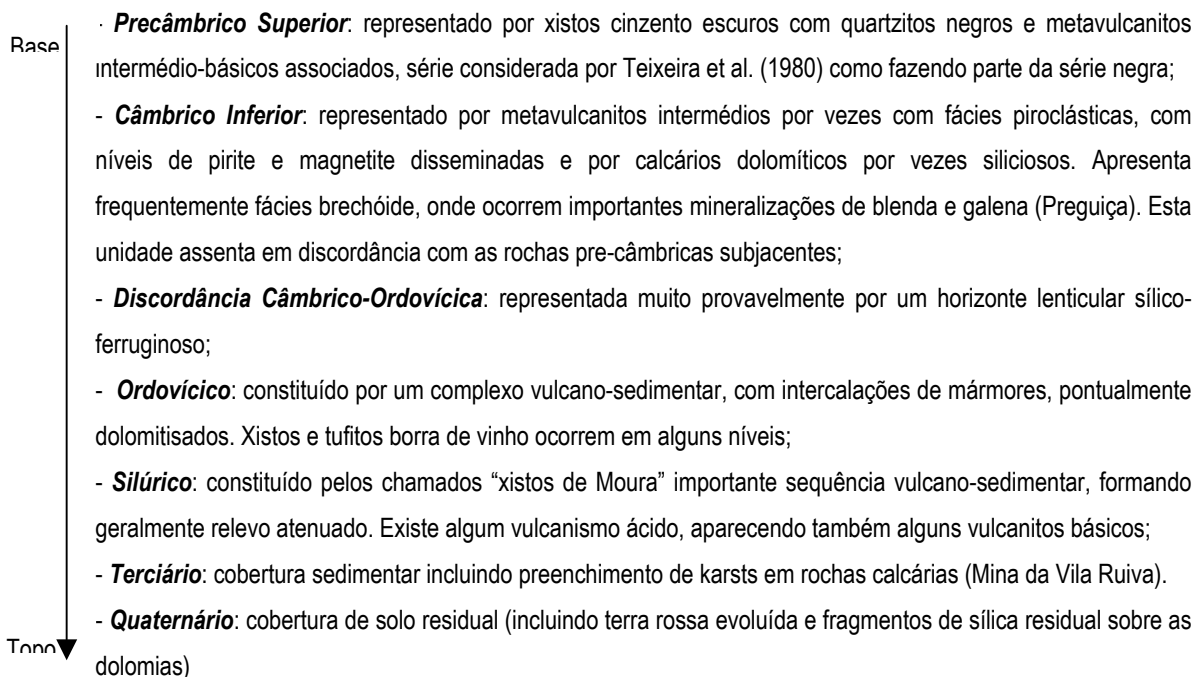
O soco Precâmbrico é constituído por xistos cinzentos-escuros com intercalações de chertes negros, grauvaques e metavulcanitos intermédio básicos, seguindo-se uma formação dolomítica considerada do Câmbrio Inferior com vulcanitos intermédio-ácidos na base. As Minas da Preguiça e Vila Ruiva estão ligadas a esta última formação.

Segue-se um horizonte sílico-ferruginoso que parece indicar uma lacuna. Sobre este horizonte ocorre uma formação vulcano-sedimentar de idade Ordovícico-Câmbria, carbonatada com mármore e intercalações de metavulcanitos ácidos e básicos (Complexo Vulcano-Sedimentar de Ficalho).

Segue-se o Complexo Vulcano-sedimentar de Moura-St. Aleixo com a Formação dos xistos de Moura, constituído por xistos sercíticos-cloríticos (filiticos) com algumas intercalações de liditos e de rochas vulcânicas e sub-vulcânicas ácidas e básicas.

O terciário é constituído do topo para a base (Carvalho e Alves, 1970) por: Calcários de Moura que surgem por vezes detriticos ou margosos, outras vezes compactados; Depósitos detriticos grosseiros avermelhados com intercalações conglomeráticas, formações argilosas com elementos clásticos; Arenitos de Moura com intercalações argilosas; Complexo de Marmelar com um nível detritico de cor avermelhada, intercalações conglomeráticas e um nível inferior carbonato, esbranquiçado, passando lateralmente a níveis argilosos.

A litoestratigrafia detalhada da região (Oliveira e Piçarra, 1986; Vairinho, 2000), é a seguinte (figura 5.4):



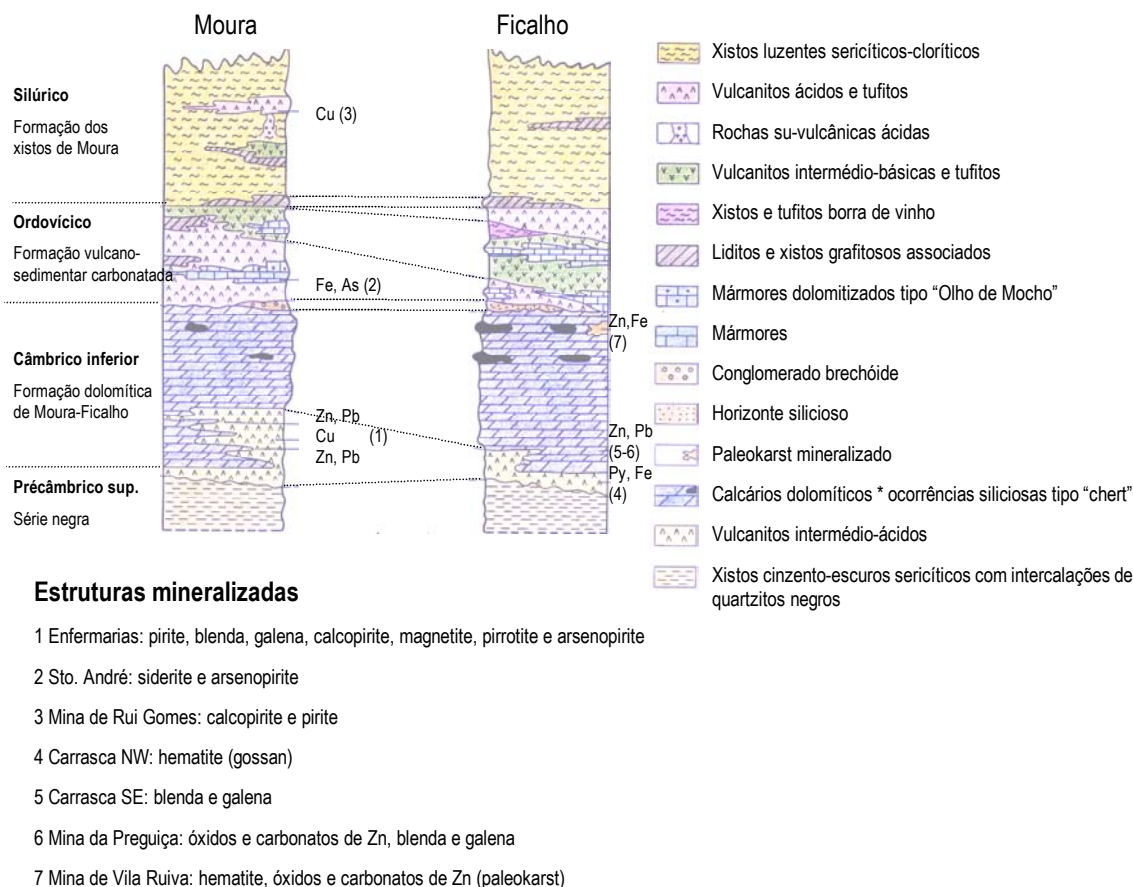


Figura 5.4 - Coluna litoestratigráfica da região de Moura -Ficalho

A topografia (figura 5.5) é dominada por um conjunto de relevos designados por Serra de Ficalho estendendo-se desde a fronteira com a direcção NNW-SSE, sobressaindo da peneplanície, monótona e geralmente bem conservada devido a erosão diferencial e tectónica (Feio, 1951; Monteiro Marques e Abreu, 1995). Esta zona é dominada pela presença de três estruturas principais: Malpique (anticlinal SW), Ficalho/Adiça (anticlinal central) e Preguiça/Serra Alta (anticlinal NE). Estes anticlinais reflectem-se topograficamente em relevos pronunciados resultantes da dureza e conseqüente resistência à erosão das rochas que afloram nos eixos daquelas estruturas, constituídas por calcários dolomíticos câmbrios com chertes associados, em contraste com as rochas vulcânicas e xistosas envolventes. Estas estruturas encontram-se afectadas por um importante sistema de acidentes tectónicos com orientação WSW-ENE confirmada pela cartografia

geológica entre Moura e Ficalho (Vairinho, 2000). Estes acidentes geraram um regime de distensão tectónica, provocaram abatimento progressivos das estruturas paleozóicas de SE para NW, originando uma série consecutiva de grabens. Segundo este modelo tectónico, o sector de Ficalho/Sobral de Adiça, corresponde a um extenso bloco soerguido onde, conseqüentemente, o relevo se encontra rejuvenescido. Pelo contrário, no sentido de Moura está-se em presença de uma superfície aplanada que corresponde a uma série de blocos abatidos, onde as formações paleozóicas e os respectivos paleorelevos se encontram fossilizados sob a cobertura terciária (Vairinho, 2000).

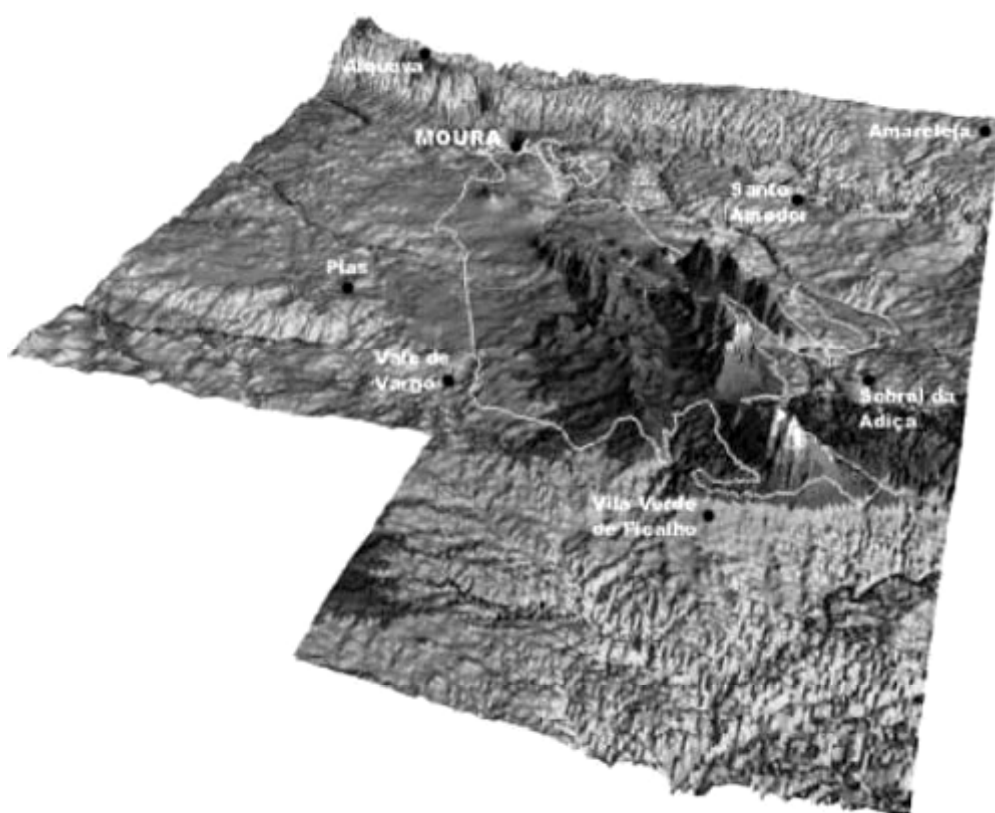


Figura 5.5 – Topografia da região Moura – Ficalho

(extraído de <http://www.igm.pt/departam/hidro/projectos/moura/inicial.htm>)

5.2.1.3 – Mineralogia

A região de Moura-Ficalho fica inserida na faixa magnetítico zincífera onde ocorrem várias minas e índices mineiros sobretudo de Pb-Zn e Fe, destacando-se Preguiça, Vila Ruiva e Portel (Balsa e Algarès) de Pb e Zn e Orada, Vale Pães e Monge de ferro .

As ocorrências plumbo-zíncíferas cingem-se a horizontes bem definidos dentro da série dolomítica do Câmbrico, sendo acompanhadas em geral por fenómenos de silicificação e dolomitização secundários, sempre na proximidade de vulcanitos do tipo intermédio (Goinhas, 1971). A alteração supergénica de alguns destes depósitos deram origem ao desenvolvimento de importantes chapéus de ferro, como são exemplo a Preguiça e a vila Ruiva.

As concentrações ferríferas e zíncíferas da serra da Preguiça desenvolvem-se, aparentemente, independentes. As concentrações ferríferas estão interestratificadas nos xistos, de direcção N58° W e de pendor suave para NE, junto ao contacto com os calcários. São constituídos por várias camadas de hematite, por vezes especular, bastante siliciosa separadas entre si por bancadas de xisto estéril sendo a possança, em média, de 3 m (Gomes et al., 1958).

As concentrações zíncíferas ocorrem em dois tipos fundamentais de jazida: em formações tabulares e em bolsadas. As primeiras, que apenas na mina da Herdade de Vila Ruiva foram identificadas, manifestam uma certa regularidade que lhes dá uma aparência filoniana e encerram minério compacto, avermelhado. As bolsadas distribuem-se, aleatoriamente no seio dos calcários e contem minério de consistência mais ou menos terrosa, facilmente desagregáveis. Ocasionalmente aparecem concreções de smithsonite branca.

Os calcários apresentam pequenas impregnações locais, de pirite, calcopirite, blenda e galena. A galena aparece um pouco distante do local onde abunda a blenda. Isto leva a admitir que dentro da própria rocha calcária, existiu uma certa selecção quanto à deposição do zinco e do chumbo, ou seja, em determinados locais, nota-se o predomínio de um ou outro (Silva, 1956)

Segundo Gomes et al. (1958) o minério calaminar da serra da Preguiça tem origem em sulfuretos, principalmente pirite e blenda, que existiriam em veios, possivelmente inexploráveis, e em impregnação nos calcários, os quais foram submetidos a cementação por águas superficiais carregadas de anidrido carbónico. Ter-se-á produzido um arrastamento no sentido descendente, de que resultou, á medida que a erosão foi actuando, uma descida do zinco na parte destruída e, por consequência, uma concentração crescente em direcção ao nível hidrostático.

A figura 5.6 apresenta a carta geológica-mineira do sector de Preguiça – Vila Ruiva. Esta carta, não publicada, foi cedida pelo Instituto Geológico e Mineiro e abrange apenas uma parte da zona em estudo.

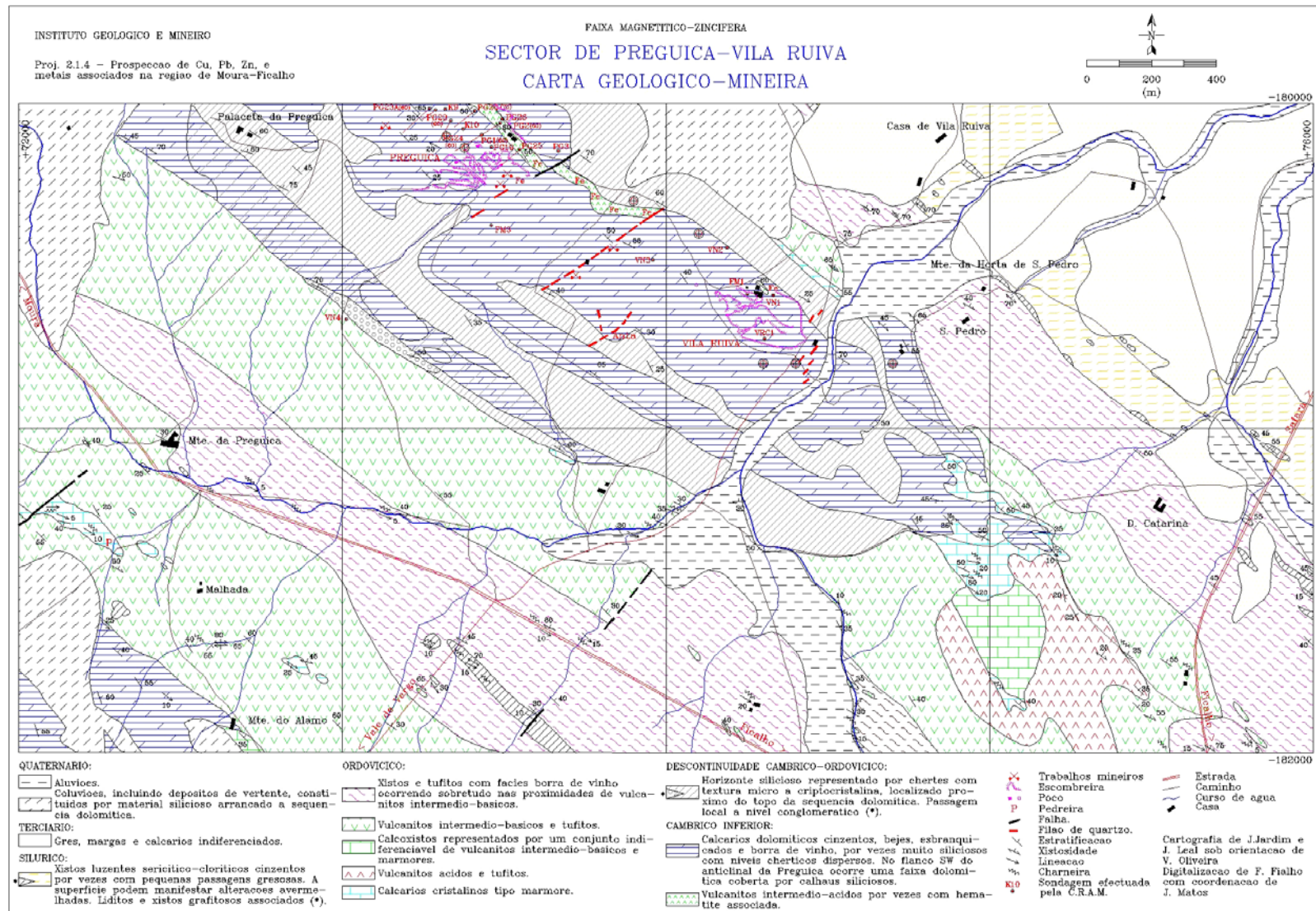


Figura 5.6 – Mapa geológico – mineiro à escala de 1/20000 (carta inédita cedida pelo instituto Geológico Mineiro)

5.2.1.3.1 – Mina da Preguiça

A mina da Preguiça é caracterizada pela existência de um potente chapéu de ferro contendo altos teores de zinco.

Os depósitos de minério oxidado de Zn e Fe ocorrem em duas bolsadas interestratificadas com as dolomias Câmbrias no anticlinório Moura-Sobral da Adiça, reconhecidas desde a superfície até ao nível hidrostático (Goinhas, 1971). Este nível localiza-se aproximadamente a 100 m da superfície abaixo do qual se localiza a mineralização primária representada por sulfuretos. A mineralização sulfuretada é constituída por blenda, alguma galena, pirite e calcopirite tem sido encontrada a cerca de 130 m de profundidade (Gomes et al., 1958; Goinhas, 1981).

A mineralogia da Mina da Preguiça é constituída por oxihidróxidos de Fe (hematite, magnetite, lepidocrocite e goetite), carbonatos (calcite e smithsonite). Os minerais acessórios são os óxidos de manganês, pirite e blenda, minerais argilosos e micas. Pontualmente pode-se encontrar calcite com Pb, silicatos de Zn (willemite - Zn_2SiO_4), arsenosiderite ($Ca_2Fe^{3+}_3(AsO_4)_3O_3 \cdot 3(H_2O)$) e descloizite ($(Zn,Cu)Pb(VO_4)(OH)$) (Varinho, 1987, 2000).

5.2.1.3.1 – Mina da Vila Ruiva

Com proximidade espacial à mina da Preguiça, a Mina de Vila Ruiva poderá representar um aspecto distinto de uma mineralização inicial comum, um jazigo de sulfuretos detectado em profundidade na Preguiça, de cuja alteração resultaram os chapéus de ferro (Goinhas, 1971; Oliveira et al., 1994) ou corresponder a uma lenticula que sofreu alteração “in situ” (Oliveira et al., 1994).

A mina de Vila Ruiva constitui um depósito de pequena dimensão com altos teores de zinco e chumbo que tem sido interpretado como paleokarst terciário (Goinhas, 1981).

A mineralogia global da mina de Vila Ruiva é constituída por oxihidróxidos de Fe (hematite e goetite), carbonatos (dolomite, calcite e smithsonite) e quartzo. Acessoriamente ocorrem silicatos de zinco, vanadatos, oxihidróxidos de manganês e minerais de argila (ilite, caulinite e sericite de ferro) (Quental, 1996).

Esta área é ainda caracterizada por um enriquecimento em Zn, traduzida mineralogicamente pela presença de smithsonite ($ZnCO_3$), hidrozincoite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), descloizite

((Zn,Cu)Pb(VO₄)(OH)), assim como calcofanite (Mn,Zn)Mn₂O₅ · 2H₂O e birnessite (Na₄Mn₁₄O₂₇·9H₂O) (Quental, 1996).

5.2.2 – Climatologia

A figura 5.7 apresenta os valores calculados da precipitação que ocorreram entre 1998 e 1999 e a média dos valores entre 1980 e 1990 na estação de Sobral de Adiça. Da análise da figura 5.7 verifica-se que em 1998 nos meses de Fevereiro, Março, Abril, Outubro, Novembro e Dezembro os valores da precipitação foram inferiores à média. No ano de 1999 apenas os meses de Fevereiro e Novembro apresentam valores de precipitação inferiores à média. Destes resultados verifica-se que o ano de 1998 foi um ano com pouca precipitação enquanto que o ano de 1999 apresenta valores de precipitação superiores à média.

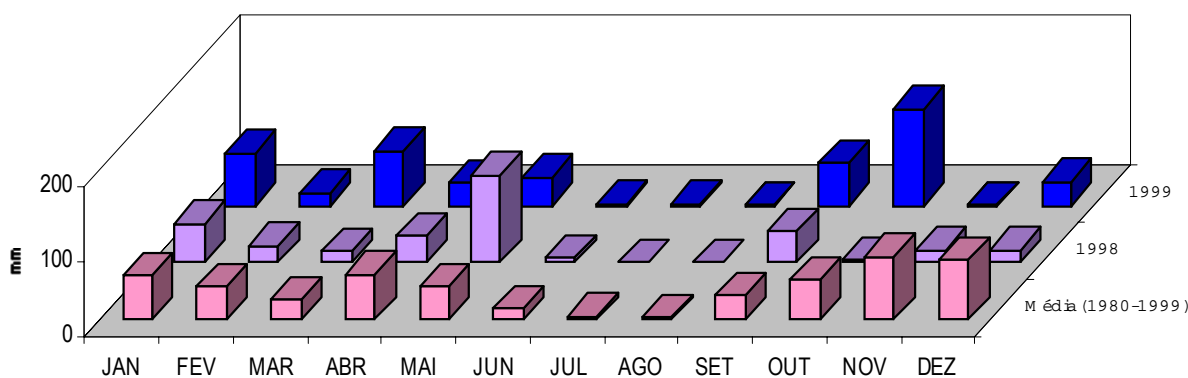


Figura 5.7 – Valores calculados de precipitação em mm que ocorreram durante 1998 e 1999 e a média dos valores entre 1980 e 1999 na estação de Sobral de Adiça (informação retirada de <http://www.inaq.pt/cgi-bin/snrh/snrh.tcl>).

5.3 – DISPERSÃO E ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS VESTIGIAIS EM SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA

5.3.1 – Aplicação da Análise Estatística univariada

Para o cálculo dos parâmetros estatísticos utilizou-se uma matriz de dados composta por 104 indivíduos e 24 variáveis (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, As, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na e K – Anexo II). As variáveis Mo, Ag, Au, U, B, W, Tl e Hg foram eliminadas em virtude de quase todas as amostras (cerca de 95%) apresentarem um teor abaixo do limite de detecção do método.

Os parâmetros estatísticos calculados a partir dos teores “totais” de Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, As, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na e K nos sedimentos de corrente colhidos na área circundante às minas da Preguiça e Vila Ruiva estão representados na quadro 5.1.

Quadro 5.1 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (104 amostras / 24 variáveis).

	N	Média	Mediana	M. geométrica	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Média / M.geom.	Assimetria	1º Quartil	3ª Quartil
Cu	104	23	20	21	11.7	3	81	1.1	1.8	16	30
Pb	104	43	23	25	86.5	3	629	1.7	5.5	16	38
Zn	104	206	73	89	476.1	14	3747	2.3	5.2	49	114
Ni	104	25	22	22	12.1	5	77	1.1	1.5	18	30
Co	104	16	15	15	7.0	4	44	1.1	1.6	12	18
Mn	104	1457	1203	1265	905.8	257	4878	1.2	2.2	959	1518
Fe	104	3.45	3.22	3.23	1.3	0.93	10.31	1.1	1.7	2.69	4
As	104	23	16	17	24.2	3	175	1.3	3.8	11	25
Th	104	5	4	4	9.7	2	101	1.3	9.6	3	5
Sr	104	16	11	12	13.7	3	81	1.3	2.9	8	17
Cd	104	0.74	0.30	0.40	1.6	0.2	12.5	1.9	5.4	0.20	1
Sb	104	5	3	4	4.0	3	36	1.2	5.5	3	4
Bi	104	4	3	4	1.9	3	12	1.1	2.1	3	5
V	104	41	38	38	15.7	15	102	1.1	1.1	29	49
Ca	104	0.85	0.31	0.36	1.5	0.03	8.73	2.3	3.3	0.15	0.63
P	104	0.03	0.02	0.02	0.0	0.01	0.09	1.1	1.8	0.01	0.03
La	104	20	18	18	10.4	4	64	1.1	1.5	13	24
Cr	104	32	27	28	16.9	11	109	1.1	1.9	21	39
Mg	104	0.30	0.24	0.24	0.2	0.03	1.36	1.3	2.1	0.16	0.36
Ba	104	151	127	126	168.9	33	1713	1.2	7.9	93	164
Ti	104	0.04	0.03	0.03	0.0	0.01	0.15	1.3	1.5	0.02	0.05
Al	104	1.11	1.06	1.04	0.4	0.43	2.39	1.1	1.1	0.81	1.32
Na	104	0.01	0.01	0.01	0.0	0.01	0.11	1.2	5.6	0.01	0.01
K	104	0.11	0.10	0.10	0.0	0.03	0.27	1.1	0.8	0.07	0.14

Nota: $\frac{\text{Média}}{\text{M.geomét.}}$ = teste de Ahrens (Ahrens, 1954); Todas as variáveis são expressas em ppm exceto as variáveis Fe, Ca, P, Mg, Ti, Al, Na e K que são expressas em %.

Da observação da quadro 5.1 verifica-se que as variáveis Zn, Cd e Ca apresentam uma discrepância entre a média e a mediana. A observação do 3º quartil mostra-nos que 25% da população apresenta valores muito altos. Todas as variáveis apresentam uma assimetria positiva. A aplicação do teste de Ahrens (Ahrens, 1954) revela que as variáveis Pb, Zn, Mn, As, Th, Sr, Cd, Sb, Ca, Mg, Ba, Ti e Na apresentem uma distribuição do tipo lognormal, enquanto que as variáveis Cu, Ni, Co, Fe, Bi, V, P, La, Cr, Al e K são elementos cuja distribuição não está bem definida. Considerando os resultados obtidos, os dados foram transformados logaritmicamente. Todos os estudos efectuados tiveram em conta esta transformação o que permitiu reduzir o peso dos valores anómalos, frequentes em casos típicos de contaminação/poluição (Ferreira da Silva, 1995).

5.3.2 – Aplicação da Análise Estatística Multivariada

5.3.2.1 – Aplicação da Análise em Componentes Principais

O objectivo fundamental do uso da Análise em Componentes Principais em geoquímica tem sido, geralmente, a separação de associações de elementos inerentes à estrutura da matriz de correlação que, conjuntamente, representam grande parte da variabilidade observada dos dados originais. O objectivo é o de representar um grande número de elementos dos dados originais através de um pequeno número de componentes, em que cada um é uma função linear da concentração do elemento. Este método é útil na compressão da informação a retirar dos dados originais e também na interpretação dos resultados (Jimenez - Espinosa et al, 1993).

A análise em componentes principais foi aplicada a um conjunto de dados composto por 104 amostras de sedimentos de linhas de água (indivíduos) e por 24 variáveis (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, As, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na e K). Os dados originais eram compostos por 32 variáveis, dos quais 8 foram eliminadas por apresentarem poucas amostras com teores acima do limite de detecção. O programa utilizado para a ACP foi o ANDAD versão 6.0b (2000). É de realçar que os dados utilizados foram logaritmizados.

O Quadro 5.2 apresenta as coordenadas das variáveis em cada eixo, os valores próprios, a variância explicada por cada eixo e a variância cumulada. Da observação do quadro verifica-se que os cinco primeiros eixos explicam 76.5% da variância total. Utilizando este método reduziu-se a “dimensionalidade” do problema (24 variáveis originais) para apenas 5 variáveis “latentes”. O eixo 1

explica as variáveis Ni, Fe, Al, Cu, Co, V, K, Ba e Mg, o eixo 2 explica as variáveis Sb, Pb, As, Zn, Cd e La em oposição ao Cr e Ti, o eixo 3 explica a variável Mn em oposição ao Ca, Sr e Na, o eixo 4 explica a variável Th e o eixo 5 explica a variável P em oposição ao Bi.

Quadro 5.2 – Resultados da ACP para amostras de sedimento de linhas de águas das Preguiça-Vila Ruiva.

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4	Eixo 5
Cu	0.78	-0.02	-0.03	0.13	0.21
Pb	0.37	0.71	0.29	-0.32	-0.02
Zn	0.49	0.63	0.06	-0.44	0.03
Ni	0.80	-0.46	0.06	0.11	0.15
Co	0.70	-0.42	0.30	0.20	0.15
Mn	0.48	0.45	0.51	0.14	-0.14
Fe	0.80	-0.15	0.40	-0.09	0.09
As	0.47	0.68	0.07	-0.08	0.10
Th	0.33	0.42	-0.31	0.62	0.03
Sr	0.39	-0.27	-0.69	-0.29	0.03
Cd	0.42	0.55	-0.03	-0.53	0.00
Sb	0.24	0.73	0.24	-0.17	0.11
Bi	0.15	-0.08	0.43	-0.03	-0.52
V	0.70	-0.52	0.35	0.08	-0.06
Ca	0.40	-0.10	-0.73	-0.41	-0.06
P	0.40	0.38	-0.33	0.12	0.52
La	0.20	0.51	-0.29	0.68	0.12
Cr	0.51	-0.72	0.23	0.03	0.08
Mg	0.63	-0.38	-0.52	-0.18	0.00
Ba	0.64	0.42	0.17	0.16	-0.27
Ti	0.15	-0.66	0.43	-0.35	0.28
Al	0.78	-0.13	-0.24	0.31	-0.35
Na	0.28	-0.04	-0.61	-0.09	-0.34
K	0.68	-0.04	-0.11	-0.03	-0.21
Valor próprio	6.80	5.05	3.26	2.12	1.14
Variância explicada	28.33	21.03	13.57	8.81	4.75
Variância cumulada	28.33	49.36	62.93	71.74	76.49

A figura 5.8 mostra a projecção das diferentes variáveis nos dois primeiros planos factoriais – 1/2, 1/3. Estas projecções das variáveis nos planos factoriais mais representativos permite distinguir as proximidades e oposições existentes entre as variáveis (Cardoso, 1995). Para avaliar a qualidade da representação das variáveis em cada plano traçou-se o respectivo círculo de raio unitário.

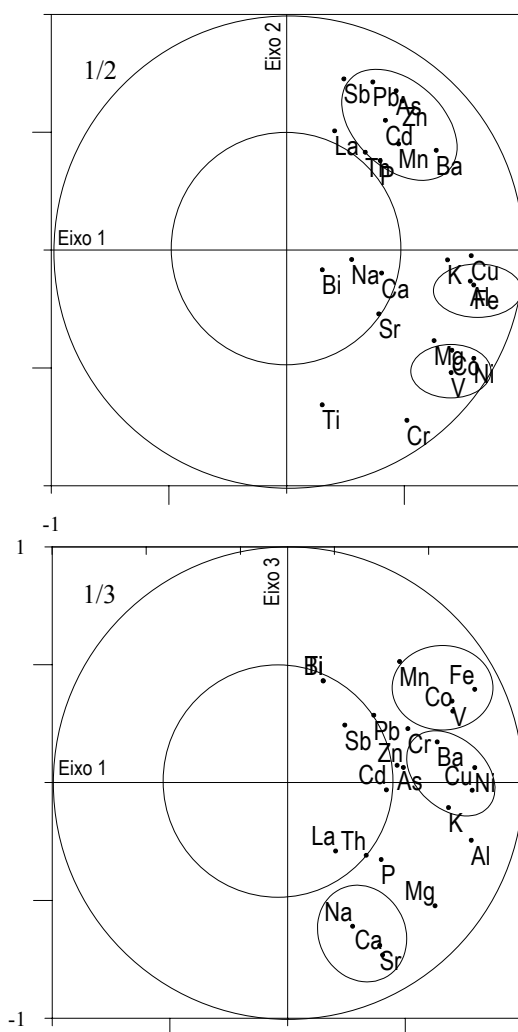


Figura 5.8 – Projecções das variáveis nos planos 1/2, 1/3.

Nas figuras 5.9, 5.10 e 5.11 estão representadas a cartografia dos scores dos factores 1, 2, 3.

Da observação da quadro 5.2 e das figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 podemos concluir que

- ❖ O primeiro plano factorial (eixos 1 e 2), contém 49.36% da informação contida na matriz dos coeficientes de correlação entre as 24 variáveis que caracterizam as 104 indivíduos. O

segundo plano principal (eixo 1 e 3) representa 41.9% da variância total, o terceiro plano (eixos 1 e 4) representa 37.14% da variância e o quarto plano 33.08% da variância total.

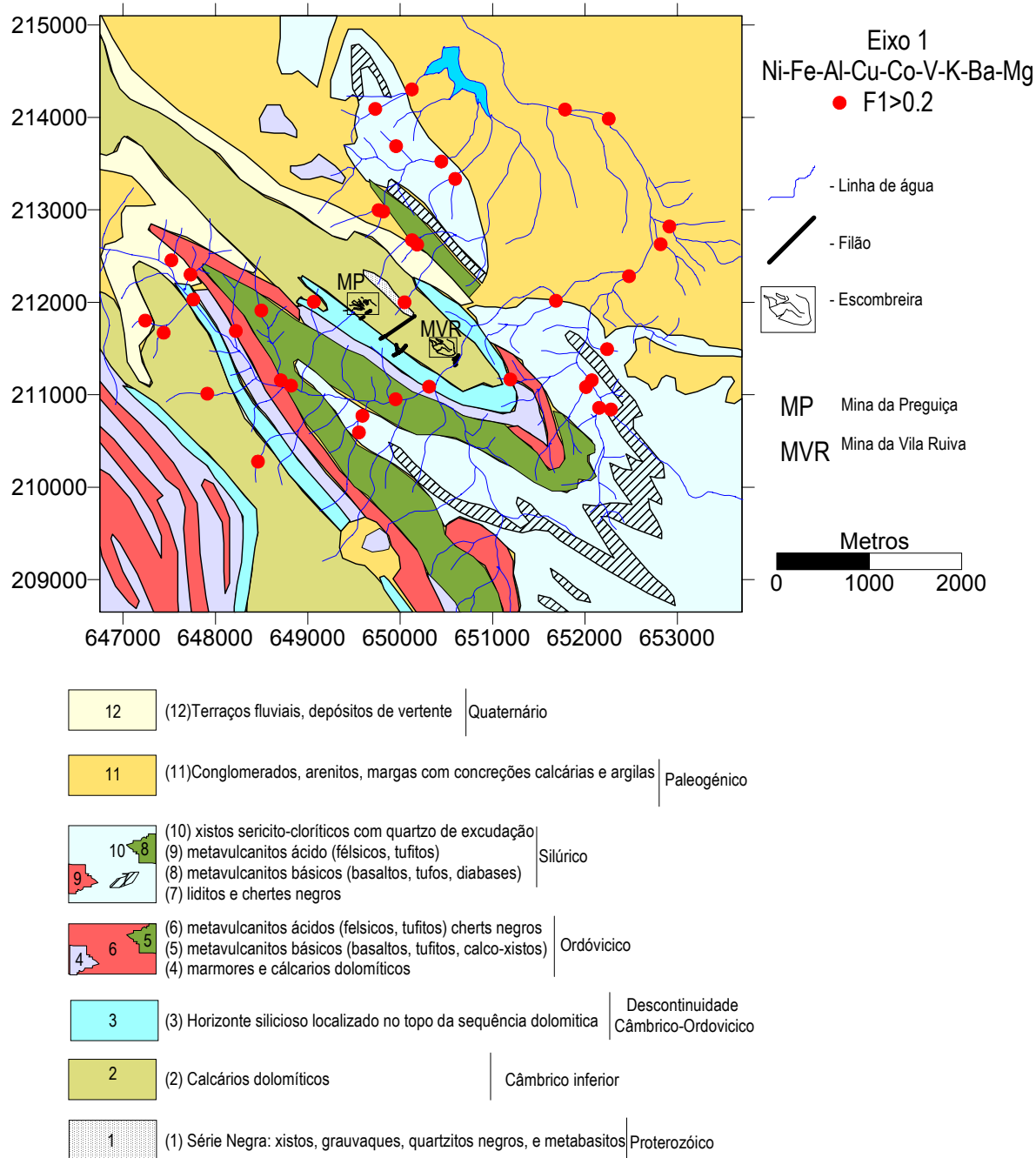


Figura 5.9 - Cartografia dos scores dos eixos 1.

- ❖ O 1º eixo explica a associação Ni-Fe-Al-Cu-Co-V-K-Ba-Mg com uma variância explicada de 28.33. Esta associação caracteriza a geologia mas não permite diferenciar as diferentes unidades geológica (Fig. 5.9).

❖ O 2º eixo explica a associação Sb-Pb-As-Zn-Cd-La em oposição à associação Cr-Ti. A cartografia dos factores score (Fig. 5.10) permite-nos verificar que a associação Sb-Pb-As-Zn-Cd-La está associada quer aos xistos quer aos calcários dolomíticos. A associação Cr-Ti é explicada pelos metavulcanitos. No primeiro plano factorial (Fig. 5.8) verifica-se as correlações entre Cu-Al-Fe-K, Co-Ni-V-Mg e Sb-Pb-As-Zn-Cd-Mn-Ba.

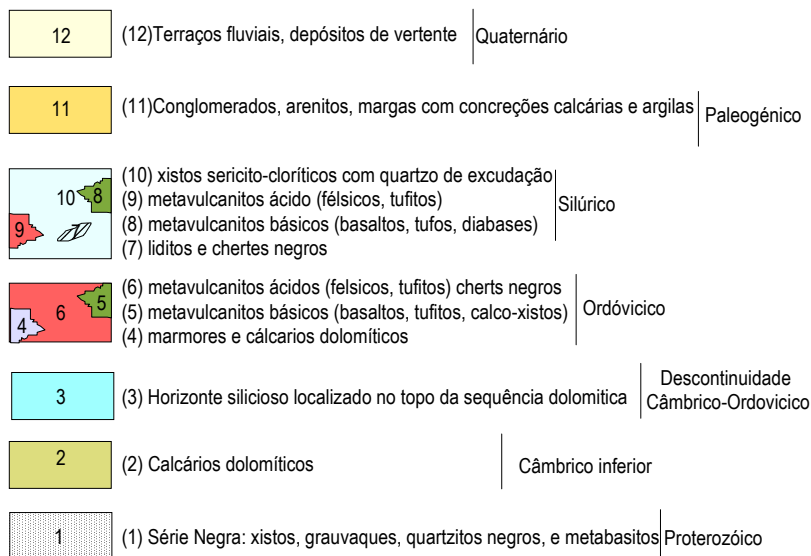
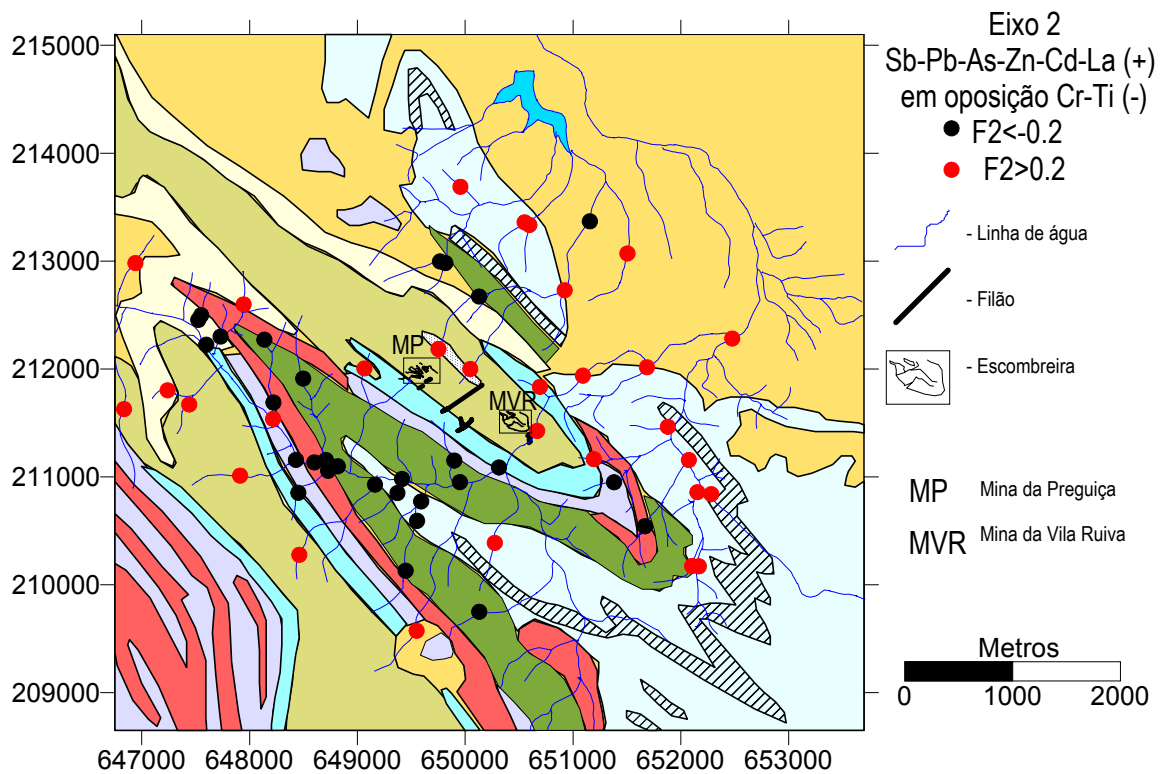


Figura 5.10 - Cartografia dos scores dos eixos 2.

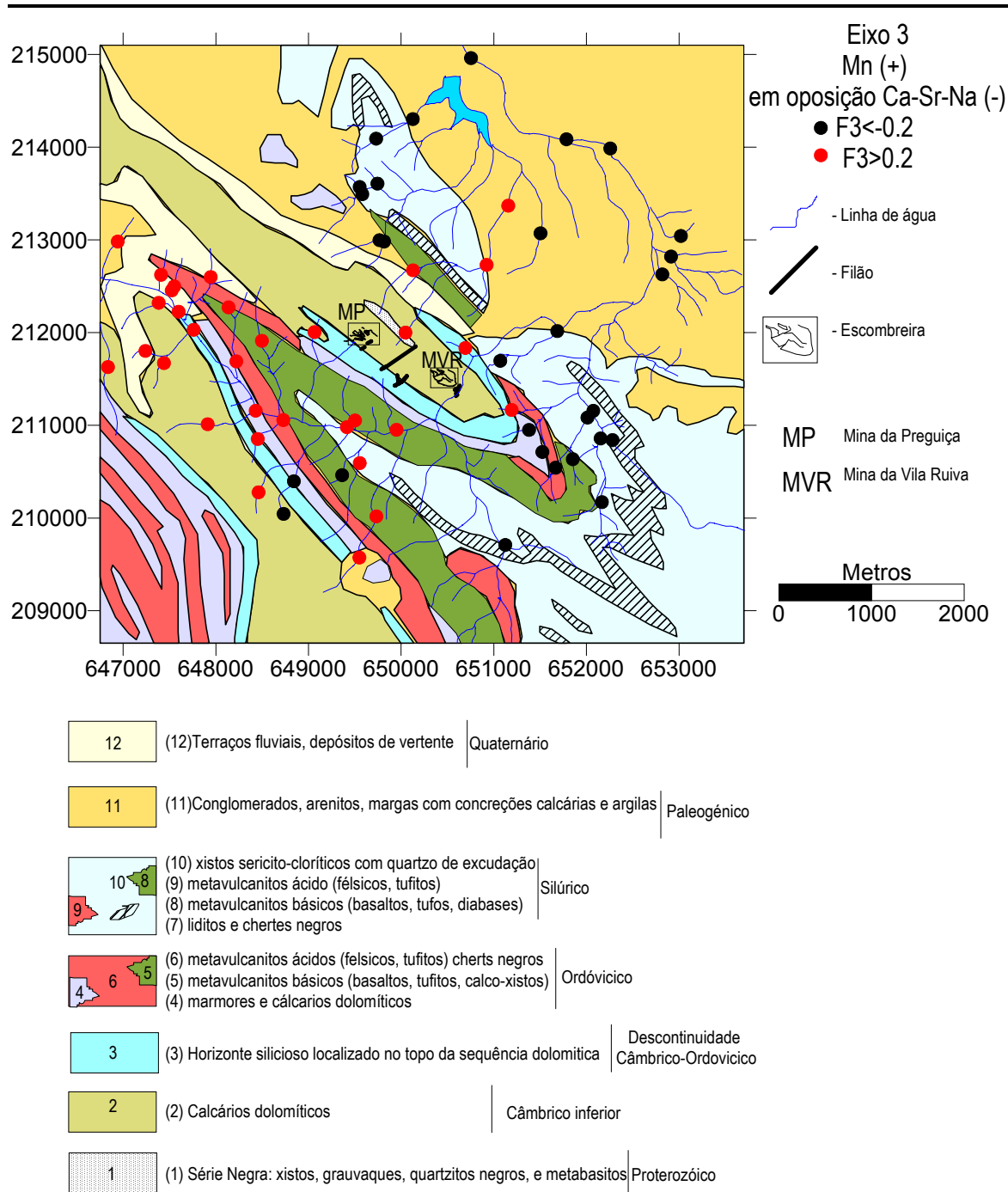


Figura 5.11 - Cartografia dos scores do eixo 3.

- ❖ O 3º eixo explica o Mn em oposição ao Ca-Sr-Na. Da análise da figura 5.11 verifica-se que à praticamente uma separação de duas zonas distintas. A zona a Este com teores elevados em Ca-Sr-Na e baixos em Mn e a zona a Oeste rica em Mn e pobre em Ca-Sr-Na. O Mn está associado quer aos metavulcanitos quer aos calcários dolomíticos. A associação Ca-

Sr-Na está ligado quer aos xistos quer às unidades geológicas mais recentes (quaternário). No segundo plano factorial (Fig. 5.8) verifica-se as seguintes associações Mn-Fe-Co-V, Cr-Ba-Cu-Ni e Na-Ca-Sr

5.3.3.2 – Análise Factorial das Correspondências

Para que seja possível estudar o conjunto de variáveis iniciais utilizando a Análise de Correspondências (AC), é necessário dar-lhe uma forma homogénea, atribuindo às variáveis uma codificação apropriada. Neste caso, adoptou-se a solução de segmentar as variáveis quantitativas em três modalidades (teores baixos, médios e altos), transformando-as assim em variáveis ordinárias. As variáveis ordinárias foram obtidas utilizando classes de igual amplitude. O quadro 5.3 apresenta os valores próprios, a variância explicada e cumulada dos eixos 1 e 2 resultantes da Análise de Correspondência

Quadro 5.3 – Valor próprio, variância explicada e cumulada do eixo 1 e 2 resultantes da Análise de Correspondência.

	Eixo1	Eixo2
Valor Próprio	0.05997	0.04392
Variância explicada	29.80	21.83
Variância cumulada	29.80	51.63

Da análise do quadro 5.3 verifica-se que o eixo 1 explica 29.80% da inércia total e o eixo 2 explica 21.83%. Neste caso os dois primeiros eixos explicam 51.63% da inércia da nuvem. A figura 5.11 apresenta o resultado da AC no primeiro plano factorial. Salienta-se que a matriz inicial dos dados é composta por 24 variáveis e 104 indivíduos. Nesta figura estão apenas projectadas as 24 variáveis mas em gráficos distintos, dada a impossibilidade de efectuar a representação de todas as variáveis no mesmo gráfico.

A análise da figura 5.12 permite-nos concluir que as três modalidades das variáveis Ti-Cr-Ni-V-Co-Fe-Cu-Al-K-Mg-Ba se distribuem ao longo do eixo 1. As variáveis Ca e Sr também se distribuem ao longo do eixo 1 mas com um comportamento distinto do conjunto de variáveis anteriores. Ao longo do eixo 2 distribuem-se as três modalidades das variáveis As-Zn-Pb-Cd-Th-La-Mn e da variável Sb. Estas variáveis apresentam duas associações distintas As-Zn-Pb-Cd-Mn e Th-La. A variável Sb tem um comportamento distinto das variáveis anteriores pois no eixo 1 a

modalidade dos valores médios é negativa enquanto a modalidade dos valores médios das outras variáveis é positiva.

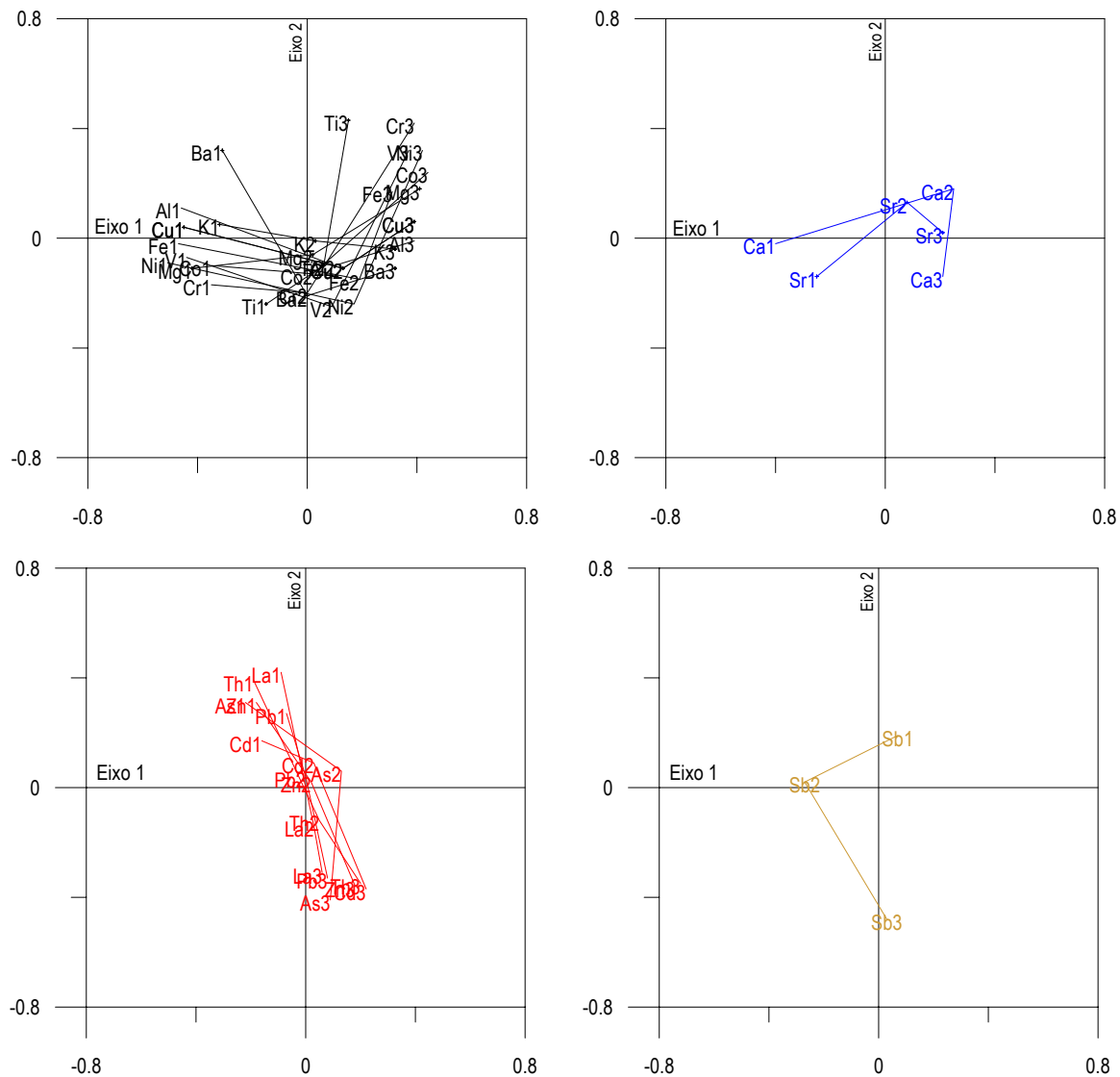


Figura 5.12 – Projecção das modalidades das variáveis no primeiro plano factorial resultantes da AC.

Comparando os resultados da ACP e da AC verifica-se que as associações explicadas no primeiro eixo são semelhantes, com excepção do Cr e o Ti. Estas duas variáveis eram explicadas no segundo eixo da ACP enquanto que na AC estão associados ao eixo 1. Em relação ao eixo 2 verifica-se que a associação As-Zn-Pb-Cd-La-Sb-Mn se mantém na ACP e na AC.

A análise conjunta dos resultados da ACP e da AC com a geologia não permite atribuir significado geológico às associações obtidas estatisticamente. Com a finalidade de se tentar

separar as unidades mais representativas (calcários dolomíticos, metavulcanitos básicos, metavulcanito ácidos e xistos) utilizou-se a Análise Factorial das Correspondências (AFC) como uma técnica de discriminação entre os quatro grupos estabelecidos “à priori”, evidenciando ainda quais as propriedades que mais contribuem para a sua separação (Garcia Pereira & Sousa, 1988 - 2001).

Para a construção dos eixos utilizaram-se os valores representativos de um calcário dolomítico, de um metavulcanito básico, de um metavulcanito ácido e de um xisto, projectando em suplementar os 101 indivíduos da matriz inicial. Estes valores representativos das quatro unidades foram extraídos da matriz inicial. Neste caso, em que são utilizados quatro indivíduos representativos obteremos três eixos.

O quadro 5.4 apresenta os valores próprios, a variância explicada e a cumulada dos eixos 1 e 2 resultantes da AFC como técnica discriminante.

Quadro 5.4 – Valor próprio, variância explicada e cumulada do eixo 1, 2 e 3 resultantes da AFC como técnica discriminante.

	Eixo1	Eixo2	Eixo3
Valor Próprio	0.6573	0.4872	0.3971
Variância explicada	42.6	31.6	25.6
Variância cumulada	42.6	74.2	100.0

Na figura 5.13 são apresentados os resultados da análise discriminante quer do primeiro plano factorial quer do segundo plano factorial. O eixo 1 explica 42.6% da inércia da nuvem. Este eixo discrimina as amostras representativas dos xistos. O eixo 2 explica 31.6% da inércia da nuvem e é um eixo discriminante entre as amostras representativas dos metavulcanitos ácidos dos metavulcanitos básicos. O eixo 3 explica 25.6% da variância total e é representativo dos calcários dolomíticos. Ainda da análise da figura 5.13 (primeiro plano factorial) verifica-se que os xistos estão associados aos valores altos de Ni, Co, Th, La, Mg, Ti, Al e Na, os metavulcanitos ácidos estão associados os valores altos de Bi e valores médios de Sb, Cd, Ca e La, os metavulcanitos básicos são caracterizados por valores altos de Sr e K e valores médios de Cu, As, Ni e Mg. Constatase, também, que os teores elevados de Ca caracterizam quer os metavulcanitos básicos quer os xistos.

No segundo plano factorial os calcários dolomíticos estão caracterizados por valores altos de Pb, Zn, Mn, Sb e Cd em que o teores elevado de Cd podem também caracterizar os metavulcanitos básicos. Verifica-se, ainda que os teores elevados de Cu, As e Fe caracterizam quer

os calcários dolomíticos mineralizados quer os xistos. A parte central do gráfico é caracterizado por teores elevados em Ti e Cr o que pode significar que estas quatro unidades não são discriminadas por teores elevados em Ti e Cr.

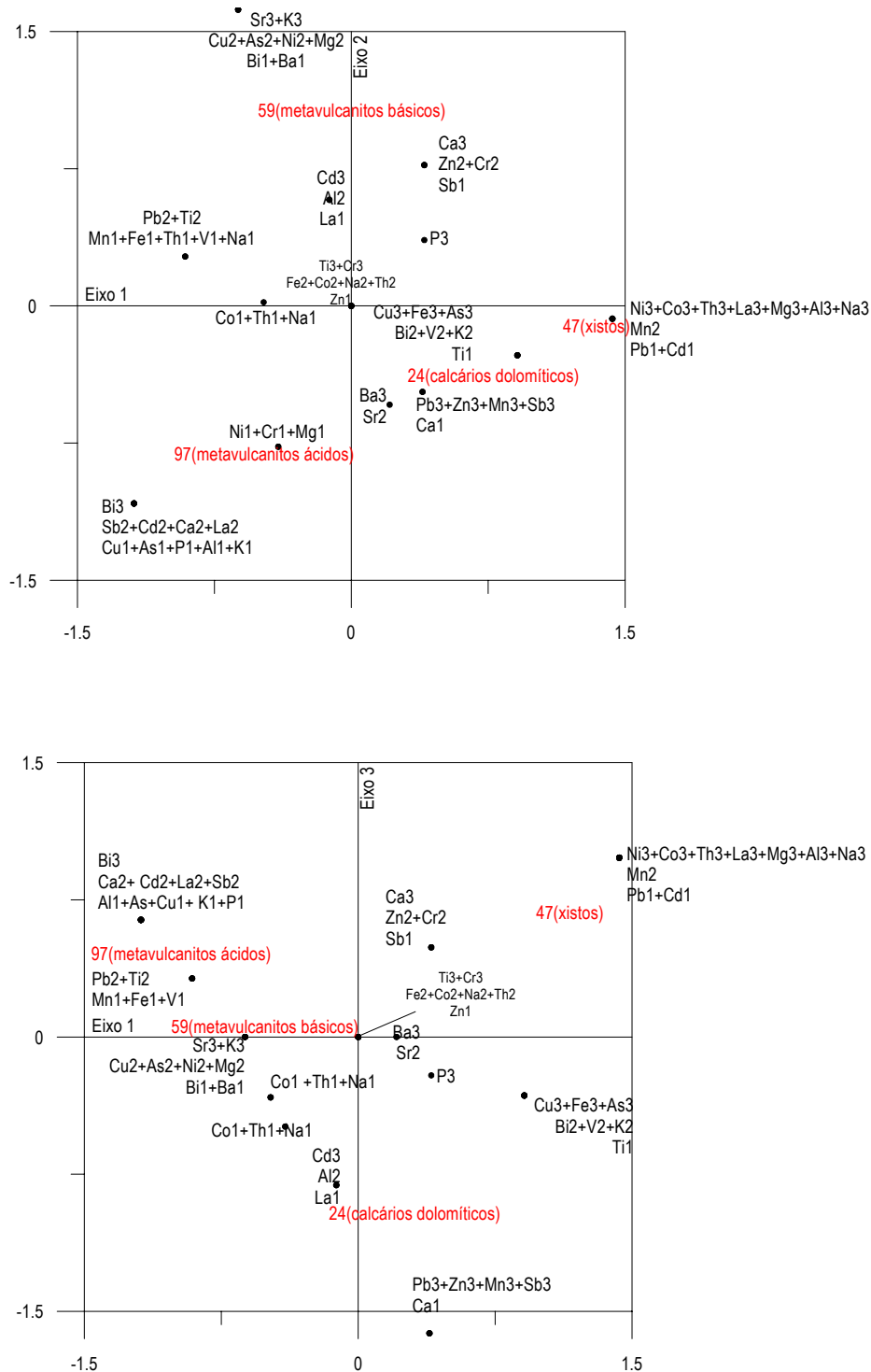
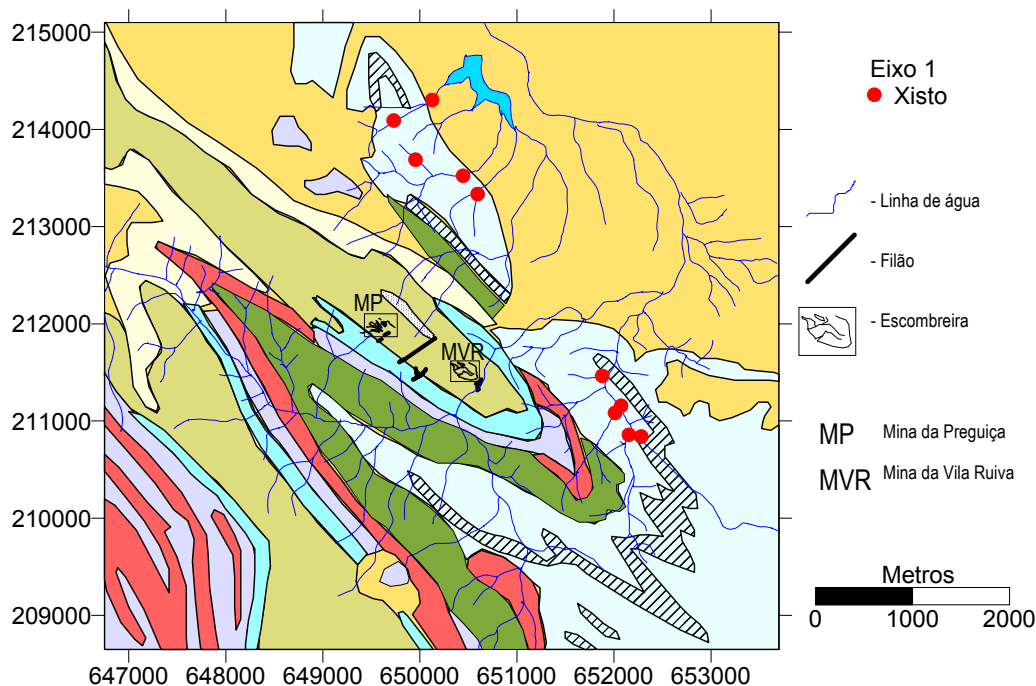


Figura 5.13 - Projecção nos planos 1 e 2 das amostras representativas dos metavulcanitos ácidos, dos metavulcanitos básicos, dos xisto e dos calcários dolomíticos mineralizados, projectando em suplementar os 101 indivíduos característicos das quatro zonas.

As figura 5.14, 5.15 e 5.16 apresentam a cartografia pontual dos resultados obtido pela AFC utilizada como uma técnica de discriminação das quatro unidades litológicas.

As figura 5.14, 5.15 e 5.16 permite-nos confirmar os resultados da análise de correspondência como técnica discriminante, uma vez que o eixo 1 discrimina os xistos, o eixo 2 discrimina entre os metavulcanitos ácidos e os metavulcanitos básicos e o eixo 3 os calcários dolomíticos mineralizados.



12	(12) Terraços fluviais, depósitos de vertente	Quaternário
11	(11) Conglomerados, arenitos, margas com concreções calcárias e argilas	Paleogénico
10, 8, 9	(10) xistos sericito-cloríticos com quartzo de exudação (9) metavulcanitos ácido (félsicos, tufitos) (8) metavulcanitos básicos (basaltos, tufos, diabases)	Silúrico
7	(7) liditos e cherts negros	
6, 5	(6) metavulcanitos ácidos (félsicos, tufitos) cherts negros (5) metavulcanitos básicos (basaltos, tufitos, calco-xistos)	Ordóvico
4	(4) marmores e calcários dolomíticos	
3	(3) Horizonte silicioso localizado no topo da sequência dolomítica	Descontinuidade Câmbrico-Ordovícico
2	(2) Calcários dolomíticos	Câmbrico inferior
1	(1) Série Negra: xistos, grauvaques, quartzitos negros, e metabasitos	Proterozóico

Figura 5.14 - Cartografia pontual das coordenadas dos indivíduos no eixo 1 (xistos).

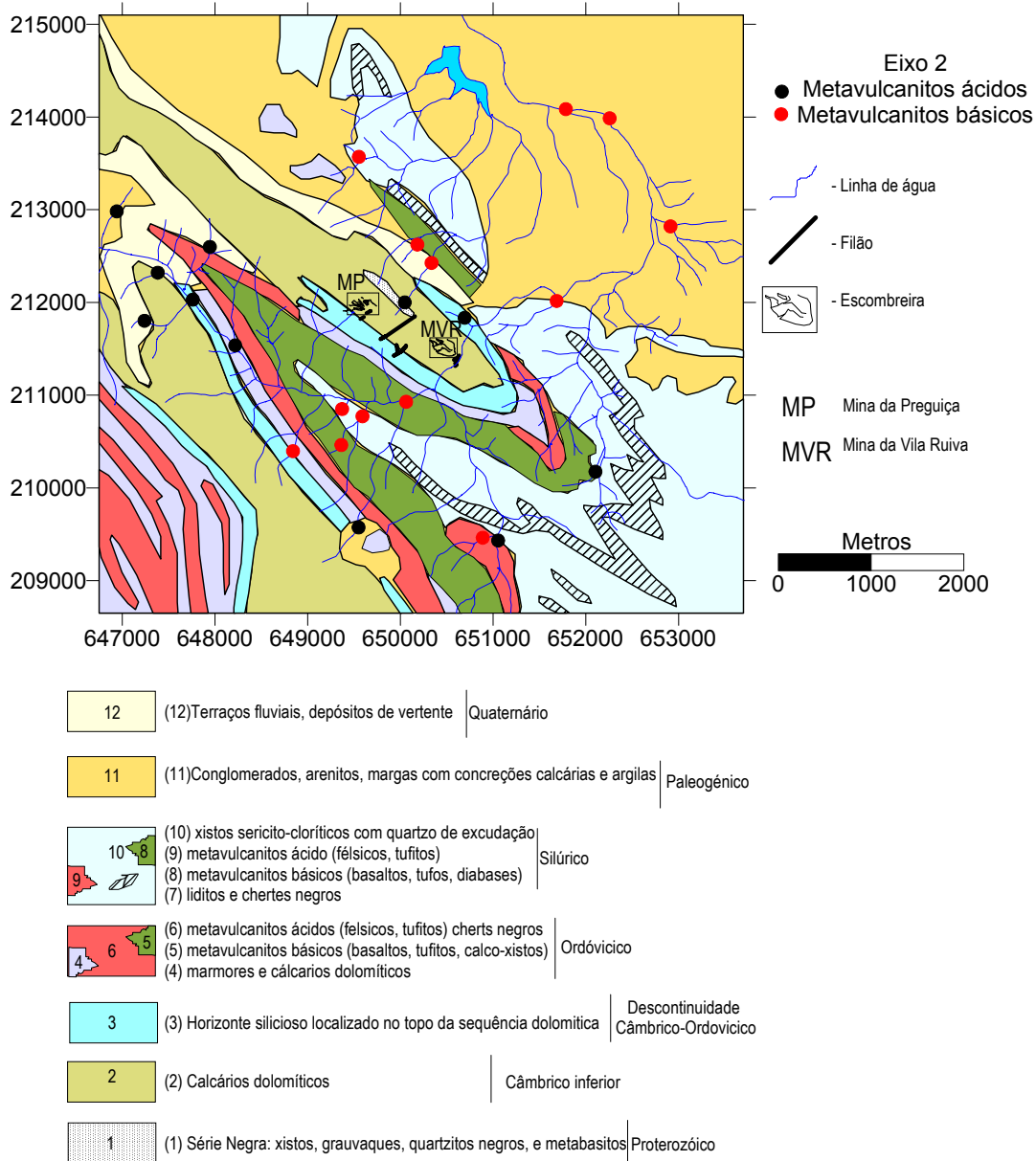


Figura 5.15- Cartografia pontual das coordenadas dos indivíduos no eixo 2 (metavulcanitos ácidos e metavulcanitos básicos).

