



Universidade de Aveiro

2020

Ana Filipa Granjo
Andrade

Diatomáceas e águas das minas de Coval da Mó (Portugal) e
Sidi Driss (Tunísia): uma aproximação biogeoquímica

Diatom and waters from Coval da Mó (Portugal) and Sidi Driss
(Tunisia) mines: a biogeochemical approach



Universidade de Aveiro

2020

Ana Filipa Granjo
Andrade

Diatomáceas e águas das minas de Coval da Mó (Portugal) e
Sidi Driss (Tunísia): uma aproximação biogeoquímica

Diatom and waters from Coval da Mó (Portugal) and Sidi Driss
(Tunisia) mines: a biogeochemical approach

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para
cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau
de Mestre em Ecologia Aplicada, realizada sob orientação
científica da Investigadora Ana Teresa Lopes Ferreira Luís do
Departamento do Geociências e sob coorientação da
Professora Salomé Fernandes Pinheiro de Almeida do
Departamento de Biologia.

Laughter is timeless, imagination has no age,

And dreams are forever.

Walt Disney

Nature study will show you how full of beautiful and wonderful

Things God has made the world for you to enjoy.

Be contented with what you have got and make the best of it.

Baden – Powell

Keep close to Nature's heart... and break clear away, once in

A while, and climb a mountain or spend a week

In the woods. Wash your spirit clean.

John Muir

o júri

presidente

Prof. ^a Doutora Maria Helena Abreu Silva
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Tânia Daniela da Silva Vidal
Investigadora doutorada da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Teresa Lopes Ferreira Luís
Investigadora doutorada da Universidade de Aveiro

Agradecimentos:

Antes de mais, gostaria de agradecer à minha orientadora, Ana Luís, porque sem ela não estaria neste momento a terminar a minha dissertação e o meu mestrado. Foste o meu raio de sol no meio de uma tempestade. Obrigada pela paciência às minhas questões, pelo que aprendi contigo, e espero continuar a aprender, e por me ajudares no meu percurso, académico e pessoal. És, sem sombra de dúvidas mais do que orientadora. Obrigada.

Professora Salomé, obrigada por ter aceite o desafio de ser minha coorientadora, pela paciência e disponibilidade, mesmo com as restrições todas. Obrigada pelo ensino que proporcionou, e pelo conhecimento que partilha não só comigo, mas com os seus alunos.

À professora Maria do Rosário, pelo carinho com que ensina e se preocupa com os alunos. Por me apoiar e me ajudar mesmo quando não era a sua obrigação. Deixa mais que simples unidades curriculares, mas experiências de vida.

Ao professor Eduardo por nos ter acompanhado na ida ao campo e pela sua ajuda. E, não me posso esquecer de lhe agradecer, a si e à professora Maria do Rosário por me apresentarem a Ana Luís.

À Engenheira Carla Patinha por todo o apoio, simpatia e disponibilidade que teve, por nos ter acompanhado ao campo e pela sua ajuda no laboratório o meu sincero obrigada.

Aos meus colegas e amigos da MAG pela compreensão nestes últimos dias de mandato e pelo vosso apoio.

Às pessoas incríveis, Sousa, Milinha, Susana e Leandro, vocês trazem vida a cada pessoa que se cruza no vosso caminho. Sem sombra de dúvidas que iluminaram o meu.

À minha querida patroa, Inês, por todas as aventuras que criámos ao longo destes anos, espero que venham mais. Por todas as vezes em que me disponibilizaste o teu ombro e por todos os sorrisos que me deste. Tenho muito orgulho no que conquistaste.

À minha segunda família Rúben e Sara, sem vocês esta vida não tinha piada nenhuma. Obrigada por me fazerem sentir em casa. Obrigada pelas aventuras, por todos os momentos que passámos e ainda vamos passar. Por me apoiarem nas minhas decisões e por estarem lá quando o chão desaba. Adoro-vos de coração.

Ao meu falecido avô. Partiste muito cedo das nossas vidas, era eu uma criança a conhecer a vida. Mas nem por isso a tua marca se apagou. Os valores que me ensinaste e todos os nossos momentos de brincadeiras ficaram comigo enquanto crescia. Hoje cumpro um sonho meu. Gostava que aqui estivesses, ao meu lado. Onde quer que estejas, espero que te sintas orgulhoso por tudo o que tenho conquistado, devote a ti.

Por fim, um especial agradecimento aos meus pais e à minha avó. Aos meus pais pela oportunidade que de me deixarem sonhar e realizar, por tentarem sempre ajudar-me a cumprilos. À minha avó por todos os anos que me educou e ensinou. Antes tomavas conta de mim, hoje sou eu que o faço, e embora não tão bem como tu, da melhor maneira que consigo. À minha mãe. És a maior guerreira que conheço na vida. Estás sempre lá, mesmo quando eu digo que não preciso. Conheces-me melhor que ninguém. Obrigada por tudo. Não tenho palavras que descrevam tudo o que tenho a agradecer, vou tentando resumir e mostrar. Obrigada pela minha vida.

Palavras – chave:

Minas, metais, ecologia, diatomáceas, sedimentos de corrente, águas superficiais

Resumo:

A mina de Sidi, na Tunísia, e a mina do Coval da Mó (Complexo Mineiro do Braçal) na região centro de Portugal são conhecidas pela ocorrência de grandes explorações de minérios, em especial minérios contendo Pb e Zn, metais que ainda se podem encontrar nas escombreiras, que arrastados para os cursos de água, originam a contaminação dos mesmos. Nesta última, os rios Caima e Vouga, assim como os seus afluentes são afetados pela contaminação metálica. O mesmo acontece nos rios da mina de Sidi Driss, Oued Belif e Oued Damaus, e efluentes.

Os objetivos deste trabalho são comparar, geoquimicamente e biologicamente, os cursos de água afetados por estas minas que se encontram separadas geograficamente, e que apresentam também climas característicos de cada região e muito distintos entre si. Também como objetivo secundário, a comparação dos dados de sedimentos de corrente, águas superficiais e diatomáceas dos cursos de água envolventes à mina do Coval da Mó, do presente trabalho (2020) e dos dados do ano de 2002, é efetuada a fim de caracterizar a sua evolução temporal.

No total foram recolhidas 14 amostras, sendo 6 originárias do Complexo Mineiro do Braçal e 7 da mina de Sidi Driss.

As amostras epilíticas e epipsâmicas de diatomáceas foram amostradas, e, posteriormente, oxidadas em laboratório com a adição de ácido nítrico (HNO_3 65%) e dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

As amostras de água foram analisadas quimicamente por ICP-MS para 28 elementos. Já os sedimentos recolhidos sofreram uma análise química por ICP-ES para 30 elementos.

Para se averiguar o grau de toxicidade nos sedimentos de corrente, resultante da presença de vários elementos químicos, utilizou-se como termo de comparação os valores propostos no

Resumo:

Por conseguinte, podemos afirmar que estes locais foram, ao longo dos anos, diminuindo o seu grau de toxicidade, uma vez que os valores apresentados nos locais C79B, C85B e C232B são relativamente mais baixos que no ano 2002.

As comunidades de diatomáceas apresentaram algumas semelhanças entre as minas de Sidi Driss e o Complexo Mineiro do Braçal, mostrando assim a alteração provocada pelos metais presentes nas escombrelas, uma vez que estes estão representados nas duas minas, independentemente do local.

Um dos locais da mina de Coval de Mó, Uma das minas do Complexo Mineiro do Braçal sofreu algumas alterações que provocaram a deformação nas suas estruturas morfológicas no taxa *Fragilaria capucina*.

As análises de águas de superfície de Sidi Driss, Complexo Mineiro do Braçal (e Coval de Mó) apresentam níveis de pH neutros ou muito próximo de neutros, e, de um modo geral, um alto teor de metais.

É, também notório, de um modo geral, a baixa concentração dos metais presentes nas águas do Complexo Mineiro do Braçal e Cova de Mó. Os metais encontram-se nos sedimentos de corrente, como foi comprovado com a análise da composição química.

Neste estudo foi realizada uma comparação estatística da influência dos metais nos locais de amostragem, usando a matriz das diatomáceas. Por uma análise dbRDA, podemos afirmar que alguns metais têm uma maior influência nuns locais do que noutros.

Numa comparação dos anos 2002 e 2020, é possível concluir que, de um modo geral os metais que afetavam os locais C79 e C85 em 2002 não são os que afetam os locais em 2020.

Keywords:

Mines, Metals, Diatoms, Current sediments, Surface waters

Abstract:

The Sidi Driss mine in Tunisia, and the Coval da Mó (Complexo Mineiro do Braçal) in the central region of Portugal are known for the occurrence of large ore exploitation, especially ores contain Pb and Zn, metals that can still be found in the tailings, with dragged to the water courses, originate their contamination. In the latter, the Caima and Vouga rivers, as well as their tributaries, are affected by metallic contamination. The same happens in the rivers next to the Sidi Driss mine, Oued Belif and Oued Damaus, as well as their effluents.

The aims of this work are to compare, hydrologically and biologically, these mines that are separated geographically, and that present climates characteristic of each region. The comparison of sediment, water and biological data from Coval de Mó, a mine in Complexo Mineiro do Braçal, in 2002 and 2020, to characterize its temporal evolution, is another objective of this work.

In total, 14 samples were collected, 6 from Complexo Mineiro do Braçal and 7 from Sidi Driss mine.

The epilithic and epipsamic samples of diatoms were sampled, and later oxidized in the laboratory with the addition of nitric acid (HNO₃ 65%) and potassium dichromate (K₂Cr₂O₇).

The water samples were analysed chemically by ICP-MS for 28 elements. The collected sediments underwent chemical analysis by ICP-ES for 30 elements.

To ascertain the degree of toxicity in the current sediments, resulting from the presence of several chemical elements, the values proposed in the Contaminated Sediment Team (2003) were used as a comparison term. The comparative analysis showed that these values revealed a decrease in toxicity in all locations from 2002 to 2020.

Therefore, we can affirm that these sites have, over the years, decreased their degree of toxicity, since the values presented in the sites C79B, C85B and C232B are relatively low than in 2002

Abstract:

The diatom communities showed some similarities between the Sidi Driss mines and the Complexo Mineiro do Braçal, thus showing the alteration caused by the metals present in the tailings, since these are represented in two mines, regardless of the location.

One of the sites of the Coval da Mó mina, Complexo Mineiro do Braçal, has undergone some changes that have caused deformation in morphological structures in the *Fragilaria capucina* specie.

The surface water analyses of Sidi Driss, Complexo Mineiro do Braçal (and Coval da Mó) show neutral or very close to neutral pH levels, and, in general, a high metal content.

It is also notorious, in general, the low concentration of metals present in the waters of the Complexo Mineiro do Braçal and Coval da Mó. Metals are found in current sediments, as has been proven by analysing the chemical composition.

In this study, a statistical comparison of the influence of metals in the sampling sites was performed, using diatoms matrix. By analysing data by dbRDA, we can say that some metals have a greater influence in some places than in others.

In a comparison of the years 2002 and 2020, it is possible to conclude that, in general, the metals that affected the C79 and C85 aren't the ones that affect the locations in 2020.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	18
2.	ENQUADRAMENTO	26
2.1.	A REPÚBLICA DA TUNÍSIA	26
2.1.1.	<i>Enquadramento Geográfico</i>	26
2.1.2.	<i>O Clima</i>	27
2.1.3.	<i>Geologia</i>	28
2.2.	MINA SIDI DRISS	30
2.2.1.	<i>Enquadramento geral</i>	30
2.2.2.	<i>A geologia</i>	31
2.3.	PORTUGAL	33
2.3.1.	<i>Enquadramento geral</i>	33
2.3.2.	<i>O Clima</i>	33
2.3.3.	<i>Geologia</i>	34
2.4.	COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL	37
2.4.1.	<i>O clima</i>	38
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1.	AMOSTRAGEM	42
3.2.	ÁGUAS SUPERFICIAIS	46
3.3.	AMOSTRAGEM BIOLÓGICA DE DIATOMÁCEAS	47
3.3.1.	TRATAMENTO LABORATORIAL CONDUCENTE À MONTAGEM DE PREPARAÇÕES DEFINITIVAS DE DIATOMÁCEAS E SEU ESTUDO	47
3.4.	RECOLHA E ANÁLISE DE SEDIMENTOS	48
3.5.	MÉTODOS ESTATÍSTICOS	50
4.	EFEITO DE METAIS PESADOS NA COMUNIDADE DE DIATOMÁCEAS	53
4.1.	DIVERSIDADE DOS TAXA	53
4.1.1.	<i>Taxa Contados</i>	58
4.1.2.	<i>Índice de Diversidade – Shannon-Wiener</i>	59
4.2.	ECOLOGIA DAS DIATOMÁCEAS	60
4.2.1.	<i>Caraterização dos locais de amostragem em relação ao pH, estado trófico e nível sapróbico</i>	60
4.2.1.1.	<i>pH</i>	61
4.2.1.2.	<i>Estado trófico</i>	62
4.2.1.3.	<i>Nível sapróbico</i>	62
4.2.1.4.	<i>Geral</i>	63
4.2.2.	<i>Taxa dominantes e sub-dominantes</i>	63
4.2.3.	<i>Ecologia dos taxa dominantes</i>	63
4.2.4.	<i>Ecologia dos taxa sub-dominantes</i>	64
4.3.	ÍNDICES DIATOMOLÓGICOS	65
5.	MINA DE COVAL DE MÓ: COMUNIDADES DE DIATOMÁCEAS EM 2020 E EM 2002	71
5.1.	COMUNIDADE DE DIATOMÁCEAS EM 2020 E EM 2002	71
5.2.	OS TAXA DOMINANTES	72
5.3.	OS TAXA SUBDOMINANTES	73
5.4.	ÍNDICE DE DIVERSIDADE – SHANNON-WIENER	74
6.	ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DE AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DA MINA DE SIDI DRISS E DO COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL	77

6.1.	INTRODUÇÃO	77
6.2.	APLICAÇÃO DA ANÁLISE ESTATÍSTICA UNIVARIADA	77
6.3.	APLICAÇÃO DA ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)	81
6.4.	CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS	90
6.4.1.	<i>Diagrama de Piper</i>	90
6.4.2.	<i>Diagrama de Ficklin</i>	92
7.	ANÁLISE E COMPARAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA MINA DE COVAL DE MÓ DO ANO DE 2002 E DO ANO 2020	96
7.1.	NOTA INTRODUTÓRIA	96
7.2.	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS	97
7.2.1.	<i>Temperatura</i>	97
7.2.2.	<i>pH</i>	97
7.2.3.	<i>Condutividade</i>	98
7.2.4.	<i>Mineralização Total</i>	99
7.3.	CLASSIFICAÇÃO E ANÁLISE DAS ÁGUAS COM BASE EM DIAGRAMAS HIDROQUÍMICOS	100
7.3.1.	<i>Diagrama de Piper</i>	100
7.3.2.	<i>Diagrama de Ficklin</i>	102
8.	ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DE AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DE CORRENTE DA MINA DE COVAL DE MÓ DO ANO 2002 E DO ANO 2020	105
8.1.	INTRODUÇÃO	105
8.2.	APLICAÇÃO DA ANÁLISE ESTATÍSTICA UNIVARIADA	106
8.3.	APLICAÇÃO DA ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)	110
8.4.	<i>Análise de Qualidade e Toxicidade dos Sedimentos de Corrente</i>	114
9.	CORRELAÇÃO ENTRE AS DIATOMÁCEAS E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PRESENTES NAS ÁGUAS.	119
9.1.	MINA DE SIDI DRISS E COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL	119
9.1.1.	<i>Elementos metálicos vs. Locais em estudo</i>	119
9.1.2.	<i>Locais em Estudo vs. Diatomáceas</i>	120
		121
9.2.	MINA DE COVAL DE MÓ DO ANO 2002 E 2020	121
9.2.1.	<i>Locais em Estudo vs. Elementos metálicos</i>	122
9.2.2.	<i>Locais vs. Diatomáceas</i>	123
10.	CONCLUSÕES	125
11.	BIBLIOGRAFIA	131

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DA TUNÍSIA	26
FIGURA 2.2 - ARCO-OROGÉNICO PERI-MEDITERRÂNEO NA EUROPA E NORTE DE AFRICA	27
FIGURA 2.3 - MAPA GEOLÓGICO POR ERAS ADAPTADO DE YOUNÈS, GAIED E GALLALA, 2014	29
FIGURA 2.4 - MAPA GEOLÓGICO DA REGIÃO DA MINA DE SIDI DRISS ADAPTADO DE MARIGNAC ET AL., 2008.	31
FIGURA 2.5 - ESQUEMA GEOLÓGICO DE SIDI DRISS ADAPTADO DE (MARIGNAC ET AL., 2008).....	32
FIGURA 2.6 - GRÁFICOS DAS VARIAÇÕES MÁXIMA, MÉDIA E MÍNIMA DESDE 1971 E COM PREVISÕES ATÉ 2040 ADAPTADO DE PORTAL DO CLIMA DE 2015.....	35
FIGURA 2.7- ZONAS PALEOGEOGRÁFICAS E TECTÓNICAS DA PENÍNSULA IBÉRICA ADAPTADO DE (RIBEIRO ET AL., 1979).	36
FIGURA 2.8 - CARTA GEOLÓGICA DE PORTUGAL ADAPTADO DO INSTITUO GEOLÓGICO E MINEIRO	38
FIGURA 2.9 - RESUMO DO GRÁFICO DO CLIMA EM AVEIRO	39
FIGURA 2.10 - GRÁFICO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA EM AVEIRO ADAPTADO DE CLIMA AVEIRO: TEMPERATURA, TEMPO E DADOS CLIMATOLÓGICOS AVEIRO. TEMPERATURA DA ÁGUA AVEIRO - CLIMATE-DATA.ORG, [S.D.]	39
FIGURA 2.11 - GRÁFICO DE PLUVIOSIDADE EM AVEIRO ADAPTADO DE CLIMA AVEIRO: TEMPERATURA, TEMPO E DADOS CLIMATOLÓGICOS AVEIRO. TEMPERATURA DA ÁGUA AVEIRO - CLIMATE-DATA.ORG, [S.D.]	39
FIGURA 2.12 - MAPA GEOLÓGICO DA REGIÃO DO COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL COM A LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DAS MINAS QUE O CONSTITUEM ADAPTADO DE (MARQUES DE SÁ & NORONHA, 2011).	40
FIGURA 3.1 - MAPA GEOLÓGICO DA REGIÃO DO COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL COM OS PONTOS DEAMOSTRAGEM DEVIDAMENTE IDENTIFICADOS	43
FIGURA 3.2 - FOTOGRAFIAS DO LOCAL C85, EM VALMAIOR, REPRESENTANDO O RIO CAIMA	43
FIGURA 3.3 - FOTOGRAFIAS DO LOCAL C79, RIO FILVIDA.....	44
FIGURA 3.4 - FOTOGRAFIAS DO LOCAL C232, RIO FILVIDA	44
FIGURA 3.5 - FOTOGRAFIAS DO LOCAL BACKGROUND, RIO FILVIDA	45
FIGURA 3.6 - FOTOGRAFIAS DO LOCAL CACHOEIRA, RIO MAU	45
FIGURA 3.7 - FOTOGRAFIAS DO LOCAL AMD, RIO MAU	46
FIGURA 3.8 - MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A PREPARAÇÃO DAS DIATOMÁCEAS EM LABORATÓRIO, A. CENTRIFUGAÇÃO DAS AMOSTRAS DEPOIS DE LAVADAS, B. E C. REPRESENTAM O PROCESSO ENTRE A LAVAGEM E A SECAGEM, D. FIXAÇÃO DAS LAMELAS COM A AMOSTRA NA LÂMINA, E. PROCESSO DE SECAGEM, F. AMOSTRAS DEFINITIVAS.....	48
FIGURA 3.9 - PREPARAÇÃO DOS SEDIMENTOS PARA SEREM ANALISADOS	49
FIGURA 4.1 - ABUNDÂNCIA DOS TAXA PELO SEU LOCAL DE AMOSTRAGEM NO COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL	58
FIGURA 4.2 - ABUNDÂNCIA DOS TAXA PELO SEU LOCAL DE AMOSTRAGEM NA MINA DE SIDI DRISS	59
FIGURA 4.3 - REPRESENTAÇÃO ESPACIAL DO ÍNDICE DE H' NOS VÁRIOS LOCAIS AMOSTRADOS DA MINA DE SIDI DRISS (D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7 E HZ1) E COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL (C79, C85, C232A, BACKGROUND, CACHOEIRA E AMD).....	59
FIGURA 4.4 – CLASSIFICAÇÃO DAS MASSAS DE ÁGUA RELATIVAMENTE AO PH, ESTADO TRÓFICO E NÍVEL SAPRÓBICO SEGUNDO VAN DAN (ET AL.). ADAPTADO DE	61
FIGURA 5.1 - ANÁLISE DAS COMUNIDADES DE DIATOMÁCEAS DA REGIÃO DA MINA DE COVAL DE MÓ NO ANO DE 2002 E NO ANO DE 2020, ATRAVÉS DE UM DENDOGRAMA.	71
FIGURA 5.2 - ESPÉCIES PRESENTES NOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM DO ANO DE 2002 E DO ANO DE 2020. *FCRU REPRESENTA AS ESPÉCIES QUE SE ENCONTRAM DEFORMADAS DO TAXA FCRU	71
FIGURA 5.3- REPRESENTAÇÃO ESPACIAL DO ÍNDICE DE SHANNON-WIENER H' NOS VÁRIOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM, C79, C85 E C232, NOS ANOS 2009 E 2020. OS LOCAIS C79A, C85A E C232A, CORRESPONDEM AO ANO DE 2002, E OS LOCAIS C79B, C85B E C232B, REPRESENTAM O ANO DE 2020.	74
FIGURA 6.1- <i>BOXPLOTS</i> DOS ELEMENTOS AS, CA, CD, CL, CU, FE, K, MG, MN, NA, PB, SO ²⁻⁴ E ZN RELATIVOS À ANÁLISE DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DO COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL EM PPM.....	78
FIGURA 6.2 - <i>BOXPLOTS</i> DOS ELEMENTOS CA, CD, CL, CU, K, MG, NA, PB, SO ²⁻⁴ E ZN RELATIVOS À ANÁLISE DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DA MINA DE SIDI DRISS, EM PPM.....	79
FIGURA 6.3 - PROJEÇÃO DAS COORDENADAS DAS 16 VARIÁVEIS NO 1º PLANO FATORIAL (FATOR1/FATOR2),A., 2º PLANO FATORIAL (FATOR1/FATOR3), B., 3º PLANO FATORIAL (FATOR1/FATOR4), C., DO COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL... 85	
FIGURA 6.4 - PROJEÇÃO DAS COORDENADAS DAS 16 VARIÁVEIS NO 1º PLANO FATORIAL (FATOR1/FATOR2),A., 2º PLANO FATORIAL (FATOR1/FATOR3), B., 3º PLANO FATORIAL (FATOR1/FATOR4), C., DA MINA DE SIDI DRISS.	87