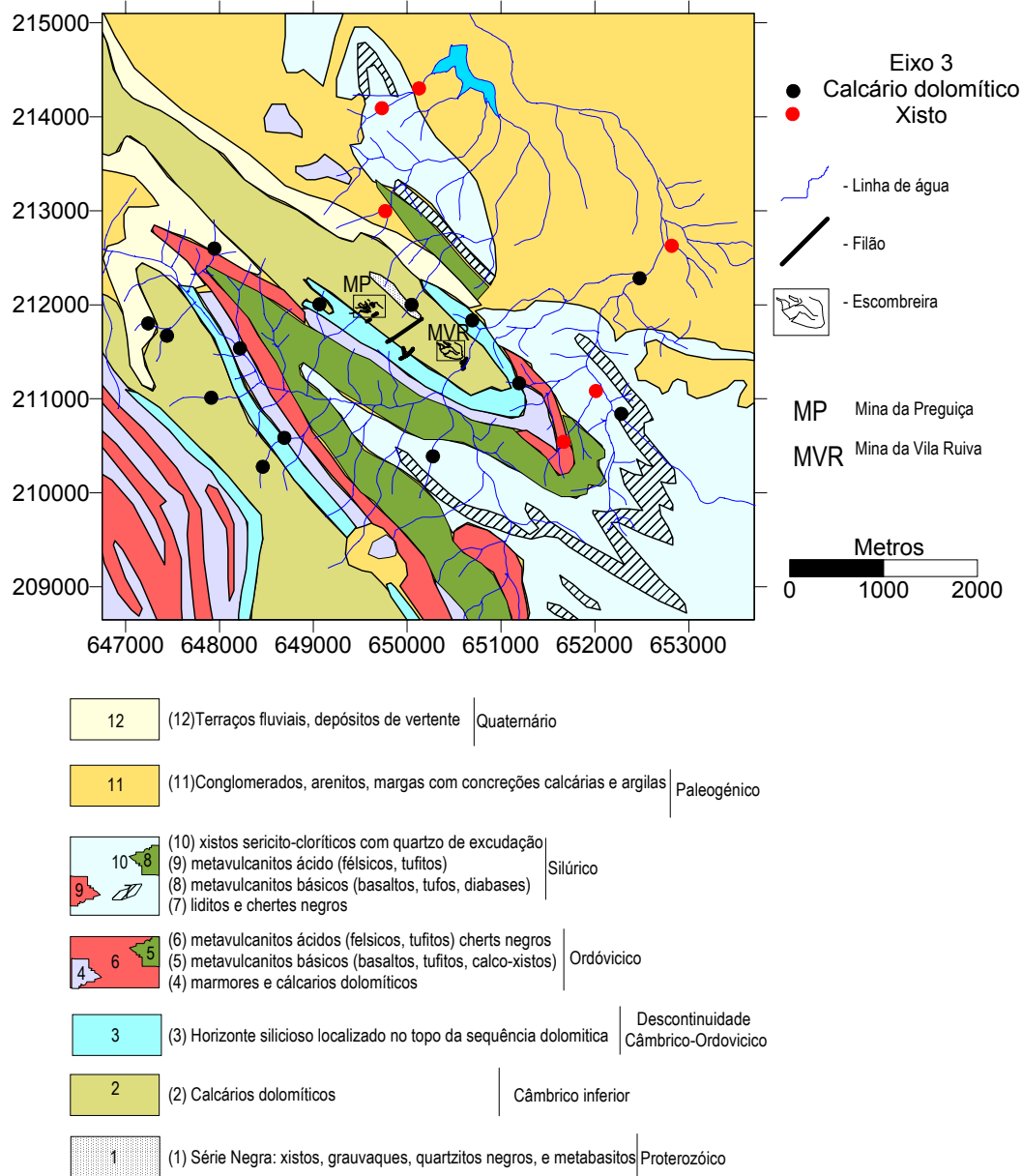


Figura 5.16 - Cartografia pontual das coordenadas dos indivíduos no eixo 3 (calcários dolomíticos mineralizados).

5.3.3 – Cartografia pontual dos elementos da mineralização Pb, Zn, Sb, Cd e Mn

A análise em componentes principais e a análise de correspondências permitiu-nos seleccionar as variáveis que seriam objecto de um estudo mais pormenorizado. Estas variáveis são as explicadas pelo 2º eixo, que indicam a associação mineralógica (Pb-Zn-Sb- Cd-Mn). Na figura 5.17 estão representadas as rectas de frequência cumuladas dos elementos seleccionados.

Da observação da figura 5.17 podemos concluir que:

- ❖ O Zn, Cd e Mn apresentam no universo estatístico um excesso de altos valores. No caso do Zn, em virtude do número de classes representativas do excesso de fortes teores ser elevado, o valor do “threshold” foi calculado através da intersecção da recta dos excesso de fortes teores com a ordenada 2.5%. No caso do Cd e do Mn sendo o número de classes representativas do excesso de fortes teores fraco, o valor do “threshold” foi estimado pelo prolongamento da recta da “população normal” com a ordenada de 2.5% (Cardoso Fonseca, 1973).
- ❖ O Pb apresenta uma população simples.
- ❖ A variável Sb mostra uma distribuição lognormal bimodal, sugerindo a existência de duas populações distintas no conjunto estatístico. Nestes casos procedeu-se à separação das populações segundo o método de Lepeltier (1969).

O Quadro 5.5 apresenta os valores de “background” (b) (b+s) e do “threshold” (b+2s).

Quadro 5.5 - Valores de “background” (b), (b+s) e o “threshold” (b+2s).

	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Sb (ppm)		Cd (ppm)	Mn (ppm)
			1º população	2º população		
b	25	80	3.2	8.9	0.35	1400
b+s	50	180	3.9	11	0.8	1900
b+2s	93	1030	5	15	1.8	3100

Nota: todos os valores foram calculados graficamente utilizando o método de Lepeltier (1969).

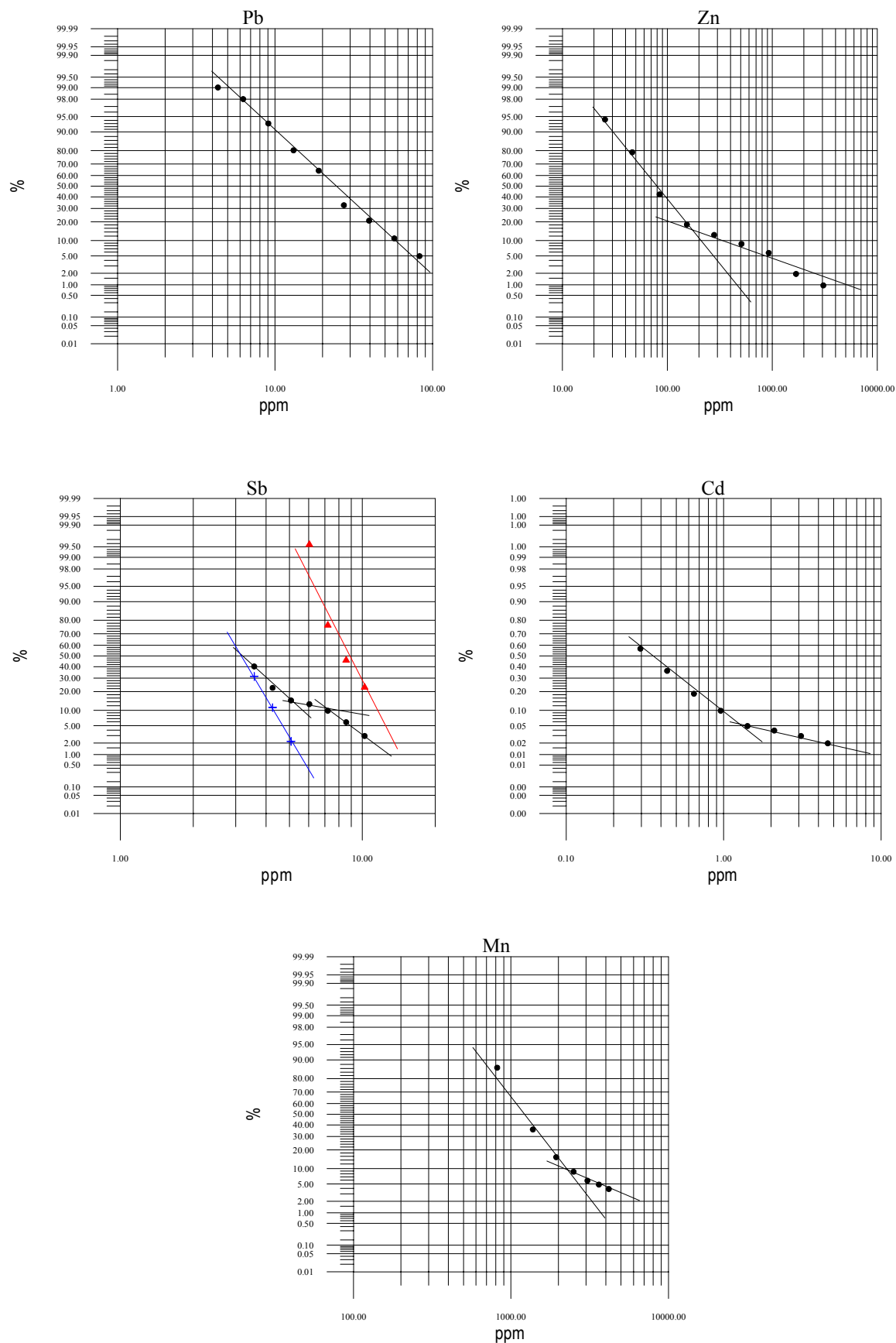


Figura 5.17 – Rectas de frequências cumuladas para as variáveis Pb, Zn, As e Cd.

4.3.3.1 – Cartografia pontual das variáveis

As figuras 5.18, 5.19, 5.20, 5.21 e 5.22 apresentam a cartografia pontual dos valores “totais” do Pb, Zn, Sb, Cd e Mn assim como a variação espacial das concentrações dos vários elementos químicos nos sedimentos das linhas de água. Os limites das classes cartografadas dos elementos Pb, Zn, Cd e Mn correspondem aos valores de b , $b + s$ e $b + 2s$ (Quadro 5.5). Para Sb foram utilizados os valores típicos da população de baixos valores, após separação das duas populações (Quadro 5.5).

Da análise das figuras 5.18, 5.19, 5.20, 5.21 e 5.22 verifica-se que:

- ❖ relativamente à variável Pb (Fig. 5.18) 60.2 % da população apresenta valores inferiores ou iguais ao b , 26.2% apresenta valores entre o b e o $b + s$, 8.7% apresenta teores entre o $b + s$ e o $b + 2s$ e apenas 4.9% da população apresenta teores acima do $b + 2s$. Algumas destas amostra, com teores acima de $b + 2s$, encontram-se na linha de água que drena a zona das escombrelas das minas da Preguiça e Vila Ruiva.

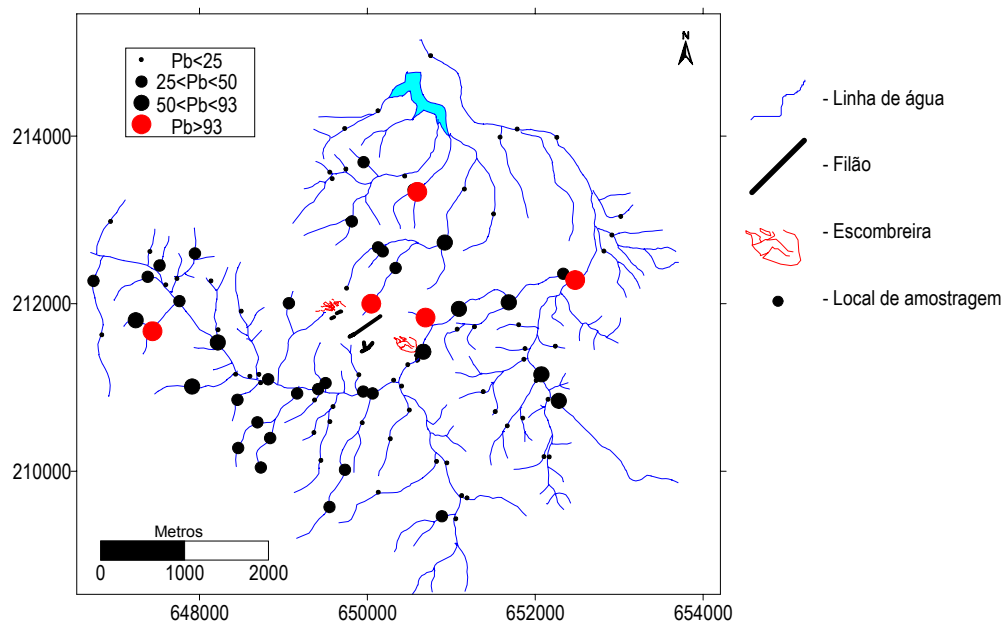


Figura 5.18 – Distribuição dos teores “totais” de Pb nos sedimentos.

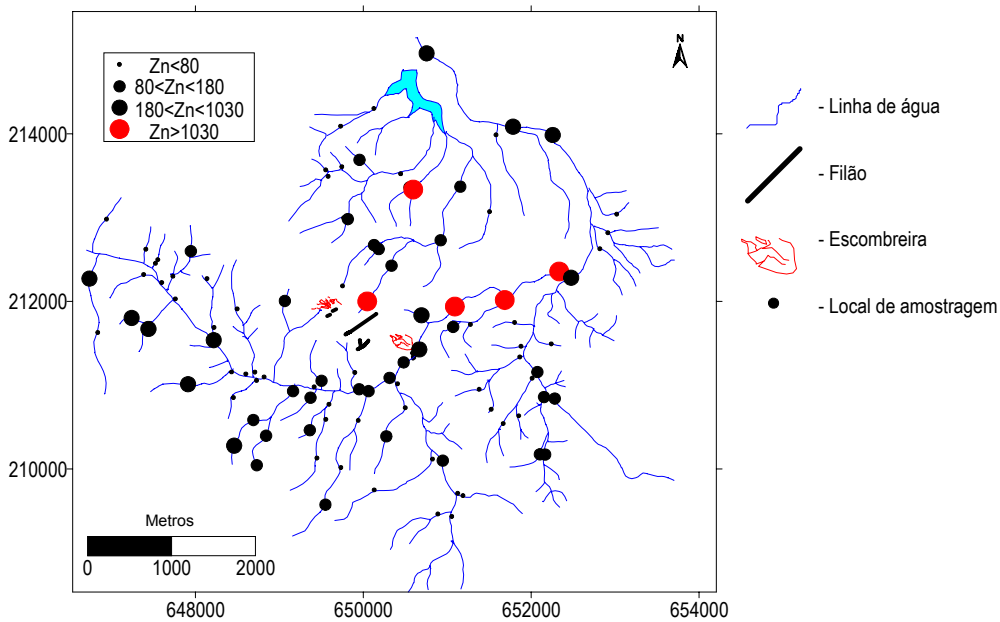


Figura 5.19 – Distribuição dos teores “totais” de Zn nos sedimentos.

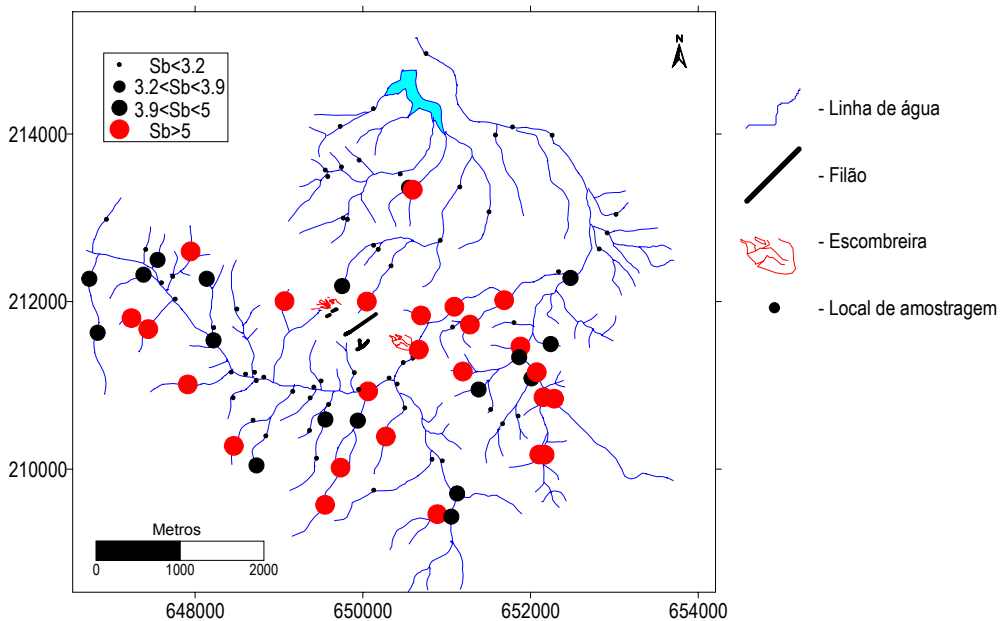


Figura 5.20 – Distribuição dos teores “totais” de Sb nos sedimentos.

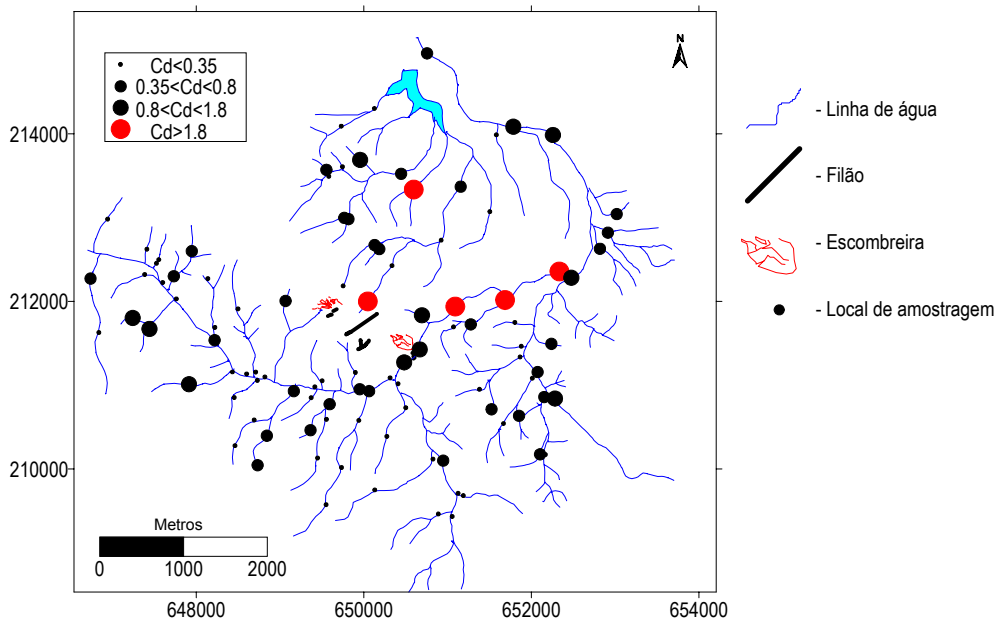


Figura 5.21 – Distribuição dos teores “totais” de Cd nos sedimentos.

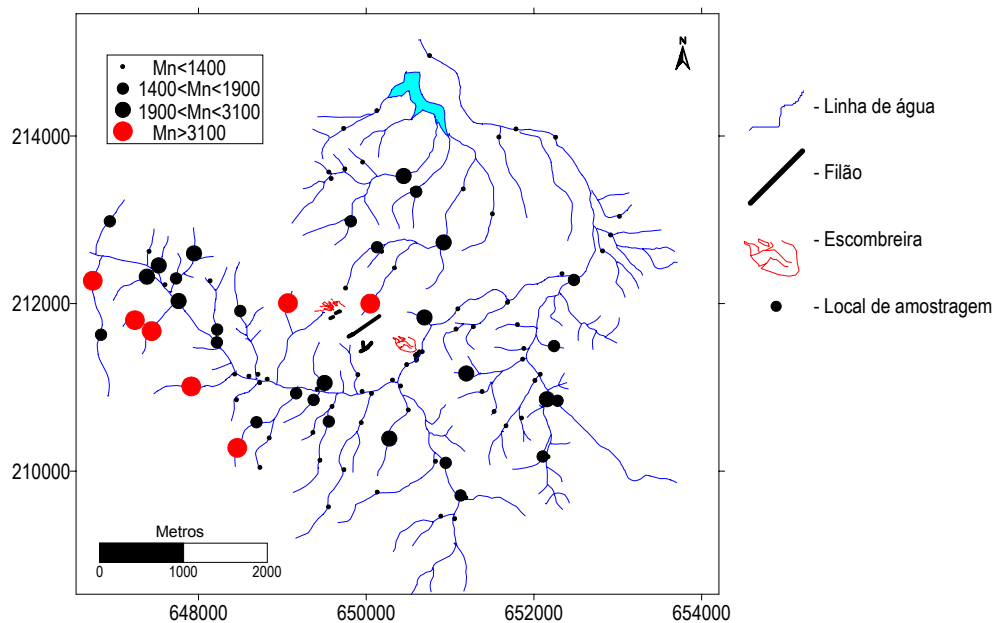


Figura 5.22 – Distribuição dos teores “totais” de Mn nos sedimentos.

- ❖ Para a variável Zn (Fig. 5.19), 54.4% da população apresenta teores abaixo ou iguais ao b, 29.1% com teores entre o b e o b+s, 11.7% entre b+s e b+2s. Apenas 4.9% da população com teores acima do b+2s.

- ❖ Para a variável Sb (Fig. 5.20), 58.7% da população apresenta teores abaixo ou iguais ao b, 0% com teores entre o b e o b+s, 17.3% entre b+s e b+2s. E cerca de 24% da população apresenta teores acima do b+2s.
- ❖ Para variável Cd (Fig. 5.21), 54.4% da população apresenta teores abaixo ou iguais ao b, 30.1% com teores entre o b e o b+s, 10.7% entre b+s e b+2s e apenas 4.9% da população com teores acima do b+s. Comparando as imagens do Pb, Zn e Cd podemos constatar que a sua semelhança sugere a mesma fonte e processo de alteração superficial destes elementos.
- ❖ Para a variável Mn (Fig. 5.22), 64.4% da população apresenta teores abaixo ou iguais ao b, 18.3% com teores entre o b e o b+s, 10.6% entre b+s e b+2s. Apenas 6.7% da população com teores acima do b+2s.

5.3.3.2 – Cartografia do Índice de contaminação

Utilizaram-se as variáveis Pb, Zn, Sb e Cd no cálculo do índice de contaminação. A escolha destes metais justifica-se pelo facto de serem considerados como fazendo parte da mineralização, por apresentarem teores que excedem os níveis toleráveis e por serem potencialmente tóxicos para o homem quando em concentrações elevadas.

Para a determinação do índice de contaminação calculou-se, em primeiro lugar, o factor de enriquecimento (FE) de cada metal, dividindo o teor químico numa dada amostra pelo respectivo valor de fundo (utilizou-se como valor de fundo o valor da mediana referida no quadro 5.1). Em seguida, determinou-se o valor do somatório dos valores do FE e dividiu-se o valor obtido pelo número total de elementos químicos analisados (N):

$$IE = \frac{\frac{Pb}{23} + \frac{Zn}{73} + \frac{Sb}{3} + \frac{Cd}{0.3}}{N} = \frac{\sum FE}{N}$$

Na figura 5.23 estão representadas 6 classes de enriquecimento /contaminação dos sedimentos. A primeira ($IC < 1$) constituída pelas amostras do fundo geoquímico inclui 39.4% das amostras. As classes $1 \leq IE < 2$, $2 \leq IE < 3$ e $3 \leq IE < 4$ incluem, respectivamente 43.3%, 5.8% e 1.9% do número total de amostras. As classes $4 \leq IE < 5$ e $IE > 5$ com 2.9% e 6.7% das amostras, são classes de valores extremos, que no conjunto são 10 amostras com valores anómalos.

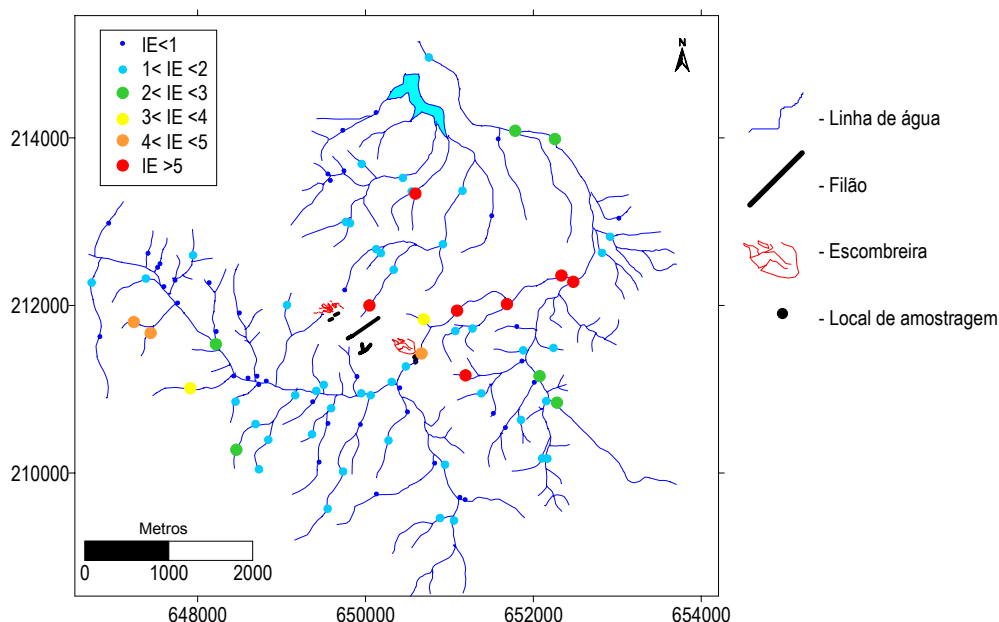


Figura 5.23 - Cartografia do índice de enriquecimento (IE) para os sedimentos de linhas de água da área envolvente às minas da Preguiça e Vila Ruiva.

A figura 5.24 apresenta a variação dos factores de enriquecimento (FE) dos vários elementos químicos ao longo da linha de água, mostrando a contribuição de cada elemento no cálculo do índice de enriquecimento/contaminação.

Da análise da figura 5.24 verifica-se que os factores de enriquecimento do Zn e do Cd têm o mesmo comportamento, isto é apresentam valores baixos nas duas primeiras amostras havendo de seguida uma aumento nas amostras 1 e 4, que se localizam junto às escombreira da mina da Vila Ruiva, começando a diminuir ao longo da linha de água. Verifica-se ainda que o FE nas amostras 4 e 7 chegam a ultrapassar 22 vezes o valor de fundo. Os factores de enriquecimento do Pb e da Sb mantêm-se mais ou menos constantes com excepção da amostra 39 em que há um aumento ligeiro.

Quadro 5.6– Valores do FE médio dos vários elementos químicos na linha de água.

	Pb	Zn	Sb	Cd
FE médio	2.0	9.6	1.3	6.3

O quadro 5.6 mostra os valores médios do factor de enriquecimento de cada metal na linha de água. Verifica-se que todas as amostras apresentam um factor de enriquecimento médio

superior a 1. Da análise do quadro 5.6 podemos ordenar por ordem decrescente a contribuição dos elementos no cálculo do IE: Zn > Cd > Pb > Sb.

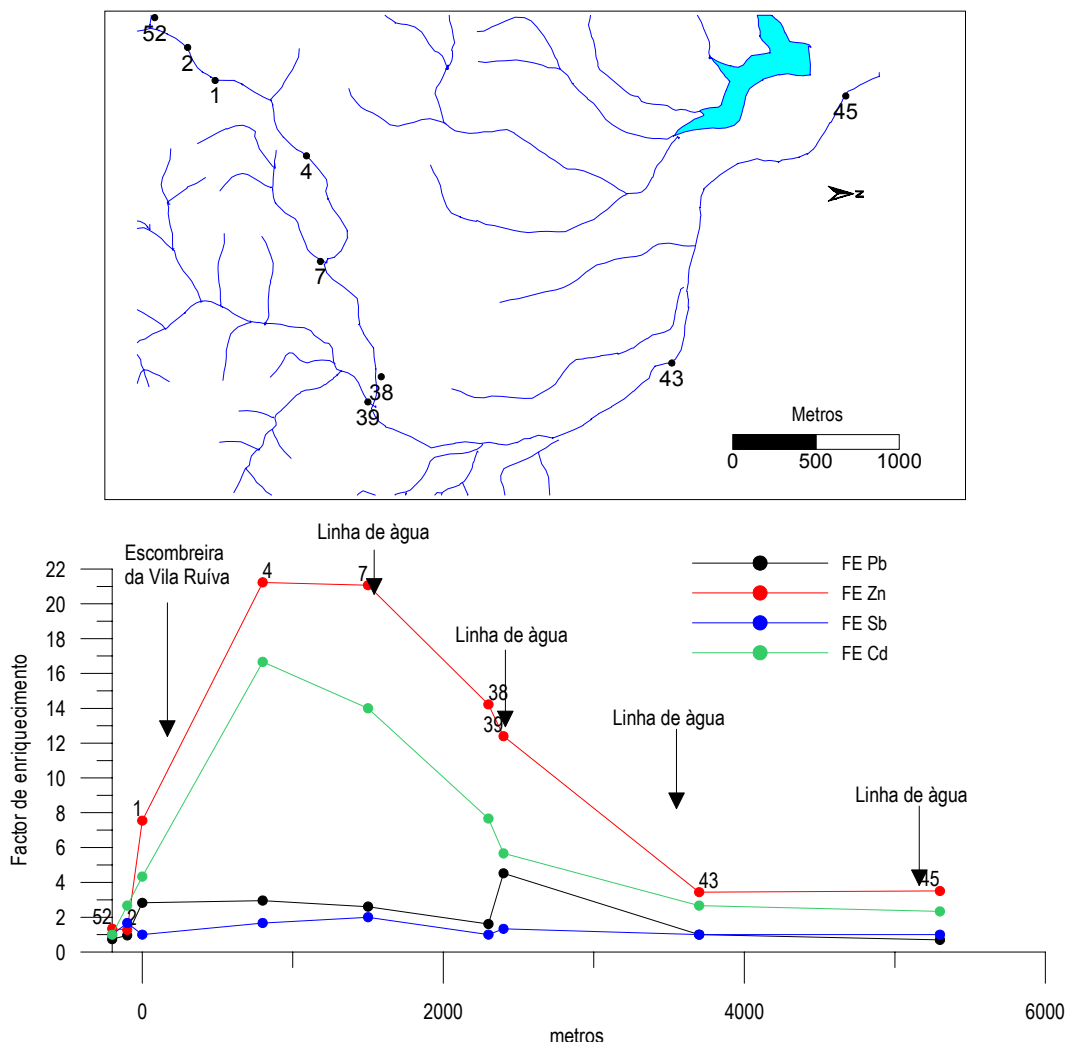


Figura 5.24– Variação dos factores de enriquecimento do Pb, Zn, Sb e Cd nos sedimentos da linha de água a jusante da mina.

5.3.4 - Síntese interpretativa

A Análise em Componentes Principais e a Análise de Correspondências permitiram-nos separar a associação de elementos que traduz a mineralização (As-Zn-Pb-Cd-Sb) da associação tradutora do contexto geológico. No contexto geológico não há uma separação evidente das principais unidades geológicas (xistos, metavulcanitos básicos e metavulcanitos ácidos). Utilizando a AFC como uma técnica discriminante verifica-se que os xistos estão associados aos altos valores

de Ni, Co, Th, La, Mg, Ti, Al e Na, os metavulcanitos ácidos estão associados aos altos valores de Bi e os metavulcanitos básicos aos altos valores de Sr e K. Esta técnica permitiu-nos, ainda constatar que os calcários dolomíticos, onde se encaixa a mineralização e por sua vez as escombreliras, são caracterizados por valores altos de Pb, Zn, Mn, Sb e Cd e que o As, o Cu e o Fe caracterizam quer os calcários dolomíticos quer os xistos.

A cartografia dos elementos vestigiais que caracterizam a associação mineralógica permitiu-nos constatar que os valores mais anómalos encontram-se nas linhas de água que drenam a zona das escombreliras da mina da Preguiça e na linha de água que passa junto à escombrelira da mina da Vila Ruiva. Estes valores anómalos são traduzidos pelo índice de contaminação / enriquecimento pertencente à classe superior a 5. Do cálculo do factor de enriquecimento médio dos vários elementos vestigiais verificou-se que o elemento que mais contribui para o cálculo do IE é o Zn.

5.4 – ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS VESTIGIAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA

5.4.1 - Introdução

O processo de formação de águas ácidas inicia-se quando uma partícula de material contendo sulfuretos fica exposta ao ar e água. A evolução deste processo depende das condições “ambientais”, varia com o tempo e de local para local.

A taxa de formação de águas ácidas em pH aproximadamente neutro tem um particular interesse, já que essa taxa é relativamente baixa e a acidez é imediatamente neutralizada pela alcalinidade disponível na amostra. A solubilidade da maioria dos metais é baixa em pH neutro e, conseqüentemente, as concentrações dos lixiviados são usualmente baixas em metais.

5.4.2 - Caracterização das águas na envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva

A qualidade da água numa zona de mina abandonada depende da geologia do local e da existência ou não de minerais sulfuretados. As minas da Preguiça e Vila Ruiva estão localizadas nos calcários dolomíticos e têm como origem uma mineralização sulfuretada. Da mineralogia estudada verificou-se que na superfície se encontram vestígios raros de pirite, principalmente na mina da Preguiça.

Com a finalidade de estudar o comportamento dos elementos vestigiais na água na envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva, realizaram-se três campanhas, em épocas do ano distintas (Dezembro de 1999, Fevereiro de 2000 e Maio de 2000). A amostra 1 é uma água subterrânea colhida dentro da mina da Preguiça a uma profundidade de 60 metros, as amostras 2, 3 e 4 foram colhidas na linha de água junto à mina da Vila Ruiva (a amostra 3 junto da escombreira da mina da Vila Ruiva), e as amostras 5 e 6 são de duas lagoas existentes em locais distintos, estando a 5 a norte das minas e a 6 a oeste (figura 5.25).

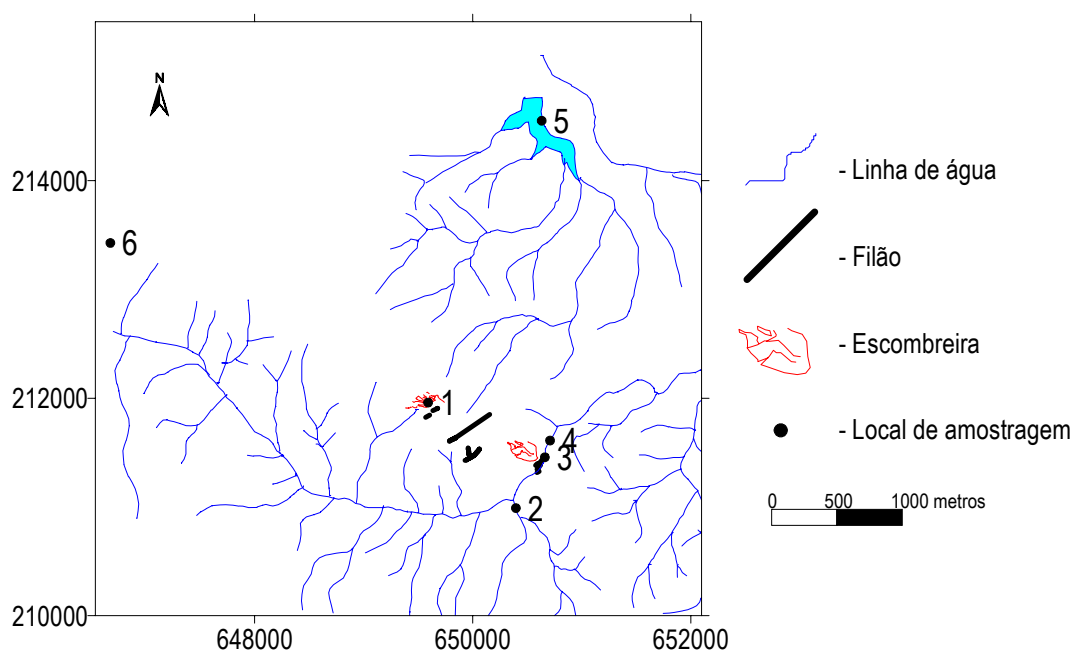


Figura 5.25 – Localização das amostras de água colhidas na envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva.

Os quadros 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 apresentam os valores da média, da mediana, os VMA (Decreto de lei n.º 236/98) para a rega e a razão entre a mediana e o VMA para as variáveis pH, Condutividade, HCO₃, Cl, NO₃, SO₄, Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Co, Cd, Cr, Ni e As. Foram considerados os valores obtidos para as três amostras colhidas na linha de água, uma na mina da Preguiça e duas nas lagoas (figura 5.25).

Quadro 5.7 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 1

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	7.3	7.2	7-7.6	4.5-9.0	--
Condutividade	μ/cm	882	891	858-896	---	--
HCO ₃	ppm	410	400	390-439	---	--
Cl	ppm	73	76	62-82	70*	1.08
NO ₃	ppm	20	26	0-33	50*	0.52
SO ₄	ppm	52	18	16-123	575*	0.03
Na	ppm	39	40	38-40	--	--
K	ppm	1	1	1-1	--	--
Ca	ppm	79	69	69-98	--	--
Mg	ppm	41	40	40-43	--	--
Fe	ppb	5	0	0-15	5000*	0.00
Cu	ppb	4	4	2-5	5000	0.00
Pb	ppb	23	22	21-26	20000	0.00
Zn	ppb	157	182	19-269	10000	0.02
Mn	ppb	4	4	0-8	10000	0.00
Co	ppb	0	0	0-0	10000	0.00
Cd	ppb	8	7	5-11	50	0.14
Cr	ppb	12	11	0-25	20000	0.00
Ni	ppb	7	9	0-12	2000	0.00
As	ppb	0	0	0-1	10000	0.00

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 5.7 verifica-se que a amostra 1 apresenta valores de pH aproximadamente neutros. Esta água apresenta valores de condutividade moderadamente elevados. A razão mediana/VMA é praticamente igual a zero para todos os elementos com exceção do Cl que é aproximadamente 1. A concentração dos elementos vestigiais é baixa. A concentração de sulfatos varia significativamente entre campanhas, já que existe uma diferença entre o máximo e o mínimo. Esta água pode ser considerada própria para rega.

Quadro 5.8 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 2

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	7.9	7.7	7.7-8.4	4.5-9.0	--
Condutividade	µS/cm	701	783	485-834	--	--
HCO ₃	ppm	206	192	170-256	--	--
Cl	ppm	129	155	63-168	70*	2.21
NO ₃	ppm	0	0	0-1	50*	0.00
SO ₄	ppm	32	36	19-42	575*	0.06
Na	ppm	47	50	40-50	--	--
K	ppm	2	2	2-2	--	--
Ca	ppm	59	65	48-65	--	--
Mg	ppm	25	31	14-31	--	--
Fe	ppb	33	31	29-38	5000*	0.01
Cu	ppb	3	3	3-4	5000	0.00
Pb	ppb	10	6	0-23	20000	0.00
Zn	ppb	16	14	13-21	10000	0.00
Mn	ppb	9	5	0-22	10000	0.00
Co	ppb	0	0	0-0	10000	0.00
Cd	ppb	2	0	0-6	50	0.00
Cr	ppb	7	6	5-10	20000	0.00
Ni	ppb	3	0	0-9	2000	0.00
As	ppb	1	0	0-4	10000	0.00

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 5.8 verifica-se que para a amostra 2 os valores de pH variam entre 7.7 e 8.4 apresentando esta água um carácter quase alcalino. Há uma variação significativa entre o mínimo e o máximo dos valores de condutividade e cloretos entre campanhas. Apenas os cloretos apresenta uma razão mediana/VMA é superior a 1. Esta água pode ser considerada imprópria para rega em determinadas épocas do ano.

Quadro 5.9 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 3

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	7.3	7.1	7.1-7.6	4.5-9.0	--
Condutividade	μ/cm	784	825	666-862	--	--
HCO ₃	ppm	349	360	256-433	--	--
Cl	ppm	70	67	63-80	70*	0.96
NO ₃	ppm	19	21	13-23	50*	0.42
SO ₄	ppm	19	19	18-20	575*	0.03
Na	ppm	37	40	32-40	--	
K	ppm	1	1	1-2	--	
Ca	ppm	68	69	67-69	--	
Mg	ppm	36	41	25-41	--	
Fe	ppb	0	0	0-0	5000*	0.00
Cu	ppb	3	3	2-4	5000	0.00
Pb	ppb	11	11	0-23	20000	0.00
Zn	ppb	33	18	13-68	10000	0.00
Mn	ppb	3	3	0-7	10000	0.00
Co	ppb	0	0	0-0	10000	0.00
Cd	ppb	2	0	0-6	50	0.00
Cr	ppb	4	0	0-11	20000	0.00
Ni	ppb	5	7	0-8	2000	0.00
As	ppb	22	2	0-64	10000	0.00

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 5.9 verifica-se que para a amostra 3 os valores de pH variam entre 7.1 e 7.6 o que lhe confere um carácter aproximadamente neutro. Todos os elementos apresentam uma razão mediana/VMA inferior a 1. Esta água pode ser considerada própria para rega.

Quadro 5.10 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 4

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	7.3	7.2	7.2-7.6	4.5-9.0	--
Condutividade	μ/cm	809	815	770-842	--	--
HCO ₃	ppm	365	342	321-433	--	--
Cl	ppm	72	72	63-81	70*	1.03
NO ₃	ppm	21	21	19-22	50*	0.42
SO ₄	ppm	18	19	15-20	575*	0.03
Na	ppm	38	40	34-40	--	
K	ppm	1	1	1-2	--	
Ca	ppm	72	64	64-89	--	
Mg	ppm	38	42	31-42	--	
Fe	ppb	0	0	0-0	5000*	0.00
Cu	ppb	2	2	0-3	5000	0.00
Pb	ppb	19	17	17-23	20000	0.00
Zn	ppb	19	11	11-35	10000	0.00
Mn	ppb	1	0	0-3	10000	0.00
Co	ppb	0	0	0-0	10000	0.00
Cd	ppb	2	0	0-7	50	0.00
Cr	ppb	6	9	0-10	20000	0.00
Ni	ppb	4	6	0-7	2000	0.00
As	ppb	2	1	0-4	10000	0.00

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 5.10 verifica-se que para a amostra 4 o pH varia entre 7.2 e 7.6. A amostra 4, relativamente a todos elementos, é uma água própria para rega, pois apresenta valores de razão mediana/VMA inferiores ou iguais a 1.

Quadro 5.11 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 5

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	8.0	7.9	7.9-8.3	4.5-9.0	--
Condutividade	μ/cm	361	367	346-369	--	--
HCO ₃	ppm	119	116	116-126	--	--
Cl	ppm	46	47	44-47	70*	0.67
NO ₃	ppm	1	0	0-0	50*	0.00
SO ₄	ppm	9	9	7-10	575*	0.02
Na	ppm	20	20	19-20	--	--
K	ppm	3	3	3-3	--	--
Ca	ppm	27	21	21-40	--	--
Mg	ppm	9	9	8-9	--	--
Fe	ppb	9	0	0-27	5000*	0.00
Cu	ppb	3	4	0-5	5000	0.00
Pb	ppb	18	20	14-20	20000	0.00
Zn	ppb	13	12	7-19	10000	0.00
Mn	ppb	8	2	0-23	10000	0.00
Co	ppb	0	0	0-0	10000	0.00
Cd	ppb	2	3	0-4	50	0.06
Cr	ppb	2	0	0-6	20000	0.00
Ni	ppb	1	0	0-4	2000	0.00
As	ppb	1	0	0-2	10000	0.00

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 5.11 verifica-se que para amostra 5 o pH varia entre 7.9 e 8.3 conferindo à amostra um carácter aproximadamente alcalino. A amostra 5, relativamente a todos elementos, é uma água própria para rega, pois apresenta valores de razão mediana/VMA inferiores ou iguais a 1.

Quadro 5.12 – Estatística descritiva dos parâmetros físico – químicos e químicos da amostra 6

Parâmetros	Unidade	Média	Mediana	Min - Max	VMA para rega	Mediana/VMA
pH	--	7.1	7.1	6.6-7.5	4.5-9.0	--
Condutividade	μ/cm	82	83	72-91	--	--
HCO ₃	ppm	33	31	24-45	--	--
Cl	ppm	3	3	3-3	70*	0.04
NO ₃	ppm	1	0	0-2	50*	0.00
SO ₄	ppm	0	0	0-1	575*	0.00
Na	ppm	2	2	2-3	--	
K	ppm	4	4	4-5	--	
Ca	ppm	5	4	4-8	--	
Mg	ppm	2	2	2-2	--	
Fe	ppb	28	20	0-64	5000*	0.00
Cu	ppb	1	0	0-4	5000	0.00
Pb	ppb	8	11	0-12	20000	0.00
Zn	ppb	19	20	17-21	10000	0.00
Mn	ppb	631	610	264-1020	10000	0.06
Co	ppb	0	0	0-0	10000	0.00
Cd	ppb	1	0	0-4	50	0.00
Cr	ppb	0	0	0-0	20000	0.00
Ni	ppb	0	0	0-0	2000	0.00
As	ppb	1	0	0-2	10000	0.00

* VMR; -- não apresenta valores

Da análise do quadro 5.12 verifica-se que para a amostra 6 o pH varia entre 6.6 e 7.5. Relativamente às amostras 1, 2, 3, 4 e 5 os teores de Mn são muito mais elevados. Este aumento de teores tem origem, provavelmente, na geologia já que os resultados da ACP para o sedimentos permitiram-nos concluir que a zona a oeste das minas apresentava valores mais elevados em Mn. A amostra 6, relativamente a todos elementos, é uma água própria para rega, pois apresenta valores de razão mediana/VMA inferiores ou iguais a 1.

Na figura 5.26 estão apresentados os diagramas de Piper para cada amostra e nas três campanhas de amostragem.

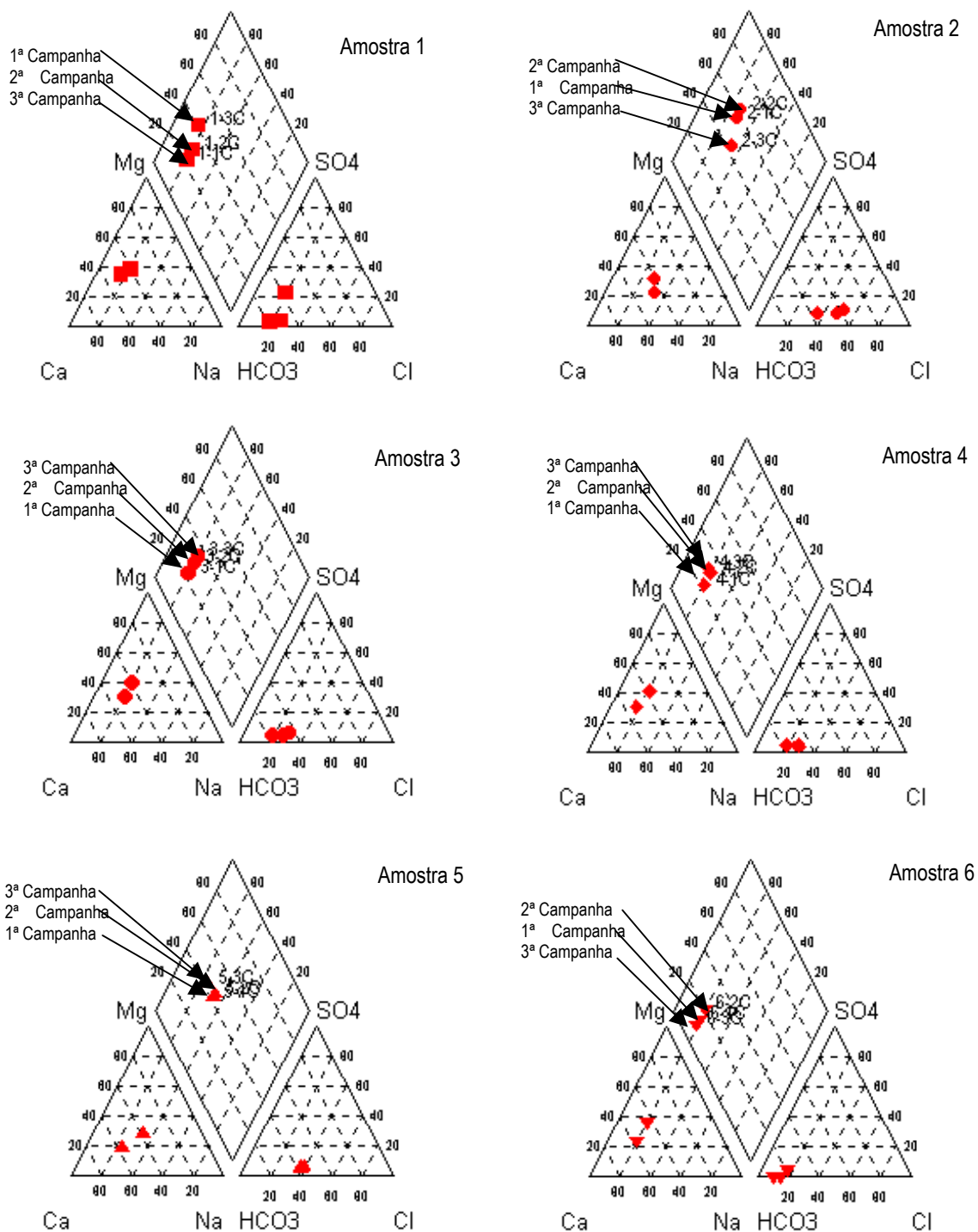


Figura 5.26 – Diagramas de Piper das amostras de águas nas distintas campanhas de amostragem.

Da análise da figura 5.26 verifica-se que:

- ❖ A amostra 1 é bicarbonatada cálcica. Existe uma evolução entre as campanhas já que há um enriquecimento em SO_4 da 1ª campanha para a 3ª.
- ❖ Na amostra 2 existe diferentes fácies dependendo da campanha. Na 1ª e na 2ª campanha as águas são cloretadas cálcicas, na 3ª a água é bicarbonatada cálcica.
- ❖ As amostra 3 e 4 são bicarbonatadas cálcicas. Verifica-se a existência de um ligeiro aumento em Mg e Cl da 1ª para a 3ª campanha.
- ❖ As amostras 5 e 6 são bicarbonatadas cálcicas.

A figura 5.27 apresenta o diagrama de Piper tendo em atenção o conjunto das amostras. Da análise da figura verifica-se que a amostra 2 se destaca das restantes e que amostra 1 é a que apresenta valores de SO_4 mais elevados.

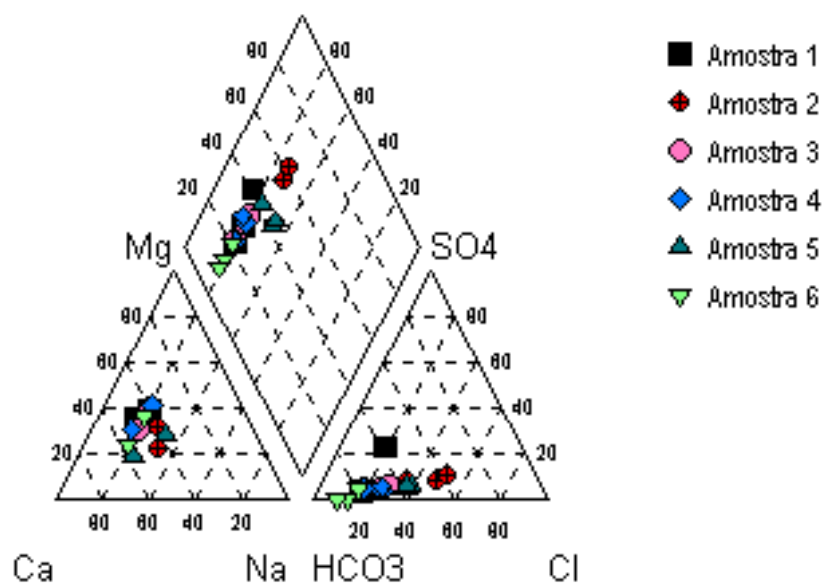


Figura 5.27 – Diagrama de Piper com todas as amostras.

5.4.3 - Síntese interpretativa

As amostras das águas superficiais e subterrânea da área em estudo apresentam concentrações de metais baixas. Apenas pequenas variações nas concentrações dos aniões e

catiões são encontradas entre as amostras, quer estejam próximas ou distantes das minas. As baixas concentrações em elementos vestigiais deve-se à existência de dois controlos, um associado à presença de rochas carbonatadas e o outro à ausência de minerais sulfuretados instáveis. Os calcários dolomíticos da zona aumentam a capacidade tampão das águas superficiais resultando valores de pH aproximadamente neutros, reduzindo assim a mobilidade dos metais. Os controlos geológicos descritos são os responsáveis pela composição bicarbonatada e cálcica das águas. Ambos os iões provêm da camada carbonatada dolomítica encontrada na área. A ausência de minerais geradores de águas ácidas impedem o consumo do ião bicarbonato. Embora os sedimentos indiquem concentrações elevadas de elementos tóxicos (Zn, Cd, Pb e Sb) e estes estejam presentes nas escombrelas as condições físico-químicas do meio ambiental superficial não favorecem a sua mobilização.

5.5 – DISPERSÃO E ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS VESTIGIAIS EM AMOSTRAS DE ESCOMBREIRA E SOLOS

5.5.1 – Caracterização das escombrelas das minas da Preguiça e Vila Ruiva

Os depósitos de escombrela englobam os resíduos resultantes dos processos de moagem que foram usados para extrair os metais. Em ambas as vertentes da mina da Preguiça existem em torno da corta principal, vários corpos de escombrela de pequena dimensão predominando as contendo minério na encosta SW. As escombrelas contêm 0.5 a 1Mt (Milhões de toneladas) de resíduos. Os taludes apresentam boa estabilidade devido à reduzida dimensão das escombrelas e à forte vegetação (Matos & Rosa, 2001).

Na mina da Vila Ruiva existem vários corpos em torno da corta principal da escombrela constituindo no sector sul da mina, elevações superiores a 5 m. Como na mina da Preguiça os taludes apresentam boa estabilidade devido à reduzida dimensão das escombrelas e à forte vegetação. Na parte sul observam-se blocos soltos próximo do caminho (Matos & Rosa, 2001).

5.5.1.1 – Caracterização granulométrica de amostras de superfície

Com a finalidade de calcular o valor teórico da taxa de percolação das escombrelas, foram seleccionadas duas amostras das escombrelas 8P e 13N (Fig. 5.28). Após secagem a uma temperatura de 40°C pesou-se 100g de amostra, quarteou-se e peneirou-se com a seguinte gama

de peneiros em inox: 2mm, 0.5mm, 0.180mm, 0.009mm e 0.063 mm. Este peneiramento foi inicialmente efectuado por via seca e posteriormente procedeu-se à “lavagem” das várias fracções granulométricas. Procedeu-se em seguida à secagem das várias fracções e sua pesagem.

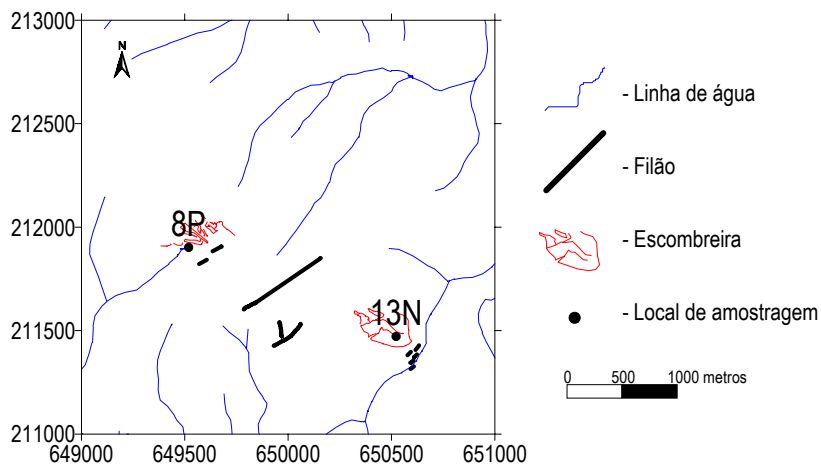


Figura 5.28 - Localização das escombreiras da mina da Preguiça e da Vila Ruiva

Com base nos resultados obtidos construíram-se as curvas granulométricas (curvas cumulativas) em que o tamanho das partículas é representado em escala logarítmica (figura 5.29).

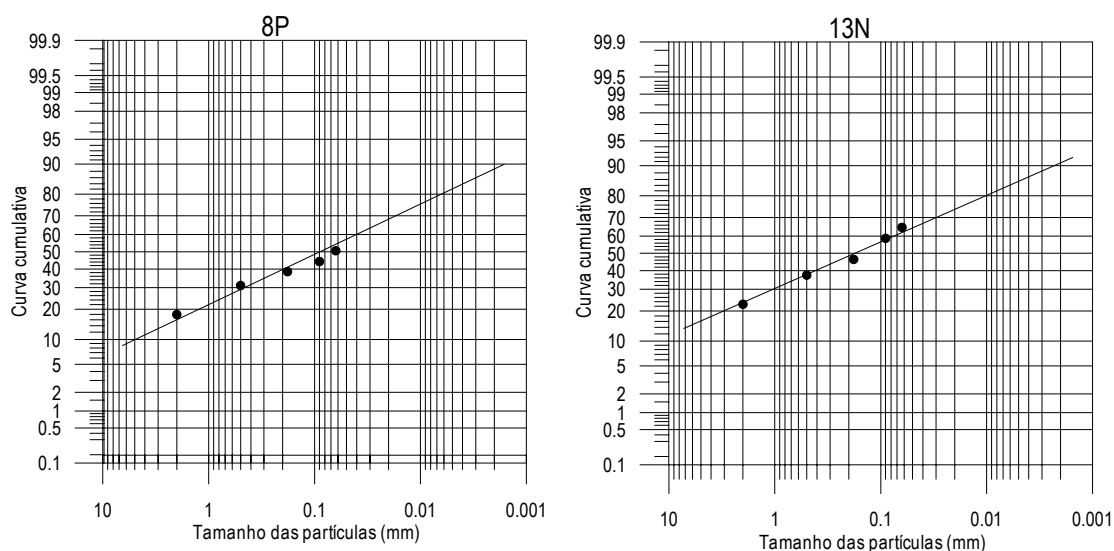


Figura 5.29 - Curvas granulométricas das escombreiras.

Da análise da figura 5.29 verifica-se que a amostra 8P tem cerca de 50% de material inferior a 0.063 mm enquanto que a amostra 13N tem 35.2%. As amostra 8P e 13N têm cerca de

20% de material superior a 2mm. A dispersão de tamanhos pode ser calculada utilizando o coeficiente de uniformidade de Hazen que se define como $f = d_{60}/d_{10}$ (Custodio e Llamas, 1976). Para a amostra 8P obteve-se um coeficiente de uniformidade $f = 0.9/0.0018 = 500$ e para a amostra 13N $f = 0.7/0.0027 = 259$. Estes resultados permite-nos concluir que as amostras não são uniformes, sendo constituídas, essencialmente, por materiais grosseiros, argila e limo. A taxa de percolação teórica destas escombreira, utilizando a formula de Hazen (com $C=45.8$, valor para areias argilosas Custodio e Llamas, 1976) está apresentada no quadro 5.13.

Quadro 5.13 – Taxa de percolação das escombreiras utilizando a fórmula de Hazen.

Taxa de percolação	de	8P	13N
		$45.8 \times 3.24 \times 10^{-6} = 0.00014 \text{cm/s}$	$45.8 \times 7.29 \times 10^{-6} = 0.00033 \text{cm/s}$

Comparando os valores obtidos (quadro 5.13) com os valores estabelecidos por Custodio e Llamas (1976) para aquíferos verificamos que as amostras 8P e 13N apresentam valores de percolação muito baixos tornando-as praticamente impermeáveis.

5.5.1.2 – Caracterização química e mineralógica de amostras de superfície

Para estudar o comportamento dos elementos realizou-se um estudo químico e mineralógico das amostras 8P e 13N. Cada fracção granulométrica foi moída e posteriormente analisada para os seguintes elementos vestigiais: Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As. Os resultados obtidos foram combinados com os valores das análises granulométricas com a finalidade de determinar a distribuição dos teores dos elementos pelas diferentes granulometrias. No quadro 5.14 estão apresentados os valores da percentagem de massa em cada fracção granulométrica e os respectivos teores em Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As relativos à amostra da escombreira 8P. Da análise do quadro 5.14 verifica-se que cerca de 18% da amostra 8P apresenta uma granulometria superior a 2 mm e que cerca de 50% apresenta uma granulometria inferior a 0.063 mm. As restantes fracções representam apenas 32% de todo material. Verifica-se ainda que a fracção inferior a 0.063mm é a que apresenta teores mais elevados para todos os elementos analisados.

Quadro 5.14 – Percentagem de massa e teor do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As em cada fracção granulométrica da escombreira 8P.

Fracção granulométrica (mm)	Percentagem de massa (%)	Teor (em ppm)					
		Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As
f>2	17.9	25	291	985	14984	1451	201
0.5≤f<2	13.1	16	289	1472	14530	2375	176
0.18≤f<0.5	7.5	31	394	1436	27032	1674	227
0.09≤f<0.18	5.8	16	277	1543	28365	1877	179
0.63≤f<0.09	6.3	15	300	1147	23643	2326	163
f<0.063	49.4	36	903	5212	67900	6067	452

Na figura 5.30 está representada a distribuição em percentagem e o teor de cada elemento em função das diferentes fracções granulométricas na amostra 8P.

Da análise da figura 5.30 verifica-se que:

- ❖ teor de Cu não é constante nas diferentes fracções e a percentagem de distribuição não acompanha a variação de teores.
- ❖ Os teores de Pb, de Zn, de Mn e As mantêm-se mais ou menos constantes nas diferentes fracções granulométricas com excepção da fracção 0.18<f<0.5 para os elementos Pb e As, da fracção 0.5<f<2 mm para o Mn e da fracção inferior a 0.063 mm (para todos os elementos) em que o teor é mais elevado.
- ❖ O Teor de Fe é constante nas duas fracções mais grosseiras havendo um aumento na fracção 0.18<f<0.5 mantendo-se constante nas duas fracções seguinte. Na fracção inferior a 0.063 mm há um aumento do teor muito mais significativo.
- ❖ A percentagem de distribuição dos elementos Pb, Zn, Fe, Mn e As vai diminuindo da fracção mais grosseira até à fracção 0.063<f<0.09 mm, havendo um aumento muito significativo na amostra inferior a 0.063 mm. Estima-se que mais de 70% dos teores de Pb, Zn, Fe, Mn e As encontram-se distribuídos na fracção inferior a 0.063 mm.

Destes resultados verifica-se que os teores de Pb, Zn, Fe, Mn e As são muitos mais baixos nas fracções superiores a 0.063 mm quando comparados com a fracção mais fina. A fracção inferior a 0.063 mm é a fracção concentradora do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As.

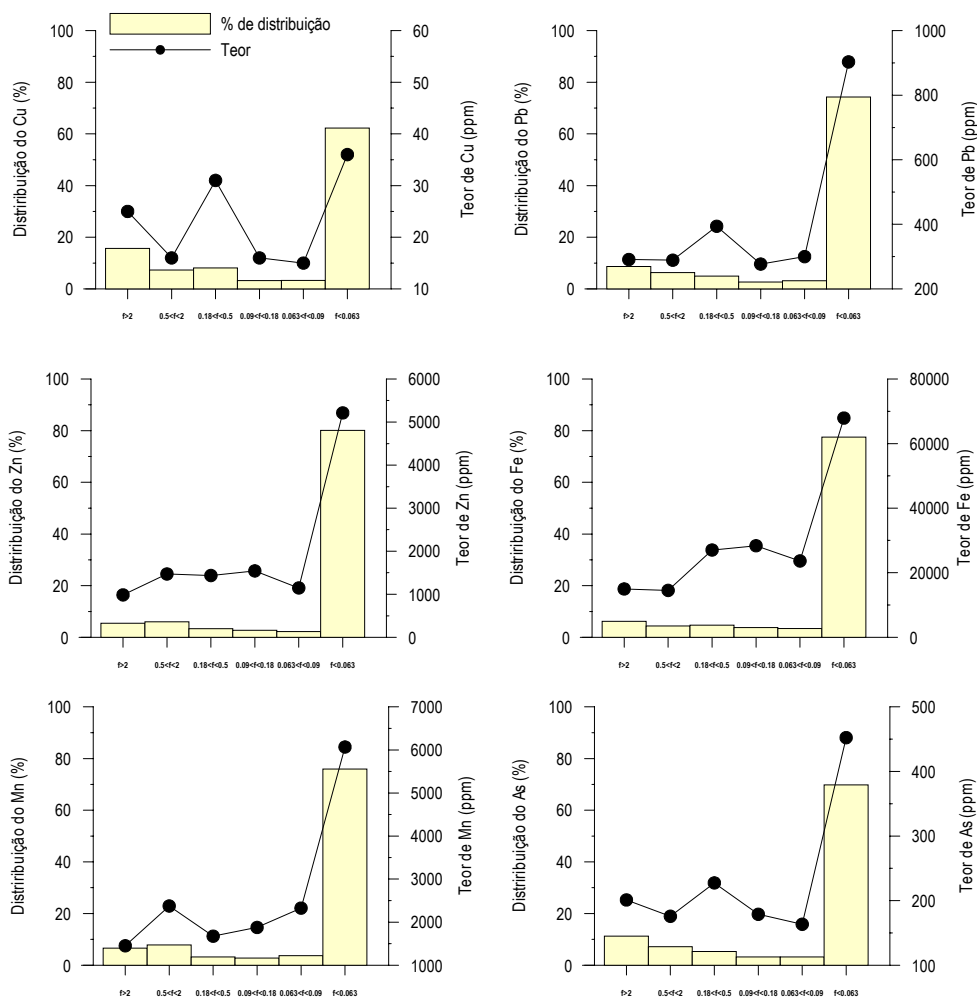


Figura 5.30 – Distribuição percentual e teores do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As versus fracções granulométricas da amostra 8P.

O quadro 5.15 apresenta o estudo da mineralogia de cada fracção granulométrica utilizando a DRX. A matriz das fracções foi analisada por microsonda e é constituída por quartzo, micas do tipo moscovite, micas ferro-manganíferas e albite.

Quadro 5.15 - Mineralogia das diferentes fracções granulométrica.

Fracção granulométrica (mm)	Mineralogia – 8P				
	Dolomite	Smithsonite	Magnetite	Hematite	Óxidos Manganês
f>2	+	-	+	+	+
0.5≤f<2	+	-	+	+	+
0.18≤f<0.5	+	-	+	+	+
0.09≤f<0.18	+	-	+	+	+
0.063≤f<0.09	+	-	+	+	+
f<0.063	+	-	+	+	+

++ valores muito consideráveis; + valores consideráveis; - valores vestigiais

A figura 5.31 apresenta os resultados obtidos para as diferentes granulometrias utilizando a extracção selectiva.