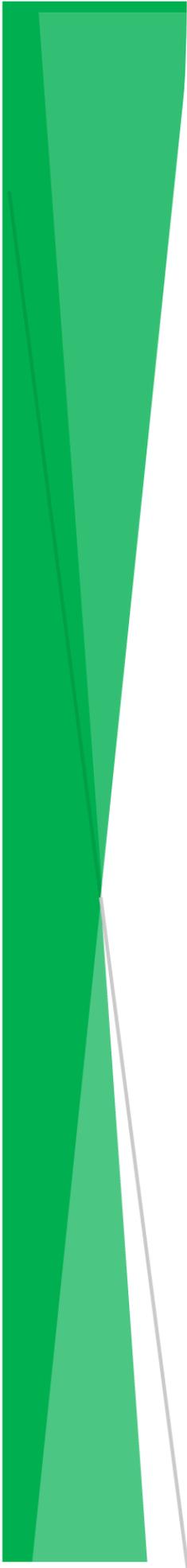
FIGURA 6.5- DIAGRAMA DE PIPER DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM DO COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL, COM RESPECTIVA LEGENDA.....	89
FIGURA 6.6- DIAGRAMA DE PIPER DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM DA MINA DE SIDI DRISS, COM RESPECTIVA LEGENDA.	90
FIGURA 6.7 - CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DE ACORDO COM O DIAGRAMA DE FICKLIN COM UMA AMPLIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DAS AMOSTRAS.	92
FIGURA 6.8- CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DE ACORDO COM O DIAGRAMA DE FICKLIN COM UMA AMPLIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DAS AMOSTRAS.	93
FIGURA 7.1 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO ANO DE 2002, DE COVAL DA MÓ, ATRAVÉS DE UM DIAGRAMA DE PIPER. AS AMOSTRAS EM USO NESTE ESTUDO ENCONTRAM-SE DELINEADAS A VERMELHO (C79) E A AMARELO (C85). IMAGEM ADAPTADA DE (NUNES, 2007).	100
FIGURA 7.2- REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO ANO 2020, DE COVAL DA MÓ, ATRAVÉS DE UM DIAGRAMA DE PIPER. AS AMOSTRAS EM USO NESTE ESTUDO ENCONTRAM-SE DELINEADAS A BORDEAUX (C79) E A VERDE (C85).....	101
FIGURA 7.3 - CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DE ACORDO COM O DIAGRAMA DE FICKLIN COM UMA AMPLIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DAS AMOSTRAS.	102
FIGURA 8.1 - <i>BOXPLOTS</i> DOS ELEMENTOS AG, AL, AS, B, BA, CA, CD, CO, CR, CU, FE, GA, K, LA, MG, MO, NA, NI, P, S, SR, TH, TI, U, V E W RELATIVOS AOS SEDIMENTOS DO ANO DE 2002, EM PPM.....	108
FIGURA 8.2- <i>BOXPLOTS</i> DOS ELEMENTOS AG, AS, BA, CA, CD, CO, CR, CU, LA, MN, MO, NI, P, PB, SR, U, V, W E ZN RELATIVOS AOS SEDIMENTOS DO ANO DE 2020, EM PPM.....	108
FIGURA 8.3 -PROJEÇÃO DAS COORDENADAS DAS 30 VARIÁVEIS NO 1º PLANO FATORIAL (FATOR1/FATOR2), SENDO O PRIMEIRO DIAGRAMA DAS AMOSTRAS DE COVAL DE MÓ DE 2002 E O SEGUNDO DIAGRAMA DO ANO 2020.	112
FIGURA 9.1 - EFEITOS PROVÁVEIS DOS METAIS (AS, MN, FE, CU, PB, ZN) E DOS PARÂMETROS QUÍMICOS (PH E CONDUTIVIDADE), DO COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL E DE SIDI DRISS.....	118
FIGURA 9.2 - LOCAIS VS DIATOMÁCEAS, DO COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL E DE SIDI DRISS.	120
FIGURA 9.3 - EFEITOS PROVÁVEIS DOS METAIS (AS, MN, FE, CU, PB, ZN) E DOS PARÂMETROS QUÍMICOS (PH E CONDUTIVIDADE).....	121
FIGURA 9.4 - LOCAIS VS DIATOMÁCEAS, DA MINA DE COVAL DE MÓ DO COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL, NO ANO 2002 (C79A E C85A) E NO ANO 2020 (C79B E C85B).	122

Índice de Tabelas

TABELA 4.1 - CLASSES DE QUALIDADE DA ÁGUA EM FUNÇÃO DO VALOR NUMÉRICO APRESENTADO PELOS ÍNDICES DIATOMOLÓGICOS IPS, IBD E CEE COM UMA ESCALA ENTRE 1 E 20.....	67
TABELA 4.2 - VALORES DOS ÍNDICES CEE, IBD E IPS DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS NO COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL E NA MINA DE SIDI DRISS.....	68
TABELA 4.3 - VALORES BASE DO PLANO DE GESTÃO DE REGIÃO HIDROGRÁFICA 2016/2021 PARA ANÁLISE DO IPS SEGUNDO A TIPOLOGIA DE RIOS DA DIRETIVA QUADRO DE ÁGUA.	68
TABELA 4.4 - VALORES DO ÍNDICE IPS SEGUNDO UMA ANÁLISE POR TIPOLOGIA DE RIOS DA DIRETIVA QUADRO DE ÁGUA.....	69
TABELA 6.1 - REPRESENTAÇÃO DOS PARÂMETROS ESTATÍSTICOS SUMÁRIOS DAS VARIÁVEIS CONSIDERANDO TODAS AS AMOSTRAS EM ESTUDO (N = 6 AMOSTRAS).....	77
TABELA 6.2 - REPRESENTAÇÃO DOS PARÂMETROS ESTATÍSTICOS SUMÁRIOS DAS VARIÁVEIS CONSIDERANDO TODAS AS AMOSTRAS EM ESTUDO DA MINA DE SIDI DRISS (N = 8 AMOSTRAS).	79
TABELA 6.3 - VALORES PRÓPRIOS, % DE VARIÂNCIA EXPLICADA E % DE VARIÂNCIA EXPLICADA ACUMULADA PARA OS QUATRO EIXOS RESULTANTES DO PCA PARA O COMPLEXO MINEIRO DO BRAÇAL.....	81
TABELA 6.4 - CORRELAÇÕES DAS VARIÁVEIS COM OS 4 EIXOS DA PCA.....	82
TABELA 6.5 - VALORES PRÓPRIOS, % DE VARIÂNCIA EXPLICADA E % DE VARIÂNCIA EXPLICADA ACUMULADA PARA OS QUATRO EIXOS RESULTANTES DO PCA PARA A MINA DE SIDI DRISS.....	83
TABELA 6.6 - COORDENADAS DAS VARIÁVEIS NOS 4 EIXOS/FATORES ESCOLHIDOS PARA EFETUAR A PCA (A VERMELHO ESTÃO REPRESENTADOS OS VALORES COM CORRELAÇÃO NEGATIVA E A VERDE OS VALORES COM CORRELAÇÃO POSITIVA).....	84
TABELA 7.1 - CORRELAÇÃO ENTRE VALORES DE CONDUTIVIDADE E A MINERALIZAÇÃO TOTAL, ADAPTADA DE RODIER, 1971.....	99
TABELA 8.1 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DAS 26 VARIÁVEIS CONSIDERANDO A TRÊS LOCAIS (C79, C85 E C232) DA ÁREA DE COVAL DE MÓ, NO ANO DE 2002.	106
TABELA 8.2 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DAS 26 VARIÁVEIS CONSIDERANDO A TRÊS LOCAIS (C79, C85 E C232) DA ÁREA DE COVAL DE MÓ, NO ANO DE 2020.	107
TABELA 8.3 - VALORES PRÓPRIOS, % DE VARIÂNCIA EXPLICADA E % DE VARIÂNCIA EXPLICADA ACUMULADA PARA OS QUATRO EIXOS RESULTANTES DO PCA PARA O ANO 2002, DOS LOCAIS C79, C85 E C232 DE COVAL DA MÓ.....	109
TABELA 8.4 - VALORES PRÓPRIOS, % DE VARIÂNCIA EXPLICADA E % DE VARIÂNCIA EXPLICADA ACUMULADA PARA OS QUATRO EIXOS RESULTANTES DO PCA PARA O ANO 2020, DOS LOCAIS C79, C85 E C232 DE COVAL DA MÓ.....	110
TABELA 8.5 - COORDENADAS DAS VARIÁVEIS NOS 2 EIXOS/FATORES ESCOLHIDOS PARA EFETUAR A PCA, NO ANO DE 2002 E 2020, EM TRÊS LOCAIS COMUNS DE AMOSTRAGEM EM COVAL DA MÓ.....	111
TABELA 8.6 - VALORES GUIA RECOMENDADOS RELATIVAMENTE A ALGUNS METAIS, TEC, MEC, PEC, PARA A AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS E RESPECTIVOS NÍVEIS DE PREOCUPAÇÃO.	113
TABELA 8.7 - VALORES MÉDIOS DO FUNDO GEOQUÍMICO DE ALGUNS ELEMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS DOS LOCAIS, C79, C85 E C232, DOS ANOS DE 2002 E 2020, E OS RESPECTIVOS VALORES DE TEC E PEC.	114
TABELA 8.8- VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AS, CD, CU, FE, MN, NI, PB, SB E ZN, EM SEDIMENTOS DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM SELECIONADOS COMPARANDO OS VALORES DE TEC E PEC.....	115
TABELA 8.9 - VALORES DO GRAU DE TOXICIDADE, EM PORCENTAGEM, DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM, EM ESTUDO.....	116

Índice de Estampas

ESTAMPA 4.1	54
ESTAMPA 4.2	56



Capítulo Um

Introdução

1. Introdução

As diatomáceas (Bacillariophyceae) eram totalmente desconhecidas até ao início do século XVIII, altura em que se desenvolveram os microscópios óticos (Round *et al.*, 1990).