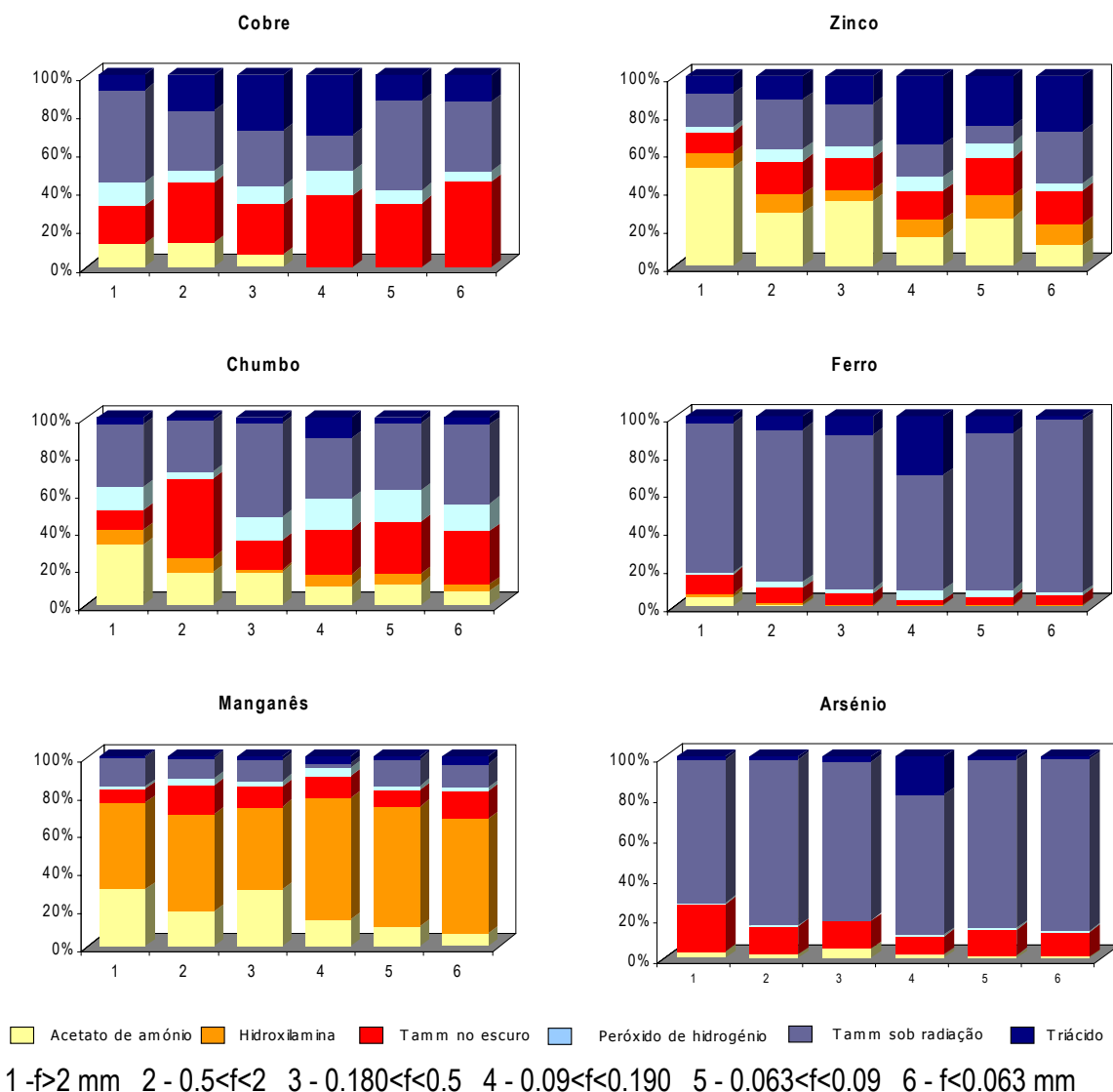


Figura 5.31 - Extracção Selectiva aplicada às diferentes fracções granulométricas da amostra 8P.

Da observação da figura 5.31 é possível verificar que:

- ❖ As fases suporte mais importantes do Cu são os óxidos de ferro amorfo e cristalino, a matéria orgânica (Cu extraído pelo H_2O_2) e o resíduo. Nas três fracções mais grosseiras algum do Cu está sob a forma de catião de troca;
- ❖ O Zn está distribuído pelas 6 fases suporte consideradas (catiões de troca e/ou minerais neoformados, óxidos de Mn, ferro amorfo e ferro cristalino, matéria orgânica e o resíduo). Sendo

as fases mais importantes os minerais neoformados (smithsonite), os óxidos de ferro amorfo e ferro cristalino e o resíduo. Verifica-se ainda que o papel dos minerais neoformados é mais importante nas três fracções mais grosseiras enquanto que nas três fracções mais finas o resíduo tem um papel mais importante.

- ❖ As fases suporte do Pb são os catiões de troca e/ou minerais neoformados, que vão diminuindo de importância à medida que a fracção se torna mais fina, os óxidos de ferro amorfo, a matéria orgânica (com excepção da fracção 2) e os óxidos de ferro cristalino. Sendo de salientar uma pequena percentagem de Pb ligado ao resíduo na fracção 4.
- ❖ A principal fase suporte do Fe é os óxidos de ferro cristalino, havendo uma pequena percentagem ligada aos óxidos de ferro amorfo. Verifica-se ainda algum ferro extraído pelo triácido, sendo de realçar a fracção 4.
- ❖ O Mn é principalmente extraído pela hidroxilamina (óxidos de Mn) e pelo acetato de amónio que sugere a existência de uma fase carbonatada, estando algum Mn associado quer aos óxido de ferro amorfo quer aos óxidos de ferro cristalino.
- ❖ O As está principalmente ligado aos óxidos de ferro cristalino, estando algum As associado aos óxidos de ferro amorfo e na fracção 4 ao resíduo.

Estes resultados permite-nos concluir que não há mudança significativa das fases suporte dos elementos nas diferentes fracções granulométricas da amostra 8P.

O quadro 5.16 apresenta a percentagem de massa e os resultados da análise química das diferentes fracções granulométricas na amostra 13N.

Quadro 5.16 – Percentagem de massa e teor do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As em cada fracção granulométrica da escombreira 13N.

Fracção granulométrica (mm)	Percentagem de massa (%)	Teor (em ppm)					
		Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As
f>2	22.3	125	2119	48800	357781	1214	560
0.5≤f<2	14.3	263	3747	764198	121914	5087	788
0.18≤f<0.5	8.7	192	5754	69961	109767	6716	843
0.09≤f<0.18	11.9	178	236783	61152	125432	8692	906
0.63≤f<0.09	5.9	3655	6245	64091	118722	8278	954
f<0.063	34.3	212	5207	53809	145033	7919	1301

Da análise do quadro 5.16 verifica-se que os teores mais elevados variam consoante o elemento e a fracção, isto é não há nenhuma fracção que apresente simultaneamente os teores mais elevados dos diferentes elementos. Verifica-se ainda, que 22.3% da amostra total tem uma granulometria superior a 2 mm e que 34.3% inferior a 0.063 mm.

Na figura 5.32 está representada a distribuição e o teor de cada elemento em função das diferentes fracções granulométricas da amostra 13N.

Da análise da figura 5.32 verifica-se que:

- ❖ os teores de Cu são mais elevados na fracção que varia entre 0.09 mm e 0.063 mm sendo os teores mais ou menos constantes nas restantes fracções. As percentagens de distribuição do Cu são mais elevadas nas duas fracções mais finas.
- ❖ Relativamente ao Pb verifica-se que mais de 80% do Pb está distribuído na fracção que varia entre 0.18 mm e 0.09mm.
- ❖ O Zn apresenta teores mais ou menos constante com excepção da 2ª fracção mais grosseira, em que os teores são muito mais elevados. Verifica-se que nesta fracção está distribuído cerca de 70% de Zn.
- ❖ A fracção mais grosseira é a que apresenta teores mais elevados em Fe. As fracções intermédias apresentam teores mais ou menos constantes e a fracção mais fina apresenta um teor ligeiramente mais elevado que as fracções intermédias. Relativamente à percentagem de distribuição verifica-se que a fracção mais grosseira tem cerca de 45% de Fe e a fracção mais fina 30%.
- ❖ Os teor de Mn é mais baixo na fracção superior a 2mm aumentando até à fracção que varia entre 0.18mm e 0.09 mm, havendo uma diminuição nas duas fracções seguintes. A percentagem de distribuição é mais elevada na fracção mais fina. No caso do Mn verifica-se que o teor elevado não é acompanhado por uma percentagem de distribuição elevada, já que a distribuição está dependente da percentagem de massa de cada fracção.
- ❖ Os teor de As é mais baixo nas fracções mais grosseira aumentando à medida que as fracções se tornam mais finas. A percentagem de distribuição é mais elevada na fracção mais fina.

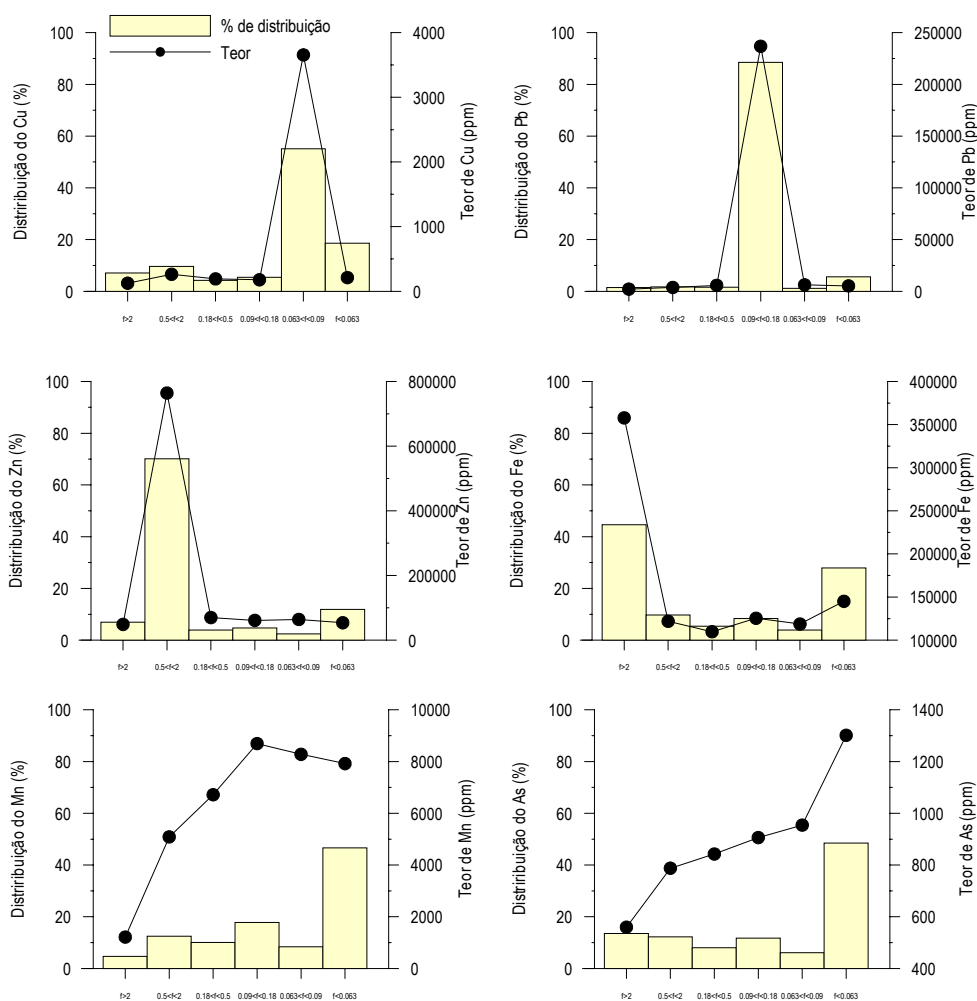


Figura 5.32 – Distribuição percentual e teores do Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As versus fracções granulométricas da amostra 13N.

O quadro 5.17 apresenta o estudo da mineralogia de cada fracção granulométrica utilizando a DRX. A matriz das fracções foi analisada por microsonda e é constituída por quartzo, minerais argilosos, ilmenite.

Quadro 5.17 - Mineralogia das diferentes fracções granulométrica.

Fracção granulométrica	Mineralogia – 13N					
	(mm)	Dolomite	Smithsonite	Goetite	Hematite	Jarosite
f>2		++	+	+	+	-
0.5<=f<2		++	++	+	+	-
0.18<=f<0.5		++	++	+	+	-
0.09<=f<0.18		++	+	+	-	-
0.063<=f<0.09		+	-	+	-	-
f<0.063		+	-	+	+	-

++ valores muito consideráveis; + valores consideráveis; - valores vestigiais

Da análise do quadro 5.17 verifica-se que todas as amostras contêm dolomite, smithsonite, goetite, hematite e vestígios de jarosite. Verifica-se ainda, que as fracções mais grosseiras contêm mais dolomite que as fracções mais finas. A fracção que varia ente 0.09 mm e 0.063 mm é a que apresenta um conteúdo mais baixo em smithsonite, goetite e hematite.

A figura 5.33 apresenta os resultados da extracção selectiva aplicada às diferentes granulometrias.

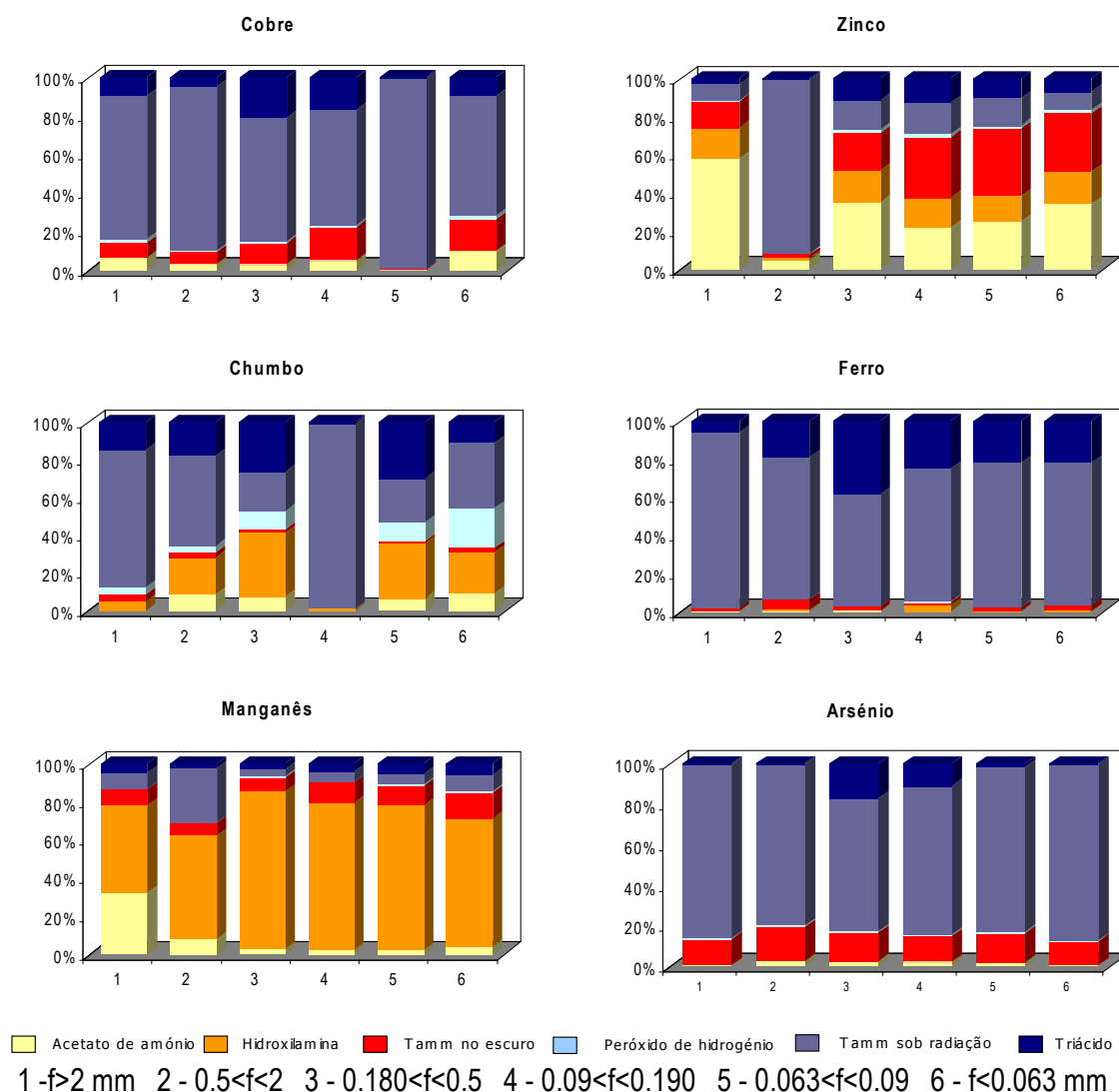


Figura 5.33 – Extracção selectiva aplicada às diferentes fracções granulométricas da amostra 13N.

Da análise da figura 5.33 podemos verificar que:

- ❖ A principal fase suporte do Cu são os óxidos de ferro cristalino, ainda que algum Cu esteja ligado aos óxidos de ferro amorfo, ao resíduo e como elemento de troca. Esta verificação

aplica-se a todas as fracções com excepção da fracção $0.063 < f < 0.09$. Esta fracção apresenta teores muito mais elevados de Cu em que este elemento é praticamente extraído apenas pelo Tamm sob radiação U.V., o que nos leva a supor que o Cu está nas goetites.

- ❖ Os minerais neoformados (smithsonite), os óxidos de ferro amorfo e ferro cristalino, os óxidos de Mn e o resíduo são as principais fases-suporte do Zn com excepção da fracção 2 os óxidos de ferro cristalino se comportam como a única fase-suporte do elemento.
- ❖ As fases suporte do Pb para as fracções 2, 3 5 e 6 são os óxidos de Mn, os de ferro cristalino e o resíduo. Nestas fracções algum do Pb é extraído pelo peróxido de hidrogénio que pode ser imputado provavelmente à existência de alguma galena. Nas fracções 1 e 4 a principal fase suporte são os óxidos de ferro cristalino.
- ❖ Os óxidos de ferro cristalino (goetite, hematite e jarosite) são as principais fases suporte do ferro nas amostras.
- ❖ A principal fase suporte do Mn em todas as fracções tem a ver com a presença dos óxidos de manganês nas amostras. Note-se, no entanto, algum manganês ligado ao ferro amorfo e cristalino e como elemento de troca.

5.5.2 – Amostras de solo na envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva

5.5.2.1 - Introdução

Os solos são do tipo mediterrâneo vermelho ou amarelado de materiais calcários (Carvalho Cardoso, 1965), sendo bastante escassos na zona dos chapéus de ferro.

A figura 5.34 apresenta a cartografia pontual dos valores de pH medidos na zona em estudo.

Os valores de pH variam entre 3.5 e 7.9, em que 44% das amostras apresentam valores compreendidos entre 5.5 e 6.5. Estes resultados conferem aos solos um carácter predominantemente neutro.

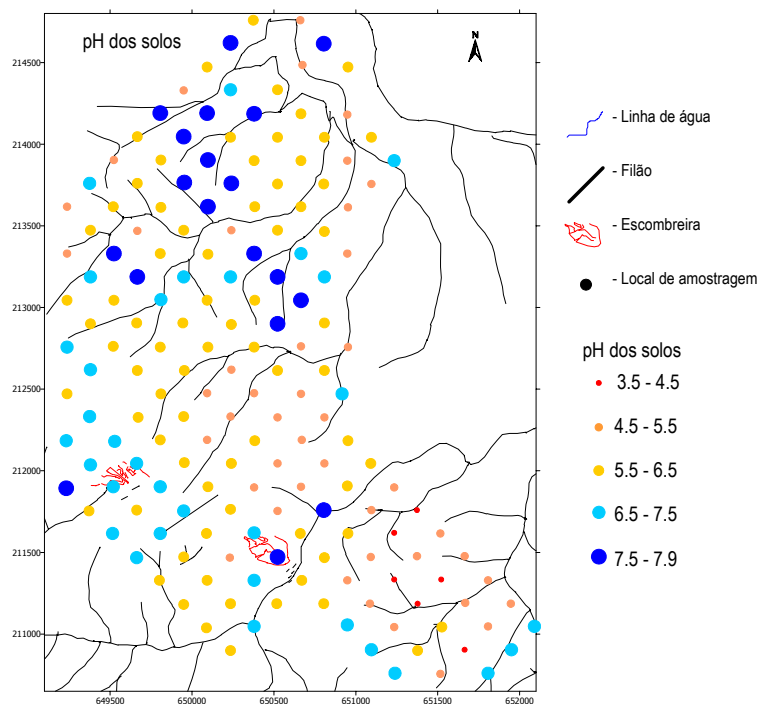


Figura 5.34 – Cartografia dos valores de pH nos solos.

5.5.2.2 – Aplicação da Análise Estatística Univariada

Para o cálculo dos parâmetros estatísticos utilizou-se uma matriz de dados composta por 180 indivíduos (amostras) e 32 variáveis (Anexo IV).

Da análise do quadro 5.18 verifica-se que para os elementos Cu, Pb, Zn, Mn, Fe, As, Th, Cd, Bi, Sb, Ca e Ti existe uma diferença entre os valores da média e da mediana. Este comportamento é indicador da existência de valores extremos na população. Constata-se ainda para o Pb, Zn, As U, Cd e Sb, a existência de teores muito elevados quando comparados com os valores de referência. Todas as variáveis apresentam uma assimetria positiva. A aplicação do teste de Ahrens às variáveis Cu, Pb, Zn, Ag, Mn, As, Th, Cd, Sb, Ca, Mg, Ba, Ti e B revelou que estas apresentam uma distribuição do tipo lognormal. As variáveis Mo, Au, Bi, Na, W e TI apresentam uma distribuição do tipo normal enquanto que as restantes variáveis apresentam uma distribuição tendendo para a lognormalidade. Da comparação entre os valores de 3º quartil e o valor máximo verifica-se que existe uma diferença muito significativa em quase todas as amostras.

Quadro 5.18 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (180 amostras / 32 variáveis).

	Média	Mediana	M. geométrica	Mínimo	Máximo	Média / M.geom.	Assimetria	1º Quar.	3º Quar.	Amplitude normal em solos
Mo	1.1	1	1.0	1	2	1.0	3.5	1	1	0.1-40*
Cu	32.4	23	24.7	3	224	1.3	3.4	16	41	2-250*
Pb	150.1	24	38.0	3	6134	4.0	8.9	16	63.5	2-300*
Zn	1033.9	65.5	122.3	16	72282	8.5	11.5	41	247	1-900*
Ag	0.5	0.3	0.3	0.3	8.1	1.4	6.3	0.3	0.3	0.01-8*
Ni	21.8	19	19.1	3	70	1.1	1.4	14.5	26.5	2-750*
Co	14.6	14	13.9	5	39	1.1	1.8	11	17	0.5-65*
Mn	1973.1	1227.5	1458.8	455	11824	1.4	2.3	862	2051.5	20-10000*
Fe	3.4	2.865	2.9	0.88	16.62	1.1	3.0	2.2	3.455	0.7-55**
As	61.3	18	24.0	2	1188	2.6	5.2	11.5	42	0.1-40*
U	9.7	8	9.2	8	27	1.1	2.4	8	9	0.7-9*
Au	2.0	2	2.0	2	2	1.0	--	2	2	
Th	12.0	5	5.7	2	102	2.1	3.3	3	7	
Sr	9.7	8	8.8	4	32	1.1	2.2	7	11	
Cd	3.1	0.4	0.6	0.2	148.1	5.2	8.7	0.2	0.8	0.01-2*
Sb	7.6	3	4.6	3	136	1.6	5.9	3	6	0.2-10*
Bi	3.5	3	3.4	3	10	1.0	2.8	3	3	
V	41.7	38	37.7	13	266	1.1	5.2	30	49	3-500*
Ca	0.9	0.225	0.3	0.06	15.42	2.9	4.2	0.15	0.45	
P	0.0	0.0345	0.0	0.011	0.129	1.1	1.8	0.026	0.0455	
La	27.9	26	26.2	9	72	1.1	1.1	21	32.5	
Cr	24.4	23	23.0	9	75	1.1	2.5	18.5	27	5-1500*
Mg	0.2	0.185	0.2	0.04	1.33	1.3	2.4	0.11	0.315	
Ba	188.9	150	161.3	47	914	1.2	2.7	118	216	
Ti	10.2	0.01	0.0	0.01	102	295.0	2.7	0.01	0.02	
B	5.7	4	4.8	3	22	1.2	1.7	3	7	
Al	1.2	1.15	1.2	0.51	2.65	1.1	0.9	0.91	1.51	1-30**
Na	0.0	0.01	0.0	0.01	0.03	1.0	5.1	0.01	0.01	
K	0.1	0.105	0.1	0.04	0.49	1.1	2.4	0.08	0.13	
W	2.0	2	2.0	2	2	1.0	--	2	2	0.5-83*
Tl	5.0	5	5.0	5	5	1.0	--	5	5	
Hg	1.2	1	1.1	1	4	1.1	4.2	1	1	

Nota: $\frac{\text{Média}}{\text{M.geomét.}}$ = teste de Ahrens (Ahrens, 1954); Todos os elementos estão em ppm excepto Fe, Ca, P, Mg, Ti,

Al, Na e K que estão em %.

*- Dados retirados de Bowen, H. J. M., *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London (1979).

** - Dados retirados de Lindsay, W. L., *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and Sons. New York

5.5.2.3 – Análise Estatística Multivariada: aplicação da Análise em Componentes Principais (ACP)

A ACP foi aplicada a um conjunto de dados composto por 180 amostras e 25 variáveis (Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na e K). Os dados foram logaritmizados pelo facto da maior parte das variáveis ter uma distribuição lognormal e de modo a reduzir-se o peso dos valores elevados.

Quadro 5.19 – Resultados da ACP para amostras de solos na área circundante das minas da Preguiça e Vila Ruiva.

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
Cu	0.7714	-0.269	-0.1821
Pb	0.8338	0.4825	-0.0253
Zn	0.8988	0.3122	0.0508
Ag	0.7021	0.1973	0.0041
Ni	0.5089	-0.7354	-0.1869
Co	0.358	-0.4673	-0.5151
Mn	0.8231	0.3742	-0.0901
Fe	0.941	-0.1269	-0.1503
As	0.8766	0.321	-0.0637
Th	-0.1671	-0.4866	-0.6118
Sr	0.0637	-0.5367	0.5799
Cd	0.8677	0.2658	0.0978
Sb	0.8509	0.3426	0.0276
Bi	0.0485	-0.1713	0.1826
V	0.775	-0.2096	-0.2154
Ca	0.2763	-0.4818	0.6726
P	0.5783	0.0877	0.003
La	-0.2127	-0.1058	-0.7628
Cr	0.4169	-0.6143	-0.1839
Mg	0.3557	-0.6766	0.2519
Ba	0.7191	0.1899	-0.0687
Ti	0.3442	-0.0522	0.1549
Al	0.6087	-0.5874	-0.0184
Na	0.1398	-0.2133	0.2935
K	0.5912	-0.1954	0.3014
Valor próprio	9.55	3.80	2.50
Variância explicada	38.21	15.20	10.04
Variância cumulada	38.2	53.41	63.45

O quadro 5.19 apresenta as coordenadas das variáveis em cada eixo, os valores próprios, a variância explicada por cada eixo e a variância acumulada. Foram retidos em cada eixo as coordenadas com peso superior ou igual a 0.5. Da análise do quadro 5.19 verifica-se que os três primeiros eixos explicam 63.45% da variância total.

A figura 5.35 mostra a projecção das diferentes variáveis no primeiro plano factorial.

Da análise conjunta do quadro 5.19 e da figura 5.35 podemos verificar:

- ❖ que o eixo 1 explicando 38.21% da variância total representa a associação entre as variáveis Fe-Zn-As-Cd-Sb-Pb-Mn-V-Cu-Ba-Ag-Al-K-P. O eixo 2 explica 15.20% da variância estando associadas a este eixo as variáveis Ni-Mg-Cr-(Sr). Da análise do 1º plano factorial verifica-se que se podem distinguir 3 grupos: Zn-Sb-Mn-Cd-As-Pb- Ba-Ag; V-Cu; Cr-Mg-Ni em que o Ca e Co se encontram associados.
- ❖ O eixo 3 explica 10.04% da variância e encontra-se associado as variáveis La-Th-Co em oposição ao Ca-Sr.

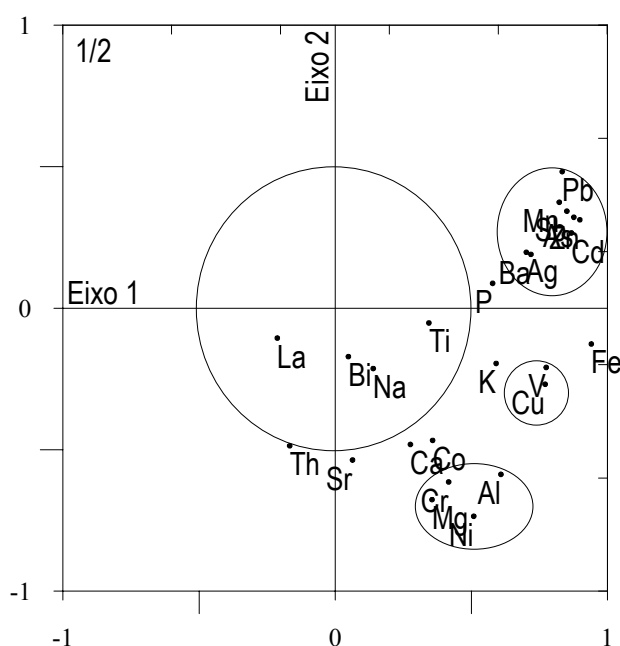


Figura 5.35 – Projecção das variáveis (Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na e K) no plano 1/2.

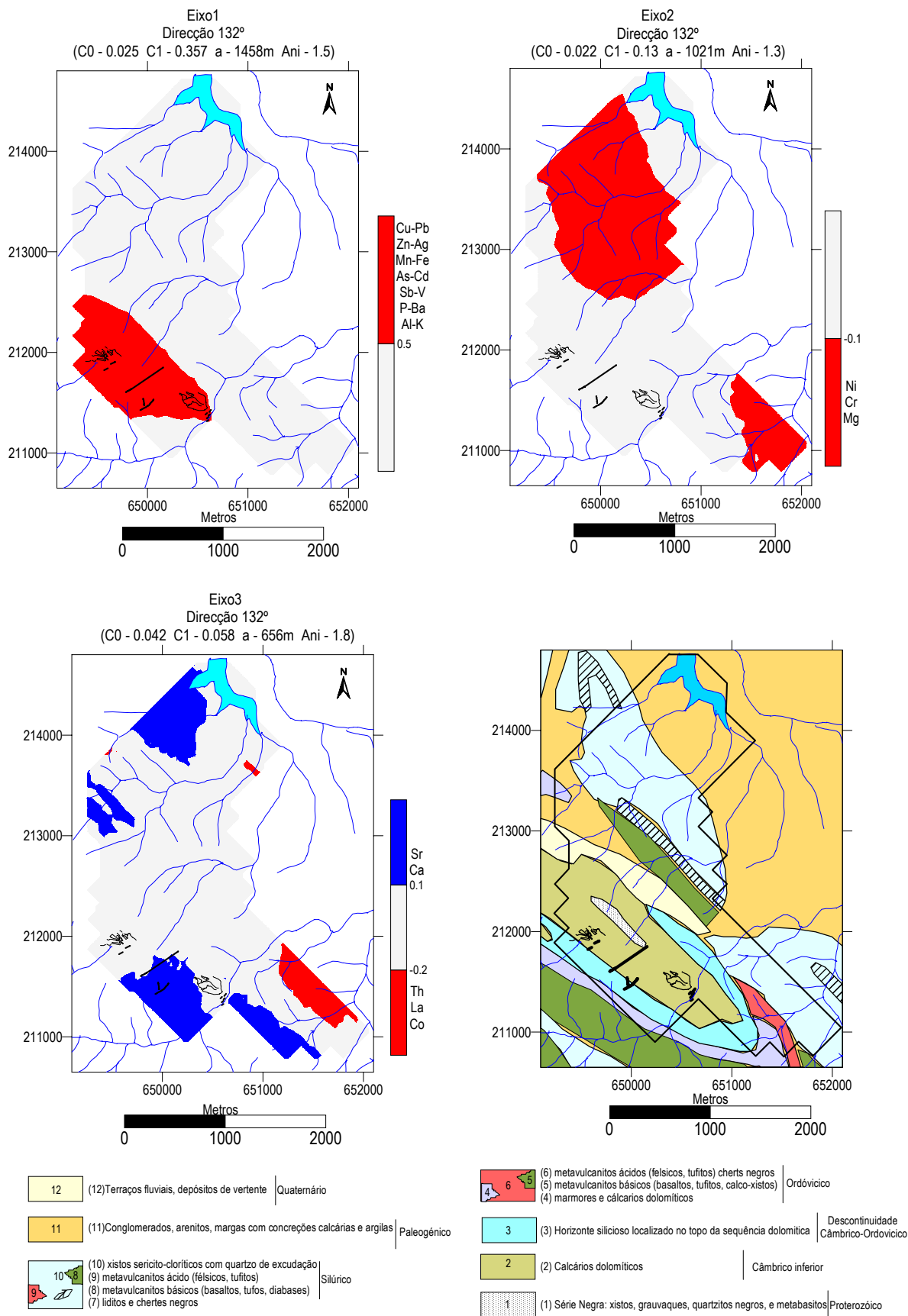


Figura 5.36 – Cartografia dos factores 1, 2 e 3 utilizando como estimador a krigagem.

A figura 5.36 apresenta a cartografia do factor 1, 2 e 3. O método de estimação utilizado para cartografar os factores foi o da Krigagem. Para a consecução desta cartografia procedeu-se, inicialmente, ao cálculo dos variogramas omnidireccionais e, posteriormente, ao cálculo dos variogramas direccionais, segundo a direcção dos perfis (N42W), a direcção perpendicular aos perfis e as direcções a 45° das anteriores. Da análise dos variogramas (anexo nº XIII) constatou-se que os eixos apresentam uma estrutura definida nas várias direcções escolhidas. A análise dos variogramas experimentais evidenciou a existência de um efeito de pepita (C_0) e de uma estrutura (C_1). Concluiu-se ainda que a direcção N42°W é a maior direcção da elipse. Os parâmetros utilizados para a estimação estão apresentados na figura 5.34.

Da análise da figura 5.36 verifica-se que:

- ❖ A cartografia do factor 1 evidencia a mineralização e os calcários dolomíticos.
- ❖ A cartografia do factor 2 (Ni-Cr-Mg-(Sr)) evidencia a existência dos xistos.
- ❖ Comparando a imagem do factor 3 (Ca-Sr em oposição ao Th-La-Co) com a geologia, verifica-se que a associação Th-La-Co caracteriza os xistos situados mais a Este enquanto que os xistos a oeste são caracterizados por valores altos de Ca-Sr. Verifica-se ainda que o Ca-Sr caracteriza a camada de mármore e calcários dolomíticos que existe junto à mina da Vila Ruiva.

Comparando estes resultados com os obtidos nos sedimentos quando da utilização da AC como técnica discriminante, verifica-se que a associação Pb-Zn-Mn-Cd-Sb se mantêm, em ambos os meios amostrais, estando associada à zona contaminada pelas escombrelas das minas (geologicamente associada aos calcários dolomíticos), ainda que nos solos aquelas variáveis estejam associadas, às variáveis Fe-As-Sr-Cu-V-Ba-Al-K que, na AC, se repartiam entre o xisto e o calcário dolomítico. Note-se que a cartografia do eixo 3 permite uma distinção entre os xistos situados a oeste (mais ricos em Ca-Sr) e a este mais ricos em Co-Th-La. Estes resultados levam-nos a concluir que, provavelmente, nos xistos a oeste existam intrusões calcárias ou outras formações, o que não nos é possível identificar com a carta geológica ao dispor (escala 1:200000).

5.5.2.4 – Cartografia dos elementos vestigiais Mn, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb

A partir dos resultados obtidos quando da utilização da ACP decidiu-se estudar em pormenor os elementos que estão associados à mineralização, isto é, o Mn, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb)

5.5.2.4.1 – Cálculo dos valores típicos das distribuições

Na figura 5.37 estão apresentadas as rectas de frequências cumuladas dos elementos em estudo.

Como foi referido anteriormente foi considerado ser de extrema importância definir os valores de “background” da zona para se poder ter a noção do grau de contaminação. Para obter este valor (e não só) foram construídas rectas de frequências cumuladas (tal como nos sedimentos), já que este método gráfico permite determinar rapidamente e com grande precisão o valor da média, a variação à volta da média e o limite a partir do qual a anomalia pode ser definida (Lepeltier, 1969).

Da análise da figura 5.37 pode-se verificar que:

- ❖ A variável Mn apresenta uma distribuição bimodal, sugerindo a existência de duas populações distintas no conjunto estatístico. A separação das populações foi efectuada utilizando o método de Lepeltier (1969);
- ❖ As variáveis As, Pb, Fe e Sb apresentam uma distribuição lognormal com excesso de altos teores. Refira-se, no entanto, que o gráfico da variável Sb representa apenas de 37.2% da população total, já que 62.7% apresentam valores iguais ao limite de detecção do método;
- ❖ As variáveis Cu, Zn e o Cd apresentam uma distribuição lognormal unimodal.

O quadro 5.20 apresenta os valores do “background” (b), ($b \pm s$) e do “threshold” ($b \pm 2s$).

Quadro 5.20 - “Background” (b) e valores de $b+s$ e $b+2s$.

	Mn(ppm)		As (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Fe (%)	Cd (ppm)	Sb (ppm)
	1ª População	2ª População							
b	1000	5000	19	29	32	80	2.9	0.35	7
b+s	1080	7000	75	69	180	900	4.4	3	30
b+2s	1110	10000	400	130	1000	9000	9.0	11	100

Nota: todos os valores foram calculados graficamente utilizando o método de Lepeltier (1969).

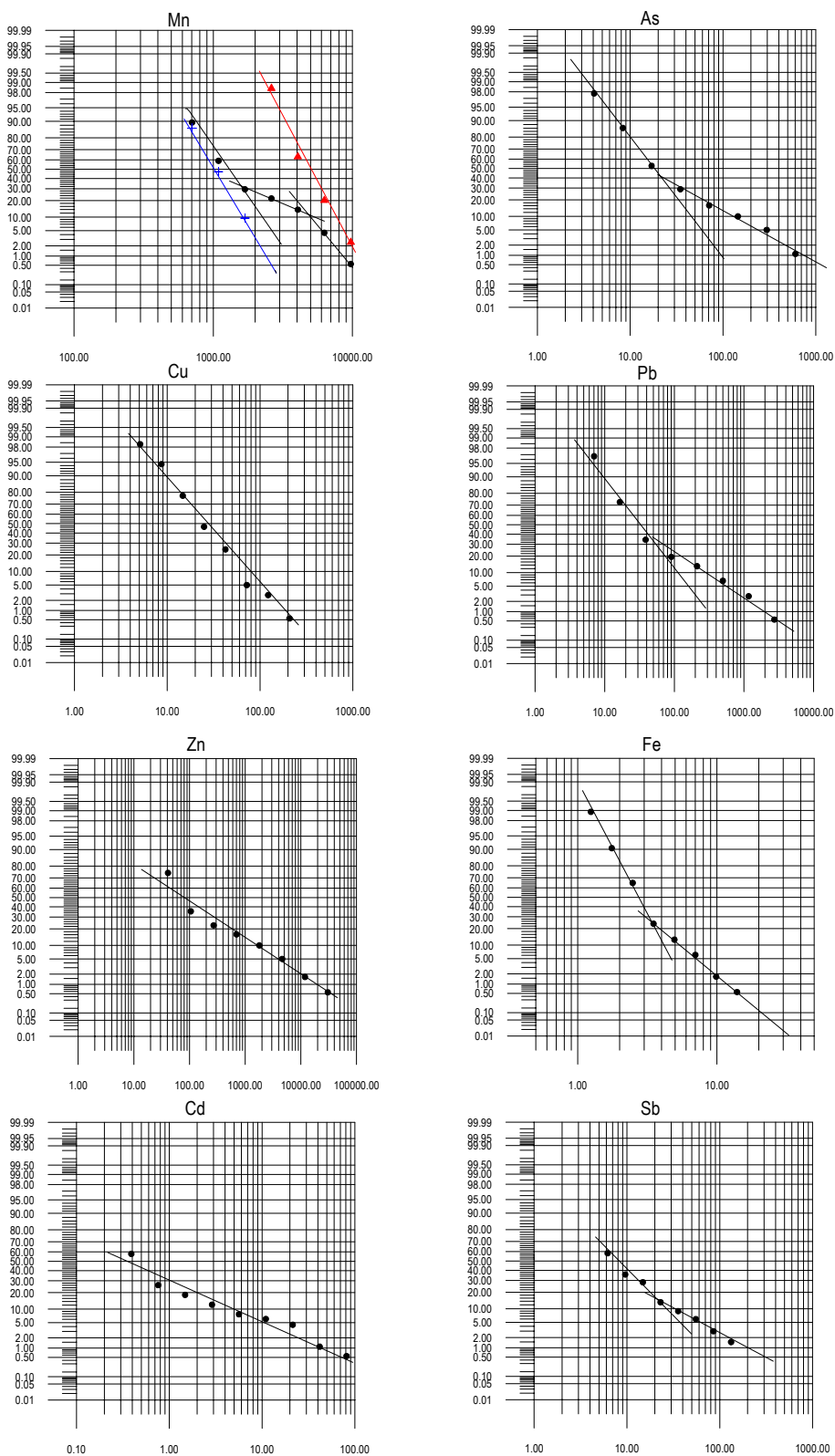


Figura 5.37 - Rectas de frequências cumuladas para as variáveis Mn, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb.

5.5.2.4.2 - Variografia das Indicatrizes aplicadas aos dados das amostras de solo

Neste capítulo pretende-se, do mesmo modo que para a mina das Talhadas, obter cartas de risco para as diferentes variáveis. Utiliza-se da mesma forma as indicatrizes com o objectivo de obter a função de probabilidade do valor de corte a ser ultrapassado. Utilizou-se o valor de corte igual ao “background” de cada uma das variáveis.

O conjunto de variáveis seleccionadas Mn, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb foi objecto de análise para avaliar a sua continuidade espacial através do cálculo dos respectivos variogramas experimentais. Inicialmente, procedeu-se ao cálculo dos variogramas omnidireccionais e posteriormente ao cálculo dos variogramas direccionais (segundo a direcção dos perfis (N42W), a direcção perpendicular e as direcções a 45° das anteriores). A análise dos variogramas experimentais evidencia a existência de um efeito de pepita (C_0) e de uma estrutura (C_1) (Anexo XI).

O quadro 5.21 apresenta os parâmetros utilizados na modelação dos semivariogramas das variáveis indicatrizes Mn, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb utilizando um valor de corte igual ao “background”.

Quadro 5.21 – Parâmetros dos modelos dos semivariogramas das variáveis Mn, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb utilizado um valor de corte igual ao “background”.

Elemento	“Background”	Efeito de pepita	Patamar	Amplitude		Amplitude	
				N42°W	N48°E	N87°W	N3°E
Mn	1000 ppm	0.117	0.107	1133	450	761	824
As	19 ppm	0.12	0.128	1538	1377	1617	1060
Cu	29 ppm	0.118	0.114	1376	729	951	824
Pb	32 ppm	0.065	0.169	2267	1377	1617	1413
Zn	80 ppm	0.052	0.187	1619	1539	1712	1295
Fe	2.9 %	0.12	0.128	810	810	1427	707
Cd	0.35 ppm	0.143	0.101	1214	891	761	589
Sb	7 ppm	0.032	0.118	1700	729	951	942

As figura 5.38 e 5.39 apresentam as cartas de risco dos elementos Mn, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb utilizando como valores de corte o “background” de cada elemento seleccionado. Estas cartas de risco permitem-nos estabelecer qual a probabilidade de cada elemento ultrapassar o valor de corte.

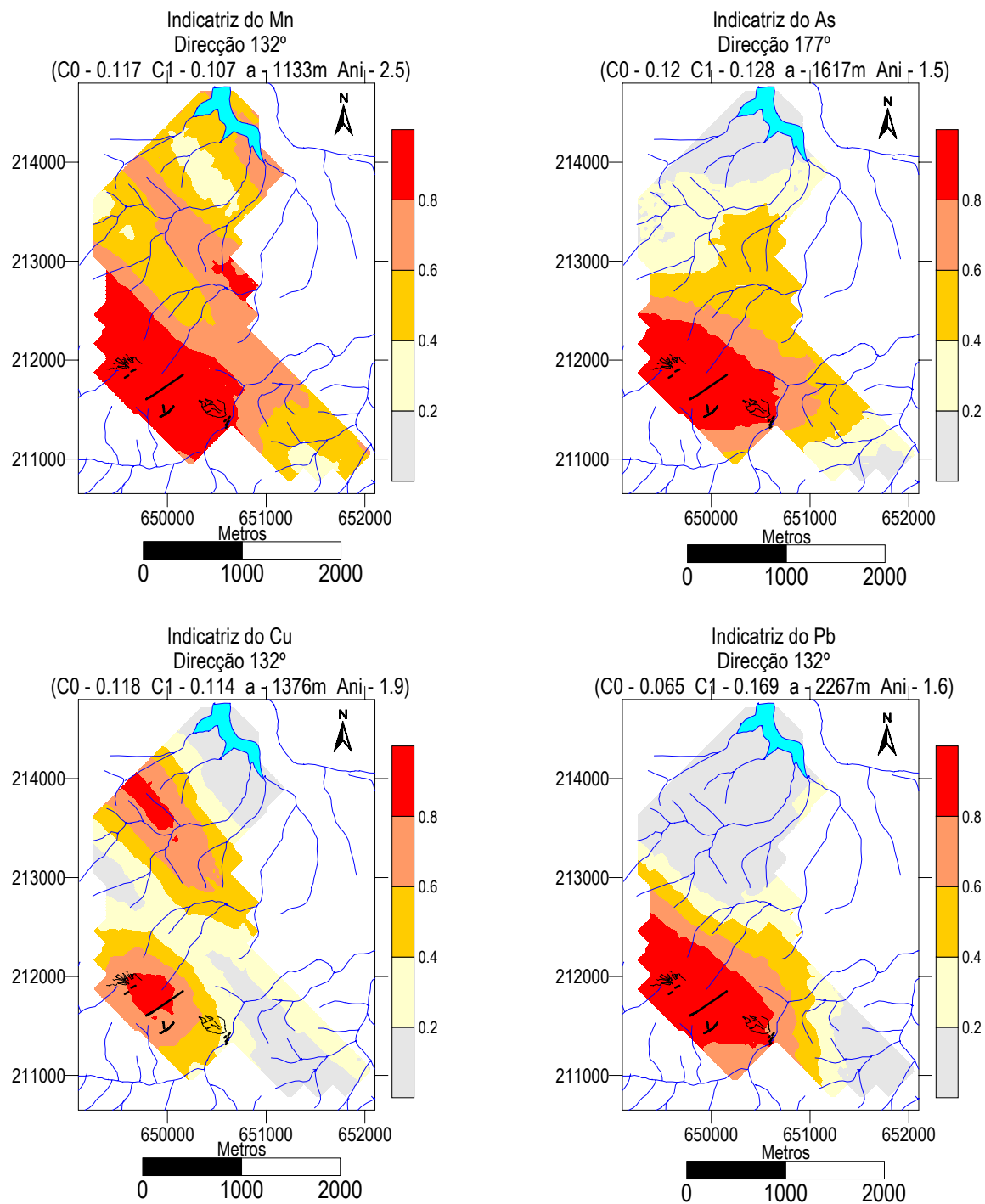


Figura 5.38 – Cartas de risco das variáveis Mn, As, Cu e Pb utilizando como valor de corte o “background” para a definição de indicatriz..

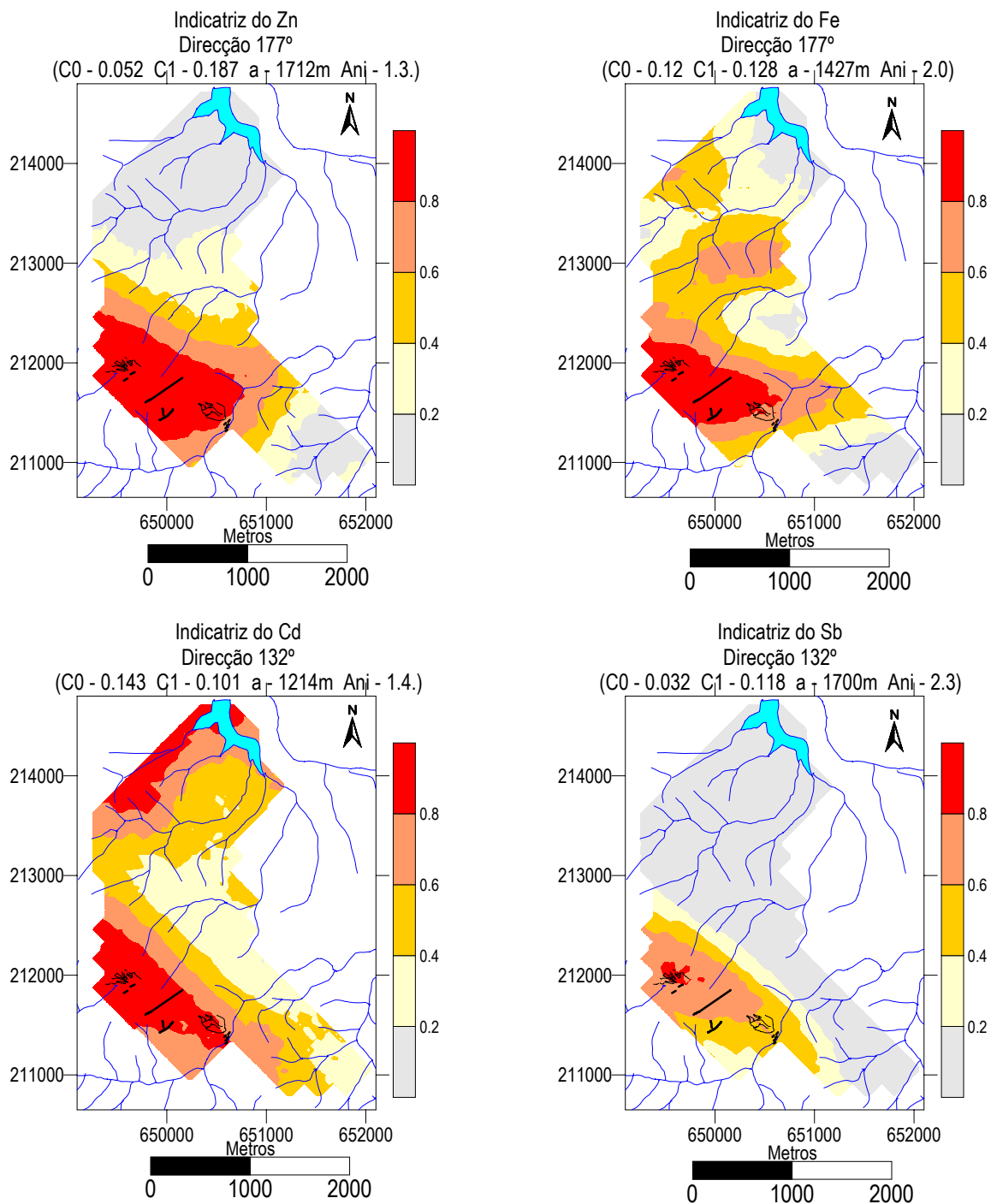


Figura 5.39 – Cartas de risco das variáveis Zn, Fe, Cd e Sb utilizando como valor de corte o “background” para a definição de indicatriz..

Da análise das figuras 5.38 e 5.39 verifica-se que:

- ❖ A probabilidade de ultrapassar o background para as indicatrizes do Mn, do As, do Pb, do Zn, do Fe e do Cd é superior a 0.8 na zona envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva.
- ❖ Para as indicatrizes As, Pb, Zn e Fe verifica-se que à medida que nos afastamos da zona envolvente das minas a probabilidade de ultrapassar o background vai diminuindo, notando-se a influência das linhas de água na dispersão da contaminação.

A indicatriz Cu apresenta uma zona onde a probabilidade de ultrapassar o background é elevada coincidindo com a zona de xistos mais a oeste.

5.5.2.4.3 – Extração Química Selectiva aplicada à globalidade das amostras de solo

Após o estudo prévio de amostras (típicas e atípicas) com o objectivo de estabelecer o tempo e o volume dos diferentes reagentes, aplicou-se a extração química selectiva a todas as amostras de solo colhidas na envolvente das minas da Preguiça e Vila Ruiva. As soluções extractantes foram analisadas para os elementos As, Cu, Pb e Zn. Com estes resultados pretende-se realizar para cada reagente e para os diferentes elementos mapas de fraccionamento.

5.5.2.4.3.1 – Estatística Univariada das variáveis em estudo

Os quadros 5.22, 5.23, 5.24 e 5.25 apresentam os parâmetros estatísticos das variáveis em estudo. Considera-se como variáveis em estudo os teores extraídos em cada etapa da sequência do As, Pb, Cu e Zn.

Quadro 5.22 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento As.

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Quartil 25	Quartil 75	Variância	Desvio padrão	Assimetria
Acet	0.32	0.15	0	6	0.09	0.27	0.4	0.6	6.0
Hi	0.07	0.05	0	1	0.03	0.09	0.0	0.1	4.7
Tesc	8.30	3.55	1	138	2.58	6.90	243.7	15.6	5.3
H ₂ O ₂	0.45	0.23	0	6	0.15	0.40	0.5	0.7	4.9
TUV	50.82	11.71	2	920	6.26	33.48	15631.3	125.0	4.6
Tri	7.04	2.69	0	249	1.23	5.56	428.0	20.7	9.5

(Acet – Acetato; Hi – Hidroxilamina; Tesc – Tamm no escuro; H₂O₂ – peróxido de hidrogéneo, TUV – Tamm sob radiação U.V.; Tri – ataque ácido).

Da análise do quadro 5.22 verifica-se que todas as amostras, no caso do elemento As, apresentam uma grande amplitude de valores, com exceção do Acet, Hi e H₂O₂. Verifica-se que as restantes variáveis (Tesc, TUV e Tri) apresenta uma grande discrepância entre a média e a mediana, o que é justificado pela existência de valores anómalos. Todas as variáveis apresentam uma assimetria positiva.

Quadro 5.23– Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Pb.

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Quartil 25	Quartil 75	Variância	Desvio padrão	Assimetria
Acet	9.08	1.50	0	342	0.0	6.0	998.7	31.6	7.9
Hi	1.62	0.00	0	20	0.0	1.7	10.8	3.3	2.5
Tesc	32.88	8.50	0	459	0.0	27.5	4422.0	66.5	3.4
H ₂ O ₂	18.40	0.00	0	1034	0.0	6.0	7674.8	87.6	9.4
TUV	33.89	0.00	0	1625	0.0	11.0	19683.0	140.3	8.9
Tri	21.69	13.00	0	1019	10.0	16.0	5951.0	77.1	12.3

Quadro 5.24 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Cu.

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Quartil 25	Quartil 75	Variância	Desvio padrão	Assimetria
Acet	0.67	0.00	0	7	0.0	1.0	1.5	1.2	3.0
Hi	0.12	0.00	0	2	0.0	0.0	0.1	0.3	2.8
Tesc	7.98	5.00	0	80	3.0	8.0	93.1	9.6	4.0
H ₂ O ₂	1.10	1.00	0	8	0.6	1.2	1.1	1.0	3.0
TUV	6.77	4.00	0	124	3.0	8.0	112.8	10.6	8.0
Tri	16.10	12.50	3	55	9.0	20.0	111.9	10.6	1.7

Da análise do quadro 5.23 verifica-se que, no caso do elemento Pb, todas as variáveis apresentam uma distribuição assimétrica positiva. Existe uma grande discrepância entre a média e a mediana para todas as variáveis, o que é justificado pela existência de valores muito anómalos. Pela análise do quartil 75 verifica-se que menos de 25% da população apresenta valores muito anómalos.

Da análise do quadro 5.24 verifica-se que, no caso do elemento Cu, todas as variáveis apresentam uma distribuição assimétrica positiva. A amplitude de valores para as variáveis Acet, Hi e H₂O₂ é relativamente baixa.

Quadro 5.25 – Parâmetros estatísticos das variáveis do elemento Zn.

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Quartil 25	Quartil 75	Variância	Desvio padrão	Assimetria
Acet	142.09	5.00	0	18230	2.0	21.0	1846068.2	1358.7	13.3
Hi	4.58	3.55	0	23	2.6	5.3	13.0	3.6	2.6
Tesc	108.62	7.00	0	12636	5.0	25.0	890212.4	943.5	13.2
H ₂ O ₂	37.86	4.69	0	1041	2.7	14.0	16855.9	129.8	6.0
TUV	179.55	14.00	4	6880	9.0	58.0	408199.0	638.9	7.5
Tri	289.66	54.50	15	5281	38.0	128.7	556510.2	746.0	4.8

Da análise do quadro 5.25 verifica-se que, no caso do elemento Zn, todas as variáveis apresentam uma distribuição assimétrica positiva. Existe uma grande discrepância entre a média e a mediana para todas as variáveis, com excepção da Hi, o que é justificado pela existência de valores muito anómalos. Pela análise do quartil 75 verifica-se que menos de 25% da população apresenta valores muito anómalos.

5.5.2.4.3.2 – Cartografia dos teores e percentagens extraídas do As, Pb, Cu e Zn

Os mapas foram construídos utilizando o estimador de krigagem, empregando os dados tais quais (em valores de ppm) e em percentagem de extracção. Previamente à cartografia foi efectuado o estudo da variografia das diferentes variáveis para as diferentes matrizes de dados (Anexo XII).

As figuras 5.40, 5.41, 5.42 e 5.43 apresentam a cartografia dos teores extraídos e das percentagens de extracção para o As, Pb, Cu e Zn. Apresenta-se também, nas respectivas figuras, o mapa dos teores “totais”. Não foram elaborados os mapas para o Cu extraído na hidroxilamina pelo facto de quase toda a população apresentar valores iguais a zero.

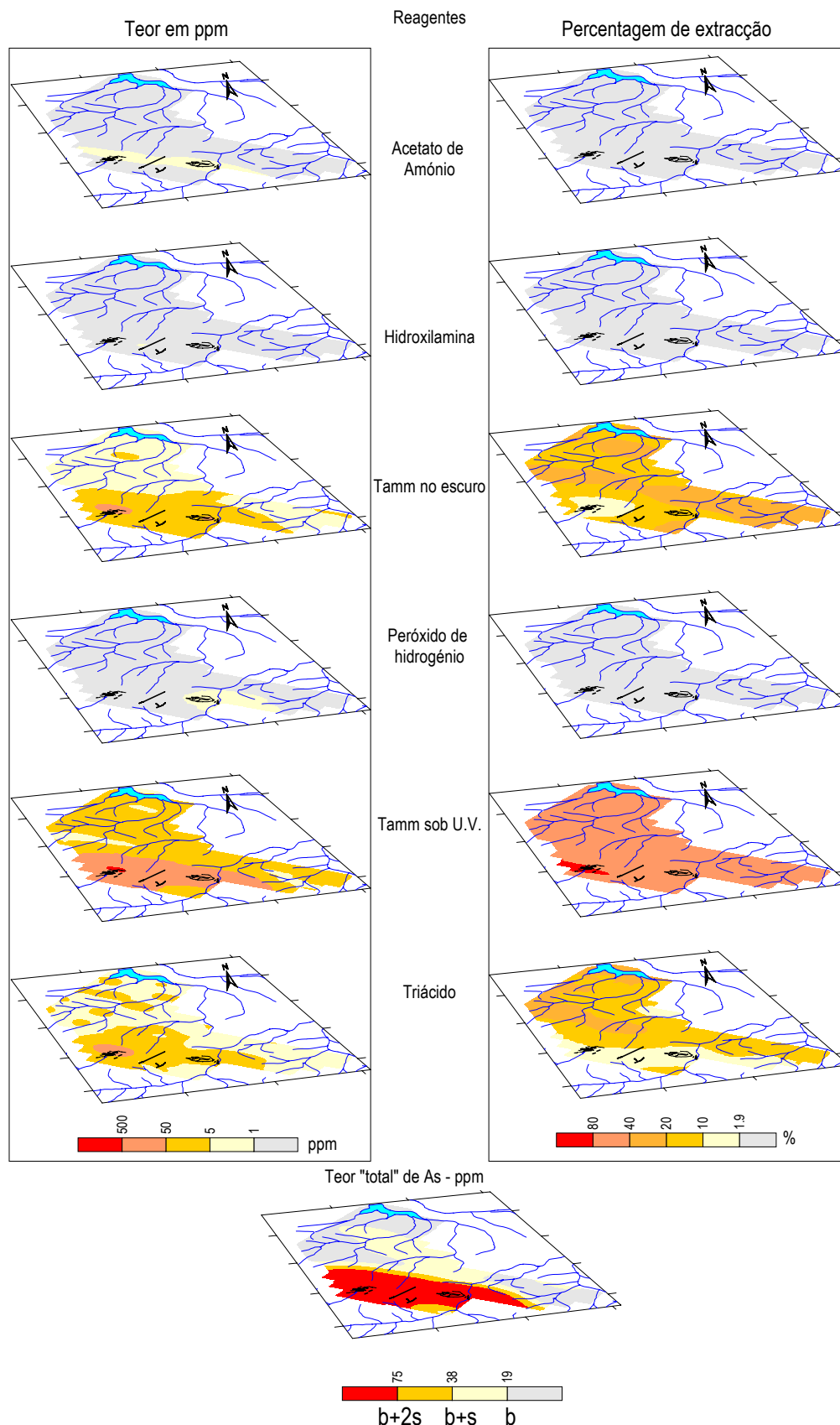


Figura 5.40 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do As nos reagentes da sequência e teor “total” do As.

Da análise da figura 5.40 que apresenta os resultados para a variável As verifica-se que:

- ❖ A imagem do teor “total” de As mostra que a zona que apresenta valores acima do b+2s se restringe à área envolvente das minas.
- ❖ O teor de As extraído pelo acetato de amónio restringe-se à zona das escombreyras variando este teor entre 1 e 5 ppm que comparando com o teor total está a abaixo de 1.9%. Mas é importante salientar que estes teores estão sob a forma de catião de troca isto é, está biodisponível.
- ❖ A imagem do As extraído pela hidroxilamina é igual para toda a zona em estudo, isto é o teor extraído está abaixo de 1 ppm.
- ❖ A imagem do As relativo à extracção pelo reagente Tamm na obscuridade verifica-se que é na zona na envolvente das minas onde se extrai mais As, entre 5 e 50 ppm e que na mina da Preguiça o teor extraído varia entre 50 e 500 ppm. Na restante área o teor extraído varia entre 1 e 5 ppm. Da análise da imagem da percentagem de extracção verifica-se varia entre 10 e 40% para toda a zona com excepção da mina da Preguiça. Isto leva-nos a concluir que o As de toda a área em estudo tem como uma das fases-suporte principais os óxidos de ferro amorfo, com excepção da mina da Preguiça em o teor extraído pelo reagente Tamm na obscuridade é elevado mas comparando com o teor “total” está abaixo dos 10%.
- ❖ A imagem do As extraído pelo H₂O₂ mostra que toda a área extrai menos que 1 ppm com excepção da mina da Vila Ruiva em que os teores variam entre 1 e 5 ppm.
- ❖ A imagem obtida para os teores extraídos pelo reagente Tamm sob radiação U.V. mostra-nos que a zona definida pelo patamar de anomalia (acima de b+2s no teor “total”) extrai entre 50 e 500 ppm de As. A imagem da percentagem de extracção mostra-nos que para toda a área em estudo, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino são uma fase-suporte do As bastante importante.
- ❖ A imagem do as extraído pelo triácido mostra-nos que os teores variam entre 1 e 50 ppm em toda a área excepto na mina da Preguiça em que os teores variam entre 50 e 500 ppm. As percentagens de extracção leva-nos a concluir que o resíduo é uma fase suporte importante para toda a área que não se encontra afectada pelas minas. Na área das minas a percentagem de extracção não ultrapassa os 10%.

Da análise da figura 5.41 que apresenta os resultados para a variável Pb verifica-se que:

- ❖ A imagem do teor “total” do Pb se assemelha com a imagem obtida pelo teor “total” do As. A área na envolvente das minas apresentam teores acima do patamar de anomalia.
- ❖ A imagem dos teores extraídos pelo acetato mostram que os teores mais elevados se localizam na zona das minas. Da imagem da percentagem de extracção verifica-se que na zona das minas a percentagem varia entre 5 e 10 %. Na zona entre as minas e a lagoa a percentagem de extracção varia entre 5 e 20%.
- ❖ O teor extraído pela hidroxilamina restringe-se apenas às zona das principais escombreliras. Comparando o teor extraído com o teor “total” verifica que o valor não é significativo.
- ❖ A imagem do teor extraído pelo tamm na obscuridade acima dos 50 ppm é muito semelhante à imagem obtida pelo teor “total” acima do patamar de anomalia. A percentagem de extracção do Pb é superior a 10% em toda a área com excepção de alguns pontos, o que nos leva a concluir que os óxidos de ferro amorfo tem um papel relevante como fase suporte do Pb.
- ❖ A quantidade de Pb extraído pelo H₂O₂ na zona das escombreliras da mina da Preguiça varia ente 50 e 100 ppm e na mina da Vila Ruiva entre 100 e 200 ppm. Estes teores representam entre 10 e 20% do valor total. Isto leva-nos a supor a provável existência de alguma galena.
- ❖ A imagem do teor de Pb extraído pelo reagente Tamm sob radiação U.V. mostra-nos que na zona das escombreliras das minas os teores extraídos são superiores a 200 ppm. A imagens da percentagem de extracção mostra-nos que na área envolvente às minas os percentagens são mais elevadas do que na zona junto ao lago. O que mostra que os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino tem uma papel mais importante na zona contaminada.
- ❖ O teor extraído pelo triácido é mais elevado na mina da Vila Ruiva. A imagem das percentagens de extracção mostra-nos que o resíduo tem um papel mais importante na zona não influenciada pelas minas, em que a percentagem de extracção é superior a 40%. Na mina da Preguiça a percentagem de extracção é inferior a 10%.

Destes resultados podemos concluir que as principais fases suporte do Pb nas duas minas são os óxidos e hidróxidos de ferro amorfo e cristalino e provavelmente a galena. Na mina da Vila Ruiva o resíduo tem um papel importante. Na zona não influenciada pelas duas minas, a fase suporte mais importante é o resíduo.

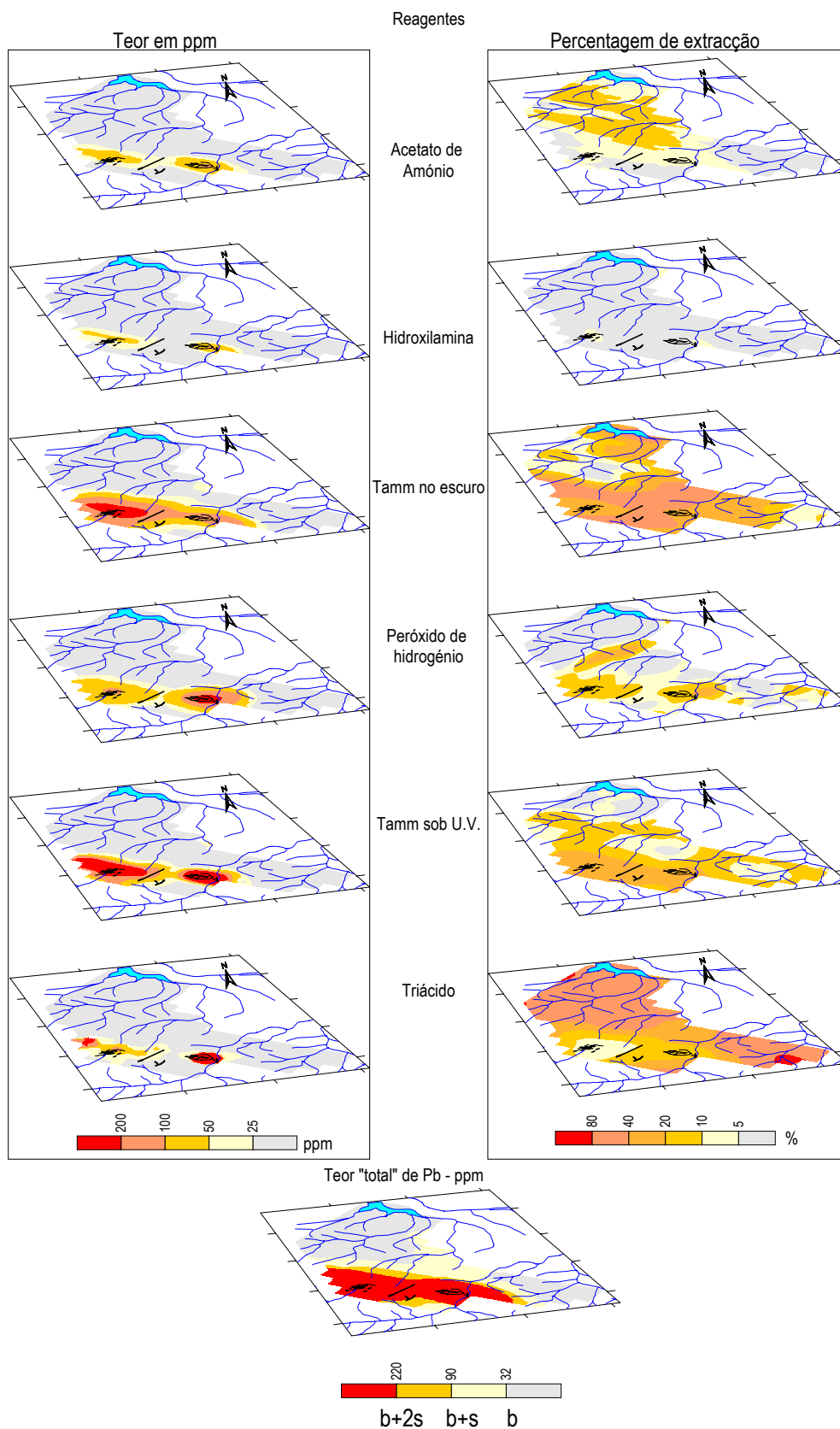


Figura 5.41 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Pb nos reagente da sequência e teor "total" do Pb.

A figura 5.42 apresenta as cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Cu para os diferentes reagentes da sequência e teor “total” do Cu.

Da análise da figura 5.42 podemos constatar que:

- ❖ Da imagem do teor “total” de Cu verifica-se que os teores mais elevados estão na mina da Preguiça e que na zona envolvente e numa faixa que coincide com os xistos (fig.5.3) os teores não ultrapassam os 69 ppm.
- ❖ A imagem do Cu extraído pelo reagente Tamm no escuro verifica-se que os teores mais elevados extraídos localizam-se na mina da Preguiça e que representam entre 40 e 80 % do teor total.
- ❖ Os teores extraídos pelo H₂O₂ variam entre 2 e 20 ppm na mina da Preguiça o que representa menos de 5% do teor total.
- ❖ A imagem do Cu extraído pelo Tamm sob radiação U.V. mostra que os teores extraídos nas duas minas não ultrapassam os 40 ppm e que representam entre 20 e 40% do teor total.
- ❖ A imagem do Cu extraído pelo triácido mostra que os teores extraídos mais elevados estão localizados na mina da Preguiça e na zona constituída por xistos. Da imagem da percentagem de extracção verifica-se que as percentagens mais elevadas localizam-se em toda a área não influenciada pelas minas.

Destes resultados podemos concluir que o Cu tem um comportamento distinto nas duas minas. As fases suporte do Cu na mina da Preguiça são os óxidos e hidróxidos de ferro amorfo e cristalino e o resíduo. Na mina da Vila Ruiva, em que os teores são mais baixos, as fases suporte mais importantes são os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e o resíduo. Na área não influenciada pelas minas a principal fase suporte é o resíduo.

A figura 5.43 apresenta as cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Zn para os diferentes reagentes da sequência e teor “total” do Zn.

Da análise da figura 5.43 podemos constatar que:

- ❖ Da imagem do teor “total” de Zn verifica-se que na zona sob influência das minas os teores variam entre 900 e 9000 ppm, só nas escombreira da mina da Vila Ruiva o teor ultrapassa o patamar de anomalia.

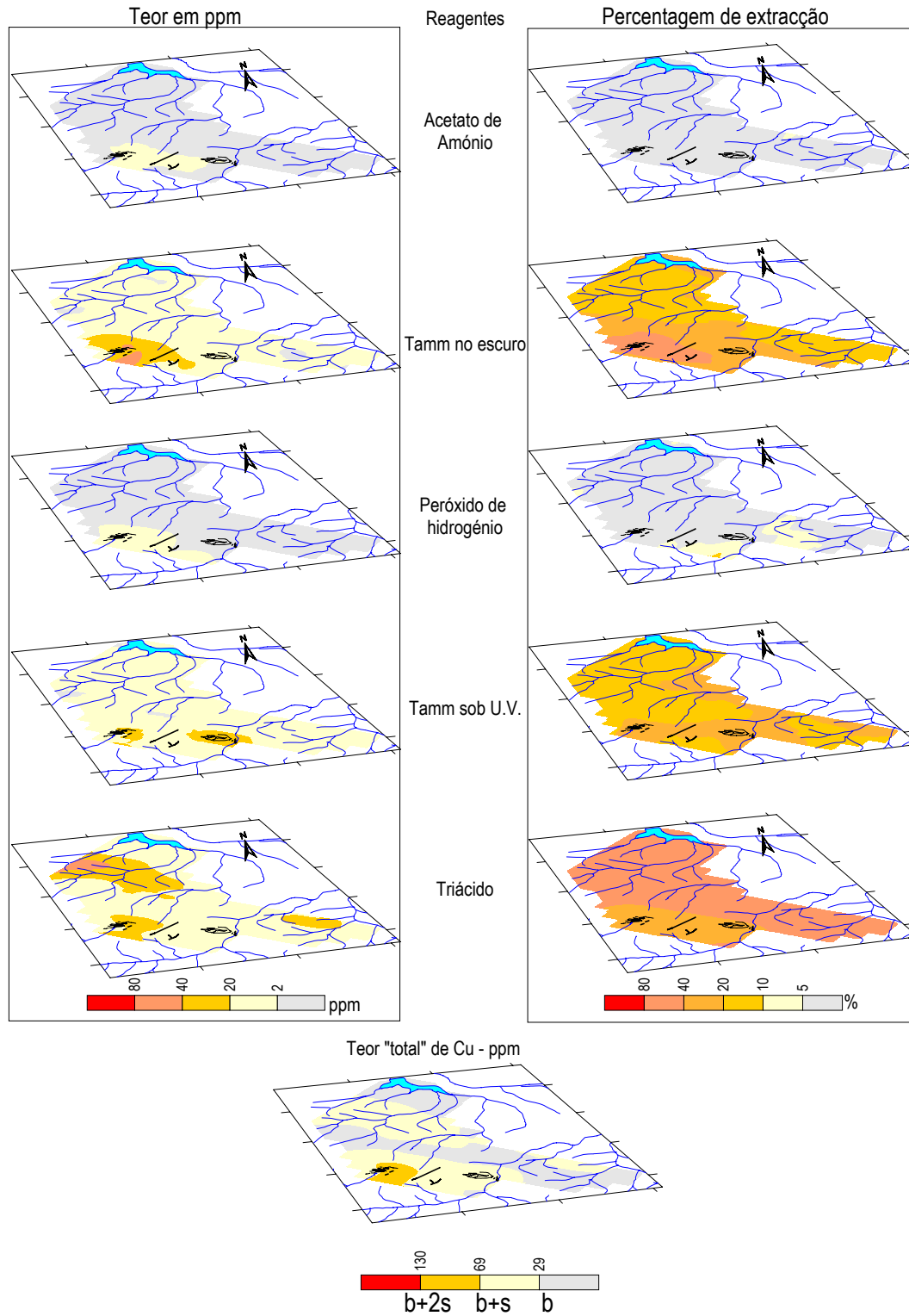


Figura 5.42 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Cu nos reagentes da sequência e teor "total" do Cu.

- ❖ A imagem do teor extraído pelo reagente acetato de amónio mostra que é na área envolvente da minas e principalmente na mina da vila Ruiva que os teores de extracção são mais elevados. A imagem da percentagem de extracção mostra-nos que o algum Zn, na mina da Vila Ruiva, tem como fase suporte a smithsonite.
- ❖ A imagem do teor extraído pelo reagente hidroxilamina mostra-nos que na área envolvente da minas a extracção varia entre 50 e 500 ppm. Pela imagem da percentagem de extracção verifica-se que as percentagens são baixas no que nos dá a indicação que o Zn não tem como fase suporte os óxidos de Mn.
- ❖ A imagem do teor extraído pelo reagente tamm no escuro mostra que é na área envolvente da minas e principalmente na mina da vila Ruiva que os teores de extracção são mais elevados. A imagem da percentagem de extracção mostra-nos que o algum Zn, na zona a este da mina da Vila Ruiva, tem como fase suporte os óxidos de ferro amorfo.
- ❖ A imagem do teor extraído pelo reagente peróxido de hidrogénio mostra-nos que na área envolvente da minas o teor extraído varia entre 50 e 500 ppm, podendo na mina da Preguiça variar entre 500 e 5000 ppm. Pela imagem da percentagem de extracção verifica-se que as percentagens são baixas no que nos dá a indicação que o Zn não tem como fase suporte a blenda.
- ❖ A imagem do teor extraído pelo reagente tamm sob radiação U.V. mostra-nos que na área envolvente da minas a extracção o teor extraído diminuindo à medida que nos afastamos da zona contaminada. Pela imagem da percentagem de extracção verifica-se que o Zn tem como fase suporte, em toda a área em estudo, os óxidos de ferro cristalino.
- ❖ A imagem do teor extraído pelo triácido mostra-nos que na área envolvente da minas a extracção varia entre 500 e 5000 ppm. Pela imagem da percentagem de extracção verifica-se que as percentagens de extracção variam entre 40 e 80% em toda a zona em estudo, com excepção da mina da Vila Ruiva em que as percentagens variam entre 20 e 40.

Destes resultados podemos concluir que as fases suporte do Zn na mina da Preguiça são os óxidos de ferro cristalino e o resíduo, na mina da Vila Ruiva são a smithsonite, os óxidos de ferro amorfo e cristalino e o resíduo. Na zona não influenciada pelas minas as fases suporte são os óxidos de ferro cristalino e o resíduo.

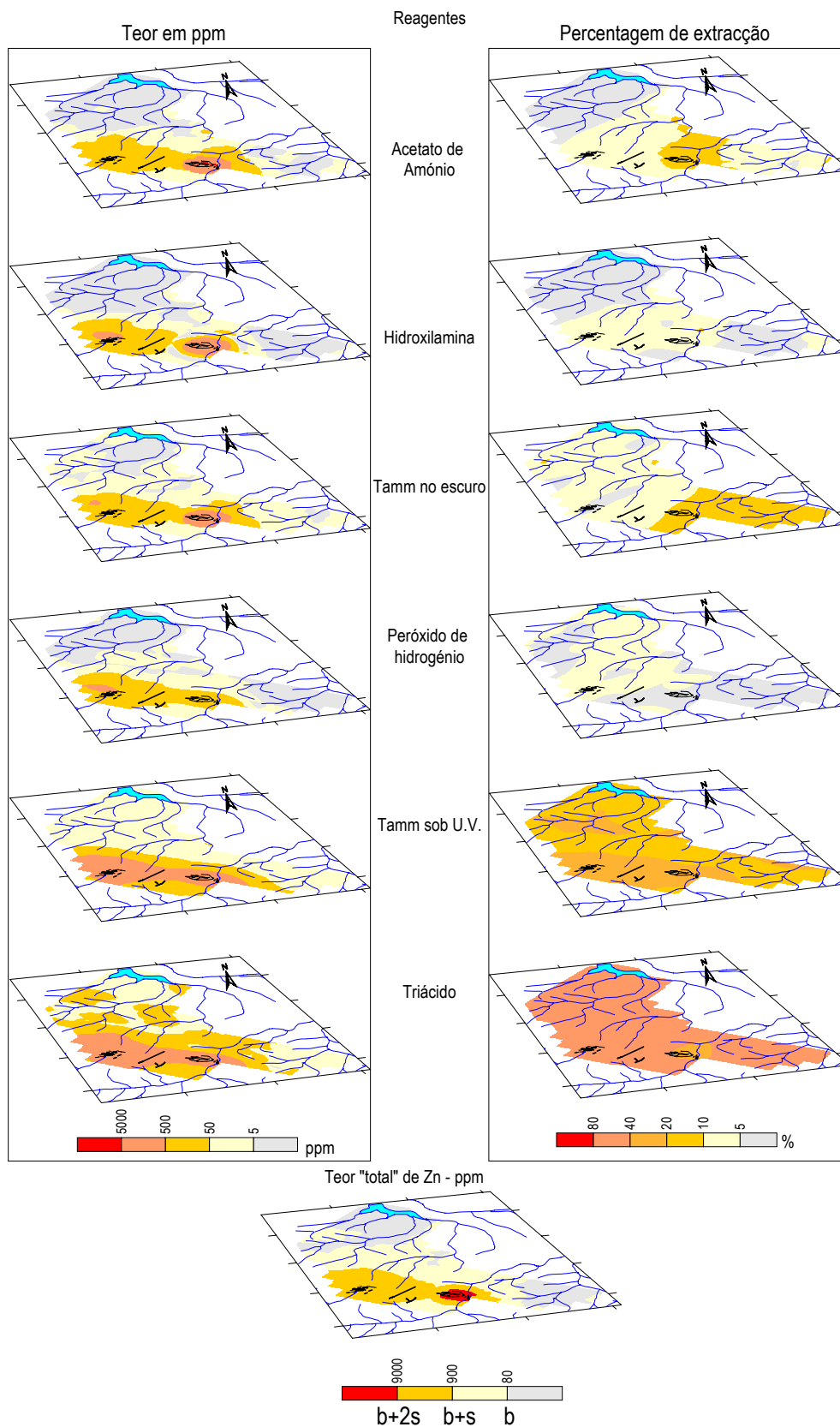


Figura 5.43 – Cartas de teores extraídos e percentagens de extracção do Zn nos reagentes da sequência e teor “total” do Zn.

5.5.2.4.3.3 - Índices de Poluição e de Risco da zona influenciada pelas escombreliras

Com base na informação obtida quando da análise das cartas de teores e dos resultados da extracção selectiva seleccionaram-se algumas amostras da zona influenciada pelas escombreliras (figura 5.44) com o objectivo de se calcular os índices de poluição e de risco. O índice de poluição é calculado da mesma forma que o índice de enriquecimento, utilizado anteriormente, só que o total das concentrações dos metais é dividido pelo nível tolerável do elemento e não pelo valor de “background”. O nível tolerável é calculado a partir do patamar que indica o nível excessivo de fitotoxicidade (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

$$\text{Índice de poluição (IP)} = \frac{\sum (\text{Concentração total dos elementos} / \text{nível tolerável do elemento})}{\text{número de elementos}}$$

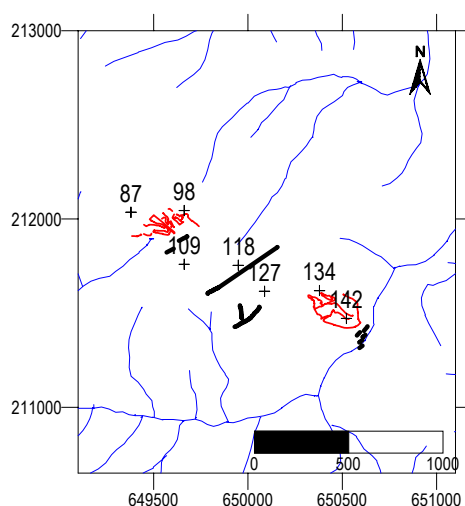


Figura 5.44 – Amostras de escombrelira seleccionadas para o cálculo dos índices de poluição e de risco.

Os níveis toleráveis para o Zn, Pb, Cu e As são respectivamente 300, 100, 100 e 50 ppm. Se o índice de poluição é superior a 1, podemos considerar que, em média a concentração do metal é mais elevado do que o nível permissível. O cálculo do índice de poluição nas amostras seleccionadas (figura 5.44) varia entre 1.95 e 82.07 (quadro 5.26). Da análise do quadro 5.26 verifica-se que todas amostras têm um índice de poluição superior a 1 o que significa que contêm uma quantidade de metais que causa toxicidade no ecossistema.

Quadro 5.26 – Teores “totais” do Cu, As, Pb e Zn e o Índice de Poluição nas amostras seleccionadas.

Amostras	Cu ppm	As ppm	Pb ppm	Zn ppm	Índice de Poluição
87	26	144	415	3264	4.54
98	146	947	1301	12030	18.38
109	128	157	654	3562	5.71
118	66	419	764	6326	9.44
127	54	91	176	1101	1.95
134	53	271	845	2050	5.31
142	224	1188	6134	72282	82.07

Com o objectivo de se saber quais as amostras que poderão causar um impacto a curto prazo no meio, calculou-se o índice de risco (IR), o qual resulta da modificação do índice de poluição (Kim et al., 2001). O IR foi calculado através da concentração média da fracção de troca (teores extraídos pelo acetato de amónio), determinada pela extracção química selectiva, em vez da concentração total. Os patamares das concentrações de metal disponível para as plantas extraídos em ambiente superficial (3.4 ppm de Pb e 5 ppm de Zn (Adriano, 1986)) foram usadas em vez do nível de tolerável sugerido por Kabata-Pendias & Pendias (1984).

$$\text{Índice de Risco (IR)} = \frac{\sum (\text{Conc. da fracção de troca} / \text{patamar da conc. do metal disponível})}{\text{número de elementos}}$$

Quadro 5.27 – Teores do Cu, As, Pb e Zn na fracção de troca e o Índice de Perigo nas amostras seleccionadas

Amostras	Pb – troca ppm	Zn – troca ppm	Índice de Perigo
87	7	116	12.6
98	40	406	46.5
109	37	231	28.5
118	17	306	33.1
127	7	51	61.0
134	66	269	36.6
142	342	18230	1873.3

Da análise do quadro 5.27 verifica-se que todas as amostras apresentam um IR muito superior a 1. Estas amostras contêm metais em quantidades que podem causar fitotoxicidade.

Comparando os valores do Índice de Poluição (quadro 5.26) com os valores do Índice de Risco (quadro 5.27) verifica-se que o IR apresenta valores muito mais elevados do que IP, principalmente a amostra 127 em o índice de poluição está muito próximo de 1 o índice de perigo é extremamente elevado devido a biodisponibilidade do Pb e Zn.

Após os resultados obtidos para as amostras seleccionadas efectuo-se o mesmo procedimento para todas as amostras, com a finalidade de se obter mapas de índices de poluição e de risco.

A figura 5.45 apresenta as cartas dos índices de poluição e de risco.

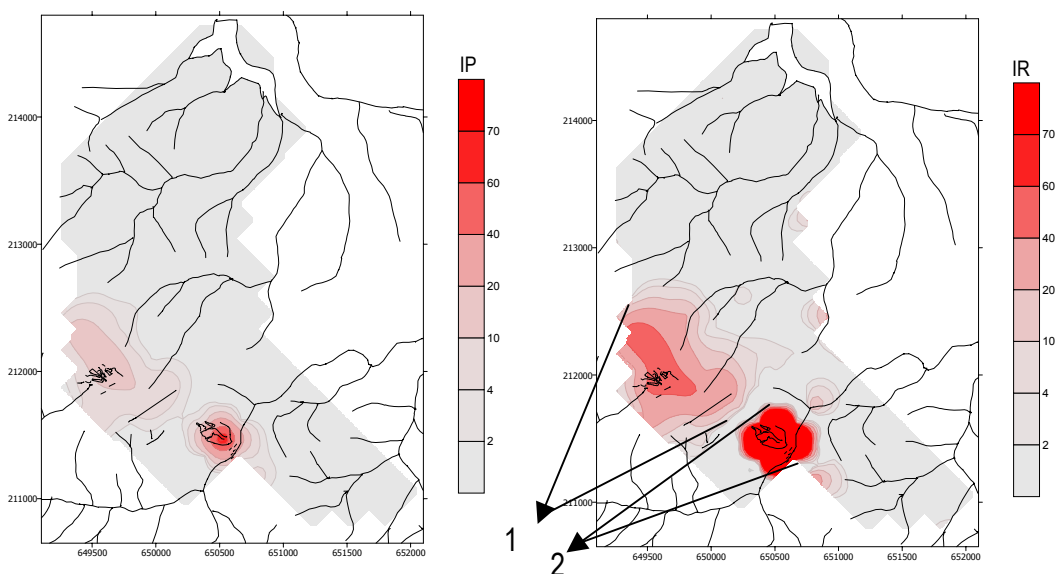


Figura 5.45– Cartas dos índices de poluição e de risco na área em estudo.

Da análise da figura 5.45 verifica-se que a carta do índice de poluição se restringe á zona influenciada pelas escombreiras, apresentando uma anomalia mais estreita que a obtida pelo índice de risco. A carta de risco mostra que toda a área circundante das minas apresenta valores de metais acima dos toleráveis pelo sistema solo-planta-homem. As zona assinaladas com 1 e 2 na figura são os locais que apresentam índices de poluição e de risco mais elevados, o que nos indicam que estas zonas deveriam ser prioritárias para efeitos de remediação

5.5.2.5- Síntese Interpretativa

A aplicação da Análise em Componentes Principais permitiu verificar que a associação Fe-Zn-As-Cd-Sb-Pb-Mn-V-Cu-Ba-Ag-Al-K-P evidência a mineralização e os calcários dolomíticos. A associação Ni-Cr-Mg e Sr evidenciam a existência de xistos. Permitiu-nos ainda verificar que os xistos localizados a Este da zona estudada são caracterizados pela associação Th-La-Co, enquanto que os xistos mais a oeste são caracterizados por valores altos de Ca e Sr.

A comparação das imagens obtidas por krigagem (teores totais – Figs. 5.40, 5.41, 5.42 e 5.43) e por krigagem das indicatrizes (Figs. 5.38 e 5.39), permitiu-nos constatar que para os elementos As, Pb e Zn as imagens são muito semelhantes podendo-se admitir que a krigagem produziu dados não envezados (o volume estimado é semelhante ao real). No caso do Cu, verifica-se que na imagem dos teores totais não existem valores estimados acima do $b+2s$. Isto deve-se ao facto do método tender a suavizar os dados reais e como o valor ($b+2s$) foi calculado com os dados reais, os valores altos sofrem uma subestimação. Na comparação das imagens verifica-se, no caso do Cu, que a krigagem da indicatriz detecta uma zona anómala a NW que não é detectada pela krigagem ordinária.

A utilização da Extracção Química Sequencial permitiu estimar as fases-suporte do As, Pb, Cu e Zn nas áreas influenciadas e não influenciadas pelas duas minas, estimar o valor do Índice de Risco (IR) e efectuar a sua cartografia. O estudo comparado da cartografia do índice de risco com a cartografia do índice de poluição mostrou-nos que a cartografia do índice de risco define de uma forma mais visível as zonas onde os valores dos metais não são toleráveis pelo sistema solo-planta-homem.

C
A
P
Í
T
U
L
O

6

CONCLUSÕES

Os objectivos do presente trabalho de investigação prendiam-se com o estudo do impacte, essencialmente de natureza química, que as actividades mineiras desenvolvidas nas minas das Talhadas e Preguiça – Vila Ruiva provocaram no ambiente devido a uma eventual contaminação das águas, solos e sedimentos por elementos químicos tóxicos com origem nos resíduos e detritos de exploração.

Para a consecução destes objectivos adoptou-se um modelo conceptual que implicou a utilização dos mais variados meios amostrais e técnicas analíticas com a finalidade de elaborar padrões de qualidade ambiental nas intervenções extractivas.

Assim, podemos considerar como principais conclusões:

- I. Da análise global dos resultados obtidos quando do estudo do comportamento dos minerais de arsénio, constatou-se que a matriz influencia os resultados da extracção selectiva. Assim, os reagentes de Tamm no escuro e sob radiação U.V. extraem mais As na matriz silicatada do que na matriz carbonatada na arsenopirite, escorodite, tenantite e conicalcite. O reagente H_2O_2 extrai arsenopirite, escorodite e tenantite uma percentagem mais elevada na matriz carbonatada do que na matriz silicatada.
- II. As fases-suporte do Cu, Pb e Zn nas amostras colhidas na mina das Talhadas variam consoante estamos em presença de uma amostra típica (colhida em zona não perturbada) ou atípica (colhida em zona perturbada). A mesma conclusão se pode extrair dos resultados obtidos nas minas da Preguiça e Vila Ruiva.

Assim, o Cu, Pb e Zn analisado nas amostras típicas colhidas nas minas das Talhadas, Preguiça e Vila Ruiva apresentam como principal fase-suporte o resíduo. Nas amostras atípicas colhidas na mina das Talhadas as fases-suporte do Cu, Pb, Zn e As são, respectivamente, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e o ferro amorfo. Nas minas da Preguiça e Vila Ruiva as principais fases-suporte do Cu e As são os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e os amorfos de ferro. Para o Pb e Zn os óxidos de Mn, catiões de troca, os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino e os amorfos de ferro são as principais fases-suporte.

- III. A aplicação da Análise em Componentes Principais e a Análise de Correspondências aos resultados obtidos em amostras de sedimento na envolvente da mina das Talhadas, permitiu separar a associação de elementos que traduz a mineralização (As-Ag-Sb-Pb-Cu-Fe-Cd-Zn) da associação que expressa o contexto geológico. Só a Análise Factorial por Correspondência utilizada como técnica discriminante permitiu separar as unidades geológicas existentes na região.

A cartografia dos elementos vestigiais que caracterizam a associação mineralógica apresentou-nos a ribeira de Santos com índices de contaminação elevados (superiores a 5) em que o As foi o elemento que mais contribuiu para esse valor elevado.

- IV. A água de drenagem ácida libertada da mina das Talhadas, contendo elevados teores de Fe, Zn e Cu e baixos valores de pH, apresentam uma sobresaturação em calcosite, calcopirite, covelite, galena, esfalerite e pirite e uma subsaturação em maghemite e goetite.

Ao longo da ribeira de Santos os teores de Fe, Cu e Zn vão diminuindo contribuindo para isso a sua precipitação com os óxidos e hidróxidos de ferro (ferrihidrite, maghemite e goetite) que se vão formando para juzante das saídas da mina sob a forma de precipitados e “coatings”. A formação destes precipitados revelou-se como principal mecanismo regulador da mobilidade dos elementos vestigiais, em particular do As, sendo responsável pelos teores baixos ou mesmo nulos de As nas águas da ribeira de Santos.

- V. O material residual (escombreyras) da mina das Talhadas está depositado ao longo da ribeira de Santos, em locais de topografia favorável à dispersão dos elementos vestigiais. Os materiais depositados, resultantes da actividade mineira, compostos essencialmente por material residual representativo da mineralização e dos processos de moagem são uma importante fonte de libertação dos metais.

A caracterização granulométrica das amostras permitiu verificar que a fracção inferior a 0.063 mm varia entre 20 e 40% da amostra total, enquanto que a fracção grosseira (superior a 2 mm) varia entre 55 e 25%. Os valores da taxa de percolação são muito baixos nas escombreyras Esc7 e Esc2 e médios na Esc4.

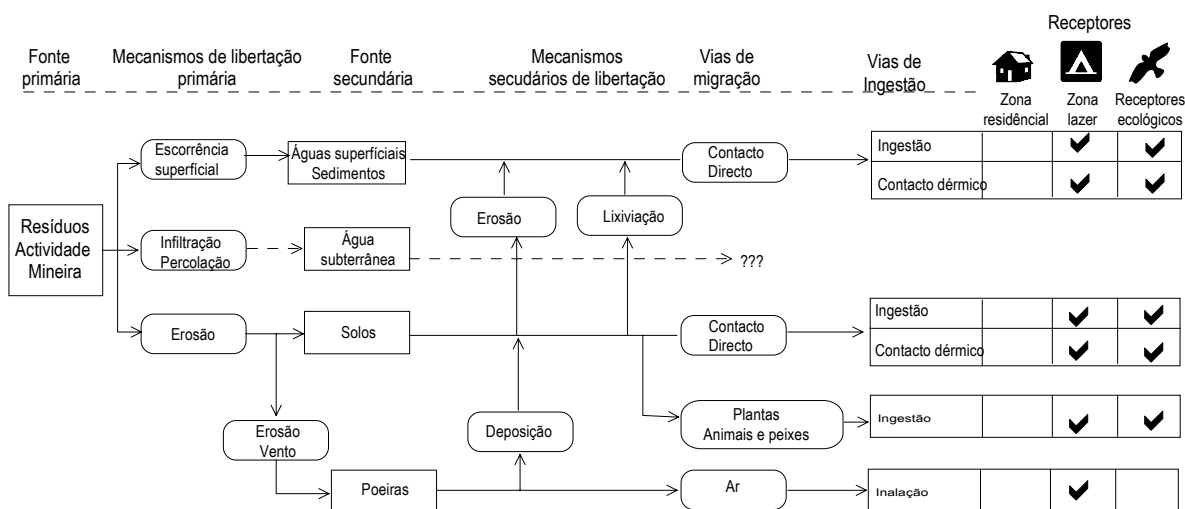
O estudo da Esc4 (taxa de percolação média) permitiu constatar que os valores em Cu, Pb, Zn e As são elevados e que a escombreyra está dividida em duas zonas separadas por uma zona mista em que os teores de Cu, Zn, As, Cd, Ni, Co e S aumentam significativamente.

As águas de escorrência colhidas na Esc4 apresentam teores elevados de Fe, Cu, Zn, Cd e As acima da zona de enriquecimento. Estes teores não são perceptíveis na base da escombreira devido à sua eventual precipitação na zona de enriquecimento ou na camada “protectora” situada na superfície da escombreira.

VI. A aplicação da ACP aos solos da zona envolvente da mina das Talhadas permitiu distinguir 3 associações de variáveis em que uma delas explica a mineralização (Sb-Ag-Pb-As-Cu-Cd). A associação Th-La é representativa do granito das Talhadas, enquanto que a associação Al-Cr-V-Ti-Co-Mg-K-Mn-Ba-Ni está associada maioritariamente aos xistos.

A utilização da Extração Selectiva permitiu compreender o papel das fases-suporte do Cu, Pb, Zn e As, estimar o valor do Índice de Risco (IR) e efectuar a sua cartografia. Verifica-se que quase toda a área cartografada apresenta valores de metais acima dos toleráveis pelo sistema solo-planta-homem.

VII. Considerando os aspectos históricos da actividade da mina das Talhadas, a sua avaliação actual e os mecanismos envolvidos na migração dos elementos vestigiais é possível apresentar um modelo conceptual relativo a aspectos de risco ecológico e humano.



VIII. A aplicação da Análise em Componentes Principais e da Análise de Correspondências aos resultados obtidos em amostras de sedimentos nas envolventes das minas da Preguiça e Vila Ruiva, permitiu separar a associação de elementos que traduz a mineralização (As, Zn, Pb, Cd e Sb) da associação tradutora do contexto geológico.

A utilização da Análise Factorial das Correspondências como técnica discriminante ajudou a separa as diferentes unidades geológicas o que não foi possível efectuar com a Análise em Componentes Principais e a Análise de Correspondências.

A cartografia dos elementos vestigiais que caracterizam a associação mineralógica leva-nos a concluir que os valores mais anómalos de Zn, Pb, Cd e Sb se situam nas linhas de água que drenam a zona das escombreliras e que estes valores anómalos são traduzidos por índices de contaminação/enriquecimento de valor superior a 5.

- IX. As amostras de água superficial e subterrânea apresentam baixas concentrações em metais (Fe, Zn, Pb, Cd) e em arsénio. As baixas concentrações tem origem na ausência de minerais sulfuretados instáveis e na presença de rochas carbonatadas. Com efeito, os calcários dolomíticos existentes na zona aumentam a capacidade tampão das águas superficiais resultando valores de pH aproximadamente neutros, reduzindo assim a mobilidade dos metais.

Embora os sedimentos indiquem concentrações elevadas de elementos tóxicos (Zn, Cd, Pb e Sb) e estes estejam presentes nas escombreliras, as condições físico-químicas do meio não favorecem a sua mobilização.

- X. O material residual (escombrelira) nas minas da Preguiça e Vila Ruiva está depositado em toda a área que envolve o local de extracção.

Nas escombreliras a percentagem de amostra com granulometria inferior a 0.063mm varia entre 34 e 50% da amostra total, tornando as amostras praticamente impermeáveis (valores de percolação muito baixos).

A presença de dolomite, smithsonite, magnetite, hematite e óxidos de manganês, minerais principais na mina da Preguiça, e dolomite, smithsonite, goetite, hematite e jarosite na mina da Vila Ruiva, caracterizam mineralogicamente as escombreliras.

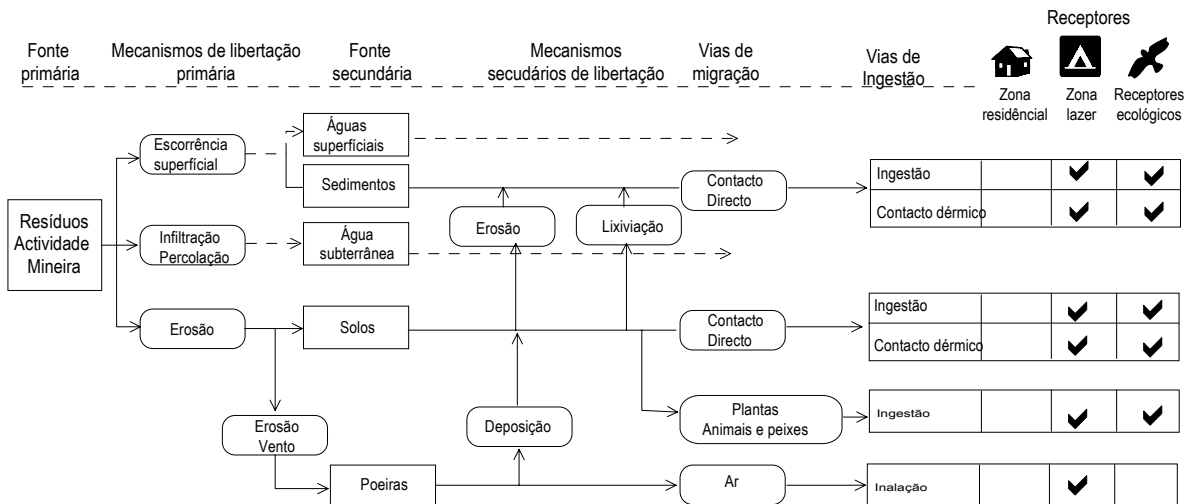
Em ambas as escombreliras, as principais fases-suporte do Zn são os minerais neoformados (smithsonite), e os amorfos de ferro e os óxidos e hidróxidos de ferro cristalino.

- XI. Aplicação da ACP aos solos das zonas envolventes das minas da Preguiça e Vila Ruiva permitiu distinguir duas associações de variáveis, a primeira (Fe-Zn-As-Cd-Sb-Pb-MN-V-

Cu-Ba-Ag-Al-K-P) evidenciando a mineralização e os calcários dolomíticos (encaixante da mineralização), a segunda (Ni-Cr-Mg-Sr) explica os xistos do Silúrico aflorando na região.

A utilização da Extração Química Selectiva permitiu estimar as fases-suporte do As, Pb,Cu e Zn nas áreas de influência e não influência das duas minas, estimar o valor do índice de risco (IR) e efectuar a sua cartografia. A comparação dos resultados obtidos quando da cartografia do IR e do índice de poluição, mostrou-nos que a cartografia do IR define de uma forma mais visível as zonas onde os valores dos metais não são toleráveis pelo sistema solo-planta-homem.

XII. Considerando os aspectos históricos da actividade das minas da Preguiça e Vila Ruiva, a sua avaliação actual e os mecanismos envolvidos na migração dos elementos vestigiais é possível apresentar um modelo conceptual relativo a aspectos de risco ecológico e humano.



Referências Bibliográficas

- ADRIANO D. C. (1986) – Trace elements in the terrestrial environment. Springer, New York. 533 pp.
- AGRICOLA G. (1546) (translated 1955) – De Natura Fossilium. Translated from the first Latin edition by Mark Chance Bandy and Jean A. Bandy. Geological Society of America, Special Paper 63.
- AHRENS L. H. (1954) – The lognormal distribution of the elements: a fundamental law of geochemistry and its subsidiary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5: 49-73.
- ALPERS C.N. & BLOWES D.W. (eds.). (1994) – Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. ACS Symposium Series, Washington, DC, v. 550, 661 p.
- ANDERSEN B. J. & JENNE E. A. (1970) – Free iron and manganese oxides of reference clays. *Soil Sci.*, 109: 163-169.
- ARAÚJO C. (1952) – Minas de ferro dos arredores de Moura. *Estudos, Notas e Trabalhos do S. F. M.*, VII (1-2):14-23.
- ASTM (1984) – American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards. Water Environmental Technology, Vol. 11.01.
- 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*, 9: 123-228.
- BELZILE N., LECOMTE P. & TESSIER A. (1989) – Testing readsorption of trace elements during partial chemical extraction of bottom sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1015-1020.
- BERROW M. J. & BURRIDGE J. C. (1980) – Trace element levels in soil: Effects of sewage sludge In: *Inorganic Pollution and Agriculture*, MAFF Reference Book No. 326, 159-190. HMSO, London.
- BÉTEKHTINE A. (1968) – *Manuel de Minéralogie Descriptive*. Edition Mir U.R.S.S., 735 pp.
- BIGHAM J.M. (1994) – Mineralogy of ochre deposits. In: Jambor, J.L. and Blowes, D.W. (eds.): *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, 22: 103-131.
- BIGHAM J.M., SCHWERTMANN U. & CARBON L. (1992) – Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. In: H. C. W. Skinner and R. W. Fitzpatrick (ed) *Biominalization*. Catena Verlag, Cremlingen-Destedt, Germany, 219 p.

BIGHAM J.M., SCHWERTMANN U., CARLSON L. AND MURAD E. (1990) – A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 54: 2743-2758.

BIGHAM J.M., SCHWERTMANN U., TRAINA S.J., WINLAND R.L. AND WOLF, M. (1996) – Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters *Geoch. Cosmoch. Acta*, 60(2): 185-195.

BLOWES D.W. & J.L. JAMBOR (1990) – The pore-water geochemistry and mineralogy of the vadose zone of the Waite Amulet mine tailings impoundment, Noranda, Quebec. *Appl. Geochem.*, 5:327-346.

BLUME H. P. & SCHERTMANN U. (1969) – Genetic evaluation of the profile distribution of aluminum, iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33: 348-444.

BOLLE J. N., MARTIN H., SONDA F., CARDOSO FONSECA, E. (1988) – Selective Chemical Extraction of uranium from mineral, soil and stream sediments samples at Horta da Vilarica, northeastern-Portugal. *Uranium*, 4: 327-340.

BOWELL R. J. (1994) – Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Appl. Geochem.*, 9: 279-286.

BRYNER L. C., WALKER R. B. & PALMER R. (1967) – Some factors influencing the biological and non-biological oxidation of sulfide Minerals.- *Transact. Soc. Minig Eng., A.I.M.E.*, v. 238: 56-65.

CALMANO W. & FÖRSTNER, U.(1983) – Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. *Sci. Total Environ.*, 28: 77-90.

CARDOSO FONSECA (1973) – Rapport technique de prospection géochimique. P.N.U.D. Cotonou République du Dahomey.

CARDOSO FONSECA E. (1981) – Géochemie de surface de mineralizations sulfurées en milieux silico-alumineux et carbonaté (Portugal). Contribution á l'étude des mécanismes de dispersion du Pb et du Zn par voie chimique sélective. Tese de Doutoramento, Univesidade de Lovaina, 224 pp.

CARDOSO FONSECA E. (1982) – Emploi de l'extraction chimique sélective séquentielle et détermination des phases-support du Pb et du Zn en milieux silico-alumineux lors de l'altération supèrgene du prospect de Sanguinheiro (SE Aveiro – Portugal). *Comunicações Serviços Geológicos Portugal*, 68 (2): 267-283.

CARDOSO FONSECA E. (1986) – Cinétique de la selectivité des minéraux de cuivre en extraction chimique séquentielle: application à la détermination des supports minéralogiques du cuivre dans un chapeau de fer em milieu silicaté. *Revista da Uni. Aveiro-Geociências*, 1(1/2): 41-48.

CARDOSO FONSECA E. (1988) – Fracções granulométriques versus phases – support du Zn et Pb dans des échantillons de sols et de sediments en environnement silico – alumineux: exemple du prospect de Sanguinheiro (SE Aveiro – Portugal). *Comunicações Serv. Geol. de Portugal*, 8 (2): 267-283.

CARDOSO FONSECA E. & MARTIN H. (1982) – Distribution des éléments Pb, Zn, Fe et Mn dans la zone d'oxidation du gisement de Balsa-Portel (alto Alentejo-Portugal) et détermination des phases-support du Pb et du Zn par extraction chimique sélective séquentielle. *Bol. Soc. Geológica de Portugal*, vol. XXIII: 91-100.

CARDOSO FONSECA E. M. & FERREIRA DA SILVA E. (1998) – Application of selective extraction techniques in metal-bearing phases identification: a south european case study. *J. Geochem. Explor.*, 61: 203-212.

CARDOSO FONSECA E., ARAÚJO J. R. HALL A. & LUCAS M. F. (1984) – Variação sazonal do Cu, Zn e Pb na bacia hidrográfica do rio Vouga: implicações. *Memórias e Notícias. Publicações do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra*, nº 98: 101-123.

CARDOSO FONSECA E., CLAUDINO CARDOSO J., ESTELA MARTINS, M. & MARGARIDA VAIRINHO, M. (1992) - Selective extraction of Cu from selected mineral and soil samples: enhancement of Cu geochemical anomalies in southern Portugal. *J. Geochem Explor*, 43: 249-263.

CARDOSO FONSECA E., FERREIRA DA SILVA E., MARTINS M. E., PATINHA C., MORENO F. & REIS A. P. (1999) – Extracção Química Selectiva: Princípios e Problemas. *Geociências. Rev. Univ. De Aveiro*, 13(1/2): 45-57.

CARDOSO FONSECA, E. & MARTIN, H. (1986) – The selective extraction of Pb and Zn in selected mineral and soil samples. Application in geochemical exploration (Portugal). *J. Geochem Explor*, 26 (3): 231-248.

CARDOSO J. C. P. (1995) – Utilização da análise em componentes principais, variografia e krigagem factorial na identificação de anomalias geoquímicas, empregando sedimentos de linhas de água como meio amostral. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 244 pp.

CARPENTER R. H., POPE T. A. & SMITH R. L. (1975) – Fe-Mn oxide coatings in stream sediment geochemical surveys. *J. Geochem. Explor.*, 4: 349-363.

Carr J.R. (1995) – *Numerical Analysis for the Geological Sciences*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.

CARROLL ANN HODGES (1995) – *Mineral Resources, Environmental Issues and Land Use*. Science, Vol 268.

CARVALHO A. D. (1971) – Minas de Cu e Pb entre o Caima e o Alfusqueiro. I Cong. Hisp.-Luso-Americano. Tomo I, secção 4, D.G.M. Lisboa.

CARVALHO CARDOSO J. (1965) – Os solos de Portugal – sua classificação, caracterização e génese. I-A sul do rio Tejo. Direcção Geral dos Serviços Agrícolas, Lisboa.

CARVALHO CARDOSO J., TEIXEIRA BESSA & BRANCO MARADO M. (1971) – Carta dos solos de Portugal (1:1.000.000). *Agron. Lusit.*, 33: 481-602.

CARVALHO D. & ALVES C. (1970) – Notícia explicativa da folha 43-D da Carta Geológica de Portugal.

CARVALHO D., GOINHAS J., OLIVEIRA V. & RIBEIRO A. (1971) – Observações sobre a Geologia de Portugal e consequências metalogenéticas. *Estudos Notas e Trabalhos do S. F. M.*, XX (1-2): 153-199.

CARVALHOSA A. (1965) – Contribuição para o conhecimento geológico da região entre Portel e Ficalho (Alentejo). *Mem. Serv. Geol. Portugal*, Lisboa, 11 (N.S.).

CARVALHOSA A. (1966) – Sobre uma estrutura em anticlinal na área de Portel (Alentejo). *Boletim de Minas*, Lisboa, 3(4): 233-237.

CARVALHOSA A. (1967) – Carta Geológica à escala 1/5 000. Notícia explicativa da folha 40-D. *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa.

CHAO T. T. & JR. THEOBALD (1976) – The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Econ. Geol.*, 71: 1560-1569.

CHAO T. T. (1972) – Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36: 764-768.

CHAO T. T. (1984) – Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *J. Geochem Explor*, 20 (1), 101-135.

CHENG Q., AGTERBERG F. P. & BALLANTYNE S. B. (1994) – The separation of geochemical anomalies from background by fractal methods. *J. Geochem. Explor.*, 51: 109-130.

CHENG Q., AGTERBERG F. P. & BONHAM-CARTER G. F. (1995) – A spatial analysis method for geochemical anomaly recognition. CAMI'95: 3rd Canadian Conference on Computer Application in the Mineral industry, Montréal, Québec, Canada, p. 27-36.

CHENG Q., BONHAM-CARTER G. F., HALL G. E. M. & BAJC A. (1997) – Statistical study of trace elements in the soluble organic and amorphous Fe-Mn phases of surficial sediments, Sudbury Basin. 1. Multivariate and spatial analysis. *J. Geochem. Explor.*, 59: 27-46.

CHON H.-T., CHO C.-H., KIM K.-W. & MOON H.-S. (1996) – The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea. *Appl. Geochem.*, 11: 69-76.

COKER W. B. (1996) – President's message. Newsletter for the Association of Exploration Geochemists, *Explore* N^o. 92.

COLETO FIANO, I. & MAESTRO SALMERON, M. T. (1988) – Recogida y conservación de muestras. (in *Agnas Subterráneas: instrumentation, medida e toma de muestras*). Prende XXI S.A., 387pp.

COSTA L. R. (2000) – Indústria Mineira: Integração ou Conflito?. *Boletim de Minas*, 37(1). Instituto Geológico e Mineiro.

COSTA L. R., LEITE M. M. (2000) – A Recuperação Ambiental de Áreas Mineiras Degradadas nas Políticas de Integração da Indústria e Ambiente do Ministério da Economia. *Boletim de Minas*, 37 (3). Instituto Geológico e Mineiro.

CUSTODIO E. & LLAMAS M. R. (1976) – *Hidrología subterránea*. Ed. Omega, Barcelona, 2350 p.

DAVID M. (1977) – *Geostatistical Ore Reserve Estimation*, Elsevier, New York.

DAVIS J.C. (1986) – *Statistics and Data Analysis in Geology*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 289 p.

DE ENDREY A. S. (1963) – Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method. *Clay Miner. Bull.*, 29(5): 209-217.

DECRETO LEI N^o 236/98 – Diário da República n^o 1^a série de 1 de Agosto de 1998: 3676-3722.

DOLD B. & FONTBOTÉ L. (2001) – Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochem Explor*, 74: 3-55.

ELLIOT H. A., DEMPSEY B. A. & MAILLE M. J. (1990) – Content and fractionation of heavy metals in water treatment sludges. *J. Environ. Quali.*, 19: 330-334.

EMMERICH W. E., LUND L.J., PAGE A. L. & CHANG A. C. (1982) – Solid phase forms of heavy metals in swage sludge treated soils. *J. Environ. Quali.*, 11: 178-181.

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.

FARIAS P., GALLASTEGUI G., GONZALEZ LODEIRO F., MARQUÍNEZ J., MARTIN PARRA L. M., MARTÍNEZ CATÁLAN J. R., PABLO MACIA J. G. & RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ L. R. (1987) – Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central. In: IX Reunión sobre Geología do Oeste Peninsular (Porto, 1985). *Mem. Mus. Labor. Miner. Geol. Fac. Ciên. Univ. Porto*, 1: 411-431.

FEIO M. (1951) – A evolução do relevo do Baixo Alentejo e Algarve. *Com. Geol. Port.*, 32:303-481.

FERGUSON K. D., ERICKSON P. M. (1988) – Pre-mine prediction of acid mine drainage. In *Environmental Management of Solid Waste - Dredged Material and Mine Tailings*, W. Salomons and U. Förstner (eds.). Springer-Verlag, New York. p. 24-43.

FERGUSON JE (1990) – The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, Oxford.

FERREIRA DA SILVA E., PATINHA C. E CARDOSO FONSECA E. (1997) – Identificação das fases suporte do Cu, Zn e Pb em amostras de sedimentos utilizando a extracção química sequencial. Estudo comparativo em contextos antrópicos diferenciados (Agueda – Portugal). I Congresso Ibérico de Geoquímica. VII Congresso de Geoquímica de Espanha. Soria – Espanha, Livro de Actas, Cedex Ed.: 183 – 191.

FERREIRA DA SILVA E., REIS P. & CARDOSO FONSECA E. (1995a) - Identificação das fases-suporte do Cu, Pb, Ni e Cr em amostras de solo colhidas no perímetro industrial de Águeda. *Geociências. Rev. Univ. De Aveiro*, 9(1-2): 133-142.

FERREIRA DA SILVA E., REIS P. & CARDOSO FONSECA E. (1995b) - Identificação das fases-suporte do Cu, Pb, Ni e Cr em amostras de solo colhidas em contexto geológico recente com forte influência antropogénica. IV Congresso Nacional de Geologia. Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto. Memória nº 4. 511-514.

FERREIRA DA SILVA, E. (1995) – Geoquímica de elementos maiores e vestigiais em sistemas perturbados. Contribuição para a caracterização ambiental do concelho de Águeda utilizando meios amostrais diferenciados. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, 386pp.

FERRIS F. G., TAZAKI K. & FYFE W. S. (1989) – Iron oxides in acid mine drainage environments and their association with bacteria. *Chem. Geol.* 74: 321-330.

FILIPEK L. H. & OWEN R. M. (1979) – Geochemical association and grain size partitioning of heavy metals in lacustrine sediments. *Chem. Geol.*, 26: 105-117.

FILIPEK L. H. & THEOBALD P. K. (1981) – Sequential extraction techniques applied to a porphyry copper deposit in the Basin and Range Province. *J. Geochem. Explor.*, 14: 155-174.

FILIPPOU D. & DEMOPOULOS G.P. (1997) – Arsenic Immobilization by Controlled Scorodite Precipitation. *JOM*, 49(12): 52-55.

FLEISCHER M. (1955) – Minor elements in some sulfide minerals. *Econ Geol 50th Anniv Vol*, pp 970-1024.

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

FLETCHER W. K. (1981) – Analytical methods in geochemical prospecting. *Handbook of Exploration Geochemistry*, Elsevier. V. 1, 255 pp.

FÖRSTNER U. (1993) – Metal speciation – General concepts and applications. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 5-23

FÖRSTNER U. (1995) – Non-linear release of metals from aquatic sediments. In W. Salomons & W. M. Stigliani (Eds), *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments. Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses*, Springer-Verlag, p. 247-307.

GARCIA PEREIRA H. & SOUSA A. J. (1988 – 2001) – Análise de dados para tratamento de quadros multidimensionais. *Textos de apoio ao Curso Intensivo de Análise de Dados*. 105 pp.

GARDNER, G. AND SAMPAT, P. (1998) – Mind over Matter: Recasting the Role of Materials in Our Lives. Worldwatch Paper 144. Worldwatch Institute: Washington DC.

GARRET R. G. (1969) – The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. *Econ. Geol.*, 64: 568-574.

GARRET R. G. (1973) – The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. *Econ. Geol.*, 68: 282-283.

GATEHOUSE S., RUSSEL D. W. & VAN MOORT J. C. (1977) – Sequential soil analysis in exploration geochemistry. *J. Geochem. Explor.*, 8: 483-494.

GIBBS R. J. (1977) – Transport phases of transition metals in Amajon and Yukon rivers. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 88: 829-843.

GIBSON J. J. & FARMER J. G. (1986) – Multistep sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environ. Pollution Ser. B*, 11: 117-135.

GOINHAS J. A. C. (1971) – Estudo geológico-económico preliminar dos jazigos de Zn/Pb da região de Portel (Alentejo). I Congresso Hispano Luso-Americano de Geologia Económica, Madrid e Lisboa, 4(2): 621-642.

GOINHAS J. A. C. (1981) – La faja de zinc del sur de Portugal. *Boletim Geológico y Minero*, Madrid, 91(2): 293-342.

GOLDBERG I. S. (1998) – Vertical migration of elements from mineral deposits. *J. Geochem. Explor.* 61, 191-202.

GOMES A. A. R., BARROS J. J. O. & ARAÚJO C. (1958) – Formações zincíferas da serra da Preguiça. *Estudos Notas e Trabalhos do S.F. M.*, XIII (1-2): 47-72.

GOSSELIN A., BLACKBURN D. & BERGERON M. (1999) – Assessment Protocol of the applicability of ore-processing technology to treat contaminated soils, sediments and sludges. *Eco-Technology, Innovation Section Technology Development and Demonstration Program Environmental Protection Environment Canada (Québec Region)*. 142 pp.

GRANT J. A. (1986) – The isocon diagram-A simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Econ. Geol.*, 81: 1976-1982.

GUPTA S. K. & CHEN K. Y. (1975) – Partitioning of trace elements in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.*, 10: 129-158.

HALL, G. E. M., VAIVE J. E., BEER, R. & HOASHI M. (1996) - Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J. Geochem Explor*, 56: 59 – 78.

HAUSMANN, M.R., (1990) – *Engineering Principles of Ground Modification*, McGraw-Hill, New York, 632.

HICHEY M. G. & KITTRICH J. A. (1984) – Chemical partitioning of Cd, Cu, Ni and Zn in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J. Enviro. Qual.*, 13: 372-376.

HOFFMAN S. J. & FLETCHER W. K. (1979) – Extraction of Cu, Zn, Mo, Fe and Mn from soils and sediments using a sequential procedure. In: J. R. Watterson and P. K. Theobal (eds.), *Geochemical Exploration*, pp 289-299. Association of Exploration Geochemists, Rexdale, Ontario, Canada.

HOFFMAN S. J. & FLETCHER W. K. (1981) – Detailed lake sediment geochemistry of anomalous lakes on the Nechako Pateau, central British Columbia – Comparison of trace metal distributions in Capoose and Fish Lakes. *J. Geochem. Explor.*, 14: 221-244.

HOLMSTRÖM H, LJUNGBERG J, ÖHLANDER B (1999) – Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste. Evidence from humidity cells tests. *Environ Geol* 37:267-280.

HORSNAIL R. F, NICHOL I. & WEBB J. S. (1981) – Influence of variations in secondary environment on the metal content of drainage sediments. *Q. Colo. Sch. Mines*. 64: 307-322.

HYO-TAEK C. & HWANG J.-H. (2000) – Geochemical characteristics of the acid mine drainage in the water system in the vicinity of the dogye coal mine in Korea. *Environ. Geochem. Health* 22: 155–172.

IYENGAR S. S., MARTENS D. C. & MILLER W. P. (1981) – Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Sci. Sci. Am. J.*, 45: 735-739.

JACKSON M. L. (1958) – *Soil Chemical Analysis*. Elsevier, Englewood Cliffs, NJ.

JACKSON M. L. (1985) – *Soil Chemical Analysis – An Advanced Course*, 2nd ed. Published by the autor, Department of Soil Science, University of Wisconsin, Madison, WI.

JAMBOR J.L. & BLOWES D.W. (1994) – *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, v. 22, 438p.

JAMBOR J.L. & BLOWES D.W. (1998) – Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine waste. In: Cabri, L. J. and Vaughan, D.J. (eds.): *Short Course Handbook on Ore and Environmental Mineralogy*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, 27: 367-401.

JAMBOR J.L. (1994) – Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, 22: 59-102.

JAMBOR J.L. AND BLOWES D.W. (1998) – Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine waste. In: Cabri, L. J. and Vaughan, D.J. (eds.): Short Course Handbook on Ore and Environmental Mineralogy. Mineralogical Association of Canada, Nepean, 27: 367-401.

JIMENEZ-ESPINOSA R., SOUSA A. J. & CHICA-OLMO M. (1993) – Identification of geochemical anomalies using principal component analysis and factorial kriging analysis. J. Geochem Explor, 46: 245-256.

JOURNEL A.G. & HUIJBREGTS CH.J. (1978) – Mining Geostatistic. Academic Press, San Diego, 600 pp.

JOURNEL A.G. (1988) – Geostatistics for Environmental Sciences. Las Vegas, Environmental Protection Agency.

JULIVERT M., FONTBOTÉ J. M., RIBEIRO A. & CONDE L. E. N. (1974) – Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, Escala 1:1000.000. Memória Explicativa, 113pp. Instituto Geológico y Mineiro de España. Madrid.

KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. (1984) – Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, FL. 315 pp.

KELLER C. & VEDY J. C. (1994) – Heavy metals in environment: Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. J. Environ. Qual., 23: 987-999.

KERSTEN M. & FOERSTNER U. (1986) – Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine coastal sediments. Water Sci. Technol., 18: 121-130.

KESLER, S. E. (1997) – Acid mine drainage, unpublished lecture notes, course GS425, University of Michigan at Ann Arbor, p. 79- 91.

KHEBOIAN C. & BAUER C. F. (1987) – Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. Anal. Chem., 59: 1417-1423.

KIM K.-K., KIM K.-W, KIM J.-Y, KIM I. S., CHEONG Y.-W. & MIN J.-S. (2001) – Characteristics of tailings from the closed metal mines as potential contamination source in South Korea. Environmental Geology, 41: 358-364.

KLEINMANN R.L.P., CRERAR D.A., PACELLI R.R. (1981) – Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Eng.* March 1981.

KOONER Z.S. (1993) – Comparative study of adsorption behaviour of copper, lead and zinc onto goethite in aqueous systems. *Environ. Geol.*, 21: 242-250.

KRISHNAMURTI G. S. R. (2000) – Speciation of Heavy Metals: An Approach for Remediation of Contaminated soils. In *Remediation Engineering of contaminated Soils*. Edited by Donald L. Wise, Debra J. Trantolo, Edward J. Cichon, Hilary I. Inyang & Ulrich Stottmeister. Marcel Deckker. 693-714.

KRISHNAMURTI G. S. R., HUANG P. M., VAN REES K. C. J., KOZAK L. M. & ROSTAD H. P. W. (1995) – Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst*, 120: 659-665.

LAND M. (1998) – Weathering of till in northern Sweden and its implications for the geochemistry of soil water, groundwater and stream water. Doctoral thesis, Luleå University of Technology, Sweden, 35 pp.

LAVKULICH L. M. & WIENS J. H. (1970) – Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effect on selected mineral constituents. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34: 755-758.

LE RICHE H. H. & WEIR A. H. (1963) – A method of studying trace elements in soil fractions. *J. Soil Sci.*, 14: 225-235.

LECOMTE, P. AND SONDAG, F. (1980) – Regional geochemical reconnaissance in the Belgian Ardennes, secondary dispersion patterns in stream sediments. *Mineral. Depo.*, 15 (1): 47 - 60.

LEPELTIER C. (1969) – A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Econ. Geol.*, 51: 538-550.

LJUNGBERG J. & ÖHLANDER B. (2001) – The geochemical dynamics of oxidizing mine tailings at Laver, northern Sweden. *J. Geochem Explor*, 74: 57-72.

LOTZE F. (1945) – Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotekt. Forsch.*, 6: 78-92 (tra. J. M. Rios, 1950 Observaciones a respecto de la division de los variscides de la Meseta Ibérica Publicaciones Extranjeras sobre Geologia de Espanã, Instituto Lucas Malladas, 5, 27:149-166).

MAHER W. A. (1984) – Evaluation of sequential extraction scheme to study associations of trace elements in estuarine and oceanic sediments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 32: 339-344.

MANN A. W., BIRRELL R. D., MANN A. T., HUMPHREYS D. B. & PEDRIX J. L. (1998) – Application of the mobile metal ion technique to routine geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.* 61: 87-102.

MARTINS M. E. R. (1988) – Geoquímica de superfície na zona de influência da mineralização sulfureta do Sanguinheiro. Contribuição para a optimização dos métodos de prospecção do Pb e Zn em amostras de sedimentos de linhas de água. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 136 pp.

MATHERON G. (1970) – La Théorie des variables régionalisées, et ses applications. Fascicule 5. Centre de Morphologie Mathématique, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 212 pp.

MATOS J. & ROSA C. (2001) – Diagnóstico preliminar de minas abandonadas – área sul. Relatório interno IGM, 276 pp.

MCKEAGUE J. A. & DAY J. H. (1966) – Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46: 13-22.

MCLAREN R. G. & CRAWFORD D. V. (1973) – Studies on soil copper. I. The fractionation of Cu in soils. *J. Soil Sci.*, 24: 172-181.

MCLAREN R. G., LAWSON D. C. & SWIFT R. S. (1986) – The forms of cobalt in some Scottish soils as determined by extraction and isotope exchange. *J. Soil Sci.*, 37: 223-234.

MEHRA O. P. & JACKSON M. L. (1960) – Iron Oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Miner.*, 7: 317-327.

MIESCH A.T. (1981) – Estimation of geochemical threshold and its statistical significance. *J. Geochem. Explor.*, 16: 49-76.

MILLER W. P. & MCFEE W. W. (1983) – Distribution of Cd, Zn, Cu and Pb in soils of industrial north western Indiana. *J. Environ. Qual.*, 12: 29-33.

MONTEIRO M. M. & ABREU M. M. (1995) – Erosion and Conservation of Red Mediterranean Soils in the South of Portugal. Third International Meeting on Red Mediterranean Soils, Greece, 228-230 pp.

MORENO, F. S. B. A. (2000) – Estudo dos mecanismos de dispersão de elementos vestigiais em sedimentos de corrente e águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Antuã. Avaliação de riscos e classificação de vulnerabilidades. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, 243pp.

MORENO, F., FERREIRA DA SILVA E., GIL M. C. & CARDOSO FONSECA E. (1999) – Evolution des teneurs en As dans un drainage à l'aval d'une ancienne exploitation minière. *Chron. Rech. Min.*, 534: 3-7.

MORIN A.K. & HUTT N.M. (1997) – Environmental geochemistry of mine site drainage. Practical theory and case studies. MDAG Publishing, Vancouver, 333 p.

NICHOL I., HORSNAIL R. F. & WEBB J. S. (1967) – Geochemical patterns in stream sediment related to precipitation of manganese oxides. *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. B*, 76: 113-115.

NIELSEN D., HOYT P. B. & MACKENZIE A. F. (1986) – Distribution of soil Zn fractions in British Columbia interior orchard soils. *Can. J. Soil Sci.*, 66: 445-454.

NIMICK D. A. & MOORE J. N. (1991) – Prediction of water-soluble metal concentration in fluvially deposited tailings sediments, Upper Clark Fork Valley, Montana, U.S.A.. *Appl. Geochem.*, 6: 635-646.

NORDSTROM D. K. (1977) – Hydrogeochemical and microbiological factors affecting the heavy metal chemistry of an acid mine drainage system. Diss. Stanford University, Stanford, Calif., 190 p.

Nordstrom D. K. (1979) - Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals in Acid Sulfate Weathering. *Soil Sci. Soc. America Spec. Pub.* 10, 37-56pp.

NORDSTROM D. K. (1982) – Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Kittrick, J.A.; Fanning, D.S., L.R. (Eds.): *Acid sulfate weathering*. Soil Sci. Soc. of America: 37-56.

NORDSTROM D. K., JENNE E.A. & BALL J.W. (1979) – Redox equilibria of iron in acid mine waters. In: Jenne, E.A. (Ed.): *Chemical modeling in aqueous systems*. Am. Chem. Soc. Symp. Washington, D.C., Series 93: 51-79.

NORDSTROM D.K. & ALPERS C.N. (1999) – Geochemistry of acid mine waste. In: Plumlee, G. S. and Logsdon, M.J. (Eds.), *Reviews in Economic Geology, The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, techniques, and health issues*, v. 6A: 133-160.

ÖHLANDER B., BILLSTRÖM K. & HÅLENIUS E. (1989) – Geochemistry of the Proterozoic wolframite-bearing greisen veins and the associated granite at Rostberget, northern Sweden. *Chem. Geol.* 78: 135-150.

ÖHLANDER B., INGRI J. & PNTÉR C. (1991) – Geochemistry of till weathering in the Kalix river watershed, northern Sweden. In: Rosén K, (ed). *Chemical weathering under field conditions*, Swedish University of Agricultural Sciences, Report 63, Uppsala, Sweden, 1-18.

OLIVEIRA J. T.(coord) (1992) – Carta Geológica de Portugal na escala 1/200 000. Notícia explicativa da folha 8. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

OLIVEIRA V. & PIÇARRA A. (1986) – Litoestratigrafia do Anticlinório de Moura-Ficalho (Zona Ossa Morena). Bol. Inf. Soc. Geol. Port. 2(13).

OLIVEIRA V., NOLASCO, MATOS J. (1994) – Projecto 2.1.4 Prospecção de Cu, Pb, Zn e metais associados da região de Moura-Ficalho. Relat. Inter. IGM.

ORSINI L. & BERMOND A. P. (1994) – Copper bioavailability in calcareous soil samples. Part 1. Chemical fractionation of copper. Environ. Technol., 15: 695-700.

PAPP C. S. E., FILIPEK L. H. & SMITH K. S. (1991) – Selectivity and effectiveness of extractants used to release metals associated with organic matter. Appl. Geochem., 6: 349-353.

PARSONS, M. L.; MAJOR, S. AND FORSTER, A. R. (1983) - Trace element determination by Atomic Spectroscopic Methods. Status of Art. Applied Spectroscopy, 37(5); 411 - 418.

PATINHA C. (1996) – Distribuição de elementos maiores e vestigiais em meios amostrais diferenciados. Contribuição para o conhecimento da influência da actividade antrópica na qualidade da água em fontenários do Concelho de Águeda. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro. 155 pp.

PATINHA C., FERREIRA DA SILVA E. & CARDOSO FONSECA E. (2000) – Old Mining Site Characterization by Sequential Chemical Extraction: A Case Study in Portugal. Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe. Prague, Czech Republic.

PATINHA C., FERREIRA DA SILVA E. & CARDOSO FONSECA E. (2001) – The selective Extraction of Arsenic in Selected Minerals and tailing Samples. The 20th International Geochemical Exploration Symposium (IGES) – “ Geochemistry and Exploration: 2001 and Beyond” - Santiago do Chile.

PAWLUK S. (1972) – Measurement of crystalline and amorphous iron removal in soils. Can. J. Soil Sci., 52: 119-123.

PERKINS E. H., NESBITT H. W., GUNTER E. D., ST-ARNAUD L. C. (1995) – Critical review of geochemical processes and geochemical models adaptable for prediction of acidic drainage from waste rock. MEND Program Report 1.42.1. Mine environment neutral drainage program (MEND), Canada.

PLUMLEE G.S. (1999) – The environmental geology of mineral deposits. In: Plumlee, G. S. and Logsdon, M.J. (Eds.) Reviews in Economic Geology, The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues, 6A, p. 71-116.

PLUMMER L.N., JONES B. F. & TRUESDAL A. H. (1984) – WATEQF-A Fortran IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters: U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 76-13, 70p.

QUENTAL L. M. A. R. (1996) – Desenvolvimento de Sistemas de Integração de dados na Prospecção de Recursos Naturais. Relatório de Actividade 1995, IGM.

RIBEIRO A. (1979b) – Cadre structural et géotectonique. In: Ribeiro A., Antunes M. T., Ferreira M. P., Rocha R. B., Soares A. F., Zbyszewski G., Almeida F. M., Carvalho D. Monteiro J. H., Eds, Introduction à la géologie générale du Portugal, p. 8-31. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa.

RIBEIRO A., SANDERSON D. & SW-IBERIA COLLEAGUES (1996) – Transpressional orogeny in the Variscides. In: Gee, D. & Zeyen H. J., Eds Europrobe'96-Lithosphere Dynamics; Origin and Evolution of Continents, pp. 91-98. European Science Foundation, Uppsala University.

RIBEIRO C. (1860) – Memória sobre o grande filão metalífero que passa ao nascente d'Albergaria a Velha e Oliveira d'Azemeis. Mem. Acad. Real Ciênc., N.S., 2, II: 5-105.

RIMSTIDT J.D., CHERMAK J.A. AND GAGEN P.M. (1994) – Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In: Alpers, C.N. and Blowes, D.W. (eds.): Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. ACS Symposium Series, Washington, DC, 550: 2-13.

RITCEY G.M. (1989) – Tailings management. Elsevier Science Publ, New York, p. 969.

RIVEROS P. A., DUTRIZAC & SPENCER P. (2001) – Arsenic Disposal Practices in the metallurgical industry. Canadian Metallurgical Quarterly 40 (4): 395-420.

RULE J. H. & ALDEN R. W. (1992) – Partitioning of Cd in geochemical fractions of anaerobic estuarine sediments. Estuarine Coastal Shelf Sci., 34: 487-499.

SALOMANS W. & FÖERTNER U. (1980) – Trace metal analysis of polluted sediments. II. Evaluation of environmental impact. Environ. Technol. Lett., 1: 506-517.

SALOMANS W. & FÖERTNER U. (1984) – Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, New York.

SALOMONS W. (1995) – Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52: 5-23.