Desde o seu descobrimento, em 1703 até quase metade do século XIX, a taxonomia das diatomáceas era desconhecida e com alguma controvérsia. Em 1844, Kützing apresentou dados que retiravam as diatomáceas do reino Animalia (por ter sido confundida como animal) para o reino Plantae (Round *et al.*, 1990). No entanto, estas continuavam sem divisão, filo, classe e até mesmo ordem, o que levou as diatomáceas a estarem associadas a nomes como Chromophyta, Chrysophyta, Bacillariophyta, Bacillariophyceae, Chrysophyceae e Diatomeae.

Com o avanço da ciência, mais propriamente a nível molecular, o desenvolvimento das análises filogenéticas fez com que os reinos fossem revistos e alterados, resultando na classificação das diatomáceas como pertencentes ao reino Chromalveolata e no infra-reino Heterokontophyta.

O infra-reino Heterokontophyta é caracterizado por organismos que possuem flagelos, o que não acontece na maior parte das diatomáceas (apenas os gâmetas possuem flagelos) o que faz com que não se enquadrem nesta classificação (Vieira, 2019).

Quanto à sua organização celular podemos dizer que as diatomáceas são organismos unicelulares ou coloniais e eucarióticos com características típicas o que as torna únicas no mundo das algas (Taylor & Oceanic, 2019).

São conhecidas pelas suas características únicas como a parede celular, normalmente conhecida como frústula, que é constituída, maioritariamente, por sílica, e na sua superfície possui poros para troca de gases e matéria com o meio envolvente (Santos *et al.*, 2018).

Aprofundando mais estas características podemos afirmar que cada frústula é constituída por duas valvas que se sobrepõem, sendo uma maior que a outra, conhecidas também por epivalva, a valva maior e a menor por hipovalva. Devido a estas características únicas alguns autores dividem as diatomáceas em dois grupos que dependem da simetria das valvas: *Pennales*, nas diatomáceas pinuladas onde existe uma simetria bilateral, e *Centrales* cujas valvas cêntricas possuem uma simetria radial (Ré *et al.*, 2005).

Atualmente estão descritas cerca de 12 000 espécies distribuídas por 250 géneros, no entanto estima-se que o número de espécies possa ser superior a 200 000, incluindo formas recentes e fósseis (Guiry, 2012; Morales *et al.*, 2010). Podemos encontrá-las nas comunidades bentónicas e planctónicas de todo o mundo, em áreas terrestres, de água doce ou marinha, tornando-os seres cosmopolitas (Mann & Droop, 1996).

A reprodução nas diatomáceas pode ser assexuada ou sexuada. Na maior parte do seu ciclo de vida elas optam pela reprodução assexuada, reduzindo o tamanho das diatomáceas. Quando esta perde cerca de 60% do seu tamanho, a alga efetua a reprodução sexuada (Round *et al.*, 1990; Mann, 2002; Vieira, 2019).

A reprodução assexuada pode dar-se por dois tipos, ou por divisão celular vegetativa, mais comum, ou por partenogénese, mais rara. No caso de ocorrer divisão celular vegetativa, esta começa por dividir as células e acaba com a formação de duas novas valvas e na separação das frústulas. A diatomácea-filha herda sempre uma valva da diatomácea-mãe (Round *et al.*, 1990; Mann, 2002; Prygiel & Coste, 2000; Taylor & Oceanic, 2019; Vieira, 2019).

A reprodução sexuada ocorre quando as células filhas de uma certa geração se tornam pequenas demais para realizar a manutenção das funções vitais. A célula sofre uma meiose ou de isogamia ou de heterogamia com um ciclo de vida diplonte e gamética. Os zigotos deste tipo de reprodução desenvolvem-se até atingir o tamanho máximo para a espécie, este tipo está intimamente ligado à restauração do tamanho da diatomácea, e por isso é o mais frequente (Round *et al.*, 1990; Mann, 2002; Prygiel & Coste, 2000; Taylor & Oceanic, 2019; Vieira, 2019).

Como parte do grupo de microalgas, estes organismo microscópios realizam fotossíntese contribuindo com cerca de 20% da produção primária líquida, sendo o os produtores primários que mais contribuem para a elevada produção dos oceanos (Mann & Droop, 1996).

Têm um papel muito importante no ciclo global de muitos elementos químicos, em especial no do carbono e no da sílica (Field *et al.*, 1998). Esta afirmação tem como base a alta eficiência trófica das diatomáceas devido ao uso das vias de C₃ ou de C₄, isto mesmo em condições de baixa luminosidade.

A sua alta eficiência fotossintética leva a um aumento da produção de biomassa e, conseqüentemente, a um aumento das taxas de fixação de CO₂ (Vieira, 2019).

O ciclo do carbono está intimamente ligado ao ciclo de sílica, o que conseqüentemente leva a uma elevada eficiência na absorção de sílica, que pode levar ao esgotamento do recurso, por vezes já em baixas quantidades (Vieira, 2019).

Quando em ambientes ácidos ou alcalinos, assim como em ambientes de alta taxa de remobilização ou de decomposição de bactérias, a sílica das frústulas das diatomáceas pode ressolubilizar.

Este grupo de algas pode ser planctónico ou bentónico ou ainda alternar entre os dois. As diatomáceas planctónicas precisaram de se adaptar, alterando a sua estrutura, como por

exemplo, apresentam frústulas pequenas, esponjosas e com bastantes ornamentos e bainhas de mucilagem que baixam a sua densidade. Estas costumam ser encontradas onde existe maior disponibilidade de sílica e nutrientes (Blinn & Herbst, 2003; Vieira, 2019).

As diatomáceas bentónicas apresentam maior diversidade que as planctónicas e podem ser divididas conforme o tipo de substrato a que se fixam. As epipsâmicas são características por se fixarem em sedimento, as epílicas por se fixarem em rochas, as epífíticas fixam-se plantas ou algas, e por último, as epizóicas, características por se fixarem sobre animais (Vieira, 2019).

O facto de terem uma grande dispersão e variabilidade de habitat, ciclo de vida curto, serem fáceis de recolher e sem sofrerem danos, por serem sensíveis a alterações repentinas no seu meio, e muitas vezes sem outros organismos que partilham o mesmo habitat não serem afetados, e pela sua identificação com base na morfologia das frústulas que são bem preservadas, tornam as diatomáceas um bom grupo indicador para as alterações climáticas (A. Luís, 2007; Santos et al., 2018).

Para além das razões descritas acima, podem ser indicadores de alterações na composição química da água, no pH, à poluição orgânica, salinidade, estado trófico (nutrientes), profundidade, grau de turbulência e estratificação, à poluição inorgânica (metais pesados), isto porque são um grupo que no seu conjunto responde diferenciadamente às alterações ambientais. Concentrações de alguns elementos químicos (i.e.: metais) acima ou abaixo das concentrações ótimas podem ser prejudiciais (Luís, 2007; Pandey et al., 2017; Santos et al., 2018)

Estas características fazem com que as diatomáceas sejam frequentemente escolhidas como indicadoras da qualidade da água, para estudar a ecologia dos sistemas aquáticos. Consequentemente, foram criados diversos métodos de estudo para avaliar a qualidade do ambiente em que ocorrem.

As diatomáceas podem ser estudadas através de métricas estruturais, contagem de células, bio volume, composição e abundância de espécies. No entanto estes métodos falham nas suas réplicas, isto porque, nem todas as amostras do mesmo local são exatamente iguais. Para melhorar a compreensão do estudo das diatomáceas e do seu ambiente, certos parâmetros como anomalias nucleares, alteração das membranas, conteúdo citoplasmático e “aparelho” fotossintético começaram a ser analisados (Pandey *et al.*, 2017).

As métricas estruturais mais usadas são a diversidade, composição taxonómica e abundância é a métrica que ajuda a prever possíveis efeitos adversos das substâncias químicas ao nível da população e comunidade. Estas métricas torna-se mais eficazes se adicionarmos métricas funcionais para assim apresentar ferramentas sensíveis e poderosas de alerta precoce para

avaliar os efeitos sub-letais da exposição a substâncias tóxicas (Pandey *et al.*, 2017; Renzi *et al.*, 2014). Ricciardi *et al.* (2009) referem que é inadequado usarmos uma só variável de estudo, pois esta não é capaz de definir a biodiversidade, por outro lado, sugeriu que o estudo de diatomáceas deve envolver mais do que uma variável, para detetar e avaliar o seu comportamento nos seus habitats, em especial quando estão perante poluentes.

O uso destes parâmetros (estrutural e funcional) ajuda a identificar as mudanças que a comunidade ou o individuo pode apresentar em zonas mais afetadas por contaminação e tem por base de comparação os locais onde a contaminação por estes tóxicos não ocorre. A abundância relativa das espécies de diatomáceas é frequentemente usado com o intuito de decifrar o estado ecológico dos corpos de água (Gautam *et al.*, 2017; Pandey *et al.*, 2017; Pandey & Bergey, 2016; Pandey *et al.*, 2015).