SANTOS OLIVEIRA J. M., MACHADO M. J. C., PEDROSA M. Y., ÁVILA P. F., LEITE M. M. (1999) – Programa de Investigação e Controlo Ambientais em Áreas do País com Minas Abandonadas: Compilação de Resultados. *Estudos, Notas e Trabalhos*, Tomo 41. Instituto Geológico e Mineiro.

SASSOON, M. (2002) – Environmental Aspects of Mine Closure in Mine Closure and Sustainable Development. In: Khanna, T. (Ed.) *Mine Closure and Sustainable Development. Proceedings of a Workshop organised by the World Bank and the Metal Mining Agency of Japan*, Washington, March 2000. Mining Journal Books Ltd.: London.

SATO M. (1960) – Oxidation of sulphide orebodies. II. Oxidation mechanism of sulphide minerals at 25°C. - *Economic Geology*, v. 55, p. 1202-1231.

SATO M. (1992) – Persistency-field Eh-pH diagrams for sulfides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulfide ore bodies. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 56: 3133-3156.

SAUERBECK D. R. & RIETZ E. (1983) – Soil chemical evaluation of different extractants for heavy metals in soils. In: *Comm. Europe Communities Report EUR 8022. Environ. Eff. Org. Inorg. Contam: Sewage Sludge*, CA 99: 193726, 147-160.

SCHALSCHA E. B., MORALES M., AHUMADA I., SCHIRADO T. & PRATT P. F. (1980) – Fractionation of Zn, Cu, Cr and Ni in waste water solids and in soil. *Agrochimica*, 24: 361-368.

SCHALSCHA E. G., MARLAES M., VERGARA I. & CHANG A. C. (1982) – Chemical fractionation of heavy metals in waste-water effected soils. *J. Water Pollution Control Fed.*, 54: 175-180.

SCHOER J. & EGGERSGLUESS D. (1982) – Chemical forms of heavy metals in sediments and suspended matter of Weser, Elbe and Ems Rivers. *Mitt. Geol. Paleontol. Inst., Univ. Hamburg*, 52: 667-685.

SCHWERTMANN U. (1973) – Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.*, 53: 244-246.

SCHWERTMANN U., BIGHAM J.M. AND MURAD E. (1995) - The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. *Europ. J. Mineral.*, v. 7, p. 547-552.

SHUMAN L. M. (1979) – Zinc, Manganese and copper in soil fractions. *Soil. Sci.*, 127: 10-17.

SHUMAN L. M. 1982 – Separating soil iron and manganese oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Sci. Am. J.*, 46: 1099-1102.

SHUMAN L. M. 1983 – Sodium hyochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci. Am. J.*, 47: 656-660.

SHUMAN L. M. 1985 – Fractionation method for soil micro elements. *Soil Sci.*, 140: 11-22.

SILVA, J. M. (1956) – Calcários cristalinos da região de Portel. *Estudos, Nota e Trabalhos do S. F. M.*, XI (2-3): 4-23.

SILVEIRA D. J. & SOMMERS L. E. (1977) – Extractability of Cu, Zn, Cd and Pb in soils incubated with sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 6: 47-52.

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

SINCLAIR A. J. (1991) – A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: probability plots revisited. *J. Geochem. Explor.*, 41: 1-22.

SMITH K.S., PLUMLEE G.S., AND FICKLIN W.H. (1994) – Predicting water contamination from metal mines and mining wastes: Notes, Workshop #2, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage: U.S. Geological Survey Open-File Report 94-264, 112 p.

SOARES DE ANDRADE A. (1966) – Os jazigos estratóides do Maciço de Evora. *Mem. Not. Coimbra*, 61, 577 pp.

SOARES DE ANDRADE A. (1969) – Contribution à l'étude géologique et métallogénique des gisements plombo-zincifère et cuprifère d'Algares do Portel (Alentejo-Portugal). Thèse 3ème cycle, fac. Sc. Un. Nancy.

SOARES DE ANDRADE A. (1972) – Problèmes géologiques et métallogéniques de l'Alentejo Central (Portugal). *Mem. Not., Coimbra*, 73.

SONDAG F. (1981) – Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in a area contaminated by old mine workings. *J. Geochem. Explor.*, 15(1/3): 645-652.

SOUSA P. & SOUSA A. J. (2000) – ANDAD versão 6.0b. CVRM / IST.

SPOSITO G., LUND L. J. & CHANG A. C. (1982) – Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge I: Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Sci. Am. J.*, 46: 260-264.

STANLEY C. R. & SINCLAIR A. J. (1989) – Comparison of probability plots and the gap statistic in the selection of thresholds for exploration geochemistry data. *J. Geochem. Explor.*, 32: 355-357.

STOVER R. C., SOMMERS L. E. & SILVIERA D. J. (1976) – Evaluations of metals in waste water sludge. *J. Water Pollution Control Fed.*, 48: 2165-2175.

STRONG P. M., MATEOS J. P. & BAYON-CAMPOMANES P. G. (1955) – *Mineralogia descriptiva*, t. II. C.S.I.C., Instit. José de Acosta, 2ªed, Madrid, 536 pp.

STUMM W & MORGAN JJ. (1981) – *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. J. Wiley & Sons, Inc.: New York; 780.

SWARTJES F. A. (1999) – Risk-Based Assessment of Soil and Groundwater Quality in the Netherlands: Standards and Remediation Urgency. *Risk Analysis*, 19 (6): 1235-1249.

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

TACK F.M. & VERLOO M.G. (1995) – Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 59: 225-238.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M. (1979) – Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51(7): 844-851.

TILLER K. G., HONEYSETT J. L. & DE BRIES M. P. C. (1972) – Soil zinc and its uptake by plants. II. Soil chemistry in relation to prediction of availability. *Austral. J. Soil Res.*, 10: 165-182.

TOBIAS F. J., BECH J. & ALGARRA P. S. (1997) – Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *Sci. Total Environ.*, 206: 255-256.

TOMLINSON D. L., WILSON J. G., HARRIS C. R. & JEFFREY D. W. (1980) – Problems in the assessment of heavy-metals levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol. Meeresunters.*, 33: 566-575.

UNITED STATES NATIONAL ACADEMY OF ENGINEERING (1989) – *Technology and Environment*. National Academy Press, Washington.

VAIRINHO M. M. & CARDOSO FONSECA E. (1989a) – Distribuição do Fe, Mn, Zn, Pb e Cu na zona de oxidação supergênica do jazigo da Preguiça (Alto Alentejo, Portugal). *Determinação das fases-*

suporte do Zn, Pb e Cu por extracção química selectiva sequencial. *Geociências. Rev. Univ. de Aveiro*, 4 (1): 97-110.

VAIRINHO M. M. & CARDOSO FONSECA E. (1989b) – Estudo químico e mineralógico do chapéu de ferro da mineralização sulfuretada da Tinouca (alto Alentejo). Determinação das fases-suporte do Cu, Zn e Pb por extracção química selectiva sequencial. *Estudos, Notas e Trabalhos, Direcção Geral de Geologia e Minas*, 31: 3-9.

VAIRINHO M. M. B. (1987) – Caracterização geoquímica de chapéus de ferro das faixas de sulfuretos polimetálicos da zona de Ossa Morena. Implicações na pesquisa de mineralizações sulfuretadas. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro. 145 pp.

VAIRINHO M. M. B. (2000) – Desenvolvimento de Sistemas de Integração de Dados na Prospecção de Recursos Minerais. Tese de Doutoramento. Universidade Técnica de Lisboa Instituto Superior Técnico. 96 pp.

VAIRINHO M. M., CARDOSO J. C. & CARDOSO FONSECA E. (1990) – Enhancement of Cu geochemical anomalies using partial extraction techniques. Application in geochemical exploration (Portugal). *Int. Symp. On Geochemical Prospecting, Geological Survey, Prague*, p 217.

VALENZUELA A., FYTAS K. & SÁNCHEZ M. (2000) – Arsenic Management in Pyrometallurgical Processes. Part I: Distribution in Smelting/Converting. *Fifth International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry*, vol. II, M.A. Sánchez, F. Vergara and S.H. Castro (editors), University of Concepción, Concepción, Chile, pp. 95-105.

WALDER I. AND SCHUSTER P. (1998) – Acid Rock Drainage. In: SARB Consulting, Inc. *Environmental geochemistry of ore deposits and mining activities. Short course Notes*, Albuquerque, New Mexico.

WEEKS T. & WAN R.Y. (2000) – Behaviour of Arsenic in Refractory Gold Ore Processing - a Case Study of PT Newmont Minahasa Raya, *Minor Elements 2000*, C.A. Young (editor), Soc. Min. Met. Expl., Littleton, CO, U.S.A., pp. 125-133.

WILLIAMS E. G., A. W. ROSE, R. R. PARIZEK, AND S. A. WATERS (1982) – Factors controlling the generation of acid mine drainage. The Pennsylvania State University final report to the U. S. Bureau of Mines, Grant G5105086, 256 p.

WILLIAMS P. A. (1990) – Oxide zone geochemistry. Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 286 pp.

WILLIAMS R. E. (1975) – Waste Production and Disposal in Mining, Milling and Metallurgical Industries. Miller Freeman Publications, Inc., 489 pp.

XIAO-QUAN S. & BIN C. (1993) – Evaluation of sequential extraction procedures for metal speciation in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal. Chem.*, 65 (6): 802-807.

YONG R. N., MACDONALD E. & COLES C. (1996) – Processes and partitioning of contaminants in contaminated sediments. *Proc. 2nd Int. Cong. Env. Geotech. Osaka, Japan*, 1: 429-436.

YONG, R. N. (2001) – *Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate and mitigation*. CRC Press LLC, 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida. 254 pp.

ZHANG C. & SELINUS O. (1997) – Spatial analyses for copper, lead and zinc contents in sediments of the Yangtze river basin. *Sci. Total Environ.*, 204: 251-262.

ANEXO I - Mina das Talhadas

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W .

ANEXO I

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W – Mina das Talhadas

Amost	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	Na	K	W
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	%	ppm	%	ppm	%	%
1	557518	500350	3	617	967	576	53.5	17	13	39	4.82	1029	8	2	3	2	4.9	150	5	27	0.02	0.039	7	18	0.21	13	0.02	3	0.67	0.01	0.18	2
2	557477	500390	3	778	1251	624	47.9	23	17	51	11.28	1146	8	2	4	2	4.8	111	5	28	0.02	0.12	7	21	0.2	14	0.02	3	0.82	0.01	0.16	2
3	557439	500448	3	899	782	644	47.3	22	18	31	5.4	991	8	2	3	2	5.2	135	6	24	0.02	0.046	6	15	0.18	11	0.01	3	0.54	0.01	0.14	2
4	557396	500472	7	573	499	505	3.5	5	1	30	45.74	2528	8	2	4	1	1.5	33	3	14	0.01	0.452	2	9	0.05	6	0.01	3	1.4	0.01	0.03	2
5	557375	500498	3	586	969	596	48.9	13	7	34	4.25	1210	8	2	3	2	5.2	161	7	33	0.02	0.031	7	17	0.21	12	0.01	3	0.61	0.01	0.17	2
6	557281	500609	2	1130	162	633	20.6	21	10	33	37.21	1966	8	2	5	3	3.4	77	4	73	0.01	0.098	4	21	0.2	14	0.01	3	0.48	0.01	0.06	2
7	557297	500607	1	686	36	160	8.9	1	1	5	47.4	998	8	2	3	1	0.5	49	3	50	0.01	0.064	1	10	0.03	6	0.01	3	0.21	0.01	0.02	2
8	557582	500257	3	481	1096	430	49.2	13	7	44	5.31	965	8	2	4	2	3.5	135	8	28	0.02	0.051	8	19	0.22	14	0.02	3	0.79	0.01	0.19	2
9	557673	500174	3	637	1278	423	55.8	19	13	62	9.43	1081	8	2	3	3	3.4	133	7	29	0.02	0.094	6	20	0.21	16	0.02	3	0.94	0.01	0.19	2
10	557696	500116	2	548	778	517	32	21	14	63	4.85	762	8	2	4	2	4.1	98	7	30	0.02	0.045	9	22	0.29	19	0.03	3	1.09	0.01	0.19	2
11	557717	500048	3	478	1442	365	39.9	16	7	55	5.6	942	8	2	3	3	2.7	128	5	36	0.02	0.053	8	26	0.3	32	0.04	3	1.14	0.01	0.22	2
12	557783	499998	3	633	2192	256	48.5	17	7	51	12.58	1242	8	2	3	3	1.8	93	7	36	0.02	0.105	6	31	0.29	25	0.04	3	1.2	0.02	0.25	2
13	557761	499957	2	681	1558	397	19	24	14	157	2.92	729	8	2	4	6	2.8	60	6	29	0.14	0.043	9	24	0.31	41	0.05	3	1.05	0.01	0.2	2
14	557681	499890	1	478	1185	261	15.1	16	10	143	2.16	433	13	2	4	6	1.6	47	3	23	0.1	0.044	10	20	0.26	39	0.04	3	0.9	0.01	0.17	2
15	558057	500450	1	7	93	85	0.3	5	2	68	1.53	15	20	2	11	7	0.3	6	3	11	0.01	0.059	19	8	0.14	28	0.02	3	5.76	0.01	0.11	4
16	558208	500429	1	7	85	83	0.3	5	2	66	1.46	16	15	2	10	7	0.3	9	3	10	0.01	0.057	19	8	0.14	27	0.02	3	5.54	0.01	0.11	5
17	558304	500392	1	4	38	39	0.3	4	1	36	1.02	8	12	2	9	4	0.3	3	3	8	0.01	0.035	17	6	0.09	25	0.02	3	3.04	0.01	0.08	2
18	558222	500289	1	4	37	38	0.3	3	1	37	1.02	5	8	2	7	4	0.2	3	3	7	0.01	0.034	15	6	0.09	24	0.02	3	3.01	0.01	0.08	2
19	558216	501214	1	5	48	60	0.3	4	1	54	1.23	13	9	2	9	6	0.3	4	3	9	0.02	0.046	15	6	0.1	19	0.01	3	4.27	0.01	0.07	3
20	558082	501328	1	27	32	145	0.3	11	6	171	1.73	21	11	2	4	11	0.5	3	3	17	0.12	0.105	19	13	0.25	58	0.05	3	3.12	0.01	0.22	2
21	557259	500879	1	26	32	146	0.3	22	14	510	2.55	11	11	2	6	6	0.3	3	4	38	0.07	0.07	20	30	0.46	57	0.1	3	2.92	0.02	0.33	2
22	556774	500640	1	36	62	225	0.5	35	23	321	3.06	31	8	2	5	8	1.1	3	3	55	0.1	0.049	16	48	0.63	57	0.09	3	2.44	0.02	0.34	2
23	556760	500805	1	50	99	139	0.3	30	13	187	4.89	17	8	2	7	4	0.2	3	4	81	0.01	0.06	23	48	0.55	58	0.11	3	2.86	0.01	0.35	2
24	556694	500094	1	45	59	102	0.3	28	8	87	4.19	15	8	2	6	5	0.2	3	3	69	0.04	0.046	18	46	0.62	39	0.11	3	2.69	0.01	0.37	2
25	556878	500149	1	38	41	51	0.3	10	7	112	2.85	27	8	2	7	3	0.2	3	4	28	0.01	0.03	19	23	0.19	15	0.02	3	1.32	0.01	0.07	2
26	557227	500141	2	477	829	143	77.6	13	5	71	2.63	711	8	2	3	5	1.2	147	18	32	0.01	0.028	10	23	0.35	28	0.02	3	0.97	0.01	0.15	2
27	557060	498819	1	67	53	145	0.8	28	10	112	2.61	26	8	2	4	4	0.7	3	3	43	0.03	0.03	15	34	0.48	43	0.08	3	2.09	0.01	0.29	2

ANEXO I

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W – Mina das Talhadas

Amost	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	Na	K	W
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	%	ppm	%	ppm	%	%
28	557176	500498	1	20	18	51	0.3	17	5	108	3.59	50	8	2	6	2	0.2	3	3	33	0.01	0.022	16	35	0.51	12	0.03	3	2.39	0.01	0.06	2
29	557132	498850	1	481	184	576	4.2	37	10	116	3.66	163	8	2	5	3	0.7	12	3	55	0.03	0.029	12	49	0.76	42	0.1	3	2.42	0.01	0.37	2
30	557302	499024	1	26	22	55	0.3	16	5	101	3.39	12	8	2	6	3	0.2	3	4	31	0.01	0.03	15	32	0.49	11	0.04	3	1.83	0.01	0.09	2
31	558221	499187	1	22	19	47	0.4	20	6	92	3.04	14	8	2	3	4	0.2	3	3	33	0.02	0.035	11	35	0.4	16	0.03	3	2.76	0.01	0.1	2
32	558634	500692	1	39	99	86	0.3	11	4	59	3.1	46	8	2	9	4	0.2	3	4	38	0.01	0.033	23	28	0.34	21	0.04	3	1.56	0.01	0.17	2
33	558631	500811	1	7	22	94	0.3	5	2	96	1.23	6	9	2	12	7	0.2	4	3	10	0.14	0.113	27	6	0.27	30	0.07	3	2.12	0.01	0.31	2
34	558743	500954	1	11	61	94	0.3	7	2	86	1.28	15	11	2	11	15	0.3	3	3	14	0.08	0.106	18	9	0.15	46	0.04	3	4	0.01	0.17	2
35	559296	501085	1	8	40	104	0.3	7	3	91	1.67	13	8	2	12	7	0.2	5	3	16	0.04	0.079	27	11	0.25	32	0.06	3	4.78	0.01	0.23	2
36	558963	500860	28	70	37	175	6	40	13	820	3.75	59	24	2	21	31	24.5	19	24	88	0.63	0.096	20	178	0.65	160	0.11	21	2.01	0.05	0.18	21
37	558918	500817	2	4	6	43	0.3	9	4	542	2.09	2	8	2	5	74	0.2	3	3	43	0.69	0.1	9	78	0.61	230	0.14	3	0.99	0.08	0.48	3
38	559147	500576	1	15	41	73	0.3	14	3	64	2.5	54	8	2	5	6	0.3	3	3	29	0.02	0.045	17	24	0.28	35	0.05	3	3.16	0.01	0.21	9
39	559449	500291	1	16	48	118	0.4	16	5	97	2.51	18	8	2	8	6	0.4	3	3	32	0.02	0.047	21	25	0.37	41	0.07	3	4.05	0.01	0.28	2
40	559189	499814	1	10	47	82	0.3	6	3	72	1.45	17	15	2	10	6	0.3	3	3	12	0.02	0.073	21	8	0.17	33	0.03	3	4.35	0.01	0.15	2
41	559294	499658	1	35	46	100	0.5	22	7	189	2.77	28	8	2	4	5	0.4	4	3	46	0.05	0.065	17	40	0.49	53	0.1	3	3.22	0.01	0.33	3
42	559292	499554	1	20	31	41	0.3	13	3	46	2.67	15	8	2	6	2	0.2	3	3	40	0.01	0.026	14	27	0.2	21	0.06	3	1.59	0.01	0.16	2
43	558227	497956	1	28	43	50	0.3	17	4	55	2.76	18	8	2	6	4	0.2	3	3	48	0.01	0.027	19	34	0.38	36	0.09	3	1.89	0.01	0.28	2
44	558358	497602	1	40	57	115	0.3	27	10	86	2.98	16	8	2	8	4	0.4	5	3	50	0.03	0.028	21	38	0.5	42	0.09	3	2.11	0.01	0.34	2
45	557211	498235	1	83	187	147	0.3	43	26	293	3.41	19	8	2	4	9	1.1	3	3	54	0.08	0.059	21	40	0.5	58	0.08	3	2.5	0.01	0.32	2
46	554399	498345	1	32	53	110	0.3	41	22	329	3.61	72	8	2	4	10	0.8	3	3	35	0.05	0.058	19	45	0.51	70	0.04	3	2.22	0.01	0.12	2
47	554782	498111	1	17	27	45	0.3	11	3	85	3.16	70	8	2	4	4	0.3	3	3	29	0.01	0.04	21	36	0.36	30	0.02	3	2.09	0.01	0.07	2
48	554883	498026	1	60	64	117	0.3	49	53	1082	3.34	17	8	2	3	5	1	3	3	31	0.02	0.083	22	30	0.28	45	0.01	3	2.73	0.01	0.09	2
49	555084	498431	1	34	42	62	0.3	20	11	113	3.46	25	8	2	6	6	0.6	3	3	26	0.03	0.038	22	26	0.23	27	0.01	3	1.5	0.01	0.07	2
50	555387	498359	1	51	75	217	0.3	94	86	736	3.05	20	8	2	4	16	1.4	3	4	26	0.08	0.048	27	24	0.28	51	0.01	3	1.84	0.01	0.09	2
51	555598	498212	1	25	31	33	0.3	11	2	52	3.05	20	8	2	6	6	0.2	3	3	25	0.03	0.036	21	24	0.18	22	0.01	3	1.48	0.01	0.06	2
52	555677	498337	1	59	38	221	0.3	87	114	1021	3.6	28	8	2	4	14	0.9	3	3	23	0.06	0.056	34	26	0.31	37	0.01	3	2.14	0.01	0.07	2
53	555592	498318	1	52	41	103	0.3	39	44	541	4.1	36	8	2	4	15	0.9	3	3	25	0.14	0.075	31	26	0.22	35	0.01	3	1.98	0.01	0.07	2
54	555847	498516	1	32	27	25	0.3	9	4	62	3.76	29	8	2	8	3	0.3	3	3	25	0.01	0.041	23	25	0.11	15	0.01	3	1.7	0.01	0.05	2

ANEXO I

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W – Mina das Talhadas

Amost	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	Na	K	W
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	%	ppm	%	ppm	%	%	%
55	556093	498590	1	24	42	35	0.4	13	4	86	3.44	29	8	2	8	4	0.3	3	3	30	0.01	0.037	21	31	0.19	20	0.01	3	2.23	0.01	0.08	2
56	554346	497759	1	32	28	23	0.3	5	2	40	3.16	26	8	2	6	3	0.2	3	4	22	0.01	0.034	22	20	0.1	11	0.01	3	1.09	0.01	0.06	2
57	555499	499163	1	35	84	69	0.3	18	14	222	4.79	12	8	2	9	8	0.4	3	3	55	0.04	0.048	20	37	0.17	20	0.01	3	1.55	0.01	0.05	2
58	555465	499308	1	20	69	33	0.3	4	2	35	2.84	11	8	2	7	3	0.2	3	3	27	0.01	0.024	16	26	0.03	11	0.01	3	1.22	0.01	0.05	2
59	556323	499817	1	50	178	771	0.3	74	35	392	3.41	31	8	2	4	13	3.7	3	3	23	0.08	0.047	23	26	0.39	34	0.01	3	1.8	0.01	0.08	2
60	555936	499620	1	71	81	48	0.3	10	4	98	3.79	32	8	2	4	7	0.3	3	3	28	0.05	0.118	49	31	0.18	21	0.01	3	1.74	0.01	0.08	2
61	556325	500448	1	54	53	61	0.3	15	19	278	3.57	26	8	2	5	6	0.4	3	3	27	0.05	0.106	41	30	0.22	23	0.01	3	1.87	0.01	0.07	2
62	556202	500319	1	52	51	61	0.3	14	18	275	3.47	28	8	2	4	6	0.4	4	4	26	0.04	0.104	41	29	0.21	24	0.01	3	1.82	0.01	0.07	2
63	557261	500628	1	35	40	86	0.3	21	15	276	4.32	50	8	2	4	7	0.6	3	3	41	0.07	0.065	19	43	0.36	29	0.01	3	1.98	0.01	0.07	2
64	557303	500684	1	27	43	71	0.3	18	11	202	4.39	40	8	2	8	5	0.4	3	3	60	0.03	0.04	21	37	0.34	16	0.03	3	2.35	0.01	0.06	2
65	557762	500940	1	47	44	87	0.3	15	11	92	3.5	9	8	2	8	4	0.6	3	3	31	0.03	0.037	19	24	0.16	11	0.02	3	1.39	0.01	0.05	2
66	557623	500792	2	76	67	250	0.3	219	326	7276	6.44	20	8	2	8	14	2.8	3	3	72	0.11	0.102	52	46	0.29	55	0.03	3	3.84	0.01	0.09	2
67	557935	501054	1	32	42	172	0.3	28	16	221	2.69	26	8	2	4	6	0.8	3	3	46	0.08	0.035	15	39	0.63	52	0.09	3	2.01	0.02	0.32	2
68	558129	501150	1	99	51	221	1	37	28	288	3.07	24	8	2	3	9	1.6	4	3	51	0.12	0.044	12	43	0.72	63	0.1	3	2.13	0.02	0.34	2
69	558038	501129	1	22	68	169	0.7	9	5	189	1.39	13	8	2	5	6	0.4	3	3	16	0.05	0.062	17	13	0.25	34	0.05	3	1.97	0.01	0.19	2
71	556992	500782	1	44	85	98	0.4	12	4	62	1.4	17	8	2	3	5	0.4	3	3	15	0.04	0.068	11	11	0.14	30	0.02	3	2.07	0.01	0.12	2
72	556761	500636	1	14	18	136	0.3	7	3	100	1.25	12	8	2	5	6	0.4	3	3	14	0.06	0.069	18	11	0.25	33	0.05	3	1.83	0.01	0.2	2
73	556891	500857	1	19	29	129	0.3	8	4	153	1.31	19	13	2	2	10	0.6	3	3	12	0.08	0.09	17	10	0.21	49	0.03	3	2.74	0.01	0.18	2
74	560662	500292	25	65	32	163	5.5	37	12	783	3.42	56	16	2	18	29	23.2	19	24	82	0.59	0.091	19	166	0.61	151	0.1	20	1.89	0.04	0.17	20
75	560776	500240	1	6	3	44	0.3	8	4	549	2.05	2	8	2	5	74	0.2	3	3	43	0.69	0.1	9	77	0.61	231	0.14	3	0.98	0.08	0.49	3
76	560913	500148	1	20	28	155	0.3	10	5	133	1.69	20	8	2	7	7	0.2	3	3	17	0.05	0.086	22	14	0.3	38	0.06	3	2.62	0.01	0.24	2
77	560528	500351	1	15	23	84	0.3	13	6	242	1.6	20	8	2	5	4	0.2	3	3	22	0.04	0.04	11	19	0.25	43	0.06	3	1.44	0.01	0.21	2
78	560434	500150	1	45	56	143	0.4	37	29	353	4.02	12	8	2	5	6	1.1	3	3	65	0.05	0.048	18	53	0.71	60	0.11	3	3.2	0.02	0.36	2
79	559965	501057	1	50	64	120	0.6	30	11	127	4.99	23	8	2	6	3	0.8	3	4	79	0.01	0.046	18	54	0.7	47	0.12	3	3.18	0.01	0.4	2
80	559919	500795	1	36	36	121	0.3	39	31	366	3.79	14	8	2	5	4	1	3	3	58	0.03	0.035	19	48	0.59	54	0.1	3	2.86	0.02	0.32	2
81	559862	500643	1	26	31	54	0.3	15	8	251	2.9	12	8	2	4	5	0.3	3	3	46	0.05	0.063	16	38	0.45	62	0.08	3	2.03	0.01	0.28	2
82	559776	500700	1	27	18	66	0.3	21	8	193	3.41	9	8	2	7	7	0.4	3	3	54	0.13	0.082	18	71	0.78	97	0.12	3	2.3	0.02	0.49	2

ANEXO I

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W – Mina das Talhadas

Amost	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	Na	K	W
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	%	ppm	%	ppm	%	%	%
83	559649	500820	1	16	20	83	0.3	12	4	126	1.86	11	8	2	6	6	0.2	3	3	26	0.08	0.056	14	21	0.38	49	0.09	3	1.49	0.01	0.3	2
84	559513	500770	1	36	30	73	0.3	25	10	176	3.81	15	8	2	4	6	0.6	3	3	63	0.07	0.057	16	54	0.67	75	0.12	3	2.5	0.01	0.43	2
85	559280	500367	1	15	26	71	0.3	11	4	109	1.87	10	12	2	5	5	0.2	3	3	28	0.07	0.053	13	22	0.37	45	0.08	3	1.4	0.01	0.29	2
86	559180	500389	1	15	24	97	0.3	12	5	193	1.82	14	9	2	7	5	0.2	3	3	25	0.04	0.051	13	20	0.3	43	0.08	3	1.78	0.01	0.24	2
88	559329	500558	1	14	21	79	0.3	12	4	134	1.78	11	8	2	6	4	0.2	3	3	26	0.04	0.045	11	21	0.32	41	0.08	3	1.6	0.01	0.25	2
89	558590	499328	1	18	26	101	0.3	15	6	178	2.13	14	8	2	6	5	0.2	3	3	32	0.03	0.045	14	25	0.38	47	0.09	3	1.88	0.01	0.3	2
90	558411	499080	1	16	25	88	0.3	14	5	148	1.93	13	8	2	6	4	0.2	3	3	29	0.03	0.042	12	23	0.35	44	0.09	3	1.71	0.01	0.27	2
91	557601	499203	1	21	111	154	0.4	10	5	101	1.41	20	8	2	6	6	0.3	3	3	17	0.06	0.05	16	13	0.29	35	0.06	3	1.69	0.01	0.22	2
92	560520	499763	1	19	23	94	0.3	13	6	189	2.15	16	8	2	8	5	0.2	3	3	31	0.06	0.053	16	25	0.42	51	0.1	3	1.71	0.01	0.33	2
93	560406	499838	1	30	30	90	0.3	20	5	87	3.03	44	8	2	3	5	0.5	3	3	47	0.02	0.047	14	38	0.38	51	0.09	3	2.46	0.01	0.29	2
94	560269	499935	1	31	31	90	0.3	20	5	89	3.05	43	8	2	4	5	0.4	3	3	47	0.02	0.047	13	38	0.38	52	0.09	3	2.48	0.01	0.3	2
95	560074	500067	1	23	25	104	0.3	18	8	311	1.96	12	11	2	7	8	0.3	5	3	27	0.1	0.074	16	28	0.41	64	0.11	3	1.85	0.01	0.36	2
96	559839	500143	1	30	24	98	0.3	13	7	309	1.88	14	8	2	6	7	0.2	3	3	26	0.09	0.059	14	21	0.36	53	0.08	3	1.54	0.01	0.28	2
97	558995	500057	1	30	37	83	0.3	24	7	135	3.13	21	8	2	4	5	0.5	3	3	56	0.04	0.058	16	46	0.55	59	0.12	3	3.21	0.02	0.39	2
98	559005	499771	1	22	25	117	0.3	14	7	252	2.1	14	8	2	7	6	0.2	3	3	30	0.07	0.059	14	24	0.41	56	0.1	3	1.75	0.01	0.33	2
99	559683	500364	1	49	74	85	0.4	19	12	129	2.64	18	8	2	5	4	0.4	3	3	36	0.02	0.024	12	27	0.37	31	0.06	3	1.42	0.01	0.22	2
100	554699	497413	1	778	51	177	0.7	25	28	288	3.67	33	8	2	5	5	2.4	3	3	35	0.02	0.039	15	29	0.26	26	0.02	3	1.75	0.01	0.09	2
101	554882	497626	1	38	78	151	0.3	32	17	143	3.04	45	8	2	3	10	0.8	4	3	45	0.05	0.062	16	50	0.51	78	0.05	3	2.02	0.01	0.16	2
102	558163	499863	1	10	15	34	0.3	10	6	121	1.76	9	8	2	4	3	0.2	3	3	25	0.02	0.038	10	19	0.15	32	0.02	3	1.67	0.01	0.09	2
103	558305	499697	1	24	31	113	0.3	15	9	260	2.15	15	8	2	8	10	0.4	3	3	26	0.12	0.101	20	21	0.39	65	0.09	3	2.06	0.01	0.33	2
104	557971	500160	1	21	32	98	0.3	13	7	221	2.04	14	8	2	7	8	0.2	3	3	27	0.09	0.069	15	22	0.43	58	0.1	3	1.86	0.01	0.37	2
105	557973	499932	1	14	19	75	0.3	11	4	113	1.74	10	8	2	5	5	0.2	3	3	25	0.07	0.05	13	20	0.35	43	0.08	3	1.36	0.01	0.28	2
106	557721	499916	1	22	29	112	0.3	14	7	254	2.17	17	8	2	8	6	0.4	3	3	28	0.08	0.088	19	23	0.44	54	0.1	3	2.02	0.01	0.39	4
109	557624	500366	1	17	22	103	0.4	14	5	171	2.06	11	8	2	8	4	0.2	3	3	29	0.07	0.054	14	23	0.41	48	0.1	3	1.51	0.01	0.32	2
110	558317	501228	1	22	23	107	0.3	11	6	150	1.75	13	8	2	5	8	0.2	3	3	24	0.1	0.07	14	20	0.36	52	0.08	3	1.7	0.01	0.3	2
111	558286	500191	1	93	43	137	0.6	12	5	92	1.53	16	8	2	5	4	0.6	3	3	22	0.05	0.041	11	17	0.31	35	0.07	3	1.23	0.01	0.23	4
112	559104	499676	1	126	58	161	0.7	12	6	108	1.55	18	8	2	5	4	0.7	4	3	22	0.05	0.042	11	18	0.31	35	0.07	3	1.25	0.01	0.23	2

ANEXO I

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W – Mina das Talhadas

Amost	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	Na	K	W
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	%	ppm	%	ppm	%	%
113	558895	499722	25	64	37	164	5.6	37	12	779	3.5	58	24	2	19	29	23.4	16	21	82	0.59	0.093	19	166	0.62	154	0.1	20	1.89	0.04	0.17	21
114	559106	498908	2	4	3	44	0.3	8	4	552	2.1	2	8	2	4	76	0.2	3	3	43	0.69	0.102	9	78	0.62	237	0.15	3	1	0.08	0.51	3
115	559334	498769	1	22	26	74	0.3	12	4	113	1.75	15	8	2	6	6	0.2	4	3	25	0.06	0.065	17	20	0.35	40	0.08	3	1.69	0.01	0.27	2
116	558778	498380	1	26	24	101	0.3	16	7	202	2.25	12	8	2	9	5	0.2	3	3	33	0.05	0.056	16	26	0.45	55	0.1	3	1.77	0.01	0.35	2
117	558442	499542	1	31	50	100	0.4	18	18	435	2.17	27	14	2	5	7	0.7	6	3	25	0.04	0.064	11	21	0.27	40	0.04	4	2.95	0.01	0.17	2
118	558411	499673	1	582	260	405	2.1	19	18	273	2.42	82	14	2	5	8	2.8	7	3	27	0.07	0.099	13	22	0.34	50	0.07	3	2.2	0.02	0.27	2
119	558274	499527	1	358	2134	79	27.2	3	1	11	3.54	691	9	2	3	1	0.6	74	3	10	0.01	0.037	4	6	0.05	8	0.01	3	0.26	0.01	0.07	2
120	556134	498851	4	356	1624	168	12.9	8	1	44	28.65	1325	8	2	4	1	0.3	23	3	20	0.02	0.265	3	22	0.14	14	0.02	3	0.87	0.01	0.09	2
121	556482	499134	1	27	34	129	0.3	18	8	258	2.47	19	12	2	11	7	0.4	6	3	34	0.1	0.069	19	28	0.5	63	0.11	3	2	0.02	0.41	2
122	556750	499680	1	15	13	73	0.4	5	3	84	0.77	15	8	2	6	5	0.2	3	3	8	0.04	0.044	14	6	0.14	29	0.03	3	1.45	0.01	0.12	2
123	556868	499721	1	11	44	35	0.3	4	3	78	0.84	10	8	2	5	9	0.4	6	3	7	0.04	0.071	10	5	0.08	33	0.01	3	2.87	0.01	0.07	2
124	557186	499690	1	72	103	154	0.7	28	13	233	3.66	26	8	2	5	7	0.9	7	3	56	0.05	0.047	20	44	0.45	52	0.08	3	2.75	0.01	0.31	2
125	557491	499921	1	53	28	101	0.3	15	7	269	2.3	18	8	2	5	9	0.4	4	3	30	0.1	0.081	14	24	0.39	59	0.08	3	1.83	0.02	0.31	2
126	556878	498771	1	28	18	96	0.6	41	31	441	4.22	15	8	2	5	6	0.6	4	3	56	0.04	0.036	14	43	0.71	71	0.1	3	2.43	0.02	0.34	2
127	557487	499538	1	47	56	133	0.5	31	25	242	3.27	20	8	2	7	4	0.8	3	3	44	0.02	0.029	16	34	0.52	47	0.08	3	1.82	0.01	0.28	2
128	556901	499390	1	26	38	96	0.3	24	16	224	3.18	26	8	2	5	5	0.5	3	3	25	0.03	0.048	17	25	0.42	21	0.02	3	1.71	0.01	0.08	2
129	557114	499575	1	45	25	119	0.3	47	28	320	4.16	18	8	2	5	10	1.1	5	7	56	0.09	0.04	15	43	0.77	81	0.1	3	2.33	0.02	0.34	2
130	554669	497697	1	23	26	113	0.3	16	7	198	2.53	12	8	2	9	5	0.3	4	3	37	0.07	0.053	15	31	0.5	61	0.11	3	1.8	0.01	0.37	2
131	555123	497748	1	21	23	112	0.3	16	6	207	2.45	13	8	2	7	5	0.2	3	3	36	0.06	0.05	13	29	0.5	59	0.11	3	1.75	0.02	0.38	2
132	555194	497619	1	80	71	139	0.8	11	5	96	1.61	24	8	2	6	4	0.6	4	5	23	0.06	0.045	10	19	0.34	39	0.08	3	1.29	0.01	0.28	2
133	555548	497793	1	49	69	306	0.7	38	51	495	3.2	32	8	2	5	14	2.2	3	3	31	0.14	0.065	31	29	0.35	36	0.01	3	1.72	0.01	0.06	2
134	555759	497930	1	71	112	195	1.2	27	19	306	4.46	41	8	2	6	12	1.1	3	3	56	0.12	0.062	19	44	0.4	38	0.02	3	2.28	0.01	0.09	2
135	556267	498364	1	46	24	63	1	18	14	164	3.53	11	8	2	4	4	0.8	3	3	26	0.02	0.05	12	24	0.28	20	0.01	3	1.58	0.01	0.04	2
136	555588	497535	1	733	48	163	0.8	23	20	205	3.41	30	8	2	6	4	2.5	6	3	33	0.02	0.037	15	27	0.26	25	0.02	3	1.66	0.01	0.08	2
137	555861	498088	5	89	311	129	2.4	32	8	137	3.6	60	8	2	5	7	1	10	3	50	0.06	0.051	12	40	0.59	53	0.07	3	3.49	0.01	0.27	2
138	556288	498521	1	70	119	207	1.5	39	10	96	2.44	16	8	2	4	6	0.7	3	3	46	0.05	0.027	9	42	0.82	64	0.12	3	2.13	0.02	0.45	2
139	556617	498991	1	22	23	91	0.3	15	9	139	2.31	13	8	2	6	4	0.3	3	3	24	0.01	0.028	17	23	0.38	29	0.04	3	1.61	0.01	0.12	2

ANEXO I

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W – Mina das Talhadas

Amost	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	Na	K	W
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	%	ppm	%	ppm	%	%	ppm
140	557110	499081	1	244	155	379	1.6	19	10	157	2.57	56	8	2	7	4	2.1	7	3	35	0.04	0.05	12	29	0.48	47	0.1	3	1.64	0.01	0.33	2
141	553998	497746	1	24	26	98	0.3	16	9	150	2.48	16	8	2	7	5	0.4	4	3	26	0.01	0.03	19	25	0.4	31	0.04	3	1.72	0.01	0.13	2
142	554481	496965	1	92	72	163	0.7	14	8	175	2	30	8	2	8	5	0.7	3	3	28	0.07	0.053	14	23	0.38	47	0.09	3	1.62	0.01	0.32	2
143	554236	496790	1	49	46	246	0.4	94	55	585	4.31	33	8	2	6	20	1.4	5	3	24	0.12	0.06	23	26	0.45	47	0.01	3	1.84	0.02	0.08	2
144	557937	497902	1	51	28	113	0.3	40	27	262	3.13	24	8	2	5	11	0.8	3	3	21	0.08	0.053	27	24	0.32	30	0.01	3	1.63	0.01	0.05	2
145	558003	497819	1	347	119	214	2.1	17	8	140	1.91	32	8	2	5	5	1	5	3	26	0.06	0.05	13	22	0.37	43	0.07	3	1.56	0.01	0.25	2
146	558120	497741	1	349	117	216	1.3	17	15	202	2.08	38	8	2	4	5	1.2	4	3	27	0.06	0.068	13	23	0.35	39	0.07	3	1.72	0.01	0.26	3
147	557988	499022	1	234	85	296	0.8	15	9	160	1.84	26	8	2	5	5	1.7	4	3	24	0.06	0.054	11	20	0.35	43	0.08	3	1.57	0.01	0.29	2
148	558035	498486	1	40	58	285	0.7	39	38	666	3.84	59	8	2	5	12	1.6	5	3	31	0.09	0.091	27	37	0.45	50	0.02	3	2.13	0.01	0.08	2
149	557721	498948	26	67	36	167	5.7	39	13	785	3.5	57	23	2	21	30	24.1	19	25	83	0.6	0.093	19	173	0.62	155	0.11	20	1.93	0.04	0.17	22
150	557931	498614	2	6	3	43	0.3	8	4	536	2.03	2	8	2	5	72	0.2	3	3	42	0.67	0.099	9	78	0.61	229	0.14	3	0.98	0.07	0.49	2
151	559461	497189	1	46	63	225	0.5	31	25	483	4.21	32	8	2	5	12	1.5	4	3	65	0.13	0.072	33	49	0.36	36	0.02	3	1.74	0.01	0.06	2
152	559824	497495	1	97	55	205	0.5	12	7	112	1.63	20	8	2	6	4	1.3	3	3	23	0.05	0.042	11	19	0.34	38	0.08	3	1.28	0.01	0.27	2
153	559877	497711	1	150	83	280	0.9	16	12	155	2.08	31	11	2	7	4	1.7	3	3	29	0.09	0.044	12	23	0.41	42	0.09	3	1.44	0.01	0.29	2
154	559338	497677	1	222	115	206	1.5	14	9	144	1.98	50	8	2	6	5	1	6	3	27	0.07	0.051	12	22	0.35	37	0.07	3	1.42	0.01	0.25	2
155	559256	497514	1	129	76	221	0.8	17	8	127	2.25	35	8	2	7	6	1.2	4	3	31	0.12	0.048	13	27	0.45	50	0.1	3	1.61	0.01	0.32	2
156	559173	497518	1	217	56	173	0.4	15	9	138	1.92	17	8	2	6	6	1.2	3	3	26	0.07	0.057	15	22	0.42	50	0.09	3	1.63	0.01	0.3	2
157	558905	497859	1	60	109	226	0.3	52	37	426	3.56	42	8	2	6	17	2	6	3	27	0.06	0.083	20	29	0.3	57	0.01	3	2.06	0.01	0.08	2
158	557782	496909	1	18	23	21	0.3	7	3	44	1.7	14	8	2	6	10	0.2	3	3	24	0.01	0.028	14	16	0.14	71	0.02	4	1.91	0.01	0.17	2
159	553815	497097	1	18	23	20	0.3	7	3	42	1.66	13	8	2	7	10	0.2	4	3	24	0.01	0.027	14	15	0.14	69	0.02	4	1.87	0.01	0.16	2
160	556213	497332	1	10	34	21	0.3	6	2	30	4.79	32	8	2	9	5	0.7	3	3	31	0.02	0.024	15	20	0.07	45	0.01	3	1.83	0.01	0.07	2
161	556443	497489	1	32	27	43	0.3	9	4	228	2.26	15	8	2	7	14	0.4	3	3	23	0.18	0.043	16	18	0.17	89	0.02	5	1.84	0.01	0.18	2
162	556570	497635	1	45	67	92	0.3	15	4	152	1.78	13	8	2	5	22	0.3	5	3	16	0.31	0.09	15	30	0.17	118	0.02	8	1.26	0.02	0.2	2
163	557037	497605	1	142	32	89	0.3	15	5	274	2.3	17	8	2	5	15	0.3	3	3	27	0.33	0.122	21	24	0.24	97	0.03	3	2.51	0.01	0.2	2
164	557124	496912	1	68	42	72	0.3	12	6	465	2.05	21	8	2	5	20	0.5	3	3	23	0.12	0.068	17	19	0.22	282	0.02	6	1.51	0.01	0.21	2
165	557016	497143	1	49	26	127	0.3	9	5	91	0.95	10	8	2	4	23	0.7	3	3	10	0.58	0.165	10	12	0.12	170	0.01	5	0.86	0.02	0.15	2
166	556826	497210	1	71	27	56	0.3	7	3	88	1.32	13	8	2	5	40	0.2	3	3	15	0.22	0.081	13	14	0.11	264	0.02	4	1.07	0.01	0.16	2

ANEXO I

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K e W – Mina das Talhadas

Amost	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	Na	K	W
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	%	ppm	%	%	%	ppm
167	557236	496748	1	463	55	400	0.3	116	2	50	1	7	8	2	5	16	0.2	4	3	9	0.31	0.061	12	154	0.08	152	0.01	4	0.61	0.01	0.08	2
168	557123	496744	1	372	40	204	0.3	172	2	53	1.3	7	8	2	6	24	0.2	4	3	15	0.12	0.064	15	197	0.1	265	0.02	4	1.14	0.01	0.13	2
169	557161	496666	2	2631	104	2271	0.3	1073	2	46	1.23	9	8	2	6	16	0.7	5	4	14	0.1	0.154	13	925	0.08	269	0.01	5	1.16	0.01	0.1	2
170	557007	496751	1	126	32	360	0.3	1861	5	67	1.78	12	8	2	5	18	0.2	6	3	20	0.16	0.226	16	1064	0.09	164	0.01	6	1.89	0.02	0.11	2
171	556296	496699	1	618	34	785	0.3	350	2	37	1.16	7	8	2	5	16	0.3	5	3	12	0.05	0.063	11	294	0.07	242	0.01	4	0.82	0.01	0.1	2
172	556279	496922	1	53	47	43	0.3	7	2	63	1.06	11	8	2	5	11	0.2	4	3	10	0.13	0.037	12	11	0.08	153	0.02	3	0.73	0.01	0.08	2
173	556293	497041	1	41	45	117	0.3	16	7	156	2.56	15	8	2	5	8	0.6	3	3	17	0.13	0.078	20	22	0.19	21	0.01	3	0.98	0.01	0.06	2
174	556063	496297	1	37	37	101	0.3	29	34	415	3.65	20	8	2	15	9	0.8	3	3	21	0.08	0.067	35	25	0.51	19	0.01	3	1.92	0.01	0.11	2
175	556001	496362	1	19	65	49	0.3	8	3	44	2.87	19	8	2	7	3	0.4	3	3	22	0.01	0.027	15	26	0.14	11	0.01	3	1.14	0.01	0.03	2
176	555808	496529	1	33	58	122	0.9	23	10	115	2.49	19	8	2	6	11	0.7	3	3	23	0.03	0.042	27	25	0.34	35	0.02	3	1.43	0.01	0.08	2
177	555725	496510	1	22	68	31	0.3	6	12	182	2.7	29	8	2	9	5	0.4	3	3	16	0.01	0.036	20	15	0.09	7	0.01	3	0.93	0.01	0.04	2
178	555710	496551	1	60	45	95	0.4	38	39	809	4.4	59	8	2	5	10	1	3	6	38	0.06	0.1	35	59	0.46	65	0.02	3	2.74	0.01	0.1	2
179	555375	496772	1	43	137	111	0.4	25	10	188	3.32	44	8	2	5	8	1.1	3	3	26	0.02	0.113	30	33	0.37	28	0.01	3	2.19	0.01	0.06	2
180	555282	497116	1	29	79	349	0.3	38	64	1032	4.3	64	8	2	10	8	1.9	3	3	28	0.05	0.058	28	38	0.38	29	0.01	3	2.32	0.01	0.07	2

ANEXO II – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Tl e Hg.

ANEXO II

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Tl e Hg – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

nº amostra	M	P	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
1	650667	211426	1	18	65	551	<.3	18	14	1312	3.11	23	<8	<2	4	11	1.3	5	<3	33	0.33	0.028	15	28	0.24	139	0.05	<3	0.74	0.01	0.07	<2	<5	<1
2	650481	211272	<1	18	22	93	<.3	23	13	1186	3.32	17	<8	<2	4	12	0.8	<3	4	37	0.25	0.026	15	29	0.23	128	0.05	<3	0.84	0.01	0.08	<2	<5	1
3	650693	211834	<1	10	109	225	<.3	10	14	1972	3.72	44	<8	<2	5	8	1.2	8	5	34	0.14	0.02	16	30	0.23	209	0.02	3	0.96	<.01	0.07	<2	<5	<1
4	651091	211938	<1	18	68	1550	<.3	22	13	1081	3.23	15	<8	<2	4	11	5	5	<3	32	0.47	0.028	17	27	0.24	104	0.05	6	0.76	0.01	0.07	<2	<5	<1
5	651276	211725	1	18	20	52	<.3	18	13	1192	3.75	9	<8	<2	9	10	0.5	5	<3	41	0.16	0.038	33	35	0.27	72	0.08	4	0.85	0.01	0.06	<2	<5	9
6	651070	211695	<1	15	24	139	<.3	18	11	907	2.82	12	<8	<2	5	17	0.2	<3	<3	27	1.03	0.034	23	21	0.26	111	0.03	5	0.83	0.01	0.09	<2	<5	<1
7	651685	212016	<1	24	60	1538	<.3	21	13	1341	3.36	21	<8	<2	4	18	4.2	6	<3	37	2.02	0.028	22	27	0.3	173	0.03	3	1.2	0.02	0.13	<2	<5	1
8	651802	211749	<1	17	23	27	<.3	14	15	1055	2.42	12	<8	<2	7	6	<.2	<3	4	34	0.09	0.033	64	26	0.08	100	0.02	<3	0.89	0.01	0.07	<2	<5	<1
9	651879	211464	1	38	22	36	<.3	31	21	1312	3.37	26	<8	<2	9	7	<.2	7	<3	43	0.09	0.031	57	32	0.19	140	0.02	<3	1.06	0.01	0.07	<2	<5	<1
10	651864	211336	<1	11	13	31	<.3	12	11	946	2.82	11	<8	<2	4	21	<.2	4	<3	32	0.16	0.016	18	27	0.19	62	0.06	<3	0.62	0.01	0.04	<2	<5	1
11	652011	211083	<1	34	16	50	0.4	25	18	1323	3.99	20	<8	<2	6	21	0.3	4	3	45	0.64	0.043	32	31	0.44	120	0.04	<3	1.43	0.02	0.1	<2	<5	1
12	652074	211156	1	32	85	130	<.3	32	16	1067	3.57	31	<8	<2	7	31	0.6	8	<3	25	1.49	0.071	29	22	0.44	117	0.02	<3	1.1	0.02	0.08	<2	<5	<1
13	652239	211493	1	19	22	44	<.3	22	17	1499	4.02	25	<8	<2	7	7	0.5	4	<3	63	0.27	0.021	22	38	0.14	172	0.02	<3	1.64	0.01	0.12	<2	<5	1
14	652281	210840	1	39	60	155	<.3	33	17	1507	3.27	26	<8	<2	6	23	0.9	6	4	28	0.88	0.087	32	20	0.32	150	0.01	<3	1.11	0.02	0.1	<2	<5	<1
15	652153	210858	2	34	19	104	<.3	38	18	1943	3.93	72	<8	<2	9	23	0.6	8	3	29	0.28	0.079	44	18	0.36	237	0.02	<3	1.29	0.01	0.11	<2	<5	<1
16	651852	210634	<1	16	8	62	<.3	22	13	964	3.6	10	<8	<2	8	15	0.6	<3	<3	38	0.49	0.025	36	24	0.46	86	0.04	<3	1.14	0.01	0.08	<2	<5	1
17	652104	210174	1	17	23	95	<.3	19	15	1524	3.44	44	<8	<2	7	12	0.4	11	4	28	0.14	0.036	36	19	0.14	102	0.02	<3	0.77	0.01	0.07	<2	<5	1
18	652167	210171	2	32	19	103	<.3	23	13	664	2.99	41	<8	<2	6	17	0.3	12	3	23	0.2	0.062	33	17	0.15	139	0.01	<3	0.88	0.02	0.11	<2	<5	<1
19	651667	210542	<1	17	3	32	<.3	32	14	392	2.77	10	<8	<2	4	19	0.2	3	5	44	0.34	0.019	16	47	0.45	75	0.05	<3	1.17	0.01	0.07	<2	<5	1
20	651524	210712	<1	3	6	20	<.3	5	4	257	1.45	4	<8	<2	3	16	0.4	<3	5	15	0.21	0.009	10	13	0.2	45	0.02	<3	0.65	0.01	0.04	<2	<5	1
21	651380	210950	<1	24	24	71	<.3	24	14	922	2.72	18	<8	<2	4	31	0.2	4	<3	32	0.44	0.016	19	46	0.6	158	0.03	<3	1.69	0.01	0.11	<2	<5	<1
23	649752	212185	<1	7	15	38	<.3	12	7	1116	1.62	34	<8	<2	3	7	<.2	4	<3	16	0.08	0.007	13	13	0.07	79	0.01	<3	0.43	<.01	0.03	<2	<5	1
23	651192	211165	1	81	629	3747	1.1	23	17	2844	5.6	175	<8	<2	5	7	12.5	36	7	34	0.35	0.027	23	14	0.27	475	0.01	<3	1.07	0.01	0.17	<2	<5	<1
24	650047	212000	2	52	399	1944	0.5	19	13	4506	10.31	112	<8	<2	3	11	7.7	19	4	41	0.14	0.034	11	17	0.11	1713	0.02	<3	0.91	<.01	0.12	<2	<5	1
25	650336	212426	<1	19	40	116	<.3	24	16	1024	3.06	17	<8	<2	5	12	<.2	<3	<3	50	0.23	0.022	24	40	0.24	185	0.04	<3	1.25	0.01	0.1	<2	<5	<1
26	650128	212672	<1	32	38	153	<.3	43	29	1426	4.37	11	<8	<2	4	27	0.7	<3	6	84	0.61	0.017	15	53	0.66	181	0.14	<3	2	0.01	0.08	<2	<5	1
27	650183	212624	<1	24	40	111	0.3	26	23	1196	3.27	13	<8	<2	5	23	0.7	<3	<3	64	0.36	0.021	20	41	0.24	128	0.04	<3	1.48	0.01	0.07	<2	<5	<1

ANEXO II

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Tl e Hg – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

n° amostra	M	P	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
28	649816	212982	< 1	20	39	131	< .3	35	23	1804	3.55	14	< 8	< 2	5	19	0.5	< 3	< 3	53	0.9	0.017	22	46	0.57	161	0.03	< 3	1.78	0.04	0.12	< 2	< 5	1
29	649766	212997	< 1	19	11	70	< .3	39	16	922	3.09	12	< 8	< 2	4	44	0.5	< 3	4	50	6.23	0.037	18	47	1.06	168	0.03	< 3	2.1	0.05	0.16	< 2	< 5	< 1
30	649581	213493	< 1	15	17	49	< .3	14	11	1193	2.24	9	< 8	< 2	5	9	0.2	< 3	< 3	28	1.08	0.019	25	21	0.24	148	0.01	< 3	1.12	0.01	0.12	< 2	< 5	< 1
31	649552	213570	< 1	35	18	52	< .3	22	12	909	2.53	15	< 8	< 2	6	9	0.4	< 3	< 3	33	1.09	0.032	34	25	0.2	129	0.01	< 3	1.02	0.01	0.09	< 2	< 5	< 1
32	649744	213607	< 1	38	14	53	< .3	26	12	845	2.81	16	< 8	< 2	8	9	0.2	3	< 3	35	0.21	0.023	41	22	0.28	164	0.01	< 3	1.52	0.01	0.11	< 2	< 5	< 1
33	649955	213689	1	57	29	90	< .3	48	21	1366	3.5	25	< 8	< 2	8	9	0.8	< 3	6	36	0.71	0.043	46	28	0.34	124	0.01	< 3	1.26	0.01	0.14	< 2	< 5	< 1
34	650445	213523	< 1	35	24	71	< .3	28	19	2007	3.24	19	< 8	< 2	6	15	0.6	< 3	4	46	0.58	0.023	29	36	0.35	146	0.02	< 3	1.35	0.01	0.09	< 2	< 5	1
35	650550	213360	< 1	33	31	87	< .3	25	15	1168	2.71	19	< 8	< 2	8	7	0.2	4	4	36	0.53	0.018	38	25	0.25	148	0.01	< 3	1.37	0.01	0.12	< 2	< 5	< 1
36	650595	213335	< 1	29	527	1202	0.3	24	18	1717	3.51	66	< 8	< 2	6	9	5.1	11	< 3	45	1.51	0.028	29	26	0.82	164	0.01	3	1.57	0.01	0.14	< 2	< 5	< 1
37	650922	212730	< 1	19	53	100	< .3	13	16	1904	2.57	28	< 8	< 2	4	7	< .2	3	< 3	37	0.12	0.03	19	35	0.09	131	0.02	< 3	0.76	0.01	0.06	< 2	< 5	1
38	652334	212357	< 1	15	37	1038	< .3	18	11	897	3.26	14	< 8	< 2	3	15	2.3	3	8	32	1.45	0.023	15	24	0.24	100	0.05	< 3	0.71	0.01	0.06	< 2	< 5	< 1
39	652476	212282	< 1	26	104	905	< .3	21	16	1449	3.2	30	< 8	< 2	6	15	1.7	4	< 3	36	0.89	0.046	31	24	0.31	154	0.02	< 3	1.18	0.01	0.12	< 2	< 5	< 1
40	652818	212628	< 1	21	16	66	< .3	24	16	1249	2.8	22	< 8	< 2	4	78	0.5	< 3	4	46	7.52	0.026	19	31	1.36	233	0.01	4	2.24	0.03	0.27	< 2	< 5	< 1
41	652913	212820	< 1	17	14	51	< .3	17	12	820	2.43	17	< 8	< 2	5	59	0.6	< 3	< 3	38	4.05	0.023	23	24	1.05	167	0.01	7	1.85	0.02	0.21	< 2	< 5	< 1
42	653019	213042	< 1	16	11	45	< .3	16	10	586	2.47	12	< 8	< 2	5	30	0.4	< 3	< 3	39	2.03	0.017	19	22	0.54	135	0.02	< 3	1.36	0.01	0.14	< 2	< 5	< 1
43	652257	213986	< 1	23	23	251	< .3	21	13	1352	3.12	16	< 8	< 2	5	60	0.8	< 3	< 3	35	5.47	0.03	22	24	0.84	163	0.02	< 3	1.33	0.03	0.17	< 2	< 5	< 1
44	651784	214085	< 1	17	19	294	< .3	20	13	969	3.16	14	< 8	< 2	4	51	1	< 3	< 3	34	5	0.024	19	23	0.68	134	0.03	< 3	1.09	0.02	0.14	< 2	< 5	< 1
45	650754	214961	< 1	16	16	256	< .3	18	11	820	2.62	13	< 8	< 2	5	30	0.7	< 3	< 3	29	2.91	0.02	19	22	0.53	104	0.03	< 3	0.95	0.01	0.12	< 2	< 5	< 1
46	650126	214303	< 1	40	13	68	< .3	28	15	967	3.5	16	< 8	< 2	9	12	< .2	< 3	5	43	0.55	0.011	33	31	0.44	182	0.01	< 3	2.07	0.02	0.15	< 2	< 5	< 1
47	649730	214092	< 1	54	15	67	< .3	46	22	1300	4.72	28	< 8	< 2	10	11	< .2	< 3	4	44	0.54	0.033	27	35	0.47	195	0.01	< 3	2.22	0.07	0.1	< 2	< 5	< 1
48	651581	213988	< 1	14	13	62	< .3	12	12	1190	2.01	10	< 8	< 2	4	8	< .2	< 3	3	27	0.16	0.029	20	18	0.16	97	0.01	< 3	0.87	< .01	0.1	< 2	< 5	< 1
49	651156	213369	< 1	15	21	105	< .3	23	22	1177	5.89	16	< 8	< 2	3	15	0.4	< 3	< 3	62	0.52	0.017	7	45	0.23	91	0.1	< 3	0.65	0.01	0.07	< 2	< 5	< 1
50	651504	213071	< 1	10	11	20	< .3	8	4	356	0.93	3	< 8	< 2	4	6	< .2	< 3	< 3	17	0.07	0.023	28	11	0.06	78	0.01	< 3	0.59	0.01	0.05	< 2	< 5	< 1
51	650062	210928	< 1	23	28	92	< .3	24	14	1082	3.06	21	< 8	< 2	4	9	0.4	5	< 3	35	0.27	0.024	18	24	0.25	98	0.04	5	1.06	0.01	0.15	< 2	< 5	< 1
52	650313	211087	< 1	41	17	98	< .3	39	25	1370	4.64	17	< 8	< 2	4	15	0.3	< 3	3	56	0.56	0.043	13	47	0.46	112	0.11	< 3	0.99	0.01	0.11	< 2	< 5	< 1
53	650408	211017	< 1	19	21	74	< .3	22	16	1324	3.84	17	< 8	< 2	6	10	0.2	< 3	4	37	0.18	0.031	21	32	0.27	109	0.05	3	0.88	0.01	0.07	< 2	< 5	< 1
54	650500	210730	< 1	13	11	45	< .3	19	15	954	2.94	11	< 8	< 2	5	12	< .2	< 3	< 3	30	0.11	0.02	18	27	0.2	74	0.04	< 3	0.7	0.01	0.04	< 2	< 5	< 1

ANEXO II

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Tl e Hg – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

n° amostra	M	P	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
55	649950	210951	< 1	27	25	105	< .3	37	24	1200	4.93	19	< 8	< 2	2	14	0.6	< 3	< 3	59	0.43	0.025	9	51	0.36	101	0.1	< 3	0.87	0.01	0.1	< 2	< 5	< 1
56	649898	211151	< 1	19	19	49	< .3	20	13	1195	3.01	9	< 8	< 2	3	11	< .2	< 3	< 3	41	0.16	0.019	13	24	0.17	71	0.06	< 3	0.76	0.01	0.09	< 2	< 5	< 1
57	649591	210772	< 1	33	13	59	< .3	34	17	739	4.28	20	< 8	< 2	2	21	0.5	< 3	< 3	51	1.78	0.026	10	46	0.35	70	0.08	< 3	1.14	0.01	0.2	< 2	< 5	< 1
58	649553	210592	< 1	42	11	48	< .3	48	37	1461	4.7	20	< 8	< 2	3	14	0.2	4	< 3	65	0.22	0.024	10	55	0.45	83	0.09	< 3	1.22	0.01	0.24	< 2	< 5	< 1
59	649363	210462	< 1	23	23	94	< .3	20	9	759	2.44	13	< 8	< 2	2	18	0.7	< 3	< 3	30	3.17	0.046	12	30	0.27	69	0.04	< 3	0.95	0.01	0.2	< 2	< 5	< 1
60	649549	209573	< 1	16	44	90	< .3	10	8	1038	2.22	28	< 8	< 2	4	3	0.3	7	8	22	0.14	0.008	14	14	0.06	93	0.01	< 3	0.62	0.01	0.06	< 2	< 5	< 1
61	648731	210044	< 1	21	47	83	< .3	15	7	680	1.81	29	< 8	< 2	3	81	0.5	4	< 3	23	8.73	0.015	5	15	0.33	55	0.02	< 3	1.02	0.11	0.08	< 2	< 5	< 1
62	648461	210277	1	20	46	286	< .3	19	13	4186	4.46	77	< 8	< 2	6	6	0.2	5	5	43	0.13	0.027	25	25	0.09	195	0.02	< 3	1.39	0.01	0.17	< 2	< 5	< 1
63	648842	210396	< 1	26	30	100	< .3	19	9	874	1.86	13	< 8	< 2	< 2	29	0.5	< 3	3	20	4.61	0.068	11	24	0.25	78	0.02	< 3	0.79	0.01	0.15	< 2	< 5	< 1
64	648690	210584	< 1	19	33	111	< .3	18	13	1849	2.81	31	< 8	< 2	4	8	< .2	< 3	< 3	28	1.36	0.019	14	28	0.21	106	0.03	< 3	0.98	0.01	0.11	< 2	< 5	< 1
65	648728	211056	1	21	7	26	< .3	38	14	504	4.99	10	< 8	< 2	2	11	0.3	< 3	< 3	59	0.16	0.006	4	91	0.25	43	0.09	< 3	0.7	< .01	0.08	< 2	< 5	< 1
66	648818	211098	< 1	31	25	76	< .3	40	19	1172	4.21	14	< 8	< 2	4	11	0.2	< 3	< 3	57	0.31	0.022	13	58	0.4	120	0.07	3	1.2	0.01	0.14	< 2	< 5	< 1
67	648452	210852	< 1	27	28	58	< .3	35	17	1007	4	25	< 8	< 2	3	8	0.3	< 3	< 3	54	0.15	0.012	9	76	0.25	85	0.08	< 3	1.08	< .01	0.16	< 2	< 5	< 1
68	648708	211156	< 1	30	13	43	< .3	44	34	1395	6.42	15	< 8	< 2	4	16	0.3	< 3	3	73	0.36	0.026	14	43	0.44	167	0.09	< 3	1.44	0.02	0.16	< 2	< 5	< 1
69	648600	211134	< 1	24	23	68	< .3	29	15	1158	3.15	11	< 8	< 2	5	11	< .2	< 3	9	41	0.32	0.034	21	39	0.34	122	0.04	4	1.22	< .01	0.16	< 2	< 5	< 1
70	648430	211157	< 1	27	14	47	< .3	38	15	868	3.2	5	< 8	< 2	3	7	< .2	< 3	7	48	0.14	0.015	14	58	0.37	93	0.07	< 3	1.13	0.01	0.21	< 2	< 5	< 1
71	647912	211011	1	27	66	380	0.4	20	12	4596	4.04	29	11	< 2	5	6	1	9	9	40	0.13	0.035	20	21	0.1	208	0.03	< 3	1.25	< .01	0.18	< 2	< 5	< 1
72	648218	211537	< 1	15	65	203	< .3	14	9	1482	2.64	12	< 8	< 2	3	5	0.6	4	3	26	0.13	0.013	24	16	0.11	130	0.02	3	0.83	< .01	0.1	< 2	< 5	< 1
73	648221	211689	< 1	46	12	50	< .3	64	37	1484	5.55	6	< 8	< 2	3	29	< .2	< 3	8	102	0.31	0.02	13	109	0.57	159	0.06	< 3	2.31	0.01	0.1	< 2	< 5	< 1
74	648497	211911	< 1	33	13	46	< .3	77	37	1511	6.69	5	< 8	< 2	2	16	< .2	< 3	12	78	0.33	0.016	9	87	0.67	164	0.15	< 3	1.24	0.01	0.11	< 2	< 5	< 1
75	648137	212272	< 1	14	20	23	< .3	20	25	1258	3.14	4	< 8	< 2	2	9	0.2	4	3	46	0.12	0.024	14	45	0.08	125	0.04	< 3	0.78	< .01	0.06	< 2	< 5	< 1
76	647761	212030	< 1	17	32	39	< .3	25	31	2326	4.23	10	< 8	< 2	5	10	0.2	< 3	6	59	0.14	0.019	23	36	0.14	208	0.03	4	1.38	0.01	0.12	< 2	< 5	< 1
77	647440	211671	1	15	100	414	0.3	25	13	4878	5.54	39	< 8	< 2	6	8	0.9	10	5	57	0.14	0.024	22	25	0.16	256	0.04	3	1.65	0.01	0.19	< 2	< 5	< 1
78	647240	211802	1	13	86	536	< .3	18	10	4419	5.45	30	< 8	< 2	5	6	1.4	7	9	50	0.11	0.02	18	23	0.12	167	0.03	< 3	1.53	0.01	0.13	< 2	< 5	< 1
79	646836	211628	< 1	9	17	70	< .3	11	8	1529	1.83	17	< 8	< 2	3	4	< .2	4	< 3	24	0.05	0.012	14	13	0.05	108	0.02	3	0.65	0.01	0.09	< 2	< 5	< 1
80	646737	212272	< 1	13	40	191	< .3	18	15	4155	2.91	18	< 8	< 2	5	6	0.4	4	5	41	0.11	0.026	27	22	0.11	205	0.03	< 3	1.38	0.01	0.16	< 2	< 5	< 1
81	647383	212321	1	11	46	32	< .3	10	11	2167	2.63	15	< 8	< 2	5	8	< .2	4	7	47	0.09	0.023	16	31	0.06	119	0.02	5	1.21	< .01	0.08	< 2	< 5	< 1

ANEXO II

Sedimentos de corrente: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Tl e Hg – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

n° amostra	M	P	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
82	647598	212225	<1	21	9	28	<.3	34	21	778	5.14	5	<8	<2	5	12	<.2	<3	4	59	0.2	0.006	13	37	0.32	406	0.04	<3	1.24	<.01	0.1	<2	<5	<1
83	647731	212300	<1	36	9	48	<.3	58	26	1568	5.9	11	<8	<2	4	16	0.5	<3	4	82	0.43	0.011	13	59	0.34	189	0.03	<3	2.39	0.02	0.19	<2	<5	<1
84	647945	212599	1	13	43	80	<.3	18	15	2707	2.41	23	<8	<2	4	4	0.4	5	<3	35	0.11	0.014	16	25	0.07	135	0.03	<3	0.88	<.01	0.11	<2	<5	<1
85	647551	212498	<1	17	22	32	<.3	30	24	1343	4.06	5	<8	<2	2	11	0.3	4	3	54	0.16	0.009	8	29	0.23	143	0.09	<3	0.77	<.01	0.09	<2	<5	<1
86	647524	212455	<1	34	25	48	<.3	42	44	2501	4.23	9	<8	<2	2	12	<.2	<3	9	59	0.21	0.014	15	35	0.35	219	0.07	<3	1.31	0.01	0.14	<2	<5	<1
87	647409	212623	<1	15	17	19	<.3	9	13	1198	1.63	5	<8	<2	2	4	<.2	<3	<3	24	0.07	0.009	11	21	0.05	81	0.02	<3	0.53	<.01	0.05	<2	<5	<1
88	646941	212982	<1	8	16	17	<.3	7	8	1417	1.04	9	<8	<2	2	3	<.2	<3	4	18	0.03	0.01	14	13	0.03	70	0.02	<3	0.52	<.01	0.05	<2	<5	<1
89	650947	210099	1	20	24	83	<.3	22	14	1529	3.56	13	<8	<2	4	11	0.5	3	5	29	0.36	0.032	22	20	0.23	162	0.03	<3	0.91	0.01	0.08	<2	<5	<1
90	650825	210117	<1	17	20	54	<.3	15	15	1207	2.42	9	<8	<2	3	13	<.2	<3	4	30	0.17	0.034	20	17	0.16	100	0.02	<3	0.85	0.01	0.1	<2	<5	1
91	650274	210388	2	24	15	109	<.3	21	15	2060	2.63	26	<8	<2	4	28	<.2	8	3	38	0.19	0.043	24	15	0.14	146	0.01	<3	0.89	0.01	0.09	<2	<5	<1
92	649939	210579	<1	16	24	54	<.3	17	11	810	2.68	15	<8	<2	2	9	<.2	4	<3	28	0.18	0.02	13	18	0.16	70	0.04	<3	0.74	0.01	0.11	<2	<5	<1
93	649447	210130	<1	32	11	41	<.3	37	21	697	3.5	10	<8	<2	3	11	<.2	<3	5	63	0.34	0.012	11	61	0.36	92	0.06	<3	1.42	0.01	0.12	<2	<5	<1
94	649733	210017	<1	14	26	56	<.3	11	10	811	2.34	19	<8	<2	2	4	0.3	5	5	25	0.18	0.008	10	18	0.18	59	0.04	<3	0.6	0.01	0.06	<2	<5	<1
95	650130	209749	<1	12	8	14	<.3	11	12	452	1.86	<2	<8	<2	2	8	<.2	<3	6	28	0.14	0.012	5	24	0.15	33	0.05	<3	0.54	0.01	0.06	<2	<5	1
96	650888	209462	<1	23	27	78	<.3	21	13	975	3.38	19	<8	<2	<2	13	0.2	10	<3	35	0.5	0.04	8	22	0.24	78	0.06	<3	0.67	0.01	0.11	<2	<5	<1
97	651054	209432	1	13	21	68	<.3	13	9	1006	2.82	12	<8	<2	2	11	0.3	4	5	24	0.45	0.018	15	15	0.17	203	0.03	<3	0.63	<.01	0.06	<2	<5	1
98	651124	209709	1	22	21	74	<.3	16	14	1634	3.21	12	<8	<2	4	14	<.2	4	<3	26	0.79	0.041	24	18	0.24	158	0.02	<3	0.91	0.01	0.09	<2	<5	1
99	651187	209681	1	18	18	50	<.3	18	12	1220	2.96	11	<8	<2	5	10	0.3	3	<3	24	0.17	0.033	31	19	0.17	110	0.02	<3	0.93	0.01	0.07	<2	<5	<1
100	649371	210850	<1	24	21	98	<.3	27	14	1477	3.34	16	<8	<2	2	9	0.2	<3	3	39	0.33	0.026	14	39	0.19	97	0.06	<3	1	0.01	0.16	<2	<5	<1
101	649414	210980	<1	16	38	61	<.3	30	21	1163	6.07	16	<8	<2	2	16	0.2	3	12	63	0.47	0.017	8	47	0.23	87	0.11	<3	0.66	0.01	0.08	<2	<5	<1
102	649502	211052	1	22	27	120	<.3	30	17	2024	3.17	19	<8	<2	2	9	0.3	<3	5	41	0.23	0.025	15	36	0.26	113	0.05	4	1.1	<.01	0.13	<2	<5	<1
103	649163	210928	<1	23	31	81	<.3	30	15	1422	3.87	22	<8	<2	3	12	0.5	3	5	42	1.6	0.021	11	46	0.32	86	0.07	<3	0.94	0.01	0.15	<2	<5	<1
104	649065	212005	1	21	44	119	<.3	27	20	3458	3.42	97	<8	<2	5	7	0.4	5	3	47	0.18	0.034	26	41	0.1	373	0.04	3	1.18	0.01	0.18	<2	<5	<1

ANEXO III - Mina das Talhadas

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg.