Uma vez que as diatomáceas respondem às alterações ambientais ao nível de espécie é esta a categoria taxonómica usada para avaliar a qualidade da água. Por exemplo, a *Eunotia exigua* e o *Achnanthydium minutissimum* são espécies mais tolerantes a cursos de águas contaminados por metais e pela acidificação dos mesmos (Denicola, 2000a). Para locais contaminados por matéria orgânica e metais podemos encontrar espécies como *Achnanthydium minutissimum*, *Fragilaria* sp., *Nitzschia palea* e *Ulnaria ulna*. Já em locais contaminados por Zn encontram-se essencialmente as espécies de *Achnanthydium minutissimum* e *Fragilaria vaucheriae*. Em locais contaminados por Drenagem Ácida de Mina (AMD) os melhores indicadores são as espécies pioneiras, em especial *Pinnularia acidophila* ou *Pinnularia aljustrellica* (Luís *et al.* 2012, 2016 2018, 2019), assim como *Achnanthydium minutissimum* (Luís *et al.*, 2011a; Pandey & Bergey, 2016; Pandey *et al.*, 2017, 2015) que é bastante cosmopolita, existindo em gamas de pH e tipos de metais muito abrangentes.

A utilização das diatomáceas ao nível de género pode ser útil em algumas situações. Por exemplo, o género *Eunotia*, *Fragilaria*, *Navicula*, *Nitzschia* e *Pinnularia* podem ser bons indicadores de locais afetados por AMD (Denicola, 2000a; Pandey *et al.*, 2017). Os géneros *Nitzschia* e *Achnanthydium* são característicos de cursos poluídos por materiais orgânicos biodegradáveis e por receberem excesso de nutrientes. Por outro lado, os géneros *Pinnularia* e *Cymbella* são encontradas, maioritariamente, em locais imaculados do que poluídos. Já o género *Navicula* pode ser muito ambíguo no estudo dos cursos de água. O género *Pinnularia* é comum em zonas de baixo pH e altas temperaturas, assim como os géneros, *Fragilariaceae*, *Navicula*, *Anomoeoneis*, *Gomphonema* e *Bacillaria* (Pandey *et al.*, 2017).

As mudanças no seu ambiente podem causar uma inibição na sua reprodução e assim reduzir a riqueza e diversidade das diatomáceas. Estas mudanças podem suscitar ainda várias alterações morfológicas e deformação na frústula, visto que estas podem ser suscetíveis às alterações ambientais (Pandey *et al.*, 2017).

Um dos acontecimentos que leva a estas alterações é o enriquecimento em metais nos cursos de água. Exemplos disso são as espécies *Achnanthydium minutissimum*, *Asterionella formosa*, *Brachysira vitrea* e *Tabellaria flocculosa* que foram encontradas na bacia hidrográfica do Lac Dufault, Québec, onde os sedimentos estão poluídos por Cd, Cu, Fe, Pb e Zn (Cattaneo, Couillard, Wunsam, & Courcelles, 2004). Já no sudeste de França, uma colheita realizada em locais contaminados por Cd e Zn mostraram uma redução de abundância das espécies *Gomphonema parvulum* e *Nitzschia palea* (Morin & Coste, 2006). Numa mina abandonada em Portugal, a mina do Lousal, que é extremamente contaminada por metais, a espécie *Brachysira vitrea* apresentavam uma redução de mais de 60% no seu tamanho (Luís *et al.*, 2011b).

Embora estas modificações no ecossistema tragam problemas para as diatomáceas, vários investigadores não indicam que seja a condição química da água um fator relevante para o aparecimento de perturbações nas diatomáceas, e que a riqueza das espécies seja seu dependente (Pandey *et al.*, 2017).

No entanto, ainda não existem modelos para perceber as alterações morfológicas das diatomáceas quando falamos de metais, ou melhor contaminação pelos mesmos.

De um modo geral, quando expostas a uma contaminação por metais, as diatomáceas diminuem a sua produtividade (taxa fotossintética) e diversidade com o desaparecimento das espécies mais sensíveis (Luís *et al.* 2013). Com o intuito de perceber e aprofundar os efeitos de toxicidade por metais nas diatomáceas muitos estudos tem sido levadas a cabo em ambientes contaminados por metais (Cattaneo *et al.*, 2004; Pandey *et al.*, 2017; Ricciardi *et al.*, 2009; Sabater *et al.*, 2003, Luís *et al.* 2011).

O impacto da atividade mineira no meio ambiente é muito variável e depende dos métodos empregados para explorar os depósitos minerais, do tipo e extensão dos recursos minerais, do controlo de poluição, do manejo dos resíduos e do tipo de recuperação.

O potencial risco ambiental provém da fragmentação e da incoerência do material que fica exposto, aumentando assim a sua oxidação, principalmente quando sulfatos de ferro estão presentes (Luís *et al.*, 2011).

A oxidação destes sulfuretos metálicos em minas, depósitos de minas e em escombreliras origina águas ácidas e ricas em metais, como Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb e Zn, que podem contaminar as águas superficiais, subterrâneas e os sedimentos dos rios (Almeida, 1998; Luís *et al.*, 2011).

Um metal pode-se tornar perigoso não só pela quantidade como também depende da forma química em que se encontra e das características dos seus ciclos bioquímicos, sendo que os metais mais tóxicos são Cu, Zn e Pb (Almeida, 1998).

Em locais de grande atividade mineira a presença destes metais é mais elevada afetando o nível de contaminação e, conseqüentemente, afeta de forma significativa os ciclos de energia e de matéria da região natural, o que incentiva a reanálises da dispersão e da distribuição de certos metais que podem ser perigosos, em especial em níveis de concentração não normais (Oliveira *et al.*, 2002; Pandey *et al.*, 2017).

As minas de Sidi Driss e a o Complexo Mineiro do Braçal são duas zonas mineiras onde ocorreu grande atividade de exploração de minérios. Atualmente, ambos os locais apresentam grandes concentrações de Zn e Pb, que resultaram do processo extrativo, ficando depositados nas escombreliras e no material superficial, que quando em contacto com o ar e a água, oxidam e são transportados para os cursos de água.

Na zona do Complexo Mineiro do Braçal a atividade mineira começou por volta de 1856 tendo acabado por volta 1972. O mineral mais explorado na mina era a galena (PbS), e algum zinco, presente na blenda (ZnS), e prata, presente tanto na galena como na blenda. Por outro lado, minérios como a dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), siderita (FeCO_3), algum quartzo (SiO_2), pirite (FeS_2), alguma calcopirite (CuFeS_2), e algumas alterações de minerais como a aragonite (CaCO_3) e anglesita (PbSO_4) não eram considerados minérios importantes para serem comercializados e por isso iam parar às escombreliras ficando assim, com o tempo, expostos à sua oxidação (Ferreira da Silva *et al.*, 2009).

Segundo um estudo realizado por Ferreira da Silva *et al.* (2009) os metais mais abundantes eram o ferro, zinco, chumbo e níquel, seguidos pelo cádmio, manganês, cobre.

A mina de Sidi Driss pertence ao Complexo Magmático de Sal de Oued Belif e encerrou a sua atividade por volta do ano de 1976. Da exploração da mina resultou a extração de chumbo e zinco. No entanto rochas como a galena (PbS), a pirite (FeS_2) e goethite (FeO) não foram exploradas, permanecendo nas escombreliras por não serem economicamente rentáveis. Filossilicatos, barite (BaSO_4), marcassite (FeS_2), jarosite ($\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$), gipsite ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrite (CaSO_4) também são encontrados nas escombreliras desta mina, mas em quantidades mais pequenas (Trifi *et al.*, 2019).

Um estudo feito por Trifi *et al.* (2019) refere que Pb, Zn, Mn e Fe são os metais mais abundantes em Sidi Driss, podendo, ainda, encontrar Cu, Cr e Ni em concentrações aceitáveis/consideráveis.

As linhas de água que envolvem as minas são influenciadas pelos mesmos metais presentes nas escombrelas. Tanto num caso como noutro a galena parece ser o mineral responsável pela contaminação em metais. Os metais mais recorrentes nas minas são encontrados muito frequentemente em concentrações elevadas em águas com baixo pH. Torna-se essencial saber de que forma é que estes minerais podem contaminar o ambiente que os envolve.

O mineral gipsite é um sulfato de cálcio di-hidratado que quando oxidado leva à formação de ácido sulfúrico que é responsável por baixar o pH da água. É muitas vezes associado a locais com AMD (Trifi *et al.*, 2019).

O chumbo presente é derivado da galena, tendo uma baixa solubilidade por ser dos metais mais resistentes à solubilização formando compostos relativamente insolúveis (Luís, 2007).

O Zn é obtido através da solubilização da blenda, sendo dos metais mais comuns e mais solúveis em soluções ácidas (Trifi *et al.*, 2019).

O Fe presente na pirite e em goethite, jarosite e marcassite (estes três específicos de Sidi Driss) é solubilizado em pH muito baixos e sob condições de potencial redox.

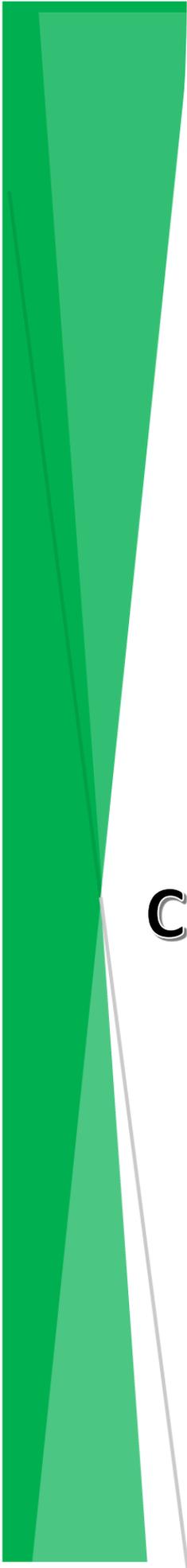
Para além do metal prata, a galena é responsável por adicionar o elemento químico Ag na composição química do meio hidrológico envolvente, diferenciando assim, as águas do Complexo Mineiro do Braçal das da região de Sidi Driss.

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como intuito comparar duas minas com componentes muito semelhantes, mas distanciadas geograficamente e com climas totalmente diferentes.

Para isso escolheram-se as minas de Sidi Driss, na Tunísia e de Coval da Mó, em Portugal, onde se recolheram amostras de água superficial e amostras biológicas para saber se, embora tenham componentes semelhantes, o facto de estarem, neste caso, em continentes diferentes (condições climáticas diferentes) afeta os parâmetros estudados.

Como objetivo secundário efetua-se a comparação dos resultados atuais de sedimentos de corrente, águas superficiais e diatomáceas do Coval da Mó com dados dos mesmos, recolhidos no ano de 2002, para avaliar a dinâmica ou estabilidade das escombrelas e a sua influência nas linhas de água circundantes, num intervalo de tempo de cerca de 18 anos.



Capítulo Dois

Enquadramento

2. Enquadramento

2.1. A República da Tunísia

2.1.1. Enquadramento Geográfico

A Tunísia, ou oficialmente, República da Tunísia é um país do norte de África que pertence à região de Magreb. Este apresenta uma área de 163 610Km² (164km por 150km), onde 1298 km são a sua costa e 40% da sua área é deserto. Tem uma latitude de 30°N e 37°N com uma longitude de 8°E e 12°E, e faz fronteira a este com a Argélia e a Sul com o Líbano – Fig. 2.1 - (Elamouri & Amar, 2008).

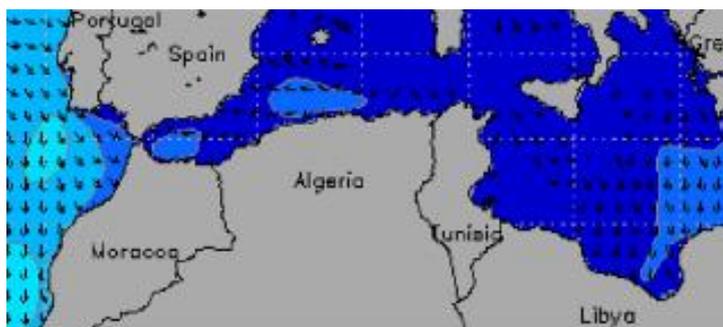


Figura 2.1 - Localização geográfica da Tunísia adaptado de Elamouri & Amar, 2008.

País maioritariamente plano com exceção do nordeste e este onde predominam zonas montanhosas. Aqui podemos encontrar a montanha Djebel Chaambi é a montanha mais alta, com 1544m de altitude, pertence à Dorsal Tunisiana que é uma subcordilheira da Cordilheira de Atlas (Elamouri & Amar, 2008).

O norte da Tunísia é um cinto de pressão de dobras que liga a cordilheira do Atlas com as cadeias Apeninos formando o arco orogénico peri-mediterrâneo (Fig. 2.2). No Mesozoico superior até ao cenozoico ocorreu uma orogenia Alpina que deformou as rochas já existentes. Este evento orogénico estendeu-se até aos Himalaias (Schlüter, 2006; Younès *et al.*, 2014).

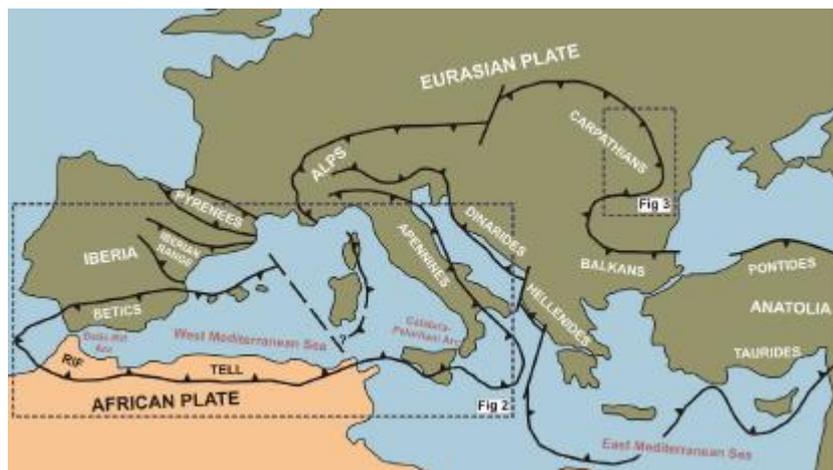


Figura 2.2 - Arco-orogénico peri-mediterrâneo na Europa e Norte de Africa adaptado de Martín-Martín et al., 2020

A zona mediterrânea é uma zona de hotspots das alterações climáticas, e de um modo geral alterações globais. Esta afirmação tem em conta projeções realizadas em 2014, que afirmam uma diminuição significativa na precipitação durante o inverno, assim como o aumento significativo de tempestades e chuvas torrenciais (IPCC, 2014; Molénat *et al.*, 2018).

O aumento populacional, que em 2000 rondava as 370 milhões de pessoas e, estima-se que em 2030 este número aumente para 560 milhões de pessoas, está por detrás deste hotspot de alterações climáticas na região do mediterrâneo. Com o aumento da população estima-se que a prática de agricultura também aumente, em especial a agricultura intensiva.

Esta atividade antropogénica tem moldado as paisagens mediterrâneas através da formação de valas, que servem de reservatórios de água para irrigação dos terraços montanhosos, formados, assim como a prevenção ou redução dos atritos provocados pela água.

Todas estas atividades juntamente com as típicas condições mediterrâneas, tais como, o défice crónico de água, longos períodos de seca, grandes variações intra-aneais (tempestades devastadoras), tornam este país um exemplo do que outros países com climas iguais podem vir a sofrer com as alterações climáticas.

Outra característica típica da Tunísia é o seu solo, geralmente, muito pobre em matéria orgânica e muito propensos à erosão, o que com as alterações climáticas, mais propriamente o aumento de temperatura, das secas e das tempestades intensas, pode levar a uma perda cada vez maior de matéria orgânica e perda dos reservatórios de carbono (Molénat *et al.*, 2018).

2.1.2.O Clima

O clima na Tunísia varia muito entre regiões uma vez que a nordeste encontramos uma zona influenciada pelo clima do Mediterrâneo e a Sul um clima influenciado pelo deserto. No entanto,

no país podemos identificar cinco tipos de climas, o clima mediterrâneo quente do verão, clima quente do deserto, o clima semiárido quente, clima semiárido frio e o clima desértico frio.

O clima mediterrâneo quente de verão, CSa, apresenta uma temperatura média anual entre 17,7°C e 18,1°C. A pluviosidade anual média está situada entre os 448mm e os 662mm.

Este clima tem em agosto as mais altas temperaturas, tornando-o o mês mais quente, e consequentemente, por ter as temperaturas mais baixas, janeiro é considerado o mês mais frio. A nível de precipitação, julho é o mês mais seco e janeiro o mês com mais chuvas.

O clima quente do deserto, BWh apresenta uma temperatura média anual de 19°C e 20,4°C, e uma pluviosidade compreendida entre os 134mm e os 212mm. Nesta região climática o mês mais seco é em julho e o mais chuvoso o mês de outubro.

A zona de clima semiárido quente, BSh, apresenta uma temperatura anual média entre os 18,3°C e os 19,9°C, a sua pluviosidade média varia dos 200mm até aos 361mm. O mês mais seco é o julho, no entanto, outubro e dezembro são aqueles com maior precipitação.

As cidades que pertencem ao clima semiárido frio, BSk, têm uma temperatura média anual de 16,2°C e 17,5°C, com uma pluviosidade entre 289mm e 446mm. Nesta região mais fria, o mês mais quente continua a ser o mês de julho e janeiro o mês de maior precipitação.

Por último temos a região de clima desértico frio, BWk, com uma temperatura média anual entre os 17,3°C e os 17,9°C. A sua pluviosidade, assim como a sua temperatura, apresenta uma variação menor em comparação com as restantes zonas já que os seus valores variam de 222mm até 245mm. O mês mais seco continua a ser julho, no entanto o mês com maior precipitação é o mês de setembro e por vezes, o mês de março.

2.1.3. Geologia

A República da Tunísia é uma região com muitos recursos minerais como o fosfato, argilas, areias extra siliciosas, gesso, calcário e argila calcária. As suas rochas são, maioritariamente, compostas por calcite, dolomites e, por vezes, quartzo. As suas cores variam desde o tom claro ao escuro.

Encontram-se afloramentos sedimentares do Alto Pérmico até ao Quaternário com alguns afloramentos de rochas metamórficas e magmáticas (Fig. 2.3). A norte e no centro podemos visualizar, afloramentos desde a idade do Pérmico até ao Cenozoico. No Mesozoico superior até ao cenozoico ocorreu uma orogenia Alpina que deformou as rochas já existentes (Schlüter, 2006; Younès *et al.*, 2014).

Existe uma margem passiva com depósitos de evaporitos do Triásico devido ao processo de *rifting* do mediterrâneo. A convergência tectónica entre as duas placas (Euroasiática e Africana) começou no Cretáceo superior e ainda se encontra ativa (Schlüter, 2006).

Os minerais de idade neogénica apresentam um gradiente geotérmico de 60°C/Km. Este gradiente está associado às grandes estruturas tectónicas que se encontram paralelas à direção da falha de Zaghuan e do Atlas (Benchilla *et al.*, 2003).

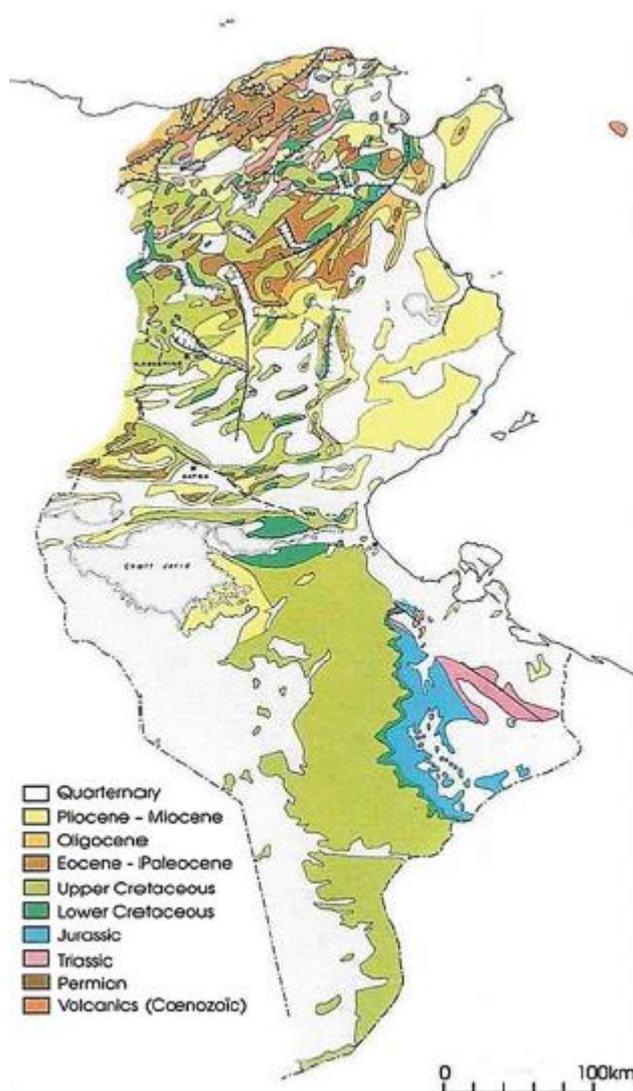


Figura 2.3 - Mapa Geológico por Eras adaptado de Younès, Gaied e Gallala, 2014

Da era do Jurássico podemos encontrar dolomitos cinzentos e pretos, calcário dolomítico revestidos de calcite branca, na cordilheira da Tunísia. No norte da Tunísia encontramos dolomites com baixo grau de metamorfismo com um quadro de cores desde o amarelo, laranja, vermelho, verde e cinza. Na zona sul podemos encontrar calcário dolomítico de cor bege com pontos vermelhos (Younès *et al.*, 2014).