ANEXO III

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg– Mina das Talhadas

amostras	M(m)	P(m)	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
T0-1	557835	500013	3	51	68	158	0.6	27	8	110	4.14	23	8	2	9	5	0.2	3	5	55	0.03	0.033	24	49	0.75	49	0.12	3	3.48	0.02	0.45	2	5	1
T0-2	557785	500101	2	45	112	103	0.3	23	21	262	3.76	33	8	2	10	4	0.2	3	3	42	0.01	0.046	27	33	0.49	28	0.06	3	3.08	0.01	0.25	2	5	1
T0-3	557738	500184	1	32	22	23	0.3	14	5	46	3.39	15	8	2	8	2	0.2	3	4	50	0.01	0.023	13	40	0.39	24	0.07	3	2.17	0.01	0.29	2	5	1
T0-4	557687	500270	1	43	9	17	0.3	50	15	102	4.02	27	8	2	9	2	0.2	3	3	93	0.01	0.012	22	78	1.11	98	0.22	3	3.86	0.01	0.63	2	5	2
T0-5	557638	500355	2	65	53	164	0.3	34	13	229	5.5	202	8	2	7	2	0.2	3	5	155	0.02	0.025	13	127	1.05	63	0.22	3	4.49	0.01	0.53	2	5	1
T0-6	557480	500626	1	40	94	184	0.3	25	8	89	3.28	52	8	2	8	2	0.2	3	3	63	0.01	0.023	16	54	0.74	37	0.12	4	2.88	0.01	0.42	2	5	1
T0-7	557587	500445	2	53	138	258	0.3	30	10	102	3.55	42	8	2	7	2	0.2	3	3	64	0.01	0.027	14	54	0.74	41	0.11	3	3	0.01	0.42	2	5	1
T0-8	557431	500712.6	2	48	137	163	0.3	23	5	62	3.24	33	8	2	6	2	0.2	3	7	49	0.01	0.027	14	40	0.54	40	0.08	3	2.57	0.01	0.33	2	5	1
T0-9	557538	500528	3	67	144	162	0.3	27	7	86	4.12	28	8	2	8	2	0.3	3	3	62	0.01	0.025	16	60	0.78	29	0.1	3	4.04	0.01	0.39	2	5	2
T0-11	557337	500877	1	38	47	121	0.3	28	9	78	3.43	25	8	2	6	2	0.2	3	3	64	0.01	0.037	14	54	0.71	37	0.1	5	2.74	0.01	0.41	2	5	2
T1-1	557748	499963	2	266	1154	51	26.7	5	1	19	1.62	476	8	2	4	2	0.3	65	3	14	0.01	0.017	8	9	0.12	12	0.01	3	0.35	0.01	0.25	2	5	1
T1-2	557698	500051	2	602	1515	352	8.4	49	15	124	4.4	95	8	2	6	3	1.8	18	3	66	0.02	0.023	14	58	0.95	91	0.14	3	3.25	0.02	0.56	2	5	1
T1-3	557649	500133	6	777	20991	458	118.3	38	15	129	4.63	793	8	2	4	7	1.2	97	6	63	0.01	0.044	9	60	0.65	204	0.1	3	2.51	0.02	0.4	2	5	1
T1-4	557599	500218	3	586	3611	274	44.5	17	5	75	4.38	532	8	2	4	4	1	89	6	34	0.05	0.062	7	26	0.38	28	0.03	3	1.2	0.01	0.27	2	5	1
T1-5	557551	500304	1	252	529	210	10.3	20	6	116	3.22	308	8	2	6	9	1.2	23	6	34	0.22	0.138	11	28	0.53	32	0.03	6	1.4	0.01	0.25	2	5	1
T1-6	557499	500395	2	48	40	479	0.3	48	19	241	5.14	31	8	2	7	2	0.3	3	5	143	0.01	0.026	19	104	1.04	82	0.16	3	4.22	0.01	0.5	2	5	1
T1-7	557451	500477	2	280	1215	57	28.5	5	3	19	1.72	501	8	2	4	2	0.3	69	5	15	0.01	0.019	9	9	0.13	12	0.02	3	0.36	0.01	0.25	2	5	1
T1-8	557400	500565	3	197	283	683	0.3	31	8	58	5.78	149	8	2	11	4	0.3	6	5	69	0.01	0.043	16	67	0.33	29	0.04	4	4.43	0.01	0.22	2	5	1
T1-9	557350	500654	2	962	7425	299	38.2	7	2	37	1.92	405	8	2	4	7	0.4	30	7	15	0.04	0.07	9	15	0.07	92	0.01	3	1.05	0.01	0.16	2	5	1
T1-10	557299	500741	6	1208	7296	296	162.2	14	3	46	4.54	1431	8	2	4	4	2.7	552	8	31	0.01	0.035	9	23	0.25	24	0.02	3	0.9	0.02	0.2	2	5	2
T1-11	557249	500826	1	27	64	101	0.5	12	4	42	2.12	52	8	2	6	2	0.2	3	3	33	0.01	0.023	14	33	0.29	20	0.03	4	2.6	0.01	0.19	2	5	1
T2-1	557681	499924	1	1485	93	1841	2.9	78	49	229	3.19	56	8	2	7	7	8.6	3	3	58	0.18	0.017	19	54	0.7	69	0.08	3	2.66	0.01	0.34	2	5	1
T2-2	557630	500011	2	1293	1540	880	27.4	45	20	131	4.97	431	8	2	5	15	5.2	54	4	65	0.58	0.034	9	53	0.52	111	0.1	4	2.71	0.02	0.38	2	5	1
T2-3	557583	500094	2	305	523	155	16.7	36	10	114	3.84	183	8	2	5	2	0.8	31	5	75	0.02	0.022	9	65	0.63	48	0.11	3	2.77	0.01	0.42	2	5	1
T2-4	557533	500180	1	66	79	173	0.3	34	13	140	3.36	48	8	2	6	1	0.3	3	3	75	0.01	0.023	13	61	0.57	28	0.1	3	2.63	0.01	0.35	2	5	1
T2-5	557484	500266	1	68	63	204	0.4	37	9	96	3.23	32	8	2	7	1	0.2	3	4	61	0.01	0.025	13	52	0.63	32	0.1	3	2.21	0.01	0.4	2	5	1

ANEXO III

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg– Mina das Talhadas

amostras	M(m)	P(m)	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
T2-6	557432	500355	19	8451	24951	816	407.6	9	2	11	5.19	1868	9	2	2	6	5.3	1100	8	17	0.01	0.05	4	13	0.07	25	0.03	3	0.36	0.03	0.23	3	26	1
T2-7	557383	500439	1	479	6740	391	29	11	4	34	2	336	8	2	6	7	0.7	24	7	16	0.11	0.11	9	16	0.19	20	0.02	3	0.72	0.01	0.29	2	5	1
T2-8	557333	500527	6	406	863	389	131.3	6	1	27	5.08	1498	8	2	4	3	4.3	379	16	28	0.01	0.023	8	14	0.19	15	0.01	3	0.54	0.01	0.28	2	6	1
T2-9	557281	500614	2	612	1319	291	22.8	15	2	69	8.41	642	8	2	6	3	0.6	56	9	55	0.01	0.059	10	38	0.42	40	0.02	3	1.45	0.01	0.21	2	5	1
T2-11	557182	500788	1	190	139	95	0.3	12	3	33	2.44	83	8	2	7	4	0.5	5	3	38	0.01	0.023	18	27	0.2	15	0.02	3	1.18	0.01	0.19	2	5	1
T3-1	557599	499875	3	1958	1746	797	47	72	38	222	6.97	815	9	2	5	5	3.2	81	9	107	0.05	0.042	10	98	0.7	52	0.09	3	2.97	0.02	0.33	2	5	2
T3-2	557548	499964	1	122	88	440	0.6	45	19	81	4.07	26	8	2	6	1	0.2	3	8	113	0.01	0.015	16	84	0.77	169	0.13	3	3.06	0.01	0.41	2	5	1
T3-3	557501	500047	1	40	100	149	0.3	26	10	101	3.35	41	8	2	7	1	0.6	3	3	66	0.01	0.021	14	56	0.52	39	0.08	3	2.75	0.01	0.32	2	5	1
T3-4	557451	500133	1	53	6	18	0.3	27	10	72	3.59	5	8	2	9	1	0.2	3	6	68	0.01	0.015	22	54	0.94	65	0.17	5	3.27	0.02	0.59	2	5	1
T3-5	557402	500218	2	49	69	103	0.4	31	8	70	3.4	88	8	2	7	2	0.5	3	5	62	0.01	0.015	15	55	0.78	46	0.13	3	3.36	0.01	0.46	2	5	1
T3-6	557350	500308	2	47	57	244	0.3	54	22	289	5.14	39	8	2	6	2	0.2	3	5	152	0.01	0.035	16	119	0.82	54	0.15	3	3.52	0.01	0.42	2	5	1
T3-7	557303	500393	1	57	80	250	0.3	31	9	64	3.01	23	8	2	6	2	0.3	3	6	57	0.01	0.015	12	51	0.67	34	0.11	3	2.67	0.01	0.38	2	5	1
T3-8	557251	500478	2	357	740	240	25.9	14	4	75	2.81	372	8	2	4	3	1.6	64	4	33	0.02	0.034	11	27	0.45	14	0.03	3	1.27	0.01	0.25	2	5	1
T3-9	557200	500568	2	326	441	87	2.2	12	2	51	4.02	333	8	2	5	3	0.2	26	3	59	0.01	0.06	12	34	0.16	22	0.01	3	2.21	0.01	0.12	2	5	1
T3-11	557100	500741	1	130	91	83	0.3	8	2	27	2.68	65	8	2	6	2	0.2	32	6	40	0.01	0.026	13	28	0.16	13	0.03	3	1.46	0.01	0.2	2	5	1
T4-1	557516	499827	1	162	47	154	0.5	39	13	178	4.68	26	8	2	8	3	0.2	3	3	93	0.01	0.03	20	81	1.18	75	0.17	3	4.04	0.01	0.63	2	5	1
T4-2	557464	499916	2	133	1151	103	22.7	15	6	301	11.39	333	8	2	6	1	0.2	17	6	370	0.01	0.03	3	206	0.15	2	0.14	3	3.22	0.01	0.15	2	5	1
T4-3	557416	500000	4	62	101	247	0.3	38	46	841	4.39	128	8	2	17	2	0.4	3	3	42	0.01	0.033	11	58	0.34	30	0.01	3	6.38	0.01	0.23	2	5	1
T4-4	557368	500085	1	58	704	397	0.3	49	17	104	3.81	32	8	2	7	7	0.4	3	9	73	0.01	0.039	19	66	1.12	74	0.14	3	3.64	0.02	0.59	2	5	1
T4-5	557318	500170	1	35	56	81	0.3	27	9	75	3.01	24	8	2	6	2	0.2	3	3	51	0.01	0.014	17	46	0.75	41	0.1	3	2.9	0.01	0.43	2	5	1
T4-6	557266	500259	1	52	104	365	0.3	47	10	75	2.67	33	8	2	5	2	0.3	3	5	59	0.01	0.014	11	50	0.69	60	0.1	3	2.63	0.01	0.5	2	5	1
T4-7	557218	500344	1	118	175	451	0.3	39	14	78	4.04	24	8	2	6	3	0.2	3	3	68	0.01	0.025	12	64	0.76	50	0.13	4	3.67	0.01	0.47	2	5	1
T4-8	557167	500431	3	730	3133	324	95.2	14	4	61	4.75	1001	8	2	4	4	2.5	124	3	38	0.03	0.065	8	28	0.47	29	0.03	3	1.03	0.02	0.34	2	5	1
T4-9	557116	500519	1	244	184	28	0.7	2	6	113	2.34	126	8	2	7	3	0.2	10	4	33	0.01	0.029	16	22	0.05	9	0.01	6	1.02	0.01	0.13	2	5	1
T4-11	557017	500692	2	106	109	338	1.8	31	9	86	3.52	46	8	2	7	2	0.2	3	7	86	0.01	0.022	14	50	0.52	16	0.03	3	2.47	0.01	0.2	2	5	1
*	557052	500002	1	31	26	78	0.3	28	9	71	2.69	15	8	2	7	1	0.2	3	3	47	0.01	0.018	15	41	0.62	36	0.1	3	2.45	0.01	0.39	2	5	1

ANEXO III

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg– **Mina das Talhadas**

amostras	M(m)	P(m)	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
T5-2	557383	499868	1	55	117	183	0.3	39	10	97	3.1	46	8	2	8	4	0.6	3	3	46	0.01	0.03	21	40	0.62	32	0.08	3	2.86	0.01	0.35	2	5	1
T5-5	557236	500122	1	28	11	66	0.3	22	6	57	2.91	24	8	2	8	1	0.4	3	3	45	0.01	0.027	18	43	0.35	35	0.07	3	1.79	0.01	0.32	2	5	1
T5-7	557136	500297	1	26	41	35	0.3	2	1	21	2.83	26	8	2	8	2	0.2	3	7	29	0.01	0.017	15	20	0.03	4	0.01	3	1.03	0.01	0.11	2	5	1
T5-11	556935	500645	1	271	1646	141	14.6	24	6	59	2.85	206	8	2	5	3	0.8	19	3	43	0.02	0.031	10	35	0.54	37	0.09	10	1.88	0.01	0.4	2	5	1
T6-2	557291	499814	1	27	150	96	0.3	25	6	64	2.99	19	8	2	8	3	0.2	4	3	49	0.01	0.023	16	45	0.6	45	0.09	3	2.97	0.01	0.31	2	5	1
T6-4	557194	499984	1	23	27	40	0.3	19	6	44	2.34	8	8	2	6	1	0.2	3	3	39	0.01	0.013	11	41	0.41	37	0.07	4	3.16	0.01	0.28	2	5	1
T6-6	557093	500160	1	22	19	59	0.3	20	4	43	2.38	10	8	2	6	1	0.2	3	3	41	0.01	0.023	10	32	0.37	26	0.08	4	1.71	0.01	0.38	2	5	1
T6-7	557046	500243	1	27	65	89	0.3	23	8	59	2.68	22	8	2	8	2	0.2	3	3	41	0.01	0.022	12	35	0.39	30	0.07	3	2.44	0.02	0.3	2	5	1
T6-8	556993	500331	1	39	57	82	0.3	20	5	52	3.15	23	8	2	7	2	0.5	5	4	45	0.01	0.025	14	43	0.41	26	0.06	3	2.9	0.01	0.24	2	5	1
T6-9	556942	500419	2	38	15	38	0.3	11	4	93	3.87	2	8	2	8	3	0.4	6	3	37	0.01	0.027	18	39	0.44	7	0.03	3	3.12	0.01	0.13	2	5	1
T6-10	556892	500506	1	57	33	44	0.3	10	4	75	3.18	15	8	2	8	2	0.2	3	3	32	0.01	0.022	14	29	0.25	11	0.03	3	1.87	0.01	0.14	2	5	1
T6-11	556843	500592	1	25	21	26	0.3	22	6	63	2.42	16	8	2	7	1	0.2	3	3	39	0.01	0.018	15	36	0.56	43	0.08	3	2.14	0.01	0.37	2	5	1

ANEXO IV – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg.

ANEXO IV

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Nº amostra	M	P	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
1B	650374	214759	1	17	19	26	0.3	9	10	1329	1.44	10	8	2	3	6	0.5	3	3	24	0.11	0.03	23	15	0.05	85	0.02	3	0.68	0.01	0.09	2	5	1
1C	650235	214620	1	22	19	39	0.3	24	13	724	3.03	16	8	2	3	8	0.6	3	3	51	1.38	0.03	25	28	0.26	128	0.01	7	1.88	0.01	0.13	2	5	1
1D	650092	214472	1	27	22	39	0.3	26	17	1067	3.03	14	8	2	5	10	0.6	3	3	49	0.39	0.03	30	30	0.25	214	0.01	9	1.98	0.01	0.14	2	5	1
1E	649949	214329	1	23	14	41	0.3	24	14	1033	2.39	7	8	2	5	11	0.5	3	3	34	0.33	0.03	28	23	0.25	170	0.01	4	1.45	0.01	0.12	2	5	1
1F	649806	214190	1	36	3	54	0.3	31	13	973	2.96	15	8	2	4	25	1.3	3	10	30	11.4	0.05	13	23	0.5	159	0.01	5	1.68	0.01	0.12	2	5	1
1G	649666	214046	1	55	27	56	0.3	33	20	1319	3.22	11	8	2	10	8	0.6	3	3	29	0.2	0.04	45	24	0.26	127	0.01	11	1.43	0.01	0.1	2	5	1
1H	649523	213903	1	44	27	53	0.3	33	16	1229	3.13	14	8	2	8	8	0.4	3	4	34	0.14	0.04	44	24	0.26	158	0.01	7	1.49	0.01	0.09	2	5	1
1I	649375	213760	1	64	14	40	0.3	37	15	520	3.33	25	10	2	6	7	0.6	3	3	39	0.59	0.04	30	27	0.24	127	0.01	7	1.37	0.01	0.08	2	5	1
1J	649237	213617	1	53	22	53	0.3	10	12	611	2.44	15	8	2	5	12	0.5	3	3	39	0.17	0.04	40	20	0.15	270	0.01	7	1.06	0.01	0.1	2	5	1
1L	649093	213473	1	7	15	16	0.3	3	6	840	0.88	6	8	2	2	4	0.2	3	3	14	0.07	0.02	20	9	0.05	102	0.01	4	0.54	0.01	0.07	2	5	1
2A	650661	214759	1	17	21	38	0.3	9	10	579	2.04	10	8	2	4	7	0.4	3	3	27	0.09	0.02	31	18	0.08	126	0.01	3	0.81	0.01	0.09	2	5	1
2D	650235	214333	1	39	19	54	0.3	25	15	1099	2.89	14	8	2	3	15	0.6	3	3	34	2.27	0.03	24	23	0.35	139	0.01	5	1.5	0.03	0.11	2	5	1
2E	650092	214190	1	13	9	29	0.3	17	8	608	1.85	9	8	2	3	21	0.8	3	3	28	15.4	0.02	11	17	0.31	125	<.01	3	1.21	0.01	0.12	2	5	1
2F	649949	214046	1	52	12	64	0.3	38	22	1835	3.77	19	8	2	6	13	1	3	7	42	5.98	0.05	17	29	0.38	215	<.01	11	2.09	0.01	0.24	2	5	1
2G	649810	213903	1	68	29	72	0.3	40	20	1325	4.09	16	12	2	8	11	0.8	3	3	36	0.5	0.04	34	30	0.43	169	<.01	8	1.93	0.01	0.15	2	5	1
2H	649666	213760	1	68	23	53	0.3	47	20	876	3.9	18	8	2	6	10	0.7	3	3	36	0.46	0.03	32	29	0.36	273	<.01	10	1.72	0.01	0.11	2	5	1
2I	649519	213617	1	44	16	43	0.3	25	17	1351	2.79	18	10	2	9	8	0.5	3	3	36	0.18	0.04	43	24	0.18	137	0.01	3	1.19	0.01	0.08	2	5	1
2J	649380	213473	1	16	9	31	0.3	16	10	525	2.48	11	8	2	4	6	0.5	3	3	25	0.21	0.02	35	19	0.16	113	0.02	3	0.8	0.01	0.08	2	5	1
2L	649237	213330	1	5	31	28	0.3	5	9	1409	1.3	5	8	2	2	4	0.3	3	3	21	0.14	0.03	21	15	0.06	155	0.01	3	0.7	0.01	0.06	2	5	1
2M	649093	213187	1	11	37	93	0.3	13	15	3477	2.33	16	24	2	4	9	0.6	3	3	38	0.17	0.03	27	19	0.07	193	0.02	5	1.03	0.01	0.12	2	5	1
3A	650804	214615	1	13	21	27	0.3	10	11	1534	1.42	6	8	2	2	11	0.4	3	3	21	0.27	0.03	23	13	0.06	142	0.01	4	0.64	0.01	0.13	2	5	1
3B	650674	214485	1	13	30	29	0.3	10	17	1638	1.9	12	19	2	4	7	0.4	3	3	30	0.11	0.03	23	17	0.05	89	0.01	3	0.8	0.01	0.07	2	5	1
3C	650522	214333	1	13	16	22	0.3	9	14	965	1.96	6	8	2	2	8	0.5	3	3	34	0.11	0.03	24	19	0.07	139	0.01	3	0.98	0.01	0.07	2	5	1
3D	650379	214186	1	19	15	43	0.3	17	10	558	2.51	8	8	2	4	28	0.6	3	6	37	6.37	0.03	19	22	0.54	113	0.01	7	1.54	0.01	0.11	2	5	1
3E	650235	214042	1	15	17	31	0.3	13	13	816	2.54	7	8	2	4	10	0.3	3	3	43	0.36	0.02	29	28	0.2	154	0.01	3	1.78	0.01	0.09	2	5	1
3F	650097	213903	1	35	20	45	0.3	23	15	1188	2.9	16	9	2	4	9	0.4	3	4	41	3.14	0.04	23	25	0.32	150	0.01	7	1.75	0.01	0.17	2	5	1

ANEXO IV

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Nº amostra	M	P	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
3G	649953	213765	1	51	12	50	0.3	37	11	776	2.23	17	8	2	3	12	1	3	9	26	10.8	0.06	9	17	0.31	129	<.01	3	1.24	0.02	0.3	2	5	1
3H	649810	213613	1	53	30	71	0.3	41	19	1383	3.18	17	8	2	6	7	0.5	3	3	32	0.34	0.04	38	25	0.33	123	<.01	9	1.47	0.01	0.11	2	5	1
3I	649666	213469	1	27	22	32	0.3	22	13	568	2.6	25	13	2	7	6	0.7	5	3	46	0.16	0.02	39	27	0.14	96	0.01	3	1.06	0.01	0.1	2	5	1
3J	649523	213330	1	4	9	39	0.3	10	5	630	1.28	8	8	2	2	26	0.2	3	4	16	6.69	0.04	21	9	0.46	172	<.01	3	0.96	0.01	0.09	2	5	1
3L	649380	213187	1	3	14	25	0.3	3	6	455	1.33	4	8	2	4	7	0.2	3	3	16	0.45	0.01	29	10	0.28	126	<.01	3	1.38	0.01	0.08	2	5	1
3M	649237	213044	2	22	76	279	0.3	32	39	4386	3.68	31	20	2	4	6	0.9	5	3	52	0.24	0.03	52	30	0.1	458	0.01	7	1.11	0.01	0.11	2	5	1
3N	649098	212900	1	12	40	64	0.3	8	15	1284	1.58	13	8	2	2	5	0.4	3	3	22	0.16	0.02	31	14	0.06	102	0.01	5	0.61	0.01	0.13	2	5	1
4A	650952	214472	1	10	21	21	0.3	9	12	921	1.93	9	8	2	4	6	0.5	3	3	28	0.11	0.03	21	14	0.05	80	0.01	3	0.79	0.01	0.07	2	5	1
4C	650665	214186	1	17	23	34	0.3	11	15	2038	2.32	16	8	2	6	8	0.2	3	3	40	0.12	0.04	24	23	0.06	101	0.02	3	1.05	0.01	0.07	2	5	1
4D	650522	214042	1	10	12	18	0.3	7	10	688	1.69	8	8	2	6	6	0.4	3	3	31	0.13	0.03	24	18	0.09	93	0.01	3	1.09	0.01	0.06	2	5	1
4E	650379	213899	1	12	15	22	0.3	12	13	889	1.78	13	21	2	7	8	0.2	3	3	33	0.18	0.03	31	21	0.11	145	0.01	3	1.08	0.01	0.1	2	5	1
4F	650240	213760	1	98	25	54	0.3	43	13	812	4.95	74	8	2	6	14	0.5	16	3	129	1.37	0.08	26	37	0.12	156	0.01	3	2	0.01	0.16	2	5	1
4G	650097	213617	1	62	14	70	0.3	36	17	1053	2.92	22	8	2	5	11	0.3	3	3	36	8.01	0.04	16	22	0.36	135	<.01	3	1.59	0.01	0.21	2	5	1
4H	649949	213473	1	17	50	257	0.3	13	13	2437	2.76	36	8	2	5	5	0.9	3	3	34	0.29	0.03	27	20	0.13	153	0.01	3	1.21	0.01	0.21	2	5	1
4I	649806	213330	1	36	17	47	0.3	31	18	1203	2.91	17	8	2	7	6	0.5	3	3	48	0.29	0.03	38	41	0.22	141	0.01	3	1.37	0.01	0.14	2	5	1
4J	649666	213187	1	11	8	48	0.3	20	10	690	1.53	9	8	2	3	31	0.5	3	3	20	10.5	0.03	19	14	0.41	168	0.01	7	1.18	0.01	0.12	2	5	1
4L	649523	213044	1	15	19	43	0.3	18	19	1215	2.56	10	8	2	5	12	0.2	3	3	54	0.27	0.02	19	48	0.18	117	0.02	3	1.34	0.01	0.07	2	5	1
4N	649380	212900	1	6	35	77	0.3	8	14	1727	1.57	18	11	2	4	5	0.2	4	3	24	0.09	0.03	21	16	0.05	137	0.01	3	0.6	0.01	0.09	2	5	1
4O	649093	212614	1	18	30	104	0.3	13	21	2883	2.63	22	18	2	4	10	0.2	4	3	48	0.21	0.02	26	30	0.1	218	0.01	3	1.15	0.01	0.07	2	5	1
5B	650948	214181	1	24	47	63	0.3	18	15	862	2	10	8	2	5	7	0.3	3	3	31	0.19	0.02	24	23	0.14	153	0.01	3	0.92	0.01	0.09	2	5	1
5C	650808	214042	1	17	28	42	0.3	17	17	2193	2.01	11	21	2	6	11	0.3	3	3	31	0.16	0.04	28	22	0.12	150	0.01	3	0.88	0.01	0.08	2	5	1
5D	650665	213899	1	9	11	22	0.3	10	10	623	1.64	9	8	2	4	7	0.2	3	3	29	0.13	0.02	26	17	0.13	114	0.01	3	0.92	0.01	0.05	2	5	1
5E	650522	213756	1	11	11	24	0.3	16	11	742	1.74	9	17	2	6	7	0.2	3	3	31	0.19	0.03	26	20	0.13	126	0.01	3	1.12	0.01	0.07	2	5	1
5F	650383	213617	1	16	18	29	0.3	19	12	843	2.22	14	8	2	7	7	0.2	3	3	44	0.25	0.03	35	26	0.12	99	0.01	4	1.33	0.01	0.09	2	5	1
5G	650240	213473	1	49	13	30	0.3	30	19	1611	2.23	19	17	2	7	8	0.2	3	4	32	0.24	0.05	31	18	0.11	182	0.01	7	1	0.01	0.12	2	5	1
5H	650097	213326	1	35	19	29	0.3	22	15	980	1.8	19	14	2	8	6	0.4	3	3	27	0.15	0.03	37	17	0.11	118	0.01	4	0.8	0.01	0.08	2	5	1

ANEXO IV

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Nº amostra	M	P	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
5I	649949	213187	1	34	16	70	0.3	30	14	966	3.23	19	9	2	8	13	0.2	3	3	50	0.7	0.02	28	36	0.35	163	0.01	5	1.64	0.01	0.1	2	5	1
5J	649810	213048	1	23	21	108	0.3	45	21	1268	3.44	16	8	2	3	18	0.2	3	3	54	1.94	0.02	19	52	0.69	145	0.03	3	1.74	0.03	0.12	2	5	1
5L	649662	212905	1	25	7	65	0.3	40	19	741	3.37	15	8	2	7	10	0.2	3	3	49	0.59	0.02	31	46	0.91	137	0.01	3	2.32	0.01	0.18	2	5	1
5M	649519	212762	1	11	55	216	0.3	13	12	1949	2.15	38	16	2	4	5	0.4	4	3	31	0.1	0.02	21	18	0.07	187	0.02	5	0.79	0.01	0.1	2	5	1
5N	649380	212619	1	19	63	415	0.3	17	11	4636	3.26	48	8	2	2	11	1.7	4	5	41	0.52	0.05	24	22	0.14	312	0.02	10	1.45	0.01	0.18	2	5	1
5O	649237	212471	1	24	61	687	0.4	16	9	4230	3.94	83	13	2	6	7	2.7	8	3	45	0.17	0.05	26	22	0.16	341	0.02	9	1.64	0.01	0.18	2	5	1
6B	651095	214042	1	16	23	43	0.3	9	11	1508	1.73	14	8	2	4	6	0.5	3	3	25	0.12	0.04	20	17	0.05	83	0.01	4	0.71	0.01	0.09	2	5	1
6C	650948	213899	1	26	30	48	0.3	21	22	2696	3.05	22	8	2	7	7	0.3	3	3	50	0.1	0.04	26	27	0.07	155	0.02	4	1.2	0.01	0.09	2	5	2
6D	650804	213756	1	12	17	33	0.3	17	16	1306	2.1	15	11	2	7	6	0.4	3	3	37	0.15	0.03	25	21	0.13	139	0.01	3	1	0.01	0.08	2	5	1
6E	650665	213617	1	14	12	28	0.3	12	12	835	2.06	13	8	2	6	8	0.2	3	3	36	0.23	0.03	26	23	0.13	128	0.01	3	1.25	0.01	0.08	2	5	1
6F	650522	213473	1	19	11	30	0.3	19	14	881	2.6	13	13	2	8	7	0.2	3	6	45	0.27	0.03	29	27	0.14	124	0.01	7	1.51	0.01	0.1	2	5	1
6G	650379	213330	1	34	21	74	0.3	32	16	1216	3.13	24	10	2	5	7	0.3	3	3	43	2.87	0.04	23	27	0.37	184	<.01	7	1.97	0.01	0.27	2	5	1
6H	650235	213187	1	76	15	71	0.3	53	21	1590	3.35	37	8	2	8	7	0.2	3	3	39	0.58	0.03	30	24	0.41	221	<.01	3	1.63	0.01	0.11	2	5	1
6I	650092	213044	1	45	16	44	0.3	40	22	1080	3.26	34	22	2	9	11	0.2	6	3	60	0.24	0.05	41	33	0.26	192	0.01	6	1.46	0.01	0.11	2	5	1
6J	649944	212905	1	51	10	75	0.3	70	37	1189	5.23	10	8	2	3	17	0.2	3	3	83	0.7	0.02	17	73	0.96	152	0.06	8	2.61	0.01	0.12	2	5	1
6L	649806	212757	1	27	22	61	0.3	34	24	1133	3.46	9	8	2	3	16	0.2	3	3	55	0.42	0.02	21	42	0.52	141	0.05	7	1.68	0.01	0.13	2	5	1
6M	649666	212614	1	19	91	634	0.3	18	19	2802	2.66	63	8	2	5	5	1.4	5	3	38	0.2	0.02	42	18	0.12	365	0.01	3	1.11	0.01	0.12	2	5	1
6O	649375	212332	2	101	1912	9868	6	18	15	5406	9.31	321	8	2	3	7	40.2	87	3	65	0.75	0.07	19	22	0.5	351	0.01	15	1.92	0.01	0.21	2	5	1
6P	649232	212184	1	26	454	2543	0.5	25	14	5320	5.87	151	8	2	7	9	7.6	32	6	57	0.42	0.05	23	29	0.39	270	0.02	13	2.15	0.02	0.19	2	5	1
6Q	649089	212036	1	18	127	510	0.3	19	13	2962	3.07	46	12	2	5	6	1	7	6	37	0.32	0.03	22	20	0.16	197	0.02	6	1.18	0.01	0.21	2	5	1
7B	651234	213899	1	10	25	41	0.3	13	13	1630	1.85	10	8	2	3	9	0.5	3	3	27	0.27	0.03	17	16	0.05	112	0.01	5	0.76	0.01	0.09	2	5	1
7C	651095	213756	1	18	43	59	0.3	9	13	1125	2.4	20	27	2	6	6	0.7	3	3	38	0.09	0.04	26	21	0.06	87	0.02	5	0.98	0.01	0.09	2	5	1
7D	650952	213613	2	21	48	53	0.3	17	22	2253	3	24	8	2	6	5	0.2	3	4	49	0.08	0.04	28	25	0.06	152	0.02	4	1.34	0.01	0.08	2	5	1
7E	650808	213465	1	28	29	67	0.3	28	17	1339	2.77	16	8	2	8	7	0.6	3	3	37	0.31	0.03	35	24	0.23	152	0.01	3	1.45	0.01	0.12	2	5	1
7F	650665	213330	1	15	15	32	0.3	20	12	748	2.49	9	14	2	7	10	0.2	3	3	42	0.51	0.03	30	26	0.17	127	0.01	4	1.51	0.01	0.12	2	5	1
7G	650522	213187	1	21	27	88	0.3	33	16	1312	3.42	23	8	2	5	8	0.5	3	3	39	4.08	0.04	23	29	0.41	222	0.01	15	2.22	0.01	0.28	2	5	1

ANEXO IV

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Nº amostra	M	P	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
7H	650383	213044	1	67	21	68	0.3	45	22	1341	3.94	40	8	2	9	8	0.3	3	4	58	0.36	0.03	38	30	0.27	185	<.01	12	1.59	0.01	0.11	2	5	1
7I	650240	212896	1	31	21	46	0.3	29	18	936	2.28	20	18	2	7	10	0.2	3	4	63	0.2	0.05	33	21	0.13	148	0.01	3	0.99	0.01	0.14	2	5	1
7J	650097	212757	1	24	15	33	0.3	34	17	773	2.91	9	8	2	5	15	0.2	3	3	55	0.33	0.02	24	57	0.26	148	0.04	8	1.36	0.01	0.08	2	5	1
7L	649953	212614	1	12	21	63	0.3	25	16	738	3.28	8	12	2	8	9	0.2	3	3	40	0.29	0.01	28	30	0.27	131	0.01	5	1.24	0.01	0.1	2	5	1
7M	649810	212471	1	34	258	1874	0.3	18	17	3161	4.01	100	8	2	5	7	3.8	17	3	42	0.2	0.03	31	25	0.16	267	0.02	4	1.22	0.01	0.21	2	5	1
7N	649671	212327	2	59	422	3064	1.2	18	14	5254	6.49	200	14	2	5	7	11.1	31	3	52	0.28	0.04	24	28	0.23	363	0.02	11	1.65	0.01	0.23	2	5	1
7O	649528	212180	2	93	1291	13624	6.4	27	15	8583	12.1	505	8	2	6	8	37.9	75	3	77	0.45	0.07	22	33	0.71	299	0.02	15	2.52	0.01	0.18	2	5	4
7P	649380	212036	1	26	415	3264	0.3	24	13	6623	6.45	144	10	2	6	9	10.2	17	3	58	0.45	0.08	23	29	0.44	351	0.02	13	2.24	0.01	0.19	2	5	2
7Q	649232	211893	1	37	79	457	0.3	25	14	2397	3.57	50	8	2	4	9	1.5	7	3	39	3.65	0.04	22	23	0.61	260	0.04	12	2.05	0.01	0.49	2	5	2
8F	650948	213330	1	53	20	68	0.3	26	11	744	2.96	28	21	2	7	12	0.4	3	3	38	0.27	0.05	31	22	0.2	152	<.01	8	1.13	0.01	0.1	2	5	1
8G	650808	213187	1	49	211	635	0.3	27	16	1167	3.13	31	8	2	6	6	2.4	3	3	39	0.81	0.03	28	26	0.46	119	0.01	5	1.32	0.01	0.16	2	5	1
8H	650665	213044	1	31	23	89	0.3	33	13	1037	3.19	18	8	2	4	13	0.8	3	3	30	7.81	0.04	12	24	0.44	130	<.01	10	1.82	0.02	0.26	2	5	1
8I	650522	212900	1	48	27	106	0.3	44	21	1559	3.93	32	9	2	5	10	0.9	4	3	45	6.46	0.04	17	30	0.43	230	<.01	8	2.09	0.01	0.2	2	5	1
8J	650379	212757	1	25	43	207	0.3	23	17	1226	2.49	16	11	2	4	16	0.7	3	3	46	0.32	0.05	19	30	0.22	143	0.02	8	1.02	0.01	0.12	2	5	1
8L	650240	212619	1	36	17	45	0.3	20	13	833	2.3	20	8	2	4	11	0.4	3	3	57	0.25	0.03	34	23	0.14	159	0.01	4	0.88	0.01	0.1	2	5	1
8M	650092	212475	1	13	30	66	0.3	14	15	819	2.07	17	8	2	5	10	0.2	3	4	37	0.13	0.02	24	26	0.09	126	0.01	4	0.93	0.01	0.06	2	5	1
8N	649949	212332	1	13	73	259	0.3	10	14	1783	1.95	44	18	2	4	6	0.4	3	7	30	0.14	0.02	26	18	0.07	209	0.02	3	0.75	0.01	0.09	2	5	1
8O	649806	212189	2	58	276	2257	0.3	23	15	5489	6.69	206	8	2	4	6	5	16	4	62	0.31	0.04	26	33	0.16	413	0.02	12	1.52	0.01	0.18	2	5	2
8P	649662	212045	1	146	1301	12030	8.1	28	16	11824	13.6	947	8	2	6	8	48.6	60	3	96	0.7	0.07	23	32	0.98	283	0.02	7	2.65	0.01	0.15	2	5	1
8Q	649519	211902	2	35	916	5590	1	19	11	6060	7.66	399	8	2	2	8	23.5	22	3	54	0.54	0.07	16	22	0.36	220	0.02	14	1.71	0.01	0.13	2	5	1
9E	649371	211754	1	61	198	955	0.4	20	11	4090	4.31	92	8	2	5	7	2.5	9	4	46	0.19	0.05	23	21	0.11	198	0.02	11	1.43	0.01	0.12	2	5	2
9G	650808	212905	1	17	32	62	0.3	9	11	780	2.56	14	20	2	7	7	0.3	3	6	30	0.12	0.03	28	26	0.07	76	0.01	3	0.81	0.01	0.08	2	5	1
9H	650665	212762	1	21	14	59	0.3	28	21	1363	4.26	19	8	2	10	9	0.3	3	3	44	0.19	0.02	40	34	0.24	223	0.01	6	1.59	0.01	0.11	2	5	1
9I	650522	212614	1	39	16	137	0.3	40	18	1045	2.63	20	8	2	7	8	0.2	3	4	50	0.15	0.03	52	22	0.19	240	0.01	9	1.26	0.01	0.09	2	5	1
9J	650379	212475	1	22	25	55	0.3	26	12	786	2.88	20	8	2	7	17	0.2	4	8	55	0.18	0.03	41	24	0.17	195	0.01	5	1.14	0.01	0.1	2	5	1
9L	650235	212332	1	17	23	62	0.3	24	13	816	2.7	9	8	2	5	10	0.2	3	7	39	0.16	0.02	39	35	0.24	203	0.02	3	1.08	0.01	0.08	2	5	2

ANEXO IV

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Nº amostra	M	P	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
9M	650092	212189	1	26	155	447	0.3	15	11	1948	2.14	66	8	2	2	7	0.3	6	3	29	0.12	0.02	33	15	0.07	572	0.01	5	0.77	0.01	0.1	2	5	1
9N	649953	212050	2	61	270	1107	0.4	20	16	3210	4.14	109	8	2	2	8	2	15	3	34	0.21	0.04	24	17	0.1	689	0.01	7	0.9	0.01	0.18	2	5	1
9O	649806	211902	2	126	1684	5403	3.4	31	21	4997	8.36	368	8	2	2	8	17	49	3	70	0.4	0.07	19	25	0.26	265	0.02	17	1.77	0.02	0.12	2	5	1
9P	649662	211759	1	128	654	3562	2.3	26	17	5757	7.56	157	8	2	2	6	11.1	15	3	65	0.22	0.06	28	25	0.19	352	0.02	10	1.73	0.01	0.15	2	5	2
9Q	649515	211616	1	203	633	4718	1.2	36	17	8768	9.07	466	8	2	4	8	22.3	17	3	64	0.29	0.08	58	23	0.23	297	0.02	15	1.84	0.01	0.16	2	5	2
10G	650952	212757	1	26	20	47	0.3	19	14	1498	2.03	17	8	2	6	7	0.2	3	3	23	0.11	0.03	41	15	0.13	143	0.01	3	1	0.01	0.08	2	5	1
10H	650808	212614	1	20	21	29	0.3	15	12	1439	1.82	16	11	2	4	7	0.2	3	3	20	0.1	0.03	26	16	0.07	140	<.01	6	0.7	0.01	0.11	2	5	1
10I	650665	212471	1	21	46	36	0.3	16	14	1367	2.1	15	8	2	3	5	0.2	4	3	42	0.06	0.03	30	24	0.04	111	0.01	6	0.89	0.01	0.08	2	5	1
10J	650522	212327	1	43	40	40	0.3	21	13	955	1.86	19	8	2	3	7	0.3	4	4	47	0.15	0.04	33	20	0.09	157	0.01	3	0.74	0.01	0.08	2	5	1
10L	650383	212184	1	18	79	243	0.3	20	15	1647	2.93	26	10	2	3	12	0.4	4	3	40	0.27	0.04	28	28	0.15	304	0.02	12	0.95	0.01	0.11	2	5	1
10M	650240	212045	1	42	232	887	0.6	15	14	3348	4.79	98	8	2	3	7	1.4	13	3	51	0.19	0.05	21	28	0.08	339	0.03	11	1.16	0.01	0.13	2	5	1
10N	650097	211902	1	56	701	5493	1.1	26	11	6159	8.34	114	8	2	2	6	36.1	15	3	52	0.31	0.05	20	23	0.23	402	0.02	18	1.55	0.01	0.21	2	5	2
10O	649949	211754	1	66	764	6326	0.8	23	11	7364	8.04	419	8	2	3	14	29.6	36	3	91	0.65	0.13	22	26	0.3	336	0.02	22	1.91	0.01	0.23	2	5	1
10P	649806	211616	1	49	213	1280	0.3	24	14	6571	6.23	80	8	2	2	10	3.7	8	3	64	0.4	0.11	23	28	0.2	345	0.03	17	1.78	0.02	0.17	2	5	2
10Q	649662	211468	1	36	145	445	0.3	17	12	3601	3.75	55	8	2	2	9	1.2	7	3	54	0.37	0.07	17	23	0.12	215	0.02	6	1.27	0.01	0.15	2	5	1
11H	650916	212471	1	43	419	848	0.3	19	14	1399	2.24	44	9	2	2	7	3	8	5	49	0.36	0.04	25	16	0.19	157	0.01	3	0.76	0.01	0.08	2	5	2
11I	650808	212327	1	20	64	69	0.3	13	17	2065	2.64	23	8	2	3	5	0.5	5	3	46	0.07	0.04	26	27	0.05	116	0.01	4	0.99	0.01	0.09	2	5	1
11J	650670	212189	1	13	61	126	0.3	16	15	1304	2.45	24	8	2	2	7	0.3	3	3	43	0.12	0.04	27	27	0.09	125	0.02	3	0.93	0.01	0.08	2	5	2
11L	650522	212045	1	11	54	178	0.3	17	10	1063	2.09	28	8	2	2	7	0.3	3	3	30	0.16	0.03	23	18	0.14	142	0.02	3	0.79	0.01	0.11	2	5	1
11M	650379	211898	1	17	54	223	0.3	18	11	1026	2.97	58	8	2	2	9	0.3	5	3	42	0.2	0.02	30	25	0.26	164	0.01	5	1.39	0.01	0.07	2	5	1
11N	650235	211764	1	61	157	882	0.3	18	16	2360	4.29	162	8	2	2	10	1.3	21	3	32	0.19	0.03	22	20	0.16	659	0.01	9	1.03	0.01	0.11	2	5	2
11O	650088	211616	1	54	176	1101	0.3	20	10	4917	6	91	8	2	2	11	3.8	7	3	59	0.2	0.09	22	24	0.14	253	0.02	13	1.62	0.01	0.12	2	5	1
11P	649949	211472	1	45	157	916	0.3	21	11	5796	4.98	52	8	2	2	13	3.3	8	3	52	0.31	0.12	22	24	0.19	295	0.02	6	1.66	0.01	0.17	2	5	2
11Q	649801	211329	1	22	70	238	0.3	15	9	2642	4.05	40	8	2	2	7	0.3	7	3	46	0.18	0.08	16	23	0.11	144	0.02	9	1.09	0.01	0.09	2	5	1
12I	650952	212184	1	18	38	85	0.3	10	10	1166	2.25	16	8	2	2	7	0.2	3	3	36	0.18	0.08	15	26	0.05	70	0.02	3	0.77	0.01	0.11	2	5	4
12J	650808	212045	1	20	32	69	0.3	8	13	1275	2.65	16	8	2	2	5	0.2	4	3	43	0.09	0.07	19	31	0.06	75	0.02	3	0.95	0.01	0.12	2	5	4

ANEXO IV

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Nº amostra	M	P	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
12L	650665	211902	1	7	20	78	0.3	19	11	1346	1.64	4	8	2	3	10	0.2	3	3	13	0.23	0.06	42	11	0.42	116	0.01	3	0.72	0.01	0.07	2	5	1
12M	650522	211754	1	17	153	328	0.3	10	9	2023	3.05	60	8	2	2	9	0.6	9	3	32	0.21	0.04	23	19	0.1	315	0.01	3	0.92	0.01	0.08	2	5	1
12N	650379	211620	1	53	845	2050	0.3	19	15	4174	6.69	271	8	2	2	18	3.3	30	3	47	0.67	0.08	17	23	0.13	914	0.02	15	0.99	0.01	0.2	2	5	4
12O	650231	211468	1	43	177	652	0.3	17	13	4025	4.35	66	8	2	2	6	3.9	5	3	56	0.17	0.05	23	26	0.09	214	0.02	9	1.37	0.01	0.11	2	5	1
12P	650092	211329	1	50	70	261	0.3	12	11	2857	3.14	36	8	2	2	12	0.6	6	3	44	0.34	0.07	19	22	0.09	189	0.02	3	1.12	0.01	0.17	2	5	1
12Q	649949	211181	1	25	62	195	0.3	10	12	1999	2.75	49	8	2	2	5	0.2	8	3	44	0.13	0.04	15	20	0.06	109	0.02	6	0.75	0.01	0.1	2	5	1
13I	651091	212045	1	40	32	119	0.3	20	13	862	2.99	21	8	2	5	10	0.3	3	3	33	0.27	0.07	22	24	0.17	129	0.01	3	0.88	0.01	0.14	2	5	2
13J	650948	211907	1	24	27	110	0.3	17	15	1146	3.58	22	11	2	9	8	0.3	6	3	34	0.15	0.04	35	24	0.12	153	0.02	3	1	0.01	0.1	2	5	1
13L	650804	211759	1	19	64	973	0.3	25	18	1523	3.37	24	8	2	2	11	1.9	3	3	36	0.46	0.03	18	27	0.31	172	0.03	4	0.83	0.01	0.09	2	5	1
13M	650661	211616	1	23	250	1122	0.3	13	10	1301	3.57	79	8	2	3	7	2.3	11	3	41	0.31	0.04	18	22	0.27	233	0.01	6	0.91	0.01	0.11	2	5	1
13N	650522	211472	1	224	6134	72282	3.7	70	37	9061	16.6	1188	8	2	3	11	148	136	9	266	2.28	0.05	12	18	1.32	448	0.01	3	0.91	0.01	0.06	2	5	1
13O	650379	211329	1	21	86	414	0.6	16	9	2691	3.43	37	8	2	3	13	2	7	6	47	0.74	0.09	16	24	0.29	145	0.01	7	1.42	0.01	0.12	2	5	1
13P	650235	211186	1	11	37	198	0.3	20	23	2759	2.5	44	8	2	5	7	0.5	6	7	35	0.19	0.02	29	16	0.1	349	0.02	3	0.69	0.01	0.13	2	5	1
13Q	650088	211038	1	37	10	58	0.3	55	21	842	2.9	6	10	2	2	19	0.2	3	7	50	0.55	0.03	9	71	0.77	83	0.08	5	1.21	0.01	0.23	2	5	1
14I	651234	211898	1	35	17	119	0.3	18	13	724	2.56	6	14	2	5	6	0.5	3	4	30	0.11	0.02	26	24	0.13	94	0.03	3	0.88	0.01	0.12	2	5	1
14J	651095	211759	1	20	20	99	0.3	17	16	1280	2.93	12	8	2	4	5	0.2	3	3	29	0.07	0.05	29	20	0.13	118	0.02	5	0.91	0.01	0.12	2	5	1
14L	650952	211616	1	19	29	153	0.3	17	12	1022	2.58	21	8	2	3	8	0.3	3	3	26	0.17	0.04	26	19	0.19	138	0.02	3	0.87	0.01	0.1	2	5	1
14M	650808	211468	1	46	355	1915	0.8	29	14	4089	6.79	271	8	2	4	9	2.7	13	3	71	0.39	0.06	25	34	0.27	350	0.03	3	1.4	0.01	0.13	2	5	1
14N	650670	211329	2	22	743	1480	0.3	35	24	6085	6.72	192	8	2	4	8	2.7	8	3	84	0.16	0.05	29	34	0.12	791	0.03	6	1.33	0.01	0.11	2	5	2
14O	650517	211186	1	10	16	52	0.3	14	13	1072	2.41	9	8	2	3	7	0.2	3	3	25	0.13	0.02	19	18	0.14	97	0.02	3	0.65	0.01	0.06	2	5	1
14P	650379	211047	1	14	29	103	0.3	13	11	1552	2.2	18	10	2	3	8	0.4	5	6	29	0.2	0.02	18	20	0.13	142	0.02	3	0.77	0.01	0.1	2	5	1
14Q	650235	210899	1	22	17	47	0.3	24	15	728	2.98	10	8	2	2	14	0.2	3	3	36	0.3	0.03	20	33	0.3	84	0.04	3	0.98	0.01	0.14	2	5	1
15I	651373	211759	1	29	16	79	0.3	27	16	735	3.22	16	8	2	10	6	0.2	3	8	24	0.11	0.04	46	23	0.39	125	<.01	5	1.52	0.01	0.08	2	5	1
15J	651234	211620	1	29	33	61	0.3	24	19	1143	3.45	22	8	2	9	6	0.2	6	3	30	0.08	0.06	50	25	0.35	87	0.01	4	1.25	0.01	0.06	2	5	1
15L	651091	211472	1	7	6	38	0.3	15	10	645	2.05	5	8	2	6	7	0.2	3	4	13	0.14	0.03	51	10	0.28	66	0.01	3	0.67	0.01	0.05	2	5	1
15M	650948	211329	1	12	52	251	0.3	16	8	987	2.13	170	9	2	3	11	0.4	9	3	32	0.18	0.03	27	21	0.17	244	0.01	3	0.95	0.01	0.08	2	5	1

ANEXO IV

Solos: teores totais de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W e Hg – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Nº amostra	M	P	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe %	As ppm	U ppm	Au ppm	Th ppm	Sr ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	V ppm	Ca %	P %	La ppm	Cr ppm	Mg %	Ba ppm	Ti %	B ppm	Al %	Na %	K %	W ppm	Tl ppm	Hg ppm
15N	650804	211186	1	24	297	2891	0.3	22	13	6320	8.53	552	8	2	5	7	7	14	3	100	0.2	0.06	33	34	0.13	611	0.02	3	1.53	0.01	0.13	2	5	1
16I	651516	211616	1	30	15	29	0.3	22	16	860	2.69	24	8	2	8	6	0.2	3	4	39	0.14	0.03	44	24	0.14	161	0.01	3	1.11	0.01	0.07	2	5	1
16J	651373	211477	1	25	7	72	0.3	56	22	1070	4.78	6	8	2	9	25	0.6	3	3	71	0.47	0.11	52	75	1.33	119	0.02	3	2.39	0.01	0.08	2	5	1
16L	651234	211334	1	14	8	54	0.3	23	14	794	1.96	5	8	2	9	7	0.4	3	6	14	0.11	0.04	72	13	0.44	48	0.01	3	0.79	0.01	0.06	2	5	1
16M	651086	211186	1	7	21	30	0.3	6	7	926	1.12	18	8	2	3	9	0.3	3	3	14	0.18	0.03	20	11	0.08	118	0.01	3	0.51	0.01	0.07	2	5	1
16N	650948	211056	1	11	73	73	0.3	7	10	1291	1.57	51	8	2	2	7	0.4	5	3	28	1.52	0.03	18	16	0.07	161	0.01	3	0.58	0.01	0.06	2	5	1
17I	651664	211477	1	44	18	53	0.3	30	21	1085	3.5	28	8	2	11	7	0.2	4	3	39	0.17	0.04	45	26	0.24	216	<.01	3	1.41	0.01	0.08	2	5	1
17J	651521	211334	1	21	8	58	0.3	27	17	1110	2.86	5	8	2	8	8	0.4	3	3	31	0.16	0.06	51	25	0.42	88	0.02	6	1.16	0.01	0.09	2	5	1
17L	651377	211186	1	18	10	56	0.3	19	20	1371	2.54	5	8	2	9	7	0.5	3	3	21	0.08	0.06	51	16	0.26	67	0.01	3	0.9	0.01	0.06	2	5	1
17M	651234	211043	1	8	6	27	0.3	11	7	481	2.07	7	11	2	5	16	0.2	3	3	19	0.14	0.01	23	20	0.2	63	0.02	3	0.73	0.01	0.06	2	5	1
17N	651095	210904	1	19	20	58	0.3	19	8	662	1.68	17	8	2	2	21	0.4	3	3	16	3.3	0.03	16	17	0.43	67	0.01	3	1.05	0.01	0.17	2	5	1
18I	651807	211329	2	26	18	18	0.3	15	19	1103	2.79	22	8	2	7	5	0.3	4	3	41	0.09	0.04	30	22	0.06	83	0.01	3	0.93	0.01	0.07	2	5	1
18J	651668	211191	2	33	16	23	0.3	21	14	898	2.88	21	8	2	8	9	0.2	3	3	55	0.17	0.04	44	24	0.21	202	0.01	3	1.26	0.01	0.11	2	5	1
18L	651525	211043	1	7	13	40	0.3	10	11	857	2	13	8	2	5	19	0.6	3	3	21	0.17	0.02	23	21	0.23	64	0.02	3	0.73	0.01	0.04	2	5	1
18M	651377	210899	1	12	15	45	0.3	9	9	498	2.2	2	21	2	3	17	0.2	3	3	31	0.26	0.02	12	36	0.72	47	0.02	3	1.35	0.01	0.09	2	5	1
18N	651239	210760	1	34	39	167	0.5	14	11	1628	2.89	58	18	2	4	12	0.7	12	3	30	1.17	0.03	24	21	0.5	216	0.01	3	1.21	0.01	0.15	2	5	1
19I	651946	211186	1	19	17	34	0.3	18	13	1292	2.37	12	15	2	6	7	0.3	4	3	27	0.09	0.05	36	18	0.12	96	0.01	3	0.95	0.02	0.08	2	5	1
19J	651807	211047	1	11	7	34	0.3	16	8	645	2.97	3	8	2	7	9	0.4	3	3	33	0.18	0.03	49	25	0.21	140	0.02	3	1.14	0.01	0.09	2	5	1
19L	651664	210904	1	14	18	59	0.3	21	14	699	2.61	6	12	2	12	7	0.2	3	3	20	0.06	0.04	58	15	0.37	57	0.01	3	0.91	0.01	0.06	2	5	1
19M	651516	210756	1	13	9	40	0.3	20	11	457	2.06	5	8	2	4	9	0.2	3	3	18	0.19	0.03	40	17	0.39	92	0.01	3	1.18	0.01	0.09	2	5	1
20I	652090	211047	1	28	32	109	0.3	21	12	1005	2.77	16	8	2	6	20	0.5	6	8	21	0.87	0.07	31	18	0.24	101	0.01	3	0.92	0.01	0.09	2	5	1
20J	651950	210904	1	23	12	74	0.3	13	11	922	2.87	12	8	2	6	16	0.2	3	4	25	0.62	0.04	42	14	0.34	175	0.01	3	1.15	0.01	0.11	2	5	1
20L	651807	210760	1	21	14	125	0.3	16	12	1219	2.23	13	8	2	6	32	0.2	3	3	20	2.56	0.06	37	14	0.8	102	0.01	3	0.8	0.01	0.06	2	5	1
20M	651659	210622	1	26	8	39	0.3	32	21	992	3	7	16	2	4	18	0.2	3	3	55	0.36	0.02	14	37	0.53	62	0.07	3	1.11	0.02	0.07	2	5	1

ANEXO V - Mina das Talhadas

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extração Química Selectiva Sequencial.

ANEXO V

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extração Química Selectiva Sequencial - **Mina das Talhadas**

amostras	M(m)	P(m)	Acetato						Hiroxilamina						Tamm escuro					
			Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
T0-1	557835	500013	1	3	3	78	7	0.01	0	4	10	166	15	0	5	8	5	1860	4	1.0
T0-2	557785	500101	0	6	4	77	28	0.01	0	9	0	127	82	0	3	5	3	2115	26	1.0
T0-3	557738	500184	0	0	8	568	0	0.00	0	2	3	943	0	0	7	4	4	4363	0	1.0
T0-4	557687	500270	0	0	2	121	1	0.04	0	0	0	64	1	0	2	1	1	1241	0	1.0
T0-5	557638	500355	2	10	6	208	3	0.01	0	10	0	324	4	0	11	10	4	3472	3	2.0
T0-6	557480	500626	1	10	2	310	3	0.01	0	13	6	516	5	0	6	11	5	26278	0	2.0
T0-7	557587	500445	2	15	7	386	9	0.04	0	18	10	618	16	0	12	20	13	4403	4	2.0
T0-8	557431	500712.6	1	8	5	449	1	0.01	0	8	0	510	1	0	11	18	8	4518	0	2.0
T0-9	557538	500528	1	6	3	249	0	0.00	0	7	2	256	0	0	10	11	5	3528	0	1.0
T0-11	557337	500877	0	5	3	241	1	0.16	0	4	4	435	2	0	5	7	4	3459	2	1.0
T1-1	557748	499963	19	0	4	344	0	27.95	2	1	6	900	0	4	117	379	20	7289	0	367.0
T1-2	557698	500051	86	193	18	114	4	0.29	33	303	35	216	10	0	157	38	41	4705	4	63.0
T1-3	557649	500133	32	1713	4	176	0	0.29	23	2911	7	751	6	0	222	63	70	7779	11	362.0
T1-4	557599	500218	49	110	33	262	4	0.24	12	192	41	962	8	1	247	85	49	18811	4	402.0
T1-5	557551	500304	37	16	23	218	2	0.80	50	57	103	1102	19	2	75	199	24	7644	4	167.0
T1-6	557499	500395	0	3	2	70	15	0.00	0	6	0	83	43	0	2	4	4	2694	17	0.0
T1-7	557451	500477	0	3	3	73	4	0.01	0	6	2	98	7	0	3	4	6	3060	0	2.0
T1-8	557400	500565	1	15	2	110	0	0.00	0	16	0	80	0	0	8	15	11	3201	0	1.0
T1-9	557350	500654	66	1289	9	155	2	0.21	10	2189	15	624	4	0	174	989	33	4705	0	111.0
T1-10	557299	500741	53	985	9	215	0	0.40	26	1776	12	878	0	0	396	922	38	20927	3	1059.0
T1-11	557249	500826	0	0	2	172	1	0.01	0	0	2	272	1	0	5	0	6	3445	0	2.0
T2-1	557681	499924	383	6	268	58	20	0.04	224	9	327	404	102	0	167	133	146	3527	7	11.0
T2-2	557630	500011	119	72	104	275	17	0.48	0	87	155	1144	21	0	305	380	116	11272	5	218.0
T2-3	557583	500094	48	34	8	120	9	0.11	14	46	14	352	18	0	96	241	14	6042	12	82.0
T2-4	557533	500180	4	8	2	75	11	0.00	1	10	7	107	26	0	9	9	7	3322	21	1.0
T2-5	557484	500266	3	5	2	77	7	0.42	1	7	4	119	12	0	6	0	15	3473	9	1.0
T2-6	557432	500355	26	883	13	108	1	0.15	0	2011	10	366	0	0	418	871	273	43274	2	1118.0
T2-7	557383	500439	26	6249	46	205	2	25.43	1	7256	61	651	6	0	70	959	40	4093	0	110.0
T2-8	557333	500527	43	1	85	362	0	1.05	5	11	93	1263	1	0	151	236	25	40432	2	1121.0
T2-9	557281	500614	35	20	5	1979	0	0.24	12	42	8	2173	0	0	237	355	34	58815	0	371.0
T2-11	557182	500788	2	5	3	212	1	0.18	0	6	4	374	1	0	11	6	6	1466	0	1.0
T3-1	557599	499875	304	84	103	501	24	0.54	206	130	263	1612	73	0	512	695	135	24742	16	578.0
T3-2	557548	499964	5	15	3	88	0	0.14	2	18	13	102	2	0	12	20	9	3544	0	0.0
T3-3	557501	500047	1	9	0	85	6	0.16	0	10	8	98	10	0	3	10	6	748	6	1.0

ANEXO V

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extração Química Selectiva Sequencial - **Mina das Talhadas**

amostras	M(m)	P(m)	Acetato						Hiroxilamina						Tamm escuro					
			Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
T3-4	557451	500133	0	0	0	90	0	0.14	0	0	0	55	1	0	0	0	0	1276	0	0.0
T3-5	557402	500218	1	2	3	113	0	0.14	0	3	2	131	2	0	3	0	1	1301	0	13.0
T3-6	557350	500308	0	0	2	124	19	0.00	0	5	0	158	76	0	3	6	0	2042	50	1.0
T3-7	557303	500393	1	1	2	87	0	0.00	5	3	0	87	0	0	2	0	0	1590	0	0.0
T3-8	557251	500478	17	13	6	155	0	0.65	7	20	5	472	5	0	65	194	11	6052	0	161.0
T3-9	557200	500568	4	23	3	509	0	0.20	0	14	0	329	0	0	81	45	8	6871	3	53.0
T3-11	557100	500741	1	4	6	155	0	0.03	0	5	4	378	0	0	7	0	4	1448	1	1.0
T4-1	557516	499827	13	5	3	123	8	0.02	11	6	3	213	24	0	42	9	12	2798	18	1.0
T4-2	557464	499916	7	222	2	328	0	0.08	1	314	1	497	0	0	37	294	5	8132	0	156.0
T4-3	557416	500000	1	8	0	108	18	0.01	0	15	0	190	382	0	3	8	5	1871	59	4.0
T4-4	557368	500085	2	3	0	95	8	0.04	0	3	2	82	9	0	5	13	13	1615	0	6.0
T4-5	557318	500170	0	4	3	106	4	0.01	0	1	3	84	2	0	0	0	5	1236	2	1.0
T4-6	557266	500259	0	5	2	104	4	0.00	0	5	0	82	5	0	1	0	5	1071	3	1.0
T4-7	557218	500344	1	5	3	143	3	0.00	0	5	4	147	3	0	8	9	7	2128	2	0.0
T4-8	557167	500431	55	11	55	476	1	1.08	11	21	53	1417	2	3	143	579	38	11391	3	393.0
T4-9	557116	500519	3	10	3	58	4	0.04	0	12	2	87	11	0	11	12	0	1980	39	9.0
T4-11	557017	500692	1	8	3	207	2	0.01	0	8	3	263	3	0	10	13	8	2368	3	2.0
*	557052	500002	0	0	2	105	2	0.03	0	1	2	88	0	0	1	0	6	1662	2	4.0
T5-2	557383	499868	0	1	2	98	0	0.00	0	1	2	110	2	0	1	4	5	1781	2	1.0
T5-5	557236	500122	0	0	2	73	3	0.00	0	2	2	81	7	0	1	0	0	1621	10	1.0
T5-7	557136	500297	0	2	2	109	1	0.00	0	3	3	214	2	0	0	0	5	1268	0	0.0
T5-11	556935	500645	0	5	4	385	0	0.00	0	6	1	396	1	0	0	8	0	4581	1	1.0
T6-2	557291	499814	12	260	13	702	3	0.80	3	340	19	1127	3	0	88	251	19	2978	0	63.0
T6-4	557194	499984	0	0	6	131	0	0.01	0	3	3	207	1	0	0	3	6	2841	0	1.0
T6-6	557093	500160	0	4	1	154	0	0.00	0	0	0	125	0	0	0	0	3	2545	0	0.0
T6-7	557046	500243	0	3	4	187	1	0.00	0	3	0	358	1	0	0	2	4	2298	0	0.0
T6-8	556993	500331	0	5	6	246	0	0.01	0	4	2	288	0	0	2	5	0	1808	0	0.0
T6-9	556942	500419	1	5	2	363	1	0.02	0	3	0	431	0	0	6	8	5	5029	0	0.0
T6-10	556892	500506	0	0	2	109	4	0.00	0	2	3	143	5	0	0	0	0	1503	0	0.0
T6-11	556843	500592	1	4	2	200	4	0.00	0	4	2	268	5	0	2	2	4	1707	0	0.0

ANEXO V

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extração Química Selectiva Sequencial - **Mina das Talhadas**

amostras	M(m)	P(m)	Peróxido de Hidrogénio						Tamm sob radiação U.V.						Triácido					
			Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
T0-1	557835	500013	1	4	4	176	0	0	9	14	39	1060	0	8	21	43	88	21576	45	16
T0-2	557785	500101	1	11	4	165	0	0	11	19	25	1263	11	13	18	69	67	13544	39	5
T0-3	557738	500184	0	0	0	296	0	0	4	0	6	865	0	5	9	12	12	7704	27	14
T0-4	557687	500270	0	0	0	231	0	0	8	0	6	5019	4	8	21	18	12	23138	50	8
T0-5	557638	500355	1	0	2	130	0	0	10	3	19	13189	7	83	19	19	91	19633	109	41
T0-6	557480	500626	0	7	2	166	0	0	4	19	41	7908	4	17	17	41	111	15465	43	5
T0-7	557587	500445	1	2	3	215	0	0	4	11	35	6872	4	10	16	41	112	14726	37	4
T0-8	557431	500712.6	0	1	0	229	0	0	3	12	40	8288	5	11	15	49	64	10808	26	1
T0-9	557538	500528	0	5	2	151	0	0	8	13	36	10263	5	10	30	85	104	18934	44	10
T0-11	557337	500877	0	54	1	282	0	0	4	118	31	9468	5	10	22	39	59	14056	33	5
T1-1	557748	499963	16	125	4	135	0	0	17	182	13	2985	0	43	40	63	12	3508	12	17
T1-2	557698	500051	9	61	10	209	0	0	14	149	70	7837	6	12	131	76	123	24334	43	2
T1-3	557649	500133	36	9164	26	442	0	0	43	1776	131	11442	11	200	165	229	110	17185	55	16
T1-4	557599	500218	47	639	49	2513	0	0	12	468	34	8772	2	92	95	197	84	14208	37	18
T1-5	557551	500304	10	40	14	421	1	0	4	144	35	7818	6	40	50	28	92	15709	53	3
T1-6	557499	500395	1	13	28	180	1	0	10	15	66	18401	16	11	21	18	197	24412	66	1
T1-7	557451	500477	4	3	38	611	0	0	5	9	40	7423	2	12	20	35	14	20029	46	2
T1-8	557400	500565	8	10	52	978	1	0	30	28	161	27542	8	61	92	128	25	13593	13	8
T1-9	557350	500654	78	731	44	970	0	0	5	948	86	8405	0	220	208	848	27	8532	12	11
T1-10	557299	500741	65	1374	61	819	0	0	50	598	39	9909	0	216	117	43	124	11267	24	34
T1-11	557249	500826	1	2	7	232	0	0	2	6	16	10034	0	21	14	39	68	10969	25	6
T2-1	557681	499924	52	10	164	416	0	0	29	10	131	10235	2	16	128	39	389	16028	42	5
T2-2	557630	500011	99	112	66	631	2	0	24	215	58	15432	6	93	114	117	137	13859	39	19
T2-3	557583	500094	9	35	11	292	0	0	12	39	20	14281	4	47	57	44	67	18246	41	23
T2-4	557533	500180	3	5	9	355	2	0	7	11	19	15141	3	20	31	33	102	17591	42	6
T2-5	557484	500266	2	4	12	210	0	0	5	12	27	15231	4	15	36	31	10	17385	38	3
T2-6	557432	500355	105	4643	15	498	0	0	11	1304	52	8674	0	201	208	11797	140	2024	9	17
T2-7	557383	500439	29	479	13	215	0	0	17	837	112	11918	2	138	177	161	105	7658	14	12
T2-8	557333	500527	9	17	12	415	0	0	32	197	27	15739	0	153	84	3775	132	8475	19	32
T2-9	557281	500614	15	63	14	323	0	0	19	244	53	13450	3	106	115	179	128	11481	35	31
T2-11	557182	500788	7	5	7	165	0	0	12	21	26	14833	0	55	107	97	58	10891	13	14
T3-1	557599	499875	42	113	27	397	0	0	50	154	43	15762	5	109	14	133	148	21596	53	47
T3-2	557548	499964	6	7	46	179	0	0	14	14	50	18881	8	12	51	25	192	20803	35	12
T3-3	557501	500047	2	5	16	241	0	0	8	13	25	15622	8	17	18	52	98	17656	31	19

ANEXO V

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extracção Química Selectiva Sequencial - **Mina das Talhadas**

amostras	M(m)	P(m)	Peróxido de Hidrogénio						Tamm sob radiação U.V.						Triácido					
			Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
T3-4	557451	500133	3	1	3	421	0	0	5	0	5	4354	2	0	29	20	14	23008	44	0
T3-5	557402	500218	3	6	10	302	1	0	4	6	15	6817	0	34	23	55	66	18485	40	30
T3-6	557350	500308	1	2	9	299	3	0	7	8	21	14878	7	14	25	37	114	23595	61	8
T3-7	557303	500393	4	3	21	2838	4	0	3	8	28	6444	0	6	33	60	162	16504	50	12
T3-8	557251	500478	17	29	45	508	0	0	8	191	53	5762	7	66	103	124	82	12729	34	17
T3-9	557200	500568	7	13	4	398	0	0	18	49	30	18672	15	163	95	174	44	6303	19	10
T3-11	557100	500741	2	2	4	174	0	0	18	14	17	11988	0	22	54	61	55	7408	14	10
T4-1	557516	499827	1	0	2	200	0	0	16	3	26	8552	5	7	35	32	85	26798	64	6
T4-2	557464	499916	3	32	2	190	0	0	30	159	40	45512	103	77	21	44	58	32352	55	47
T4-3	557416	500000	1	0	6	86	0	0	12	0	41	1423	39	59	33	66	137	16768	31	57
T4-4	557368	500085	1	0	5	255	0	0	6	25	68	3558	1	10	29	441	209	25910	47	7
T4-5	557318	500170	0	0	1	150	0	0	7	6	22	5811	2	7	15	48	51	17513	42	2
T4-6	557266	500259	1	0	6	134	0	0	3	9	50	5220	3	15	32	71	205	15699	34	3
T4-7	557218	500344	3	23	10	166	0	0	17	44	87	8964	0	9	55	126	234	18811	43	4
T4-8	557167	500431	35	83	49	2722	0	1	47	663	28	7867	0	170	116	634	65	12937	35	39
T4-9	557116	500519	1	0	0	129	0	0	65	33	9	12695	12	143	126	122	39	5880	47	6
T4-11	557017	500692	3	3	16	1044	2	0	14	19	50	12595	8	16	53	58	239	11578	49	4
*	557052	500002	0	0	0	185	0	0	5	12	9	5245	4	7	12	18	24	12535	45	1
T5-2	557383	499868	0	0	0	163	0	0	4	13	20	6085	0	6	17	26	50	16610	42	20
T5-5	557236	500122	2	0	14	334	0	0	5	17	21	6096	2	16	32	80	114	15811	39	10
T5-7	557136	500297	1	1	7	392	0	0	8	4	0	10514	7	8	11	15	53	12005	35	3
T5-11	556935	500645	0	0	2	377	0	0	6	0	14	7751	0	10	10	34	28	9272	9	9
T6-2	557291	499814	12	106	10	376	0	0	7	268	26	4397	2	44	66	76	55	14824	37	22
T6-4	557194	499984	2	4	11	634	0	0	3	9	14	4517	3	5	13	104	61	14789	42	20
T6-6	557093	500160	1	0	6	235	0	0	3	6	9	5657	0	3	8	14	27	11017	30	9
T6-7	557046	500243	0	0	4	201	0	0	1	4	15	10936	11	4	12	12	50	11007	42	1
T6-8	556993	500331	1	0	8	286	0	0	4	5	10	6246	3	7	12	42	67	10785	36	10
T6-9	556942	500419	1	2	6	296	0	0	5	9	16	7291	0	9	15	36	62	10326	29	6
T6-10	556892	500506	2	1	4	520	0	0	7	5	8	10785	3	0	22	16	41	12350	62	1
T6-11	556843	500592	2	3	4	183	0	0	7	7	15	11369	6	7	31	30	55	11852	45	1

ANEXO VI – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extração Química Selectiva Sequencial

ANEXO VI

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extração Química Selectiva Sequencial – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

amostras	M(m)	P(m)	Acetato						Hidroxilamina						Tamm no escuro					
			Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm
1B	650374	214759	0	0	3	40	132	0.08	0	0	3	130	571	0.06	5	5	2	789	63	1
1C	650235	214620	0	3	2	42	67	0.25	0	0	2	73	226	0.04	2	4	3	909	51	3
1D	650092	214472	0	0	3	62	142	0.08	0	2	2	161	294	0.02	2	4	0	2794	110	3
1E	649949	214329	0	0	2	81	121	0.12	0	0	2	171	318	0.05	4	4	0	2303	84	3
1F	649806	214190	1	10	3	52	59	0.30	0	2	1	59	339	0.20	2	0	0	535	46	3
1G	649666	214046	1	2	2	60	109	0.04	0	0	1	233	433	0.02	8	5	0	3749	140	4
1H	649523	213903	0	1	3	87	88	0.04	0	2	1	231	363	0.03	6	0	3	4250	141	1
1I	649375	213760	0	0	2	49	54	0.23	0	0	1	93	113	0.05	8	0	0	2552	39	3
1J	649237	213617	1	0	2	93	114	0.09	0	2	3	199	162	0.08	8	0	0	3191	65	1
1L	649093	213473	0	1	2	112	130	0.06	0	0	2	235	306	0.05	1	4	0	1536	60	2
2A	650661	214759	0	0	2	70	83	0.05	0	0	1	113	174	0.02	2	7	2	1333	55	1
2D	650235	214333	1	0	3	298	141	0.23	0	0	2	428	335	0.06	7	5	0	2869	85	4
2E	650092	214190	1	12	4	66	44	0.13	0	0	2	43	252	0.09	3	0	0	467	45	1
2F	649949	214046	1	4	2	54	95	0.25	0	0	1	55	658	0.12	8	0	8	1207	130	3
2G	649810	213903	0	0	1	50	92	0.05	0	0	1	75	313	0.03	8	5	4	2389	72	2
2H	649666	213760	1	0	1	67	117	0.04	0	0	1	139	186	0.02	12	5	3	3809	94	2
2I	649519	213617	0	0	9	105	92	0.07	0	0	3	334	557	0.02	6	7	0	3875	124	1
2J	649380	213473	0	0	1	69	88	0.06	0	0	1	130	121	0.03	4	5	2	2498	67	3
2L	649237	213330	0	0	3	213	208	0.09	0	0	1	411	576	0.06	2	5	2	1934	78	3
2M	649093	213187	0	0	3	64	20	0.06	0	0	5	258	1412	0.05	2	8	4	1237	161	3
3A	650804	214615	0	1	3	89	269	0.14	0	0	2	106	576	0.11	4	6	1	957	68	2
3B	650674	214485	0	2	2	64	201	0.06	0	0	1	144	675	0.04	3	8	0	941	84	2
3C	650522	214333	0	0	1	61	175	0.08	0	0	1	109	292	0.02	1	6	0	1066	55	1
3D	650379	214186	0	5	3	51	58	0.20	0	0	0	42	163	0.06	2	3	0	534	40	1
3E	650235	214042	0	0	1	56	61	0.07	0	0	0	130	283	0.01	2	5	0	2342	96	1
3F	650097	213903	0	3	2	53	126	0.34	0	0	1	57	415	0.15	5	0	0	1070	108	3
3G	649953	213765	1	9	5	62	144	0.55	0	0	1	56	218	0.26	6	0	0	844	56	3
3H	649810	213613	0	0	4	74	138	0.07	0	0	3	186	357	0.04	7	8	4	368	120	4
3I	649666	213469	0	0	2	62	119	0.07	0	1	1	104	116	0.02	4	4	0	2489	57	5
3J	649523	213330	0	5	4	98	124	0.24	0	0	0	27	163	0.12	1	2	0	520	56	1
3L	649380	213187	0	2	1	100	56	0.09	0	0	1	133	132	0.03	1	5	2	2361	65	3
3M	649237	213044	0	0	24	69	389	0.13	0	0	17	233	1781	0.03	7	15	18	2387	262	6
3N	649098	212900	0	0	6	59	218	0.09	0	0	3	94	415	0.08	4	11	7	1721	77	2
4A	650952	214472	0	0	2	88	203	0.08	0	0	1	114	263	0.03	3	5	3	1386	77	3

ANEXO VI

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extração Química Selectiva Sequencial – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

amostras	M(m)	P(m)	Acetato						Hidroxilamina						Tamm no escuro					
			Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm
4C	650665	214186	0	0	2	66	209	0.07	0	0	2	175	841	0.04	4	8	3	1393	102	2
4D	650522	214042	0	0	1	66	105	0.06	0	0	1	119	202	0.02	1	5	2	1510	56	2
4E	650379	213899	0	0	2	73	114	0.09	0	0	1	151	291	0.04	2	0	3	2010	76	4
4F	650240	213760	1	0	2	72	72	0.57	0	0	1	88	216	0.14	15	0	4	3734	60	13
4G	650097	213617	1	6	4	68	80	0.28	0	0	2	57	319	0.12	7	3	0	930	56	3
4H	649949	213473	0	1	9	61	159	0.09	0	0	2	77	333	0.06	6	6	5	1570	68	3
4I	649806	213330	1	1	2	77	204	0.09	0	0	2	97	333	0.03	8	6	0	2871	97	1
4J	649666	213187	0	8	3	64	77	0.21	0	0	1	30	229	0.15	3	2	5	5209	45	1
4L	649523	213044	0	0	2	78	148	0.05	0	0	2	187	414	0.01	3	6	0	2158	103	3
4M	649380	212900	0	0	3	62	140	0.10	0	0	3	155	695	0.10	1	5	4	906	74	3
4O	649093	212614	0	0	5	138	122	0.06	0	0	4	241	134	0.02	3	0	5	1918	159	3
5B	650948	214181	0	6	4	389	207	0.12	0	0	2	611	207	0.06	8	13	8	3134	53	4
5C	650808	214042	0	0	2	92	222	0.08	0	0	2	318	913	0.07	5	9	0	2160	153	3
5D	650665	213899	0	1	1	107	83	0.08	0	0	1	163	180	0.02	2	0	0	2060	59	1
5E	650522	213756	0	0	1	121	101	0.08	0	0	1	220	238	0.04	2	0	0	2142	55	3
5F	650383	213617	0	0	1	107	103	0.13	0	0	1	165	249	0.03	3	0	4	2489	72	4
5G	650240	213473	1	1	2	76	309	0.10	0	0	2	98	444	0.07	9	4	4	2192	102	3
5H	650097	213326	1	0	1	72	89	0.09	0	0	2	123	345	0.04	6	5	3	2387	80	4
5I	649949	213187	0	0	1	78	46	0.09	0	0	2	133	318	0.01	4	5	5	2799	83	2
5J	649810	213048	0	5	4	174	147	0.21	0	0	2	171	406	0.05	5	6	11	4580	126	3
5L	649662	212905	0	0	1	87	86	0.07	0	0	1	112	150	0.03	4	4	0	3194	71	2
5M	649519	212762	0	0	14	72	119	0.14	0	0	11	137	934	0.08	3	9	11	1519	111	5
5N	649380	212619	0	0	19	75	254	0.19	0	0	20	167	1804	0.13	6	12	17	1894	255	5
5O	649237	212471	0	0	21	67	112	0.11	0	0	36	482	2249	0.06	7	15	38	3024	257	2
6B	651095	214042	0	0	2	80	130	0.10	1	1	2	154	593	0.07	5	7	6	1338	85	2
6C	650948	213899	0	2	1	77	183	0.08	1	0	2	215	1131	0.04	4	8	4	1607	136	3
6D	650804	213756	0	3	3	101	287	0.13	0	0	1	169	348	0.04	0	6	4	2009	92	3
6E	650665	213617	0	3	1	98	110	0.10	1	0	2	140	256	0.04	2	6	5	2465	72	4
6F	650522	213473	0	0	2	87	68	0.08	1	0	2	115	289	0.03	2	5	5	2296	77	3
6G	650379	213330	0	3	2	81	124	0.51	1	0	2	43	389	0.14	6	0	7	1854	125	4
6H	650235	213187	1	0	2	79	264	0.14	1	0	2	145	353	0.05	9	0	7	2772	115	1
6I	650092	213044	0	5	4	20	187	0.16	0	0	7	128	385	0.05	5	0	4	2470	84	6
6J	649944	212905	1	4	5	25	105	0.04	0	2	3	144	442	0.01	8	0	6	3479	109	2
6L	649806	212757	0	4	3	25	119	0.03	0	0	4	163	432	0.00	6	0	7	3895	126	1

ANEXO VI

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extração Química Selectiva Sequencial – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

amostras	M(m)	P(m)	Acetato						Hidroxilamina						Tamm no escuro					
			Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm
6M	649666	212614	0	9	61	15	281	0.19	0	7	43	201	1581	0.04	6	11	39	2305	191	8
6O	649375	212332	3	161	344	18	364	1.80	0	79	387	216	2648	0.18	38	273	722	4087	308	38
6P	649232	212184	0	11	101	18	233	0.43	0	20	167	247	3097	0.07	10	92	119	2592	244	22
6Q	649089	212036	0	6	43	15	305	2.02	0	0	28	111	1679	0.08	7	27	36	2297	170	6
7B	651234	213899	0	0	5	13	250	0.21	0	4	5	153	765	0.02	3	7	5	1144	57	1
7C	651095	213756	0	4	5	17	239	0.22	0	4	4	103	452	0.02	2	10	5	1292	52	2
7D	650952	213613	0	3	5	32	306	0.43	0	4	2	337	1163	0.01	2	14	6	2385	187	3
7E	650808	213465	0	3	8	75	145	0.18	0	0	5	315	637	0.01	0	11	7	4209	114	5
7F	650665	213330	0	1	4	20	141	0.12	0	0	2	110	298	0.01	2	7	7	2223	74	2
7G	650522	213187	1	5	7	22	113	0.38	0	0	2	80	573	0.07	0	5	7	2238	92	3
7H	650383	213044	1	0	5	25	346	0.13	0	0	2	102	360	0.02	8	7	6	2812	299	3
7I	650240	212896	0	2	4	48	203	0.15	0	0	2	225	329	0.04	6	7	4	2405	95	4
7J	650097	212757	1	3	3	33	102	0.03	0	0	5	173	273	0.00	4	0	4	2540	105	4
7L	649953	212614	0	3	10	20	117	0.07	0	0	3	117	249	0.00	4	5	7	1260	73	2
7M	649810	212471	1	12	193	11	190	0.26	0	8	136	251	1953	0.06	11	40	100	1072	219	12
7N	649671	212327	2	17	279	15	249	0.43	0	17	225	221	2829	0.09	23	69	212	922	53	20
7O	649528	212180	2	57	480	19	405	1.57	0	49	789	248	3942	0.14	38	417	922	3954	588	58
7P	649380	212036	0	7	116	18	157	0.42	0	21	248	444	3869	0.07	10	106	168	2402	268	16
7Q	649232	211893	1	6	16	15	265	0.39	0	0	9	49	1001	0.10	15	15	41	1403	220	4
8E	650806	213180	0	0	5	0	186	0.10	0	0	7	53	188	0.05	6	11	5	1526	66	5
8F	650808	213187	3	53	158	312	263	0.39	0	3	122	389	440	0.05	15	72	102	2629	80	5
8G	650665	213044	1	9	3	26	108	0.30	0	0	2	59	353	0.09	6	0	0	1763	56	3
8H	650522	212900	1	9	4	13	125	0.42	0	0	3	56	686	0.11	7	4	2	1288	103	3
8I	650379	212757	0	3	3	29	144	0.06	0	0	9	168	535	0.10	7	13	20	2313	101	5
8J	650240	212619	1	7	21	68	215	0.32	0	0	3	191	367	0.04	8	8	0	2151	74	3
8L	650092	212475	1	4	4	43	131	0.09	0	0	25	234	401	0.01	1	8	0	1721	69	7
8M	649949	212332	0	8	17	0	213	0.19	0	3	17	181	967	0.06	4	14	10	1733	93	7
8N	649806	212189	4	17	221	15	273	1.00	0	7	195	191	2932	0.07	28	64	157	2728	251	19
8O	649662	212045	4	40	406	9	223	3.12	0	51	874	358	5897	0.15	51	270	525	3308	441	138
8P	649519	211902	0	47	395	0	324	0.78	0	19	426	166	2827	0.18	10	195	360	2750	258	39
8Q	649371	211754	2	7	52	21	163	0.15	0	8	61	279	2234	0.08	14	44	66	1108	228	7
9G	650808	212905	0	6	6	41	204	0.06	0	0	5	159	229	0.02	3	8	4	1376	71	2
9H	650665	212762	0	0	5	41	177	0.07	0	0	3	223	484	0.01	5	10	6	5358	174	3
9I	650522	212614	1	4	4	27	248	0.07	0	0	2	149	340	0.02	4	9	4	1483	125	3

ANEXO VI

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extração Química Selectiva Sequencial – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

amostras	M(m)	P(m)	Acetato						Hidroxilamina						Tamm no escuro					
			Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm
9J	650379	212475	1	4	4	23	181	0.06	0	0	3	107	213	0.02	4	8	5	1542	93	3
9L	650235	212332	0	5	3	22	155	0.04	0	0	3	145	259	0.01	2	9	5	1485	97	2
9M	650092	212189	1	20	66	11	318	0.22	0	7	26	149	992	0.10	8	32	31	1678	122	9
9N	649953	212050	2	19	145	19	285	0.47	0	7	82	221	1819	0.24	27	58	96	1890	207	15
9O	649806	211902	3	157	234	18	461	0.89	0	79	200	198	2458	0.30	44	290	274	2792	287	26
9P	649662	211759	5	37	231	15	250	0.16	0	43	222	390	2862	0.05	45	112	220	2733	245	15
9Q	649515	211616	7	12	227	22	243	1.04	1	32	393	345	4824	0.18	74	165	310	3086	491	60
10G	650952	212757	1	0	4	60	199	0.05	0	0	3	302	663	0.02	6	10	6	2468	155	3
10H	650808	212614	0	2	5	28	299	0.08	0	0	3	173	680	0.04	4	8	7	1489	81	2
10I	650665	212471	0	5	3	23	224	0.06	0	0	4	244	628	0.02	4	13	7	1199	80	3
10J	650522	212327	1	5	5	46	241	0.12	0	0	4	183	348	0.08	10	10	6	2251	73	4
10L	650383	212184	1	11	22	152	300	0.16	0	0	10	412	710	0.05	8	25	20	3915	124	8
10M	650240	212045	1	14	74	7	294	0.23	0	7	49	155	1738	0.08	15	46	38	1850	154	7
10N	650097	211902	1	30	371	17	289	0.21	0	37	389	212	3072	0.05	19	134	199	1777	168	10
10O	649949	211754	2	17	306	18	292	3.16	0	26	435	353	3664	0.30	26	192	319	3296	345	51
10P	649806	211616	2	5	71	19	216	0.28	0	6	109	550	3634	0.06	23	70	88	3038	272	9
10Q	649662	211468	1	6	25	29	210	0.25	0	0	27	163	1753	0.14	13	43	30	2689	190	13
11H	650953	212473	1	55	196	25	272	0.51	0	12	102	176	497	0.07	10	92	73	2846	126	7
11I	650808	212327	0	0	0	0	220	0.25	0	0	2	294	104	0.07	4	11	7	1793	114	4
11J	650670	212189	1	7	12	49	203	0.11	0	3	6	315	537	0.03	5	20	12	4096	143	11
11L	650522	212045	0	9	18	67	132	0.22	0	4	7	265	519	0.08	4	18	15	2701	89	9
11M	650379	211898	0	6	15	43	125	0.21	1	5	8	215	431	0.02	3	13	18	3476	118	17
11N	650235	211764	2	11	123	16	212	0.35	1	6	63	194	1132	0.07	16	39	79	5130	231	20
11O	650088	211616	4	7	51	0	315	0.23	1	4	64	407	2339	0.05	14	36	50	1939	185	12
11P	649949	211472	2	0	54	0	330	0.12	1	3	69	498	2804	0.07	22	53	81	4355	352	6
11Q	649801	211329	1	5	8	0	235	0.17	0	0	8	277	1140	0.07	7	20	10	3019	109	4
12I	650952	212184	1	5	16	156	170	0.28	0	0	18	355	490	0.10	7	16	7	2991	83	7
12J	650808	212045	1	0	7	38	184	0.12	0	0	5	235	504	0.05	5	9	5	3034	87	5
12L	650665	211902	0	2	11	217	226	0.14	0	0	4	442	458	0.11	2	5	7	1738	100	2
12M	650522	211754	0	7	38	29	230	0.24	0	0	22	291	926	0.09	6	45	37	5712	215	16
12N	650379	211620	1	66	269	12	372	1.96	0	11	88	69	1762	0.74	21	181	236	6357	364	27
12O	650231	211468	4	10	42	17	429	0.16	0	0	32	226	2226	0.06	19	42	55	3378	310	18
12P	650092	211329	3	3	18	0	327	0.33	0	0	14	144	1286	0.18	32	22	34	4130	167	10
12Q	649949	211181	1	4	8	0	157	0.22	0	0	9	169	1069	0.11	9	15	19	2048	105	10

ANEXO VI

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extração Química Selectiva Sequencial – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

amostras	M(m)	P(m)	Acetato						Hidroxilamina						Tamm no escuro					
			Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm
13I	651091	212045	1	0	13	25	161	0.15	0	0	5	129	244	0.07	8	12	11	4120	111	5
13J	650948	211907	0	0	27	40	97	0.13	1	0	8	316	595	0.02	4	8	10	3724	138	4
13L	650804	211759	1	4	221	85	164	0.30	1	0	173	418	926	0.03	6	16	187	4660	113	7
13M	650661	211616	1	26	230	38	150	0.42	0	2	52	289	687	0.13	9	67	170	6050	165	12
13N	650522	211472	6	342	18230	297	166	6.15	2	131	8530	353	5524	0.11	36	390	2691	5824	789	104
13O	650379	211329	0	2	28	0	381	0.31	1	0	14	111	1520	0.06	12	34	44	3464	212	6
13P	650235	211186	0	0	21	0	180	0.25	1	0	12	126	1654	0.09	4	10	14	1087	234	3
13Q	650088	211038	0	0	0	14	183	0.15	1	0	3	33	193	0.04	12	7	5	3589	69	1
14I	651234	211898	7	0	6	16	173	0.10	1	0	4	128	263	0.10	10	6	7	1404	55	2
14J	651095	211759	0	0	3	0	254	0.13	1	0	3	248	568	0.03	4	7	7	1692	82	1
14L	650952	211616	1	0	12	0	82	0.23	1	0	6	213	562	0.09	6	8	20	1749	66	6
14M	650808	211468	1	15	190	9	303	0.66	0	11	125	191	1979	0.11	22	95	204	5532	415	32
14N	650670	211329	0	27	108	0	241	0.42	0	121	72	385	3687	0.04	8	122	143	5821	507	21
14O	650517	211186	0	0	0	21	62	0.14	0	0	3	237	702	0.03	3	4	4	2619	79	3
14P	650379	211047	0	0	11	0	99	0.16	0	0	5	191	902	0.04	5	7	10	1934	107	20
14Q	650235	210899	0	0	12	29	184	0.12	0	0	3	160	189	0.03	8	4	4	3518	80	4
15I	651373	211759	0	0	0	48	107	0.11	0	0	2	224	225	0.03	4	4	3	3477	116	3
15J	651234	211620	0	0	0	55	159	0.11	0	0	2	231	345	0.05	4	9	4	3783	154	5
15L	651091	211472	0	0	0	64	93	0.14	0	0	2	219	181	0.07	2	0	0	1744	67	3
15M	650948	211329	0	6	31	61	250	1.04	0	0	7	265	409	0.24	5	4	27	2207	124	17
15N	650804	211186	0	12	366	23	490	1.85	0	14	109	179	2948	0.20	12	17	157	2197	355	59
16I	651516	211616	1	0	8	25	177	0.22	0	2	2	214	337	0.04	5	75	0	2625	108	2
16J	651373	211477	0	0	8	48	111	0.14	0	0	4	200	211	0.02	4	7	8	2431	130	2
16L	651234	211334	0	0	5	90	123	0.17	0	0	2	246	128	0.10	2	0	0	2193	66	3
16M	651086	211186	0	0	11	41	362	0.26	0	0	2	168	325	0.13	3	10	0	2176	97	4
16N	650948	211056	0	17	10	45	257	1.02	0	2	3	224	771	0.22	5	22	14	2575	145	14
17I	651664	211477	1	0	2	41	160	0.17	0	0	2	205	404	0.02	6	6	3	2574	126	4
17J	651521	211334	0	0	5	69	195	0.13	0	1	2	176	313	0.06	5	0	0	2196	93	3
17L	651377	211186	0	0	3	48	216	0.14	0	0	2	200	507	0.04	4	6	4	2060	126	4
17M	651234	211043	0	0	1	20	75	0.14	0	0	2	188	205	0.06	2	5	0	1564	55	3
17N	651095	210904	0	0	6	0	205	0.51	0	0	2	34	258	0.12	7	4	9	1197	62	4
18I	651807	211329	0	0	3	22	99	0.16	0	0	2	270	645	0.03	3	4	0	2517	106	8
18J	651668	211191	1	0	0	34	137	0.16	0	0	2	275	377	0.03	7	6	0	2661	126	6
18L	651525	211043	0	0	1	32	83	0.19	0	0	2	237	421	0.04	3	5	4	1866	80	4

ANEXO VI

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extração Química Selectiva Sequencial – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

amostras	M(m)	P(m)	Acetato						Hidroxilamina						Tamm no escuro					
			Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm
18M	651377	210899	0	0	4	27	100	0.12	0	0	3	188	139	0.03	4	7	4	1282	48	2
18N	651239	210760	1	0	10	14	333	0.43	0	0	5	101	680	0.06	10	11	23	1888	234	7
19I	651946	211186	1	0	0	93	152	0.14	0	0	3	483	646	0.04	4	6	5	3162	98	4
19J	651807	211047	0	0	1	24	92	0.09	0	0	2	184	212	0.03	3	5	4	1432	64	2
19L	651664	210904	0	0	0	37	102	0.11	0	0	2	161	103	0.05	2	4	0	1659	55	4
19M	651516	210756	0	0	0	28	86	0.10	0	0	2	189	103	0.04	2	3	6	1255	38	3
20I	652090	211047	1	0	21	207	123	0.82	0	0	9	286	480	0.12	9	12	22	2658	78	7
20J	651950	210904	0	0	17	24	172	0.20	0	0	4	221	380	0.04	5	5	8	3470	103	5
20L	651807	210760	0	0	32	48	123	0.31	0	0	11	200	551	0.07	5	3	49	1833	168	4
20M	651659	210622	1	0	0	279	186	0.20	0	0	3	774	438	0.05	6	4		2302	69	6

amostras	M(m)	P(m)	Peróxido de Hidrogénio						Tamm sob radiação U.V.						Triácido					
			Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm
1B	650374	214759	1	0	5	915	15	0.17	1	0	8	7108	37	4	9	11	29	4943	88	1
1C	650235	214620	0	0	5	1733	8	0.09	1	0	9	12476	40	8	17	14	50	18245	116	2
1D	650092	214472	1	0	7	724	11	0.12	2	0	8	11309	40	6	13	15	42	13860	116	1
1E	649949	214329	1	0	4	694	10	0.12	3	0	8	8903	45	5	14	13	39	11345	183	1
1F	649806	214190	1	1	3	560	9	0.25	3	0	10	7983	41	7	25	16	51	20471	253	8
1G	649666	214046	1	0	4	437	13	0.06	9	0	16	17734	119	9	43	15	45	7845	242	1
1H	649523	213903	1	2	6	955	19	0.09	12	0	13	13856	86	8	36	15	57	11899	270	6
1I	649375	213760	0	2	5	2567	16	0.13	9	9	19	18814	72	18	54	14	38	8659	100	2
1J	649237	213617	1	0	3	1175	7	0.22	6	0	17	12353	29	9	42	19	74	10961	97	9
1L	649093	213473	0	0	3	660	6	0.13	1	0	8	4552	16	3	3	11	27	4035	39	4
2A	650661	214759	1	0	0	635	7	0.13	2	0	10	8329	25	5	11	12	44	9863	72	3
2D	650235	214333	1	0	3	752	12	0.13	6	0	10	8842	47	8	22	14	47	17167	229	11
2E	650092	214190	1	0	2	531	5	0.16	2	0	6	7525	39	6	11	11	31	11550	101	1
2F	649949	214046	2	0	4	795	20	0.18	10	0	11	14789	112	12	30	16	64	17593	399	4
2G	649810	213903	1	0	5	1084	23	0.11	4	0	12	13965	90	8	55	16	65	19635	426	3
2H	649666	213760	1	0	4	1259	15	0.14	10	7	18	18159	69	12	49	13	55	15603	267	3
2I	649519	213617	1	0	3	486	8	0.14	9	0	19	13601	63	10	27	10	41	6806	97	1

ANEXO VI

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extracção Química Selectiva Sequencial – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

amostras	M(m)	P(m)	Peróxido de Hidrogénio						Tamm sob radiação U.V.						Triácido					
			Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
2J	649380	213473	1	0	3	614	8	0.11	3	0	8	10152	26	5	10	13	37	11693	70	2
2L	649237	213330	0	0	5	568	10	0.10	0	2	9	5668	24	3	5	9	43	4329	62	1
2M	649093	213187	1	0	7	877	40	0.15	1	0	24	13470	159	10	8	9	129	4217	117	1
3A	650804	214615	1	0	4	494	12	0.23	2	0	16	7288	34	4	10	10	37	6089	81	5
3B	650674	214485	1	0	3	817	17	0.15	3	0	12	7588	45	5	9	9	40	6587	87	2
3C	650522	214333	1	0	6	392	13	0.09	4	6	9	9786	47	6	8	9	30	7270	104	1
3D	650379	214186	1	0	3	743	5	0.19	2	0	9	7674	38	7	13	11	39	15689	121	1
3E	650235	214042	1	0	3	516	9	0.11	4	0	8	9297	30	7	9	11	37	12034	100	1
3F	650097	213903	1	0	2	1248	12	0.23	5	0	8	10430	52	10	24	21	51	17132	202	10
3G	649953	213765	1	0	4	1772	23	0.24	7	0	8	7507	42	12	40	12	54	14005	284	3
3H	649810	213613	1	0	1	1283	26	0.13	8	3	14	12040	87	12	35	11	60	11900	294	2
3I	649666	213469	1	0	2	370	8	0.11	9	7	19	14599	51	14	18	10	38	7102	103	2
3J	649523	213330	0	0	2	721	8	0.38	1	0	8	5834	18	2	3	12	48	9042	128	2
3L	649380	213187	0	0	3	696	4	0.24	1	0	12	5231	8	3	7	14	44	9624	88	1
3M	649237	213044	1	0	9	866	38	0.16	6	13	71	20387	165	4	10	11	228	6912	119	2
3N	649098	212900	1	0	5	638	12	0.21	1	0	13	6931	34	13	9	11	65	7018	55	2
4A	650952	214472	0	0	2	709	10	0.12	2	0	9	9195	32	5	7	9	30	7018	67	2
4C	650665	214186	1	0	5	472	18	0.11	3	7	11	13689	76	9	15	10	49	6542	112	2
4D	650522	214042	0	0	3	522	7	0.11	2	0	4	7100	23	3	7	11	26	7420	85	2
4E	650379	213899	1	0	4	690	10	0.19	2	0	6	7589	29	5	8	12	28	7730	82	1
4F	650240	213760	2	1	5	659	8	0.24	22	22	38	26222	73	45	53	16	51	10087	90	7
4G	650097	213617	1	0	3	1033	17	0.24	8	0	21	14875	111	15	35	14	44	9872	203	1
4H	649949	213473	1	0	4	1069	21	0.19	6	0	10	9183	43	9	23	12	33	5022	169	3
4I	649806	213330	1	0	6	1141	13	0.16	5	7	18	12965	77	11	20	11	40	8675	116	8
4J	649666	213187	1	0	6	699	9	0.48	0	0	41	9253	27	4	8	14	51	11880	121	1
4L	649523	213044	1	0	3	1037	11	0.11	4	0	11	10699	39	5	11	12	63	13097	116	8
4M	649380	212900	0	1	5	965	20	0.28	0	0	16	8176	45	11	7	8	104	6070	78	1
4O	649093	212614	1	0	4	1151	20	0.16	3	0	57	15634	103	14	13	8	132	4034	67	1
5B	650948	214181	1	0	3	903	11	0.17	1	0	16	8562	36	5	11	10	51	8188	94	1
5C	650808	214042	1	0	3	1143	19	0.20	3	0	10	8804	47	6	10	8	42	7268	101	7
5D	650665	213899	1	0	3	508	4	0.19	0	0	6	6118	17	3	9	8	25	7320	78	1
5E	650522	213756	1	0	3	527	5	0.12	2	0	8	7393	26	3	7	8	28	7607	94	1
5F	650383	213617	1	0	3	369	7	0.11	4	0	7	10517	31	8	11	10	35	8580	102	2
5G	650240	213473	1	0	3	930	26	0.15	12	0	15	10292	90	11	33	10	37	5489	186	8

ANEXO VI

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extracção Química Selectiva Sequencial – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

amostras	M(m)	P(m)	Peróxido de Hidrogénio						Tamm sob radiação U.V.						Triácido					
			Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
5H	650097	213326	1	0	4	416	10	0.14	6	0	14	11632	61	12	31	10	32	5067	161	2
5I	649949	213187	1	0	2	648	8	0.10	11	0	12	9908	31	7	24	14	73	17606	192	4
5J	649810	213048	1	0	5	769	9	0.15	5	0	20	8902	37	5	17	16	95	23147	249	3
5L	649662	212905	1	0	3	1113	6	0.13	3	14	9	8928	28	7	24	14	66	23622	269	2
5M	649519	212762	1	0	7	513	16	0.27	3	0	56	11829	80	21	5	11	234	4596	58	3
5N	649380	212619	1	5	13	685	36	0.36	3	24	84	21146	216	36	11	12	403	5842	131	3
5O	649237	212471	1	0	18	556	33	0.33	5	0	165	25597	278	58	10	14	678	6855	118	5
6B	651095	214042	1	1	4	478	13	0.14	3	5	11	9353	44	6	10	12	40	5829	81	5
6C	650948	213899	1	1	3	776	26	0.13	4	0	18	19325	145	14	18	15	54	5112	89	1
6D	650804	213756	1	0	3	957	16	0.17	4	0	9	8923	36	6	10	13	43	10567	103	3
6E	650665	213617	1	0	4	367	6	0.11	5	0	9	8860	30	6	9	13	41	9992	103	9
6F	650522	213473	0	0	2	755	7	0.11	4	0	7	11148	33	8	11	12	38	11157	103	2
6G	650379	213330	1	1	5	1615	12	0.36	3	0	8	10233	42	14	22	18	70	15732	239	9
6H	650235	213187	2	2	4	1604	32	0.21	20	11	22	15784	146	25	42	13	49	9331	236	3
6I	650092	213044	2	7	19	2097	38	0.50	11	8	59	24909	99	22	28	5	33	7755	114	0
6J	649944	212905	1	8	5	1763	21	0.43	3	9	9	13347	27	3	27	0	64	29273	246	0
6L	649806	212757	1	6	13	1545	17	0.45	2	0	10	10306	29	3	15	9	67	24185	229	0
6M	649666	212614	1	7	47	1086	52	0.48	5	11	117	19786	120	38	6	8	475	6037	57	1
6O	649375	212332	4	227	629	1006	80	1.45	13	572	1800	48849	430	205	20	217	3810	31658	309	39
6P	649232	212184	1	83	136	1021	105	0.35	0	109	590	41702	491	118	8	23	1007	8366	214	8
6Q	649089	212036	0	10	31	1318	42	0.58	0	21	73	19829	160	33	6	13	326.1	7126	97	3
7B	651234	213899	0	10	5	737	18	0.15	1	0	13	13316	62	3	4	6	19	3802	65	1
7C	651095	213756	1	0	7	1055	23	0.23	2	0	19	16860	85	13	10	11	78	5258	89	2
7D	650952	213613	0	0	5	957	39	0.25	5	0	20	15526	108	16	8	11	55	4416	81	1
7E	650808	213465	0	0	4	754	25	0.10	4	0	9	9569	33	9	18	15	48	12681	175	4
7F	650665	213330	0	1	5	766	20	0.08	4	0	5	10998	29	7	8	8	36	12213	91	1
7G	650522	213187	0	4	6	1883	48	0.30	4	0	8	14442	88	16	9	8	56	12472	204	1
7H	650383	213044	0	6	5	813	41	0.15	14	0	14	23543	98	33	44	11	56	9839	124	3
7I	650240	212896	1	6	6	1210	20	0.23	8	0	13	12827	38	13	18	8	27	5984	74	1
7J	650097	212757	0	0	4	1133	22	0.10	5	0	8	12302	29	5	12	7	28	14709	124	1
7L	649953	212614	1	0	3	1273	13	0.23	2	0	6	11701	17	4	18	13	90	28746	230	18
7M	649810	212471	1	10	133	701	50	0.20	6	23	403	25488	182	82	10	16	1076	8171	84	25
7N	649671	212327	2	11	192	1026	73	0.85	10	88	626	40260	440	151	19	27	1693	15921	201	28
7O	649528	212180	4	125	1002	991	167	0.98	22	344	2963	63553	949	572	19	61	5281	37016	657	82

ANEXO VI

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extracção Química Selectiva Sequencial – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

amostras	M(m)	P(m)	Peróxido de Hidrogénio						Tamm sob radiação U.V.						Triácido					
			Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm
7P	649380	212036	1	36	101	1109	83	0.68	4	127	521	40748	499	125	7	34	1143	11078	282	10
7Q	649232	211893	1	17	34	1454	91	0.33	7	13	51	19589	146	37	12	12	128.3	11124	105	5
8E	650806	213180	1	6	15	1323	29	0.38	16	0	39	19227	75	26	26	9	63	8047	87	4
8F	650808	213187	2	16	18	1288	35	0.23	8	44	65	16531	98	24	20	33	88	9569	200	1
8G	650665	213044	1	0	4	1234	24	0.40	4	9	9	8581	67	12	16	11	54	20899	348	1
8H	650522	212900	1	0	4	1272	30	0.45	7	4	19	15696	115	36	20	12	77	17045	274	1
8I	650379	212757	1	0	23	1425	23	0.73	2	0	30	9647	23	10	12	10	127	16485	161	5
8J	650240	212619	1	0	5	1008	18	0.15	6	3	6	9029	17	11	28	15	40	15416	113	7
8L	650092	212475	1	2	5	1370	21	0.23	1	6	13	9037	24	8	7	14	89	10270	114	4
8M	649949	212332	0	6	13	792	24	0.48	0	0	36	8744	38	27	7	14	219	7796	87	7
8N	649806	212189	2	44	109	779	88	0.35	8	56	2523	44091	349	209	17	17	1145	12496	202	10
8O	649662	212045	4	200	563	1166	235	1.55	34	395	1831	64756	973	830	27	121	4259	54857	1103	249
8P	649519	211902	2	113	331	1739	112	2.00	9	282	1381	45103	523	349	6	40	1201	17147	296	33
8Q	649371	211754	2	6	38	592	45	0.48	15	49	250	29353	405	89	23	13	549	4494	98	4
9G	650808	212905	0	0	2	1087	12	0.15	5	14	11	17265	37	13	6	9	15	4277	52	1
9H	650665	212762	0	2	3	940	41	2.78	7	11	16	25836	107	12	11	13	33	9194	110	1
9I	650522	212614	1	0	2	1120	21	0.95	15	0	19	14857	72	18	19	13	32	6526	98	0
9J	650379	212475	0	0	3	1498	21	0.98	7	5	8	9436	29	11	20	20	34	16058	126	5
9L	650235	212332	1	0	3	1291	26	0.95	1	0	8	9128	22	7	13	14	66	21164	223	4
9M	650092	212189	0	8	33	568	33	0.40	2	18	62	12681	53	51	10	13	335	7769	70	20
9N	649953	212050	2	15	87	1029	62	0.43	11	41	249	27147	179	145	18	19	512	10959	82	9
9O	649806	211902	5	140	213	825	61	1.25	23	449	1099	49689	538	446	39	70	2089	20442	331	30
9P	649662	211759	3	93	160	911	83	0.35	37	124	705	51174	573	178	31	25	2064	12775	315	9
9Q	649515	211616	8	20	159	488	116	1.45	39	130	1012	54033	542	496	50	31	1329	23168	514	66
10G	650952	212757	0	0	3	1114	42	2.18	7	0	12	12141	66	14	15	10	34	5148	114	1
10H	650808	212614	0	0	2	868	22	0.23	5	0	9	12408	54	12	16	7	20	3881	83	2
10I	650665	212471	1	0	5	1774	29	0.35	3	0	9	13920	53	15	13	11	41	4338	94	3
10J	650522	212327	1	0	3	895	16	0.30	6	0	7	8801	28	11	25	9	28	8118	106	4
10L	650383	212184	0	5	21	1083	20	0.20	2	0	46	16618	41	18	11	16	106	14949	231	6
10M	650240	212045	2	12	50	1522	49	0.43	4	37	282	35320	262	130	14	14	470	6909	83	6
10N	650097	211902	2	51	238	1203	87	0.53	12	132	741	46728	511	100	14	50	1299	47118	299	35
10O	649949	211754	3	145	259	1220	169	1.00	12	159	1069	46583	769	465	16	42	1468	12637	341	30
10P	649806	211616	2	15	40	1135	91	0.50	5	57	323	40232	582	81	9	20	786	8531	233	5
10Q	649662	211468	2	0	17	1298	55	0.63	6	27	89	25328	266	54	13	10	321	4983	112	4

ANEXO VI

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extracção Química Selectiva Sequencial – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

amostras	M(m)	P(m)	Peróxido de Hidrogénio						Tamm sob radiação U.V.						Triácido					
			Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	As
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
11H	650953	212473	1	49	35	797	60	0.33	13	88	155	12788	62	36	22	16	72	5534	133	6
11I	650808	212327	1	3	1	463	31	0.20	7	9	14	16312	103	18	18	17	57	6161	86	4
11J	650670	212189	1	4	6	639	20	0.58	4	0	30	12827	44	16	8	12	106	7724	105	4
11L	650522	212045	1	5	16	901	22	0.35	2	0	40	12435	37	18	7	7	131	7493	123	4
11M	650379	211898	1	2	6	1079	17	0.60	4	0	56	15315	42	41	8	13	100	8617	105	6
11N	650235	211764	2	6	33	1424	39	1.40	17	17	157	20830	113	119	19	12	382	11774	70	3
11O	650088	211616	2	9	46	855	90	0.28	12	51	390	41695	495	106	14	22	723	7821	227	13
11P	649949	211472	2	11	39	1126	94	0.38	12	39	269	34696	401	56	12	16	354	6523	178	5
11Q	649801	211329	1	0	9	1025	45	0.30	5	11	66	29416	272	34	9	12	92	4550	93	4
12I	650952	212184	1	0	5	929	20	0.20	5	0	13	13871	50	11	8	10	31	5081	83	2
12J	650808	212045	0	0	5	1069	31	0.23	2	0	13	17026	92	15	14	12	79	6051	95	3
12L	650665	211902	0	0	6	340	17	0.23	0	0	6	5507	8	2	8	14	64	13892	625	0
12M	650522	211754	0	9	25	913	46	0.35	5	9	63	13338	92	47	8	15	113	7010	89	4
12N	650379	211620	2	150	88	1862	100	1.25	10	190	464	47606	320	112	21	39	847	14904	128	30
12O	650231	211468	1	2	23	857	61	0.38	4	18	182	29111	291	69	8	12	384	6690	122	4
12P	650092	211329	3	0	14	1089	54	0.35	5	12	64	22669	246	29	10	17	168	5618	179	4
12Q	649949	211181	1	2	14	1213	36	0.35	3	8	65	20976	177	48	9	10	138	4147	71	4
13I	651091	212045	1	0	3	1127	18	0.38	11	5	32	16521	52	17	17	14	62	8408	94	2
13J	650948	211907	1	1	14	791	17	0.23	11	11	31	24104	89	15	13	13	53	8763	85	1
13L	650804	211759	1	8	21	571	11	0.18	7	12	89	18838	78	17	10	11	82	17043	179	3
13M	650661	211616	1	33	40	1151	24	0.70	5	56	182	16818	72	41	11	21	289	12353	73	9
13N	650522	211472	2	1034	1041	182	41	5.93	124	1625	6880	95716	574	920	16	1019	4969	30923	510	7
13O	650379	211329	2	15	14	1187	56	0.35	4	29	136	23910	253	30	7	16	195	5409	74	2
13P	650235	211186	2	0	10	883	63	0.43	3	6	63	18443	133	36	5	5	308	5949	48	2
13Q	650088	211038	6	2	13	1862	28	0.15	4	0	9	8222	35	3	18	8	48	23627	286	2
14I	651234	211898	2	2	0	317	8	0.13	5	6	39	17354	62	6	7	6	69	8960	86	0
14J	651095	211759	2	0	7	729	14	0.18	4	0	20	10801	45	6	10	10	68	17022	111	1
14L	650952	211616	2	2	3	577	8	0.33	4	5	33	11676	46	12	8	8	68	12818	104	1
14M	650808	211468	2	392	41	994	79	2.05	11	113	519	44673	330	183	13	34	502	11958	174	23
14N	650670	211329	0	18	24	947	73	1.03	9	75	425	45083	415	142	10	25	373	12553	199	14
14O	650517	211186	0	0	0	449	8	0.15	4	9	10	12321	45	7	9	13	32	14857	89	2
14P	650379	211047	1	0	4	788	19	0.23	5	9	24	14618	85	12	7	12	69	7990	70	5
14Q	650235	210899	2	2	3	1147	12	0.23	3	9	9	13185	33	6	16	16	43	22637	272	2
15I	651373	211759	0	0	0	925	12	0.20	4	6	13	10693	41	9	23	15	55	20365	167	6

ANEXO VI

Solos: teores Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e As obtidos por Extracção Química Selectiva Sequencial – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

amostras	M(m)	P(m)	Peróxido de Hidrogénio						Tamm sob radiação U.V.						Triácido					
			Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Mn ppm	As ppm
15J	651234	211620	1	0	0	1027	25	0.30	4	0	9	17254	61	12	27	20	47	21588	321	2
15L	651091	211472	1	0	0	738	7	0.35	3	0	4	9129	14	2	12	20	40	26937	411	1
15M	650948	211329	1	4	9	1203	16	4.70	3	9	57	10949	157	93	8	17	131	9402	57	22
15N	650804	211186	2	13	79	1431	158	3.23	9	66	898	62194	647	466	11	19	797	7601	122	7
16I	651516	211616	1	0	0	597	14	0.23	12	0	14	16582	62	19	12	7	22	6560	76	1
16J	651373	211477	1	0	0	1141	16	0.13	4	7	5	12710	35	4	33	18	53	27276	490	1
16L	651234	211334	1	0	0	558	8	0.40	3	0	5	11068	14	2	12	15	46	16180	529	1
16M	651086	211186	1	3	0	629	10	0.80	2	0	7	7566	18	9	6	8	22	5159	48	2
16N	650948	211056	1	14	2	999	22	1.78	4	11	18	7484	38	35	7	16	53	5217	56	7
17I	651664	211477	0	3	1	662	22	0.23	18	10	39	21415	103	22	21	11	27	6872	80	1
17J	651521	211334	1	0	0	1159	20	0.23	3	0	8	10978	29	3	25	16	41	18943	467	1
17L	651377	211186	0	2	2	1023	23	0.25	4	0	10	9653	28	4	14	17	49	20695	361	1
17M	651234	211043	1	0	0	490	6	0.18	3	0	6	9441	18	5	8	13	29	12694	102	1
17N	651095	210904	1	0	3	1077	21	0.83	3	10	11	8144	39	15	12	16	46	10467	76	2
18I	651807	211329	0	2	0	748	20	0.25	8	0	8	16024	74	15	23	8	23	8379	80	5
18J	651668	211191	1	7	0	809	17	0.30	8	6	6	14603	37	19	24	13	22	12232	123	3
18L	651525	211043	0	0	0	449	9	0.23	4	0	8	9263	29	8	7	10	25	12710	111	2
18M	651377	210899	1	0	0	806	6	0.20	0	0	6	6991	14	3	9	8	31	13410	111	0
18N	651239	210760	1	3	2	864	34	0.43	9	8	50	19136	144	51	13	12	66	7456	57	2
19I	651946	211186	1	1	2	693	11	0.15	4	0	10	9356	33	4	11	12	27	12126	111	2
19J	651807	211047	1	1	0	848	11	0.13	4	7	11	15867	43	4	7	11	29	11136	115	0
19L	651664	210904	1	0	0	1061	10	0.33	2	0	5	11589	16	4	17	13	57	25234	413	0
19M	651516	210756	0	1	0	783	4	0.20	2	0	4	5169	14	3	12	7	34	16541	151	1
20I	652090	211047	1	5	1	1086	19	0.30	7	0	22	12061	45	12	12	12	30	11079	87	1
20J	651950	210904	1	0	2	1240	22	0.30	4	0	10	10694	40	8	15	12	41	16981	187	3
20L	651807	210760	1	2	8	1133	38	0.40	4	11	8	10104	54	9	15	17	42	12484	342	2
20M	651659	210622	1	0	0	653	3	0.18	4	13	6	11299	29	6	13	10	30	17170	210	2

ANEXO VII - Mina das Talhadas

Águas e precipitados da ribeira de Santos.

ANEXO VII

Águas e precipitados da ribeira de Santos – Mina das Talhadas

	Amost	temp °C	pH	Cond µS	HCO ₃ ppm	Cl ppm	NO ₃ ppm	SO ₄ ppm	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Fe ppb	Cu ppb	Pb ppb	Zn ppb	Mn ppb	Co ppb	Cd ppb	Cr ppb	Ni ppb	As ppb	CoatCu ppm	CoatPb ppm	CoatZn ppm	CoatFe ppm	CoatMn ppm	CoatAs ppm
1ª Campanha	1	15.1	3.16	744	0	7	0	334	7	2	8	17	18925	5500	43	21400	695	430	100	5	615	0	328	422	159	335722	22	835
	2	14.6	4.94	226	0	10	0	89	10	2	9	6	117	531	29	7950	344	188	63	0	149	0	510	571	307	301457	23	1216
	3	11	4.11	149	0	10	6	37	8	1	3	3	0	520	28	2500	104	44	15	0	61	0	309	776	156	326634	38	860
	4	10.6	4.17	102	12	9	6	22	7	1	5	2	0	126	7	1690	58	24	10	0	38	0	354	397	222	102977	88	315
	5	11	3.85	108	0	9	5	27	8	1	3	3	40	390	24	2825	97	15	10	0	48	0	404	675	114	223489	49	685
	6	9.2	6.05	50	10	6	4	5	5	1	2	1	0	24	30	130	0	0	0	0	11	0						
2ª Campanha	1	16.9	3.42	802	0	6	2	321	7	2	6	16	19550	8900	37	26700	690	440	100	0	690	0	298	44	132	517040	4	800
	2	16.1	5.19	265	1	10	1	82	9	2	9	5	49	510	24	7000	200	125	50	0	147	1	548	660	300	469800	8	3064
	3	16.4	4.47	162	1	9	7	34	8	1	6	3	243	725	17	3650	85	44	10	0	72	0	308	540	580	162920	54	601
	4	16.6	4.94	112	1	8	5	21	7	1	2	2	125	209		2375	52	25	10	0	44	0	350	368	364	87216	156	451
	5	15.4	4.73	122	0	8	5	24	8	1	3	2	45	790	16	2350	63	33	10	0	54	0	750	1966	696	213952	46	1062
	6	16.6	6.07	49	5	6	3	5	5	1	1	1	67	34	7	212	9	4	0	0	12	0						
3ª Campanha	1	16.1	3.73	670	0	10	2	321	6	2	4	15	36900	5010	50	11800	540	250	50	13	360	5						
	2	16.1	5.06	284	0	13	2	95	9	2	8	6	5815	420	10	6600	420	103	50	4	134	9	755	954	556	130860	8	2510
	3	16.7	4.28	152	0	11	6	52	8	1	3	4	1557	510	21	3500	141	55	15	0	71	3	335	828	148	65270	12	597
	4	16.7	4.43	146	0	11	4	38	8	1	3	3	888	390	15	2540	121	4	10	0	52	1						
	5	16.7	4.17	164	0	10	5	55	7	1	4	3	997	950	20	3130	179	60	15	0	83	1	577	1182	296	88270	34	824.5
	6	18.9	5.78	63	6	8	6	5	6	1	2	1	70	42	0	197	18	2	0	0	0	0						

ANEXO VIII – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Águas

ANEXO VIII

Águas – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

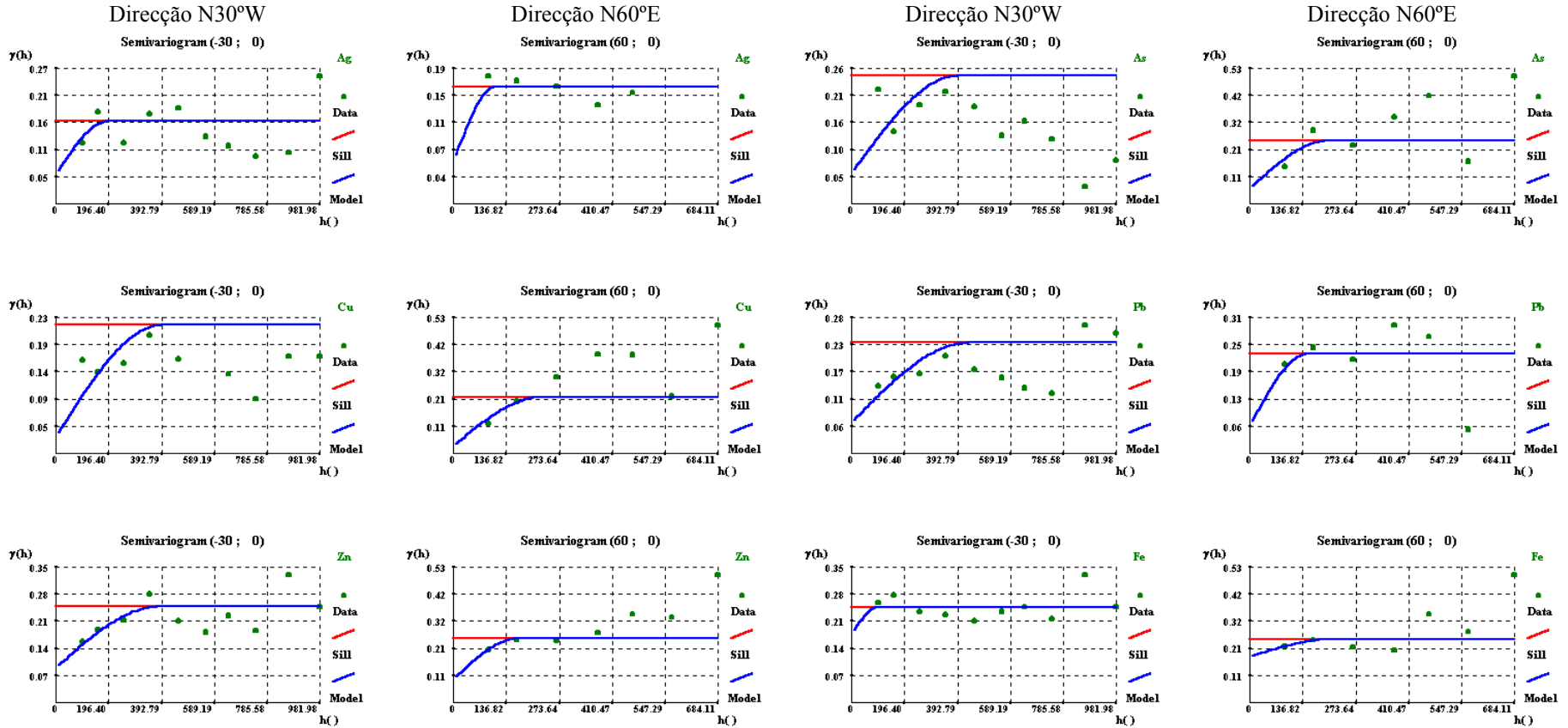
		pH	Temp °C	Cond μS	HCO3 ppm	Cl ppm	NO3 ppm	SO4 ppm	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Fe ppb	Cu ppb	Pb ppb	Zn ppb	Mn ppb	Cd ppb	Co ppb	Ni ppb	Cr ppb	As ppb
1ª Campanha	1	7.64	11.1	858	439	62	0	16	40	1	69	40	15	5	21	19	8	0	11	25	12	0
	2	7.6	15.5	815	433	63	21	20	40	1	64	42	0	2	17	11	0	0	0	0	7	0
	3	7.61	15	825	433	63	21	20	40	1	69	41	0	4	0	13	0	0	0	11	8	0
	4	7.7	9	834	256	168	0	36	50	2	65	31	29	3	0	14	22	0	0	6	9	0
	5	7.88	12	346	116	44	0	7	20	3	21	9	0	4	14	7	23	0	4	0	4	0
	6	7.5	10.8	72	31	3	0	0	2	4	4	2	64	0	11	17	1020	0	4	0	0	0
2ª Campanha	1	7.21	14.2	891	390	82	26	18	40	1	69	40	0	4	22	182	0	0	5	0	9	1
	2	7.2	18	842	342	81	22	15	40	1	64	42	0	0	23	11	0	0	0	10	0	1
	3	7.08	17.3	862	360	80	23	18	40	1	69	41	0	3	23	68	7	0	0	0	7	64
	4	8.43	15.6	783	192	155	1	42	50	2	65	31	38	3	23	13	0	0	0	10	0	0
	5	7.87	15.6	367	116	47	2	9	20	3	21	9	27	5	20	19	0	0	0	0	0	0
	6	7.14	17.3	83	24	3	2	1	2	4	4	2	20	4	0	21	610	0	0	0	0	0
3ª Campanha	1	7	15.2	896	400	76	33	123	38	1	98	43	0	2	26	269	4	0	7	11	0	3
	2	7.2	19.1	770	321	72	19	19	34	2	89	31	0	3	17	35	3	0	7	9	6	4
	3	7.12	19.1	666	256	67	13	19	32	2	67	25	0	2	11	18	3	0	6	0	0	2
	4	7.71	18.2	485	170	63	0	19	40	2	48	14	31	4	6	21	5	0	6	5	0	4
	5	8.27	18.1	369	126	47	0	10	19	3	40	8	0	0	20	12	2	0	3	6	0	2
	6	6.6	18.2	91	45	3	0	0	3	5	8	2	0	0	12	20	264	0	0	0	0	2

ANEXO IX – Mina das Talhadas

Semi-Variogramas das indicatrizes das variáveis Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb dos solos da mina das Talhadas.

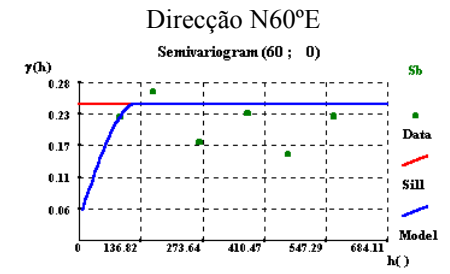
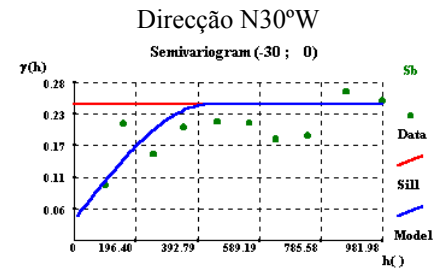
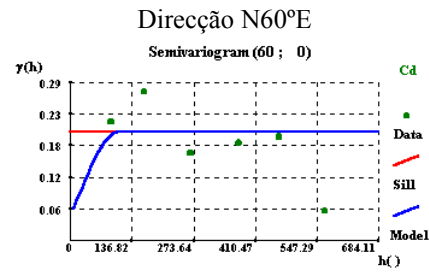
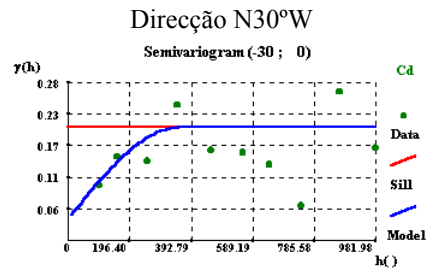
ANEXO IX

Semi-Variogramas das indicatrizes das variáveis Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb dos solos da mina das Talhadas



ANEXO IX

Semi-Variogramas das indicatrizes das variáveis Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb dos solos da mina das Talhadas



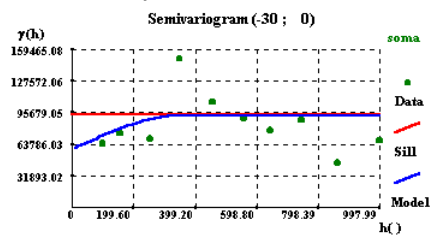
ANEXO X – Mina das Talhadas

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina das Talhadas.