Na idade do Cretáceo podemos encontrar na província de Kasserine e na província Siliciana calcário de cor preta com veias vermelhas, preenchidas de óxido de ferro. As rochas carbonatadas com paletes de cores nudes (amarelo, bege, acinzentadas) estão representadas na região sul da Tunísia. A província de Jebel e Keddell são caracterizadas pelos calcários vermelhos com bioclastos. Na zona mais central, mais especificamente na formação de Abiod podemos encontrar calcários com tons de bege a acinzentados e vermelhos (Younès *et al.*, 2014).

A era do Cenozoico foi marcada, maioritariamente por calcários, com exceção do Eoceno inferior que é caracterizado por rochas marmoreadas de vários tons, de entre eles, o preto, cinza, bege, amarelo, vermelho e esbranquiçado (tipo Kesra). A época do Mioceno foi marcada por calcários arenosos amarelados com bioclastos, típico da região de Mahdia. Os calcários arenosos com bioclastos que se podem encontrar na região de Monastir e Nabeul são da época do Plioceno (Younès *et al.*, 2014).

O fim do Cenozoico, definido pelo período do Quaternário, no litoral tunisiense podemos encontrar arenitos carbonatados, muitas vezes com bioclastos. Na província do Nabeul, em El Haouaria, os arenitos podem apresentar diversas cores como vermelho e amarelo, e fazem parte destas conchas dos animais presentes no filo Molusca, mais propriamente da classe Bivalvia (Younès *et al.*, 2014).

2.2. Mina Sidi Driss

2.2.1. Enquadramento geral

A mina de Sidi Driss está localizada no norte da Tunísia, a uma distância de 120km a nordeste da cidade de Tunes, a 30km a leste da cidade de Tabarka e a 10km a norte da vila de Nefza (Mezned *et al.*, 2017).

Esta região apresenta um clima sazonal com uma estação chuvosa e húmida de temperaturas médias de -1°C, seguido de uma estação mais quente e seca onde a temperatura média ronda os 40°C com ventos frequentes. A sua precipitação média anual é de 1 000mm (DGRE, 2005).

A mina pertence ao complexo magmático de Oued Belif, complexo de idade cenozoica associado à origem alpina, pertencente à região de Nefza. Região esta que é considerada a segunda maior região rica em ferro, no país. Pertence, também, ao Cinturão Alpino de Maghrebide, que ocorreu desde o Eoceno até ao Mioceno devido à colisão das placas tectónicas de África com a Euroasiática (Decrée *et al.*, 2013; Marignac *et al.*, 2008; Trifi *et al.*, 2019).

2.2.2.A geologia

A mina de Sidi Driss está associada ao magmatismo miocénico médio a tardio que ocorreu em Nefza, mais propriamente o Complexo Magma-tico de Oued Belif e Haddada (Fig. 2.4), e localiza-se na parte sul da bacia do Mediterrâneo (Marignac *et al.*, 2008; Trifi *et al.*, 2019, Berthon, 1922).

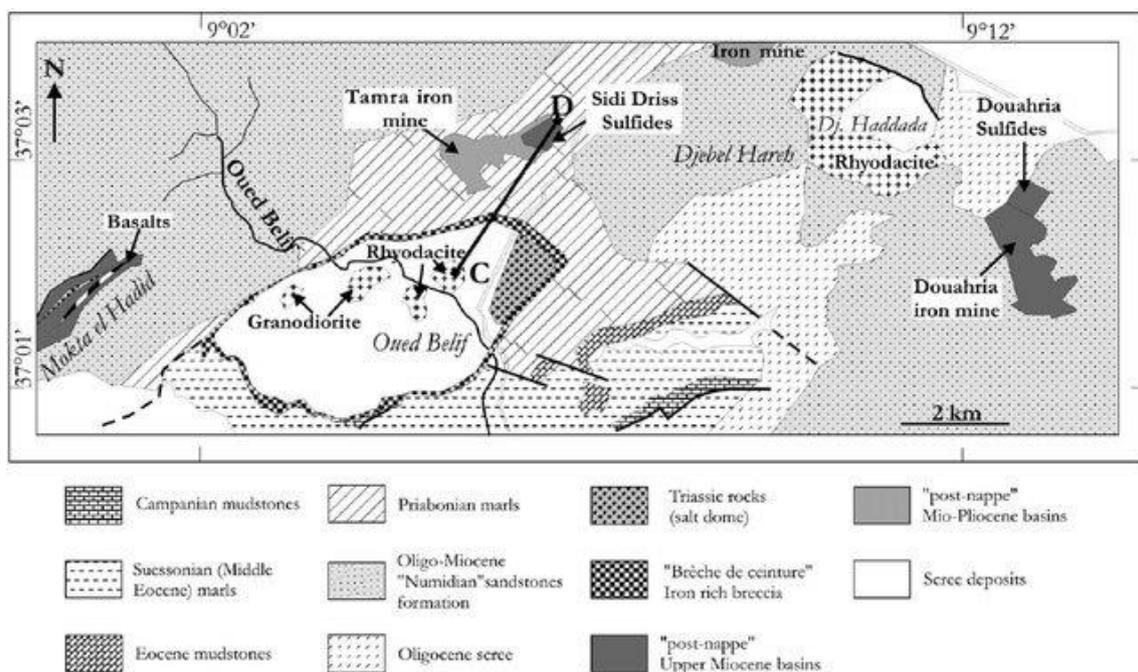


Figura 2.4 - Mapa geológico da região da mina de Sidi Driss adaptado de Marignac *et al.*, 2008.

O complexo magmático/riolítico de Oued Belif são formações sedimentares variadas e com brechas e rochas subvulcânicas do miocénico. Tem sido interpretado como um diápir de sal vulcânico ou caldeira. No entanto, há hipóteses que dizem que um diápirismo no miocénico é impossível porque os diápirismos do norte da Tunísia deram-se desde o Cretáceo até ao Eoceno (Marignac *et al.*, 2008).

Outra hipótese proposta e baseada num trabalho geofísico recente afirma que há um peitoril magmático oculto e muito raso que pode ter sido a raiz de Haddada e Oued Belif (Jallouli & Mickus, 2003).

Com isto sabemos que existem duas bacias extensionais pós- napoles. Num lado temos a bacia messiânica de Sidi Driss e Douharia que se encontram invertidas no final do seu período de formação formando sinclinais e é controlada pelas falhas de direção NE-SW, que mostram ser ativas na sedimentação. Do outro lado temos a bacia Tamra formada no Plioceno que se sobrepõe à bacia de Sidi Driss (Decrée *et al.*, 2008, 2013; Marignac *et al.*, 2008).

Estas hipóteses aumentam uma possibilidade de um vínculo genético entre Sidi Driss – Tamra e Doubria.

Nesta mina, depois de uma análise microscópia, podemos encontrar minerais de silicatos, sulfatos, sulfetos, carbonatos, e alguns mais raros, como acontece com arsenopirita, tiossais, wulfenite, jasonita e estilpnasidirita (Fig. 2.5). Elementos estes que formam alguns minerais como a galena, a blenda, pirite, sidenite e calcite (Trifi *et al.*, 2019).

Os marls (rocha sedimentar não clástica de carbonato de sódio) são as rochas mais abundantes, intercalando com os conglomerados, evaporitos e calcários.

Na parte inferior da bacia de Sidi Driss podemos encontrar uma camada constituída por vulcanoclastos de seixos de rodacite calcificados, arenitos mumidianos e pelites triássicas que sofreram metamorfose.

Mais acima desta camada encontramos um horizonte com conglomerados de clastos de calcário, e em seguida, uma camada de espessura variada de calcário com estromalitos intercalados e algumas fácies micriticas. Podemos ainda encontrar alguns traços de anidrite juntamente com alguns evaporitos que se mostram ser de ambiente salino (Dermech, 1990; Marignac *et al.*, 2008).

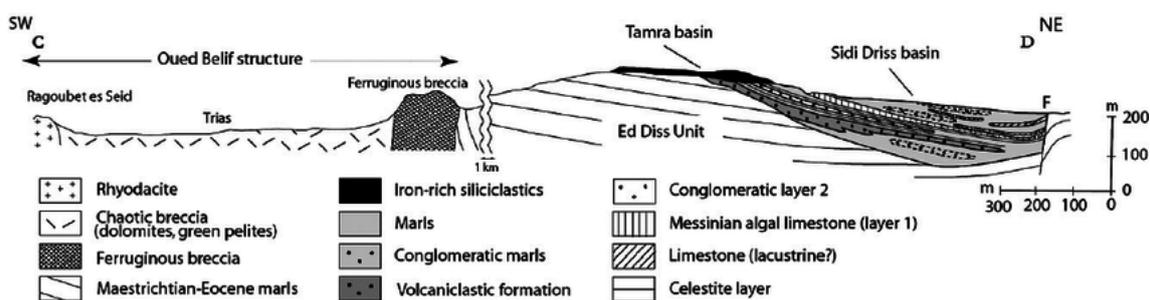


Figura 2.5 - Esquema geológico de Sidi Driss adaptado de Marignac *et al.*, 2008.

Nesta mina temos uma mineralização abundante de Chumbo e Zinco e algum bário que ocorrem em horizontes como o Vulcanoclastico e os carbonatados.

Segundo Dermech (1990) podem existir dois tipos de mineralização nas camadas Vulcanoclasticas, isto após a cristalização e de pirites ricos em ferro. O primeiro tipo de

mineralização envolvendo barites com pequenas cavidades de ferro, e outra mais rara envolvendo blenda com veias de calcite.

Quando ocorre uma cristalização de minerais ricos em ferro e calcite, também ocorre a formação de conglomerados onde a sua matriz é constituída por veios de blenda, calcite e galena (Dermech, 1990; Marignac *et al.*, 2008).

Um estudo feito aos depósitos mineiros mostram que através da galena e da blenda obtemos o Cd, que pode contaminar as massas de água. O arsénio pode ser encontrado na pirite, galena e marcassita, assim como o Mn pode ser encontrado na siderite, calcite e marcassite. O elemento químico Fe é o constituinte principal na pirite, marcassita e siderite, no entanto também faz parte da blenda, galena e calcite, só que em quantidades menores. Na siderite e marcassite ainda encontramos o elemento Zn (Trifi *et al.*, 2019).