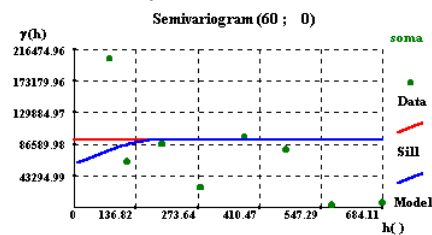
ANEXO X

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina das Talhadas

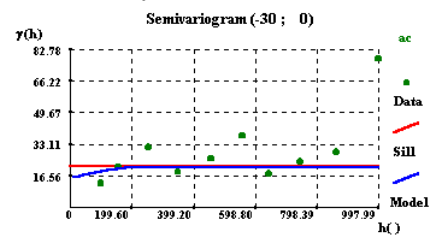
Direcção N30°W - Arsénio



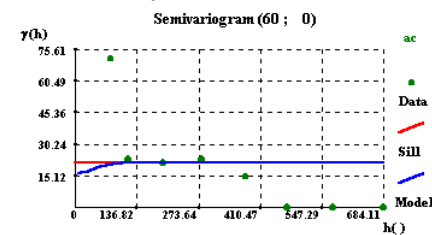
Direcção N60°E - Arsénio



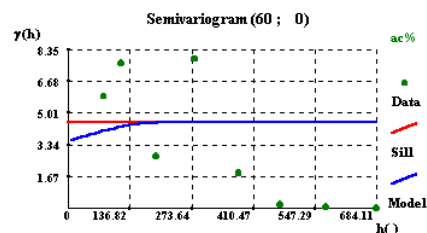
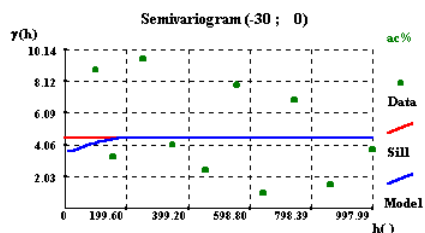
Direcção N30°W - Arsénio



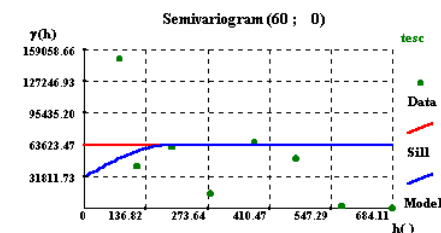
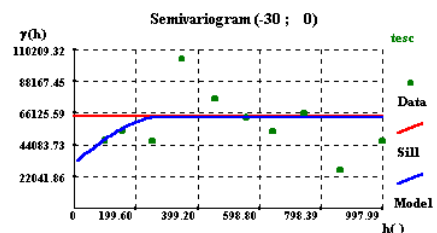
Direcção N60°E - Arsénio



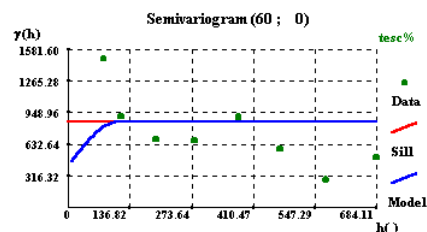
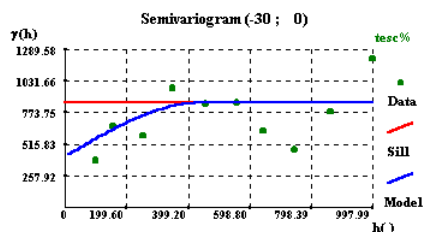
Co – 58823; C1 – 34285; a – 359; Ani – 1.9



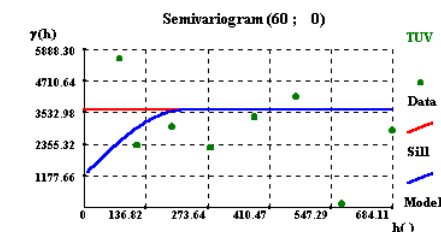
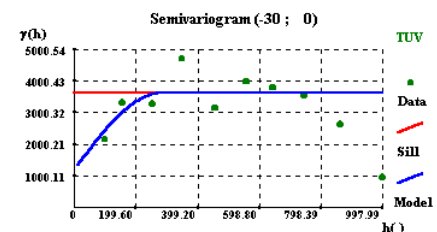
Co – 15.5; C1 – 5.7; a – 239; Ani – 2.2



Co – 3.54; C1 – 0.96; a – 200; Ani – 1



Co – 31596; C1 – 31960; a – 279; Ani – 1.5



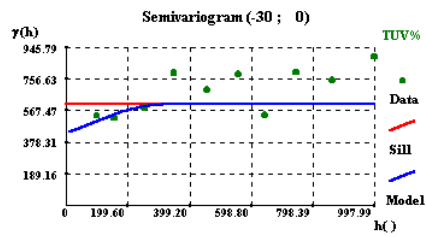
Co – 417; C1 – 439; a – 437; Ani – 4

Co – 1215; C1 – 2410; a – 279; Ani – 1.3

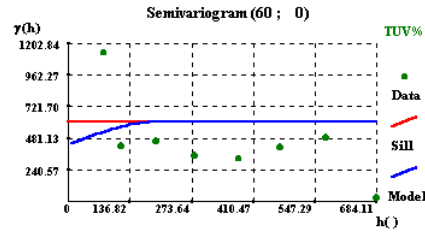
ANEXO X

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina das Talhadas

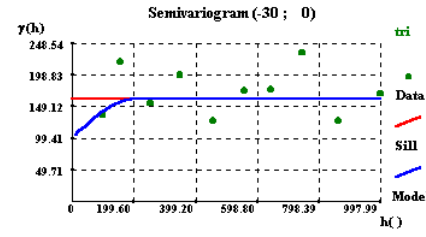
Direcção N30°W - Arsénio



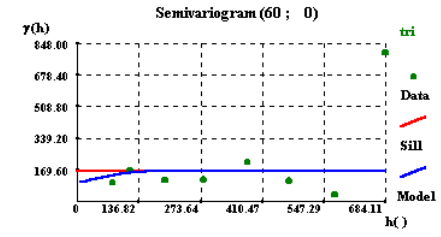
Direcção N60°E - Arsénio



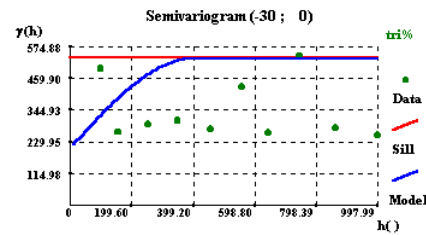
Direcção N30°W - Arsénio



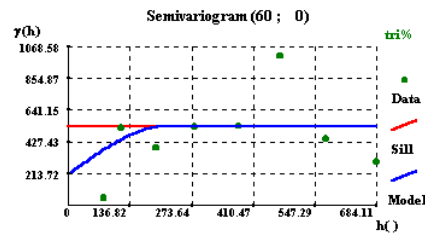
Direcção N60°E - Arsénio



Co – 430; C1 – 174; a – 319; Ani – 1.7



Co – 100; C1 – 60.6; a – 199; Ani – 1.2

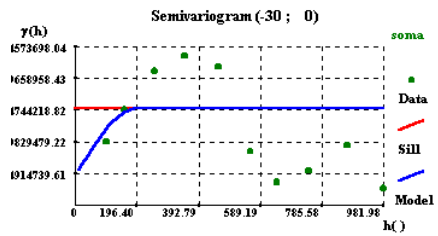


Co – 207; C1 – 326; a – 399; Ani – 1.8

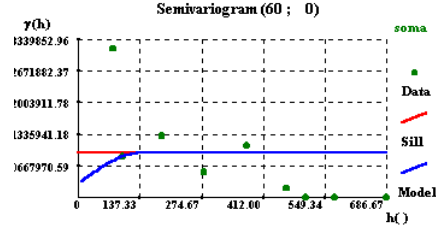
ANEXO X

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina das Talhadas

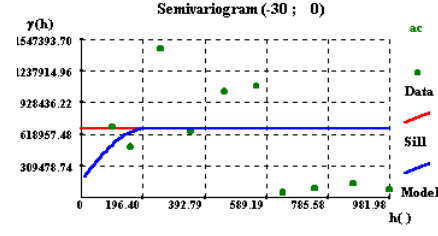
Direcção N30°W - Chumbo



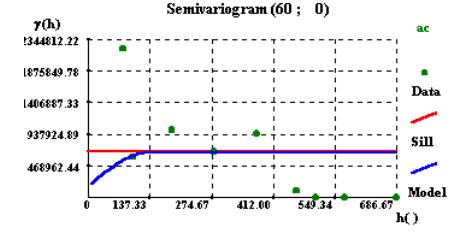
Direcção N60°E - Chumbo



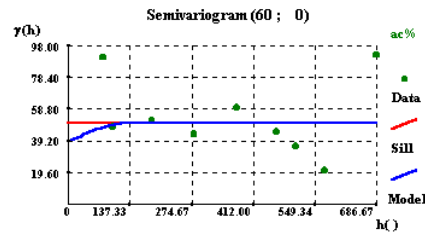
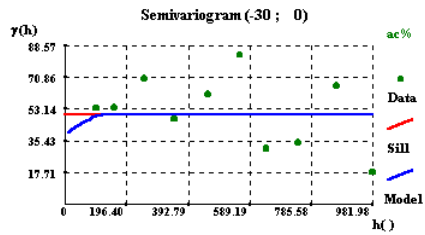
Direcção N30°W - Chumbo



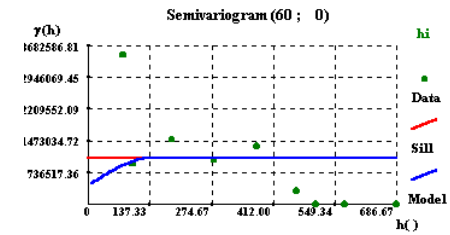
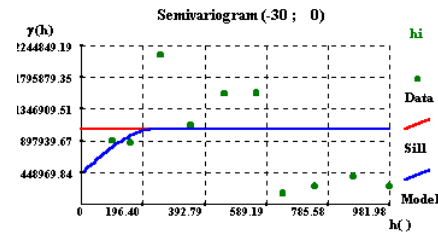
Direcção N60°E - Chumbo



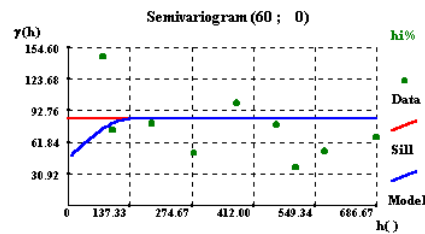
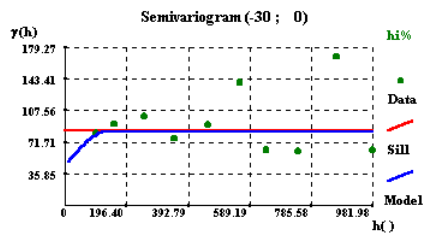
Co-4622159; C1-10417712; a-196; Ani-1.4



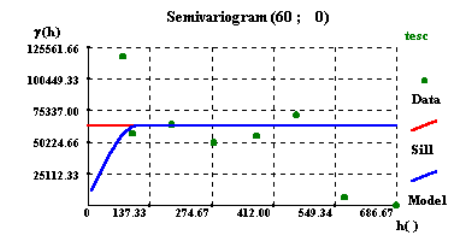
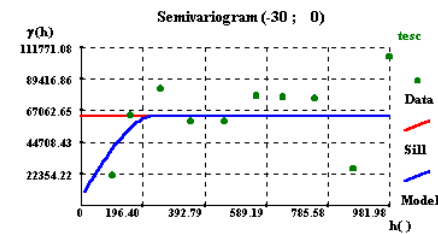
Co-168826; C1-503036; a - 196; Ani - 1.4



Co - 39; C1 - 11.3; a - 137; Ani - 1



Co- 33256; C1-634170; a - 236; Ani - 1.7



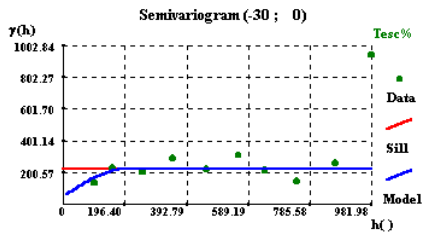
Co - 46; C1 - 38; a - 137; Ani - 1

Co -6175; C1 - 57367; a - 236; Ani - 2.6

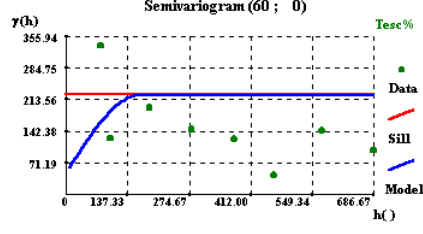
ANEXO X

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina das Talhadas

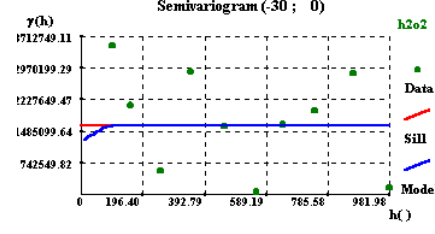
Direcção N30°W - Chumbo



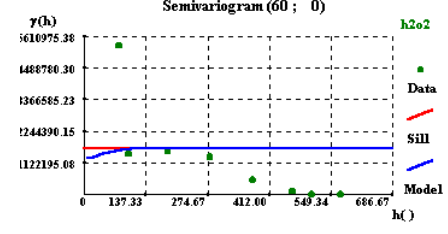
Direcção N60°E - Chumbo



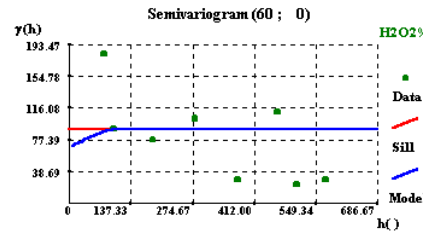
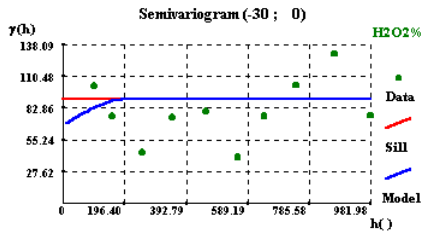
Direcção N30°W - Chumbo



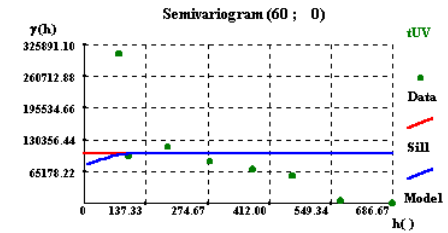
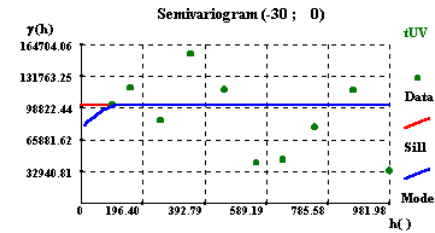
Direcção N60°E - Chumbo



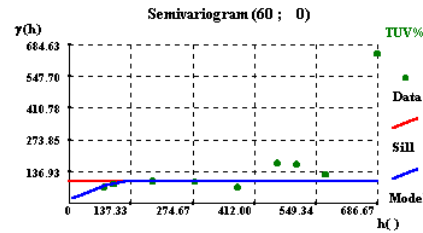
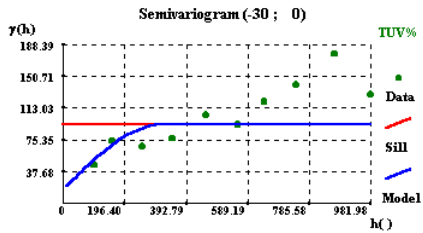
Co-50; C1-174; a-196; Ani-1.2



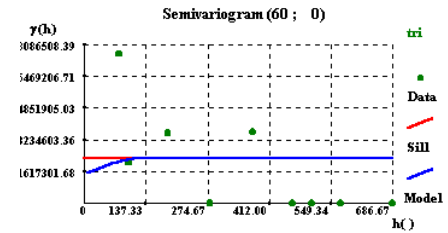
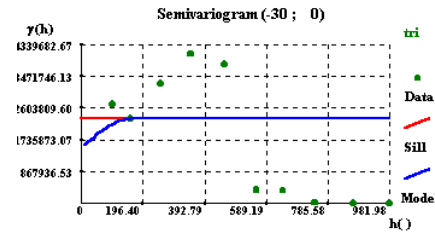
Co-1237621; C1-379977; a - 109; Ani - 1



Co - 68; C1 - 23.4; a - 196; Ani - 1.8



Co- 78023; C1-24047; a - 118; Ani - 1.1

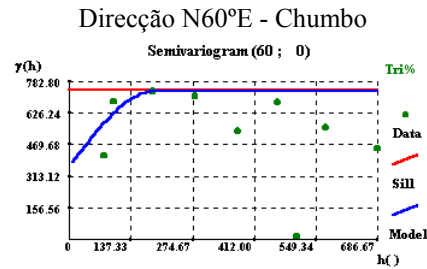
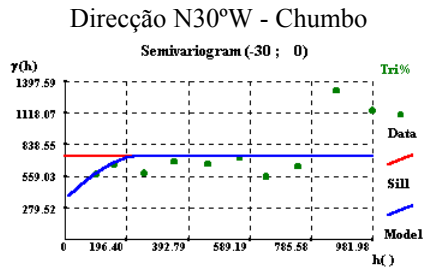


Co - 16.5; C1 - 77; a - 314; Ani - 2.3

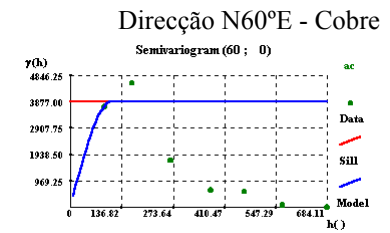
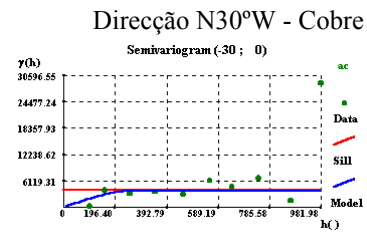
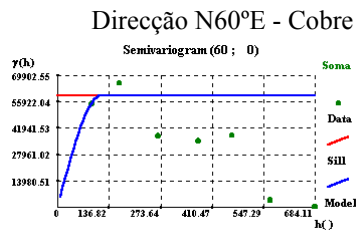
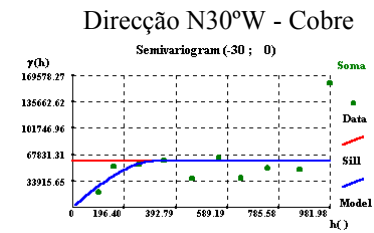
Co-1518889; C1-789822; a - 157; Ani - 1.1

ANEXO X

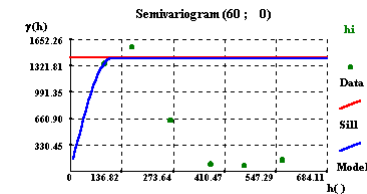
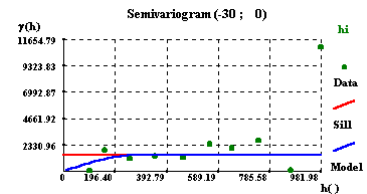
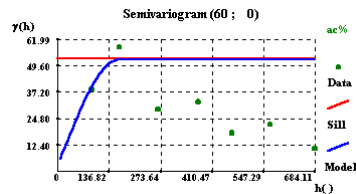
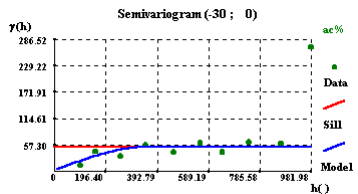
Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina das Talhadas



Co – 58823; C1 – 34285; a – 359; Ani – 1.9



Co – 339; C1 – 58875; a – 314; Ani – 2.7



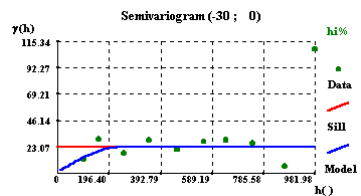
Co – 2.7; C1 – 50; a – 354; Ani – 2.2

Co – 23; C1 – 1395; a – 275; Ani – 2.5

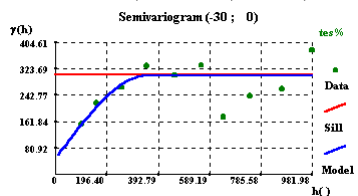
ANEXO X

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina das Talhadas

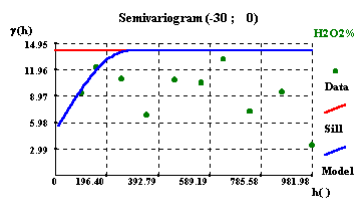
Direcção N30°W - Cobre



Co-1.15; C1-21.5; a-235; Ani-1.7

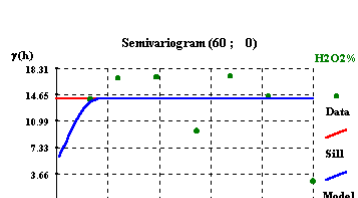
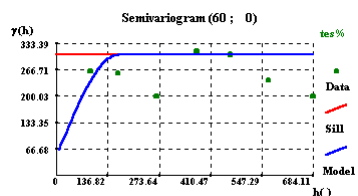
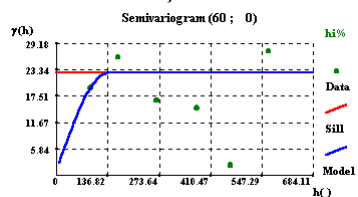


Co - 49; C1 - 255; a - 354; Ani - 2.2

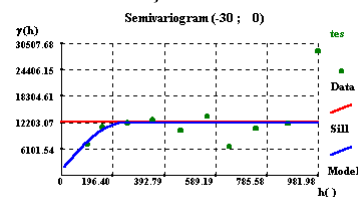


Co - 5.13; C1 - 8.97; a - 275; Ani - 2.5

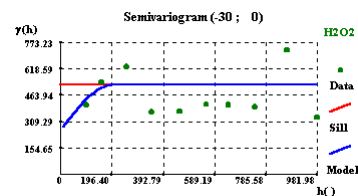
Direcção N60°E - Cobre



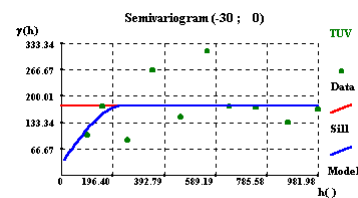
Direcção N30°W - Cobre



Co-1342; C1-10861; a - 236; Ani - 1.7

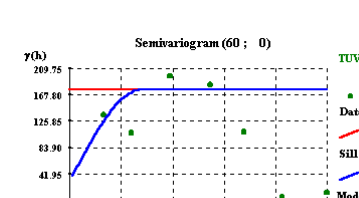
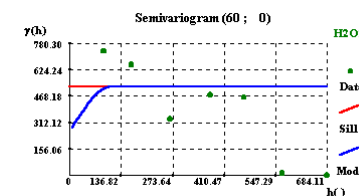
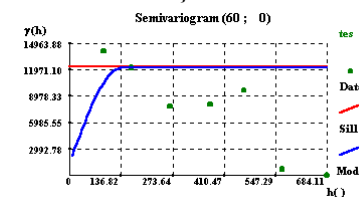


Co- 258; C1 - 265; a - 196; Ani - 1



Co-30.7; C1-145.7; a -237; Ani - 1.6

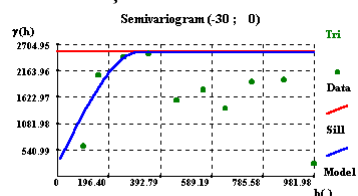
Direcção N60°E - Cobre



ANEXO X

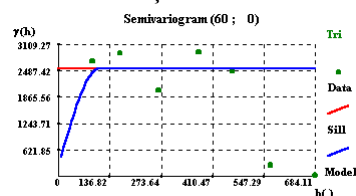
Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina das Talhadas

Direcção N30°W - Cobre

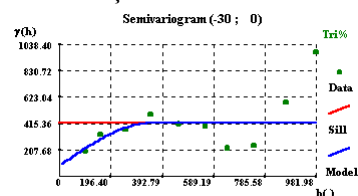


Co-237; C1-2312.9; a-314; Ani-2.9

Direcção N60°E - Cobre

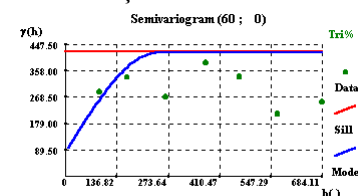


Direcção N30°W - Cobre

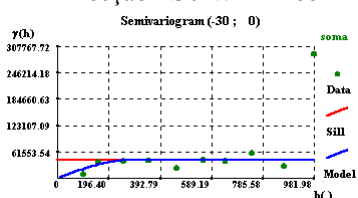


Co-83; C1-337; a - 354; Ani - 1.4

Direcção N60°E - Cobre

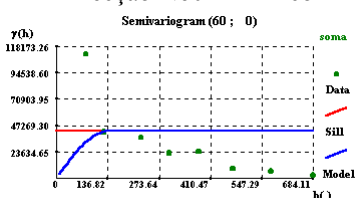


Direcção N30°W - Zinco

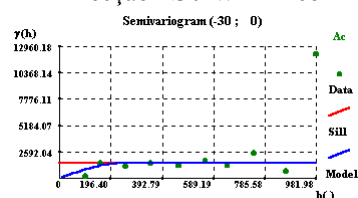


Co - 616; C1 - 41856; a - 274; Ani - 2

Direcção N60°E - Zinco

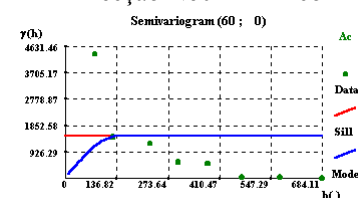


Direcção N30°W - Zinco

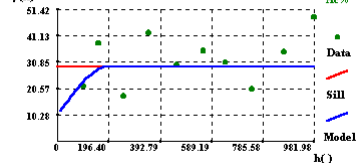


Co-26; C1-1452; a - 236; Ani - 1.7

Direcção N60°E - Zinco

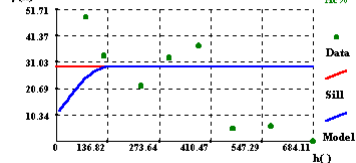


Direcção N30°W - Zinco

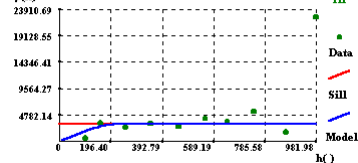


Co - 10.3; C1 - 18.9; a - 196; Ani - 1.4

Direcção N60°E - Zinco

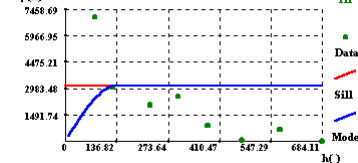


Direcção N30°W - Zinco



Co - 48; C1 - 3108; a - 236; Ani - 1.7

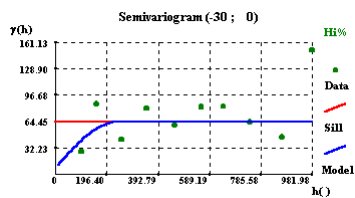
Direcção N60°E - Zinco



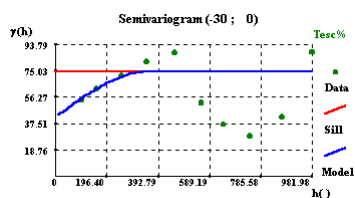
ANEXO X

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina das Talhadas

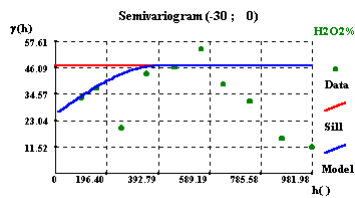
Direcção N30°W - Zinco



Co-8; C1-56; a-236; Ani-1.7

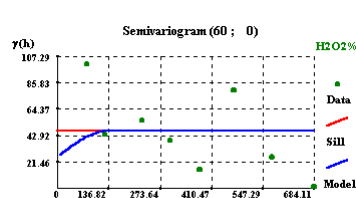
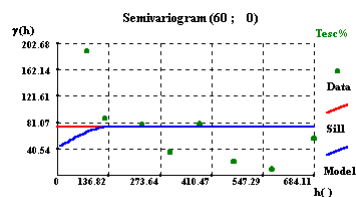
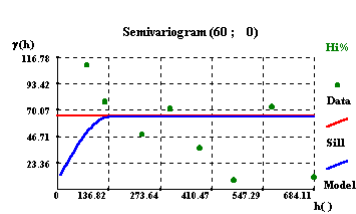


Co-42; C1-32.3; a-354; Ani-2.6

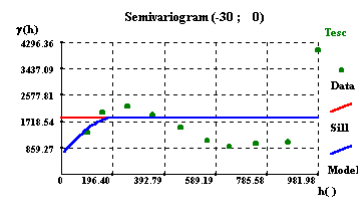


Co-25.9; C1-21.1; a-392; Ani-2.9

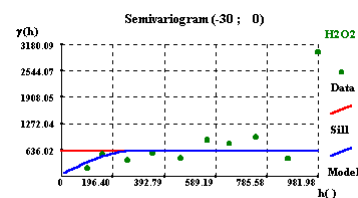
Direcção N60°E - Zinco



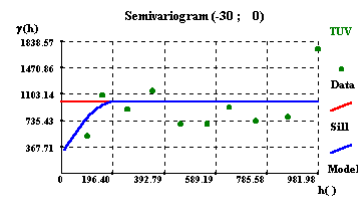
Direcção N30°W - Zinco



Co-653; C1-1194; a-196; Ani-1.4

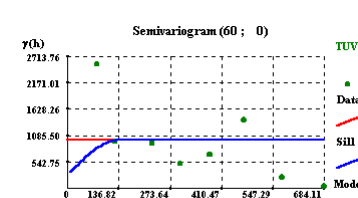
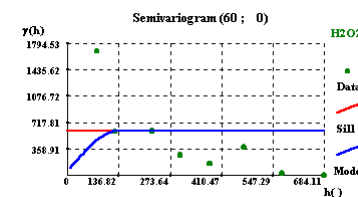
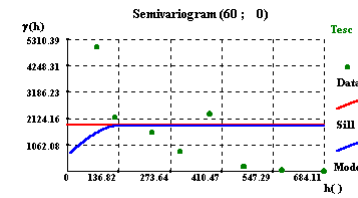


Co-50.9; C1-560; a-274; Ani-2



Co-276; C1-721; a-196; Ani-1.4

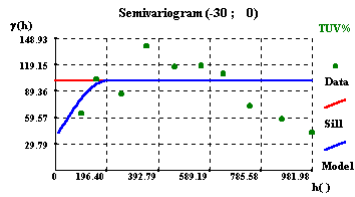
Direcção N60°E - Zinco



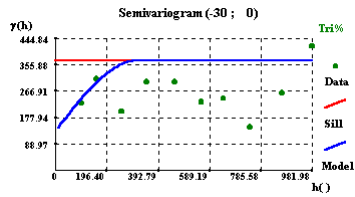
ANEXO X

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina das Talhadas

Direcção N30°W - Zinco

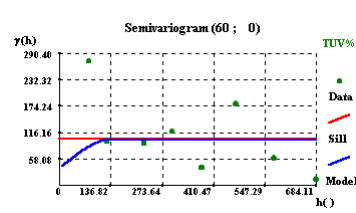


Co-37; C1-64; a-196; Ani-1.4

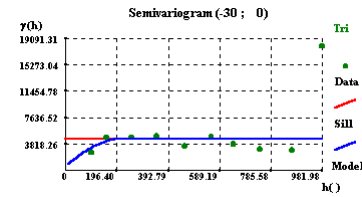


Co - 133; C1 - 237.5; a - 314; Ani - 2.3

Direcção N60°E - Zinco

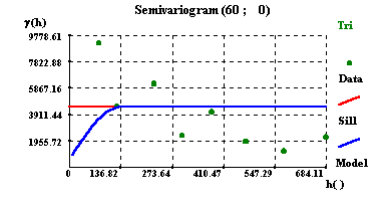


Direcção N30°W - Zinco



Co-649; C1-3842; a - 196; Ani - 1.4

Direcção N60°E - Zinco

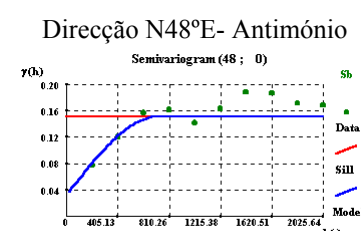
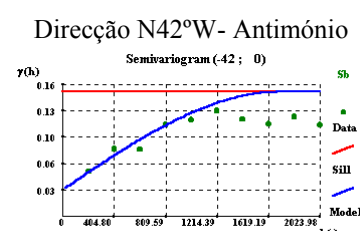
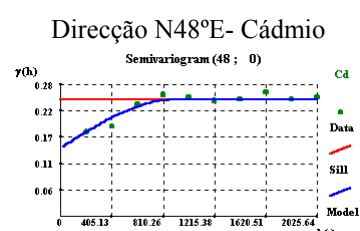
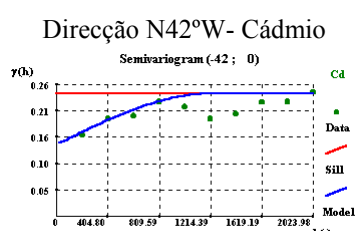
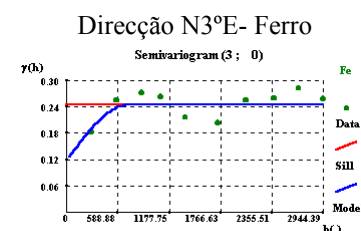
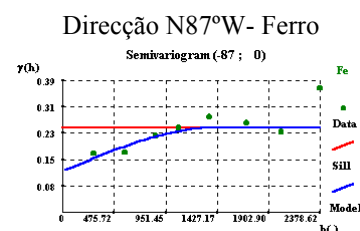
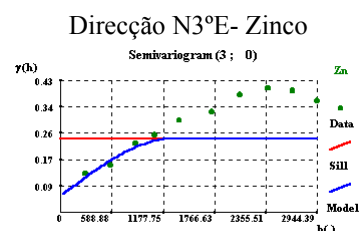
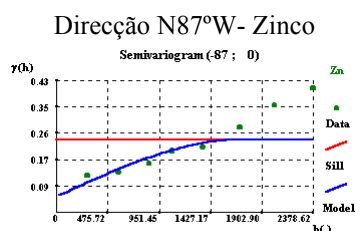
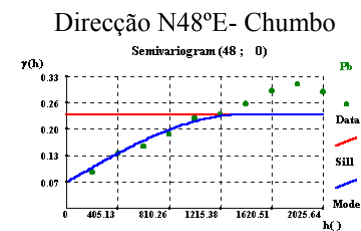
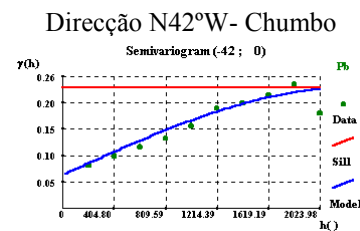
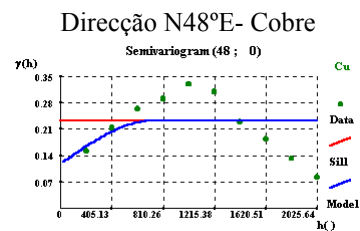
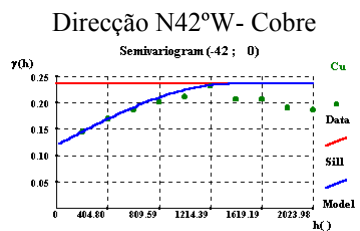
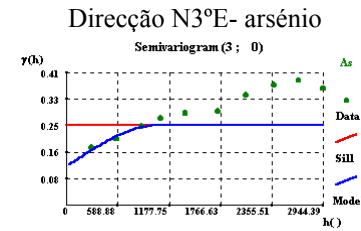
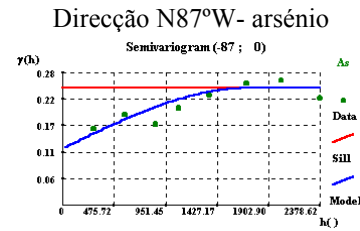
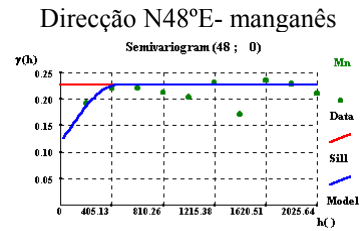
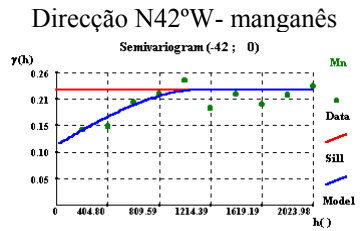


ANEXO XI – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Semi-Variogramas das indicatrizes das variáveis Ag, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb dos solos da minas da Preguiça e Vila Ruiva.

ANEXO XI

Semi-Variogramas das indicatrizes das variáveis Mn, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd e Sb dos solos das minas da Preguiça e Vila Ruiva



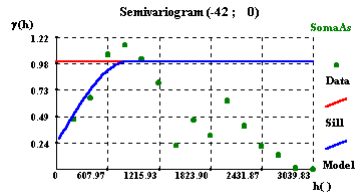
ANEXO XII – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos das minas da Preguiça e Vila Ruiva.

ANEXO XII

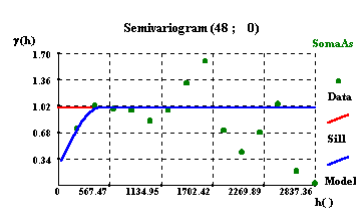
Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina da Preguiça e Vila Ruiva.

Direcção N42°W - Arsénio

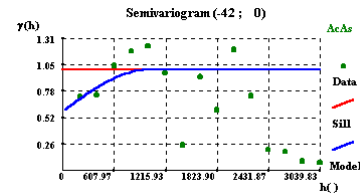


Co – 0.244; C1 – 0.755; a – 851; Ani – 1.9

Direcção N48°E - Arsénio

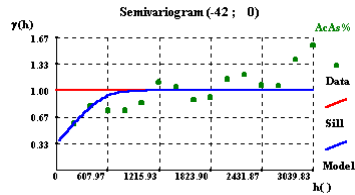
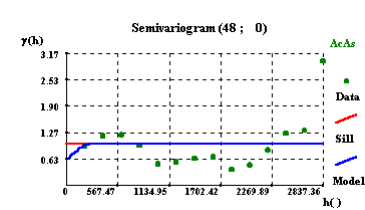


Direcção N42°W - Arsénio

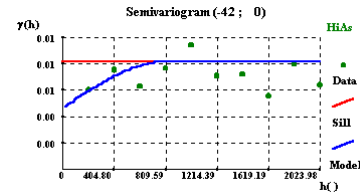
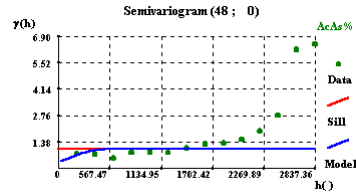


Co – 0.585; C1 – 0.161; C2 – 0.254; a1 – 1094; a2- 973; Ani1– 3.2; Ani2– 4.3

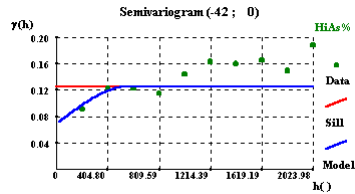
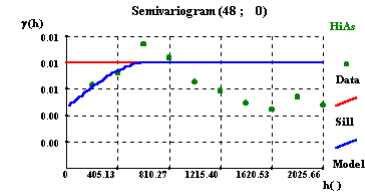
Direcção N48°E - Arsénio



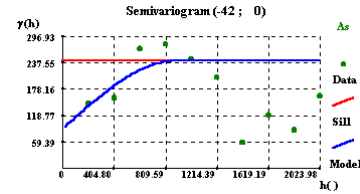
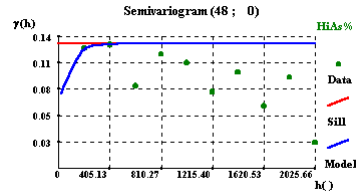
Co – 0.333; C1 – 0.498; C2 – 0.169; a1 – 730; a2- 1094; Ani1– 1.3; Ani2– 2.4



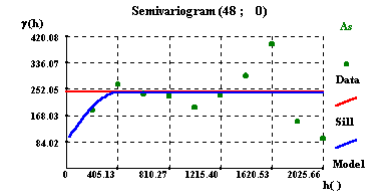
Co – 0.004; C1 – 0.003; a – 810; Ani – 1.3



Co – 0.07; C1 – 0.05; C2 – 0.008; a1 – 567; a2- 567; Ani1– 2.3; Ani2– 1.2



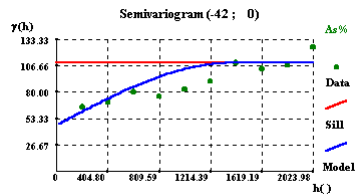
Co – 89.1; C1–153; a – 891; Ani – 2.2



ANEXO XII

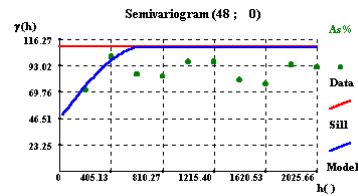
Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina da Preguiça e Vila Ruiva.

Direcção N42°W - Arsénio

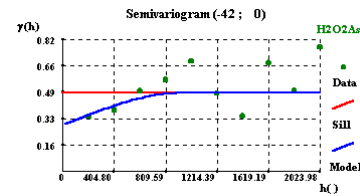


Co – 46.7; C1 – 62.9; a – 1376; Ani – 2.1

Direcção N48°E - Arsénio

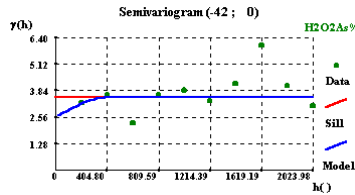
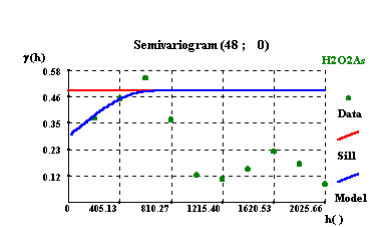


Direcção N42°W - Arsénio

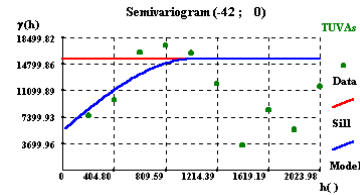
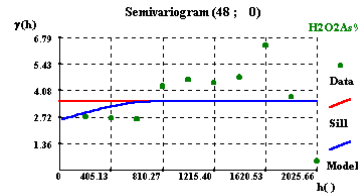


Co – 0.287; C1 – 0.123; C2 – 0.08; a1 – 890; a2- 1052; Ani1– 1.6; Ani2– 1.3

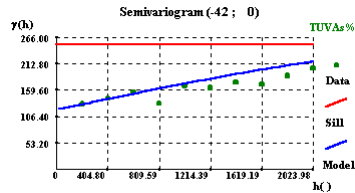
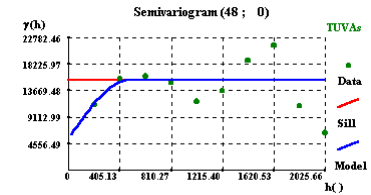
Direcção N48°E - Arsénio



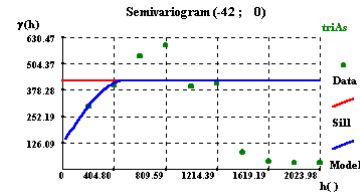
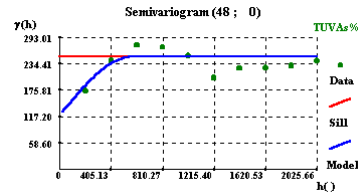
Co – 2.56; C1 – 0.947; a – 405; Ani – 0.6



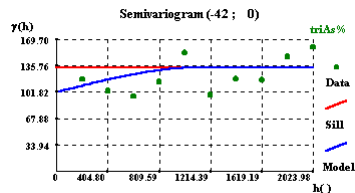
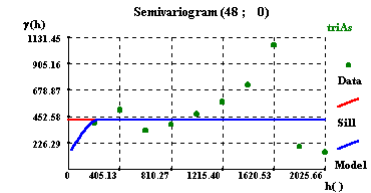
Co – 5550; C1 – 3700; C2 – 6290; a1 – 971; a2- 1052; Ani1– 2; Ani2– 2.2



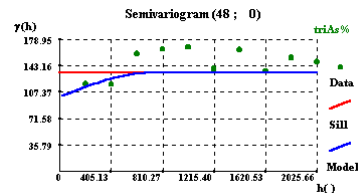
Co – 120; C1 – 130; a – 3642; Ani – 6.4



Co – 126; C1 – 299; a – 486; Ani – 2



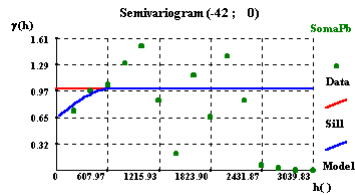
Co – 102; C1 – 32; a – 1132; Ani – 1.6



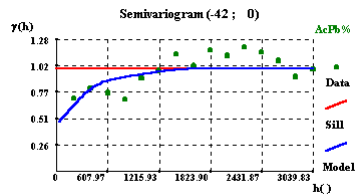
ANEXO XII

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina da Preguiça e Vila Ruiva.

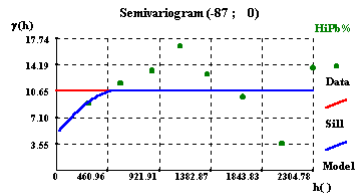
Direcção N42°W - Chumbo



Co-0.648; C1-0.351; a-648; Ani-2

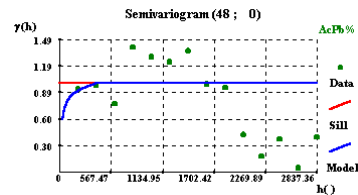
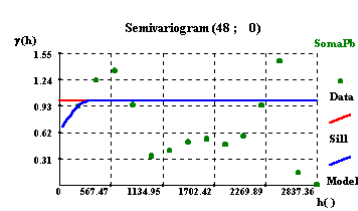


Co - 0.448; C1 - 0.32; C2 - 0.232; a1 - 608; a2- 1824; Ani1- 5.4; Ani2- 4.1
Direcção N87°W - Chumbo

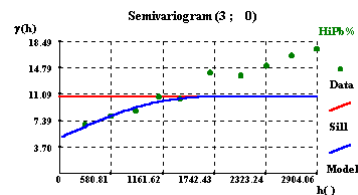


Co - 4.976; C1 - 4.35; C2 - 1.42; a1 - 1742; a2- 1162; Ani1- 0.32; Ani2- 0.39

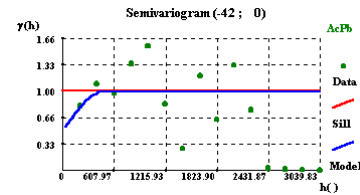
Direcção N48°E - Chumbo



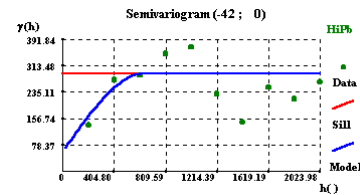
Direcção N3°E - Chumbo



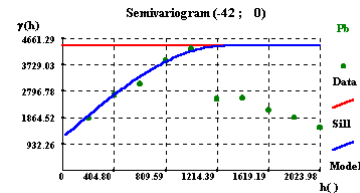
Direcção N42°W - Chumbo



Co-0.498; C1-0.498; a-486; Ani-2.1

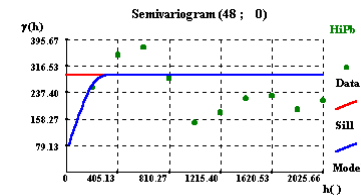
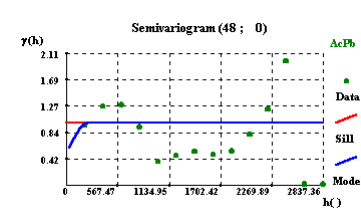


Co - 58.8; C1 - 156.7; C2 - 76; a1 - 647; a2- 647; Ani1- 2; Ani2- 2.7
Direcção N42°W - Chumbo

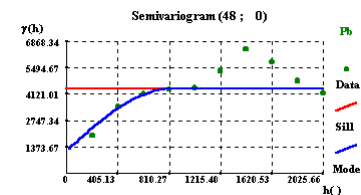


Co - 1165; C1 - 20976; C2 - 1134; a1 - 1295; a2- 1214; Ani1- 1.6; Ani2- 1.5

Direcção N48°E - Chumbo



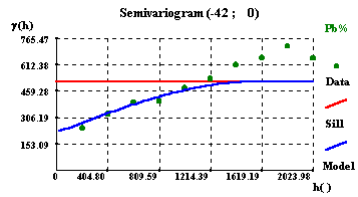
Direcção N48°E - Chumbo



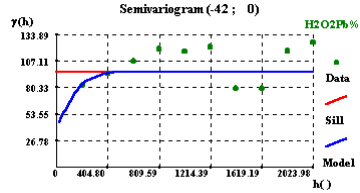
ANEXO XII

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina da Preguiça e Vila Ruiva.

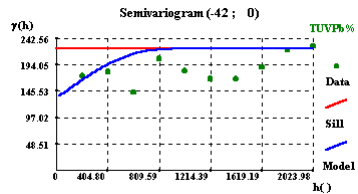
Direcção N42°W - Chumbo



Co – 220; C1 – 191; C2 – 103; a1 – 1538;
a2- 1619; Ani1– 1.4; Ani2– 2.5

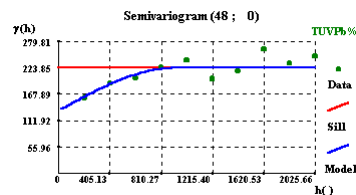
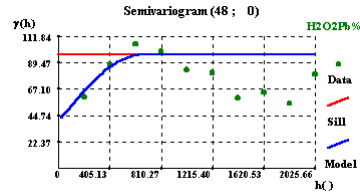
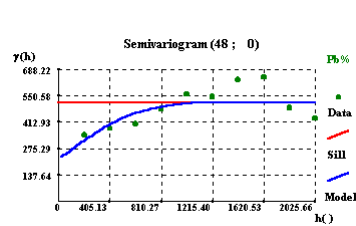


Co – 40.2; C1 – 26.8; C2 – 29.3; a1 – 486;
a2- 243; Ani1– 0.75; Ani2– 0.4

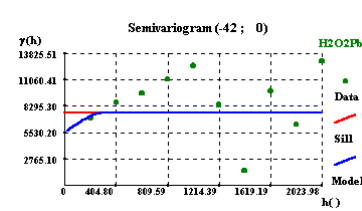


Co – 133; C1 – 60.6; C2 – 30.1; a1 – 729;
a2- 1052; Ani1– 0.8; Ani2– 1.1

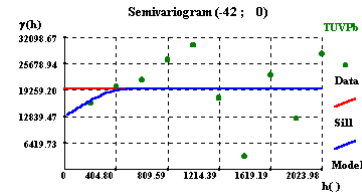
Direcção N48°E - Chumbo



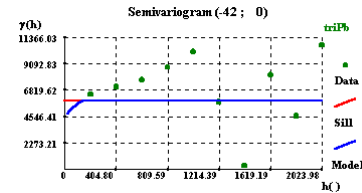
Direcção N42°W - Chumbo



Co–5530; C1–2101; a – 460; Ani – 1

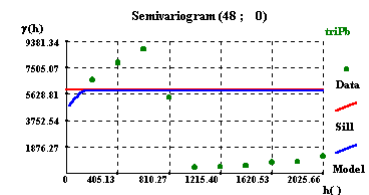
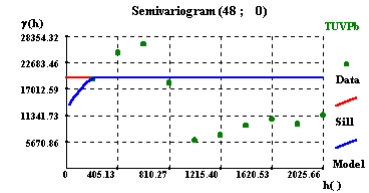
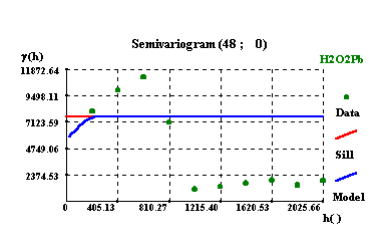


Co– 12840; C1–66765; a – 486; Ani – 2



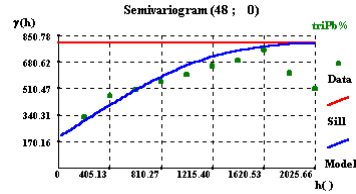
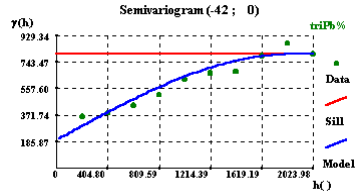
Co–4546; C1–1364; a – 161; Ani – 1

Direcção N48°E - Chumbo

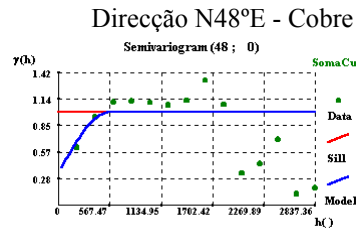
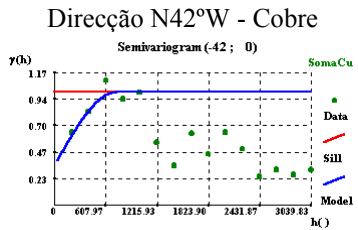


ANEXO XII

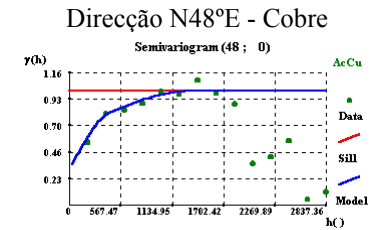
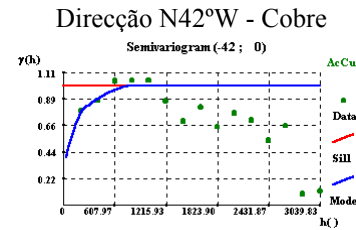
Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina da Preguiça e Vila Ruiva.



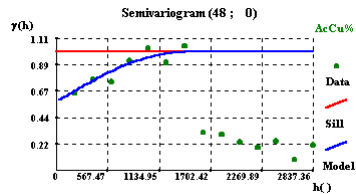
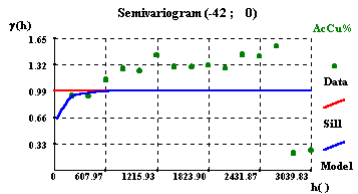
Co – 198; C1 – 221; C2 – 383; a1 – 1700;
a2- 1943; Ani1– 1.2; Ani2– 1



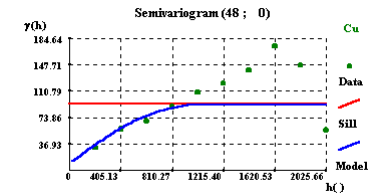
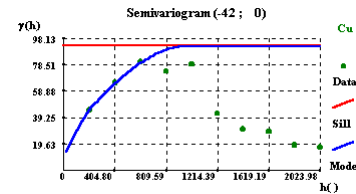
Co – 0.353; C1 – 0.647; a – 729; Ani – 1.3



Co – 0.318; C1 – 0.33; C2 – 0.353; a1 – 454;
a2- 1362; Ani1– 1.9; Ani2– 0.2



Co – 0.581; C1 – 0.332; C2 – 0.086; a1 – 243;
a2- 851; Ani1– 0.16; Ani2– 0.75

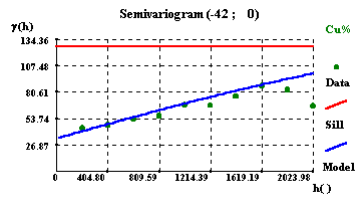


Co – 9.7; C1 – 67.9; C2 – 14.77; a1 – 971;
a2- 243; Ani1– 0.9; Ani2– 0.4

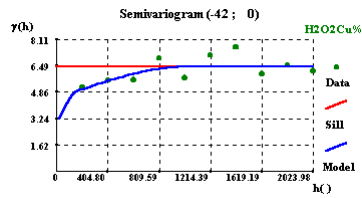
ANEXO XII

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina da Preguiça e Vila Ruiva.

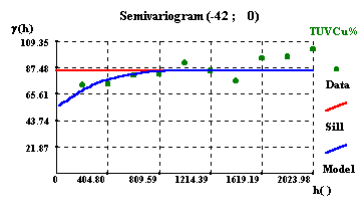
Direcção N42°W - Cobre



Co-33.6; C1-92.9; a-3886; Ani-2.8

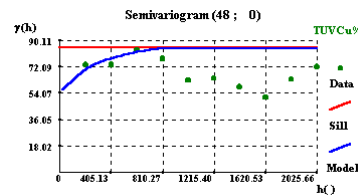
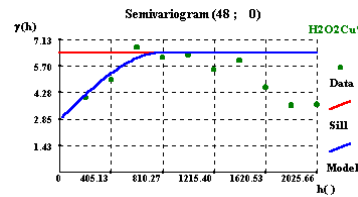
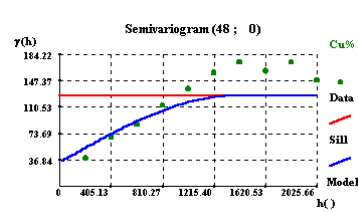


Co - 2.835; C1 - 1.961; C2 - 1.648; a1 - 1052; a2- 162; Ani1- 1.3; Ani2- 0.2

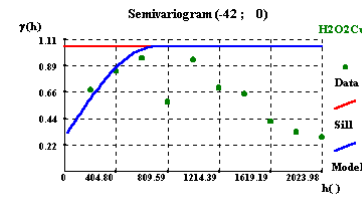


Co - 54.7; C1 - 19.25; C2 - 10.9; a1 - 891; a2- 405; Ani1- 1; Ani2- 1.3

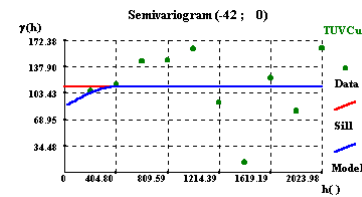
Direcção N48°E - Cobre



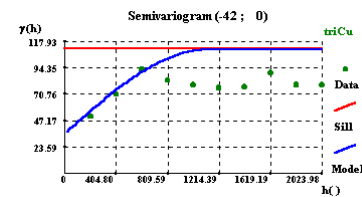
Direcção N42°W - Cobre



Co-0.293; C1-0.752; a - 700; Ani - 0.7

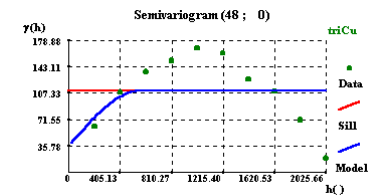
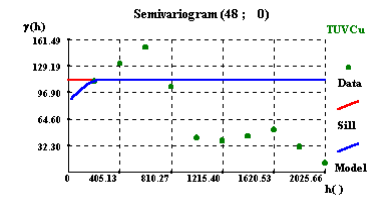
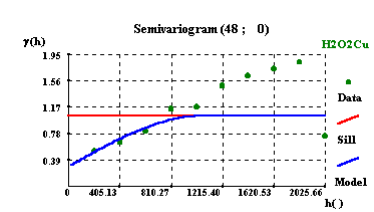


Co - 86; C1-26.1; a - 405; Ani - 1.7



Co - 35.4; C1 - 35.4; C2 - 40.3; a1 - 1214; a2- 1052; Ani1- 2.1; Ani2- 1.9

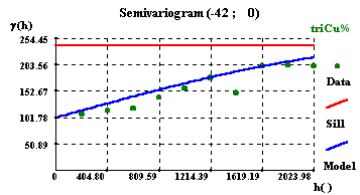
Direcção N48°E - Cobre



ANEXO XII

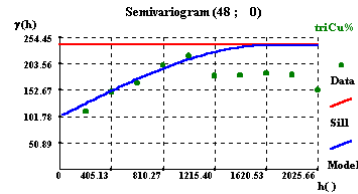
Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina da Preguiça e Vila Ruiva.

Direcção N42°W - Cobre

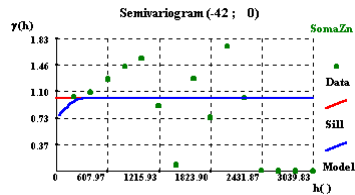


Co – 102; C1 – 38.2; C2 – 99.7; a1 – 2510;
a2- 3319; Ani1– 1.6; Ani2– 1.9

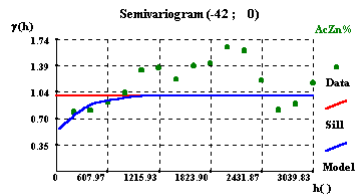
Direcção N48°E - Cobre



Direcção N42°W - Zinco

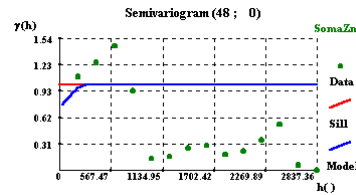


Co – 0.729; C1 – 0.271; a – 296; Ani – 1

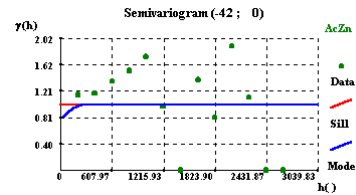


Co – 0.522; C1 – 0.261; C2 – 0.217; a1 – 486;
a2- 1216; Ani1– 0.29; Ani2– 1.3

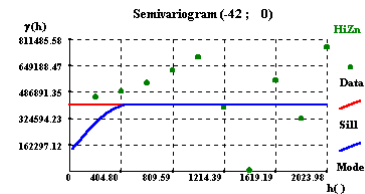
Direcção N48°E - Zinco



Direcção N42°W - Zinco

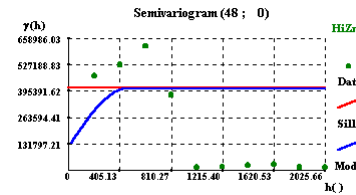
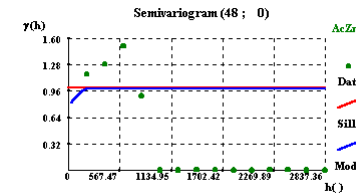


Co – 0.775; C1 – 0.222; a – 243; Ani – 1



Co – 119954; C1 – 290290; a – 465; Ani – 1

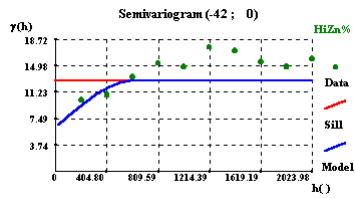
Direcção N48°E - Zinco



ANEXO XII

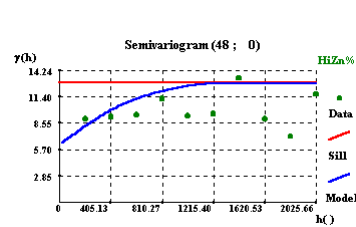
Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina da Preguiça e Vila Ruiva.

Direcção N42°W - Zinco

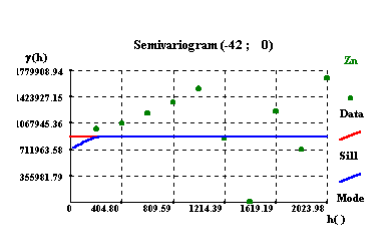


Co – 6.25; C1 – 4.68; C2 – 1.95; a1 – 648;
a2- 567; Ani1– 0.5; Ani2– 0.9

Direcção N48°E - Zinco

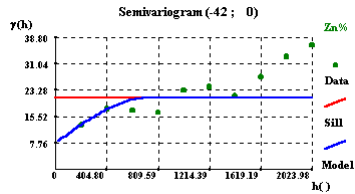
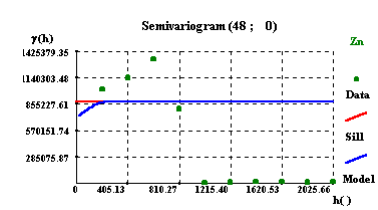


Direcção N42°W - Zinco

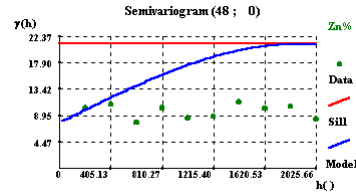


Co-711963; C1-170871; a – 242; Ani – 1

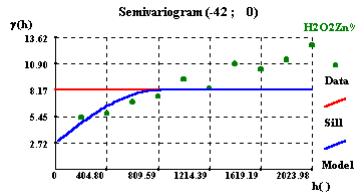
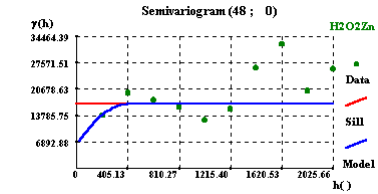
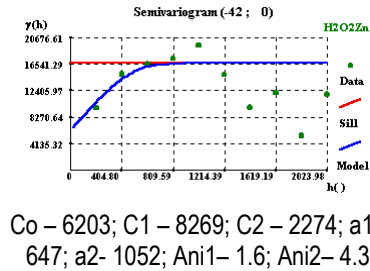
Direcção N48°E - Zinco



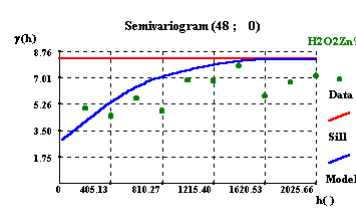
Co – 7.76; C1 – 13.3; a – 729; Ani – 0.4



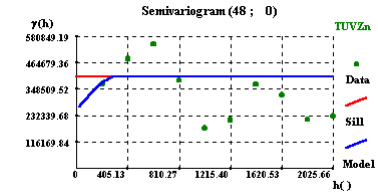
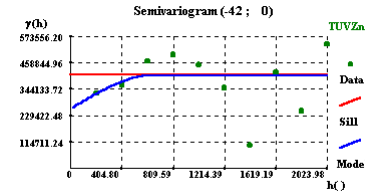
Co – 6203; C1 – 8269; C2 – 2274; a1 – 647;
a2- 1052; Ani1– 1.6; Ani2– 4.3



Co – 2.724; C1 – 3.405; C2 – 2.12; a1 – 729;
a2- 972; Ani1– 0.43; Ani2– 1.2



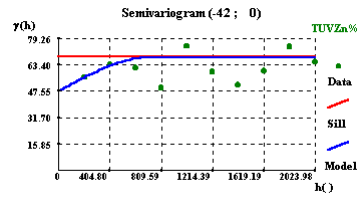
Co – 258029; C1 – 146830; a – 648; Ani – 2



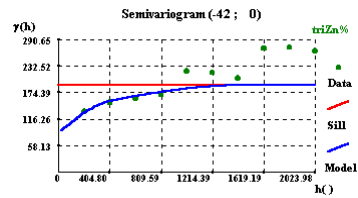
ANEXO XII

Semi-Variogramas das variáveis As, Pb, Cu e Zn (soma) e os teores e percentagens extraídas em cada fase (acet, Hi, Tesc, H₂O₂, TUV e Tri) dos solos da mina da Preguiça e Vila Ruiva.

Direcção N42°W - Zinco

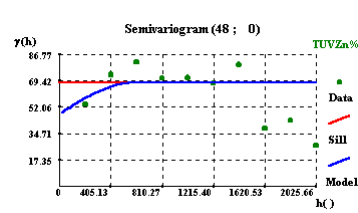


Co-48; C1-20; a-729; Ani-1.3

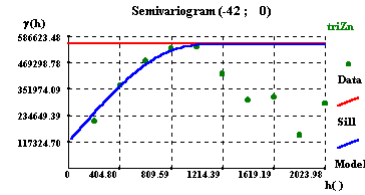


Co - 87; C1 - 58.1; C2 - 45; a1 - 1457; a2-405; Ani1- 1.8; Ani2- 0.4

Direcção N48°E - Zinco

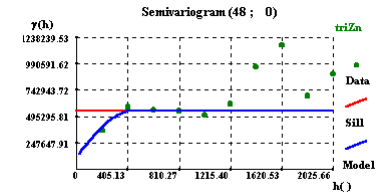


Direcção N42°W - Zinco



Co - 117325; C1 - 234649; C2 - 200625; a1 - 1133; a2- 891; Ani1- 2.8; Ani2- 1.8

Direcção N48°E - Zinco

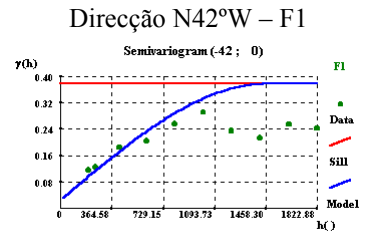


ANEXO XIII – Minas da Preguiça e Vila Ruiva

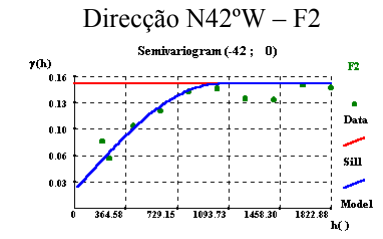
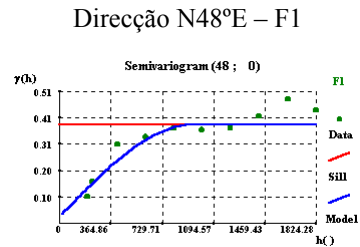
Semi-Variogramas dos eixos 1 e 2 obtidos pela ACP aplicada aos solos da mina da Preguiça e Vila Ruiva.

ANEXO XIII

Semi-Variogramas dos eixos 1 e 2 obtidos pela ACP aplicada aos solos da mina da Preguiça e Vila Ruiva.



Co=0.022; C1=0.13; a=1021; Ani=1.3



Co=0.025; C1=0.357; a=1458; Ani=1.5