2.3. Portugal

2.3.1. Enquadramento geral

Portugal é considerado a “frente europeia” por se localizar no extremo sudeste da Europa, juntamente com Espanha formando a Península Ibérica. A norte e este do país a delimitação é partilhada com Espanha, a oeste podemos encontrar o oceano Atlântico e a sul a junção do oceano Atlântico com o mar Mediterrâneo.

O país Lusitano encontra-se subdividido em três grandes grupos, Portugal Continental, e dois arquipélagos, Açores e Madeira.

A área portuguesa tem um total de 92 090km², no entanto devido à sua extensa costa, a parte continental com uma extensão de 1 230km, Açores com 667km e Madeira com 250km, é o país com uma área de 1 683 000km. Isto faz com que o país seja um dos maiores da zona económica exclusiva.

O clima varia conforme a região, no entanto, apresenta na sua maioria um clima mediterrâneo, podendo ser considerado um país de clima ameno.

2.3.2. O Clima

Portugal apresenta, no geral, um clima temperado mediterrânico, onde as temperaturas médias anuais podem variar dos 13, 6°C até aos 15,4°C, e a sua precipitação média anual ronda os 932,9mm. No entanto, o clima não varia só do continente para as ilhas como também dentro do próprio continente (Clima, 2015).

É um país influenciado por quatro massas de ar diferentes, uma polar marítima, caracterizada por ser fria e húmida, uma polar continental, fria e seca, uma tropical continental, quente e seca, e outra tropical marítima, tipicamente quente e húmida.

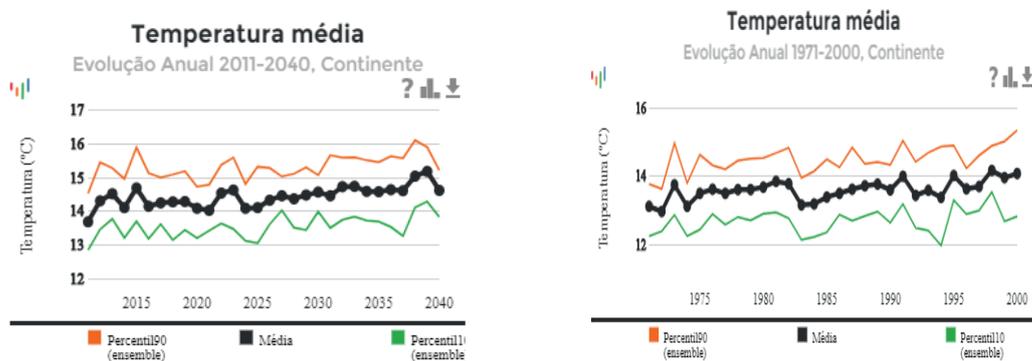


Figura 2.6 - Gráficos das variações máxima, média e mínima desde 1971 e com previsões até 2040 adaptado de Portal do clima de 2015.

Na região norte do país encontramos um clima mediterrâneo com influência marítima, designado norte litoral, e um clima mediterrâneo com influência continental, sendo este o norte interior. O norte litoral é característico por ter verões frescos e invernos amenos com a maioria dos meses húmidos e com precipitação elevada durante todo o ano. O norte interior, ao contrário do norte litoral, apresenta invernos rigorosos onde pode surgir precipitação em forma de neve, verões quentes e secos com precipitação fraca ao longo do ano.

A zona sul é onde se encontra o verdadeiro clima mediterrâneo com verões quentes e mais longos, invernos amenos e pouca precipitação.

As regiões montanhosas, uma das marcas turísticas do país, apresentam o clima de altitude que consiste em verões húmidos e frescos, invernos rigorosos com queda de neve e abundante precipitação (Clima, 2015; IPMA, 2019, 2020).

2.3.3. Geologia

Portugal é conhecido por pertencer à Meso-Europa ou Europa Varisca, uma das quatro Europas de Stille, isto porque não apresenta nenhuma deformação importante desde o Paleozoico Superior. Nesta altura ocorreu uma grande deformação, ou melhor um levantamento de um grupo de cadeias montanhosas, devido à colisão de duas grandes placas continentais (Laurussia e Gondwana) e de algumas microplacas que levaram à origem da Pangeia (Ferreira, 2000).

Esta faixa montanhosa apresenta 3 000km de comprimento e uma largura que ronda os 700/900km, desde a Península Ibérica até à Boémia, apresentando uma curvatura para SW,

conhecida pelo Arco Ibero Armoricano. Em Portugal ela pode ser encontrada no afloramento denominado por Maciço Ibérico.

Este maciço apresenta rochas de idades entre o Proterozoico e o Carbónico, deformadas e metamorfizadas com intrusões de magmas graníticos.

O Maciço Ibérico foi dividido em zonas, tendo em conta as suas diferenças estratigráficas, metamórficas, magmáticas e tectónicas. Aqui pode-se encontrar, a Zona Cantábrica, a Zona Astúrico Ocidental Leonesa, Zona de Galiza e Trás-Os-Montes, a Zona Centro Ibérica, Zona de Ossa Morena e a Zona Sul Portuguesa (Fig. 2.7).

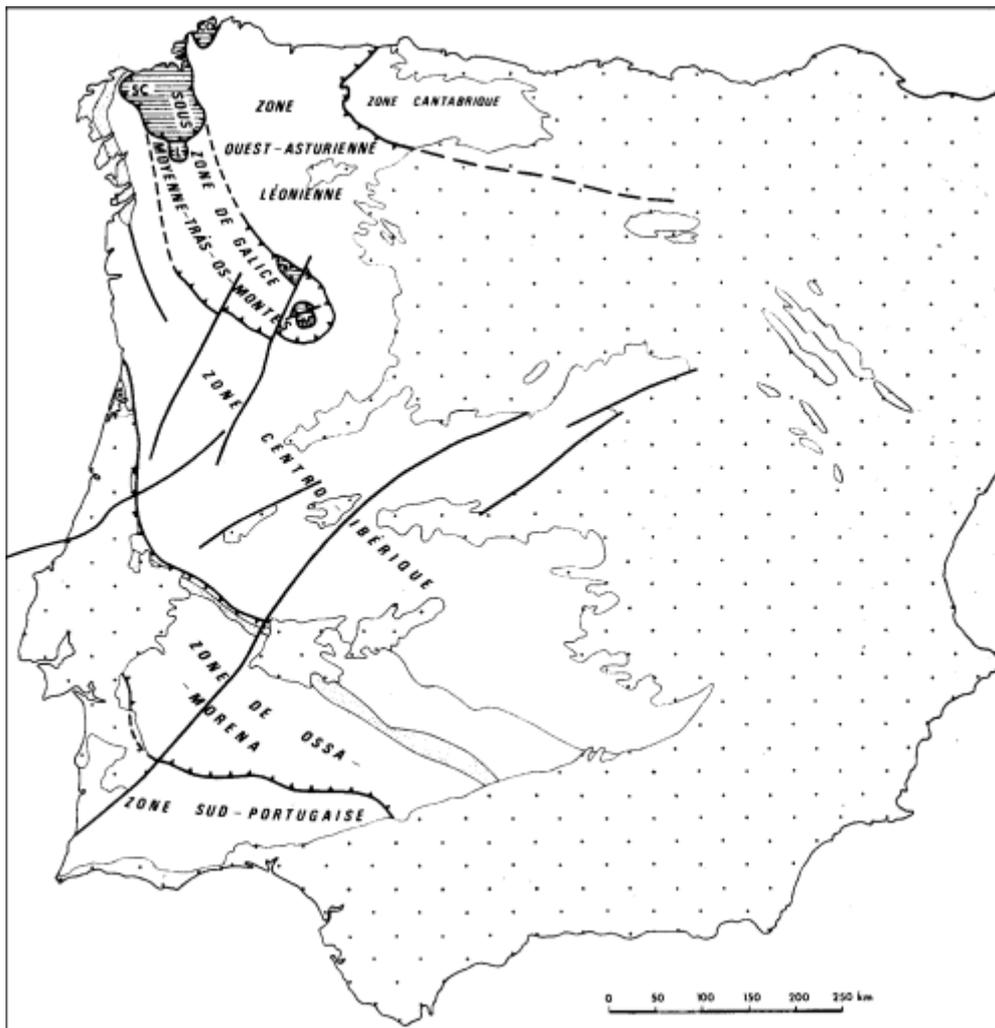


Figura 2.7- Zonas Paleogeográficas e Tectónicas da Península Ibérica adaptado de A. Ribeiro et al., 1979.

A Zona Cantábrica é uma zona externa localizada a norte com rochas de idade entre o Câmbrico e o Carbónico com deformações variscas superficiais relacionadas com deslocamentos. As suas dobras apresentam inclinações para Este (Ferreira, 2000).

A Zona Astúrico Ocidental Leonesa apresenta grandes sequências pré-orogénicas do Câmbrico, Ordovício e Silúrico e sem registo estratigráfico até ao Carbónico Superior. Do Câmbrico e do Ordovício existem, maioritariamente, detritos e alguns carbonatados. O Silúrico é característico pelos seus xistos negros com graptólitos. Esta sucessão é afetada por um dobramento de inclinação para este e cavalgamentos com a mesma direção. Apresenta um metamorfismo elevado e plutonismo granítico (Ferreira, 2000).

A Zona Centro Ibérica distingue-se das zonas anteriores pelo domínio de materiais anteriores ao Ordovício e pelos sinclinais longos e estreitos com carácter discordante e transgressivo sobre o ante ordovício. Podem se distinguir dois domínios, um composto por gnaisses designado por domínio de Ollo de Sapo, e outro, composto por uma formação metasedimentar arenosa-pelítica, conhecida pelo Complexo Xisto-Grauváquico. As suas dobras apresentam inclinações para este e nordeste, e um metamorfismo regional de baixo a alto grau com um abundante plutonismo granítico (Ferreira, 2000; Ribeiro *et al.*, 1979; Ribeiro, Lautensach & Daveau, 1991).

A Zona de Galiza e Trás-Os-Montes é um terreno alóctone localizado em rochas de idade Pré-câmbricas e Paleozoicas inferior. O domínio xistoso formado por metassedimentos com semelhanças com o da Zona Centro Ibérica, e o domínio alóctone, caracterizado pela sobreposição de três mantos com histórias geológicas diferentes, são os mais importantes (Ferreira, 2000; Ribeiro *et al.*, 1979; Ribeiro *et al.*, 1991).

A Zona de Ossa Morena possui rochas de idade do Proterozoico superior e do Carbónico, com dobramentos com vergência para SW e um grau de metamorfismo variável. Apresenta domínios específicos, um composto por rochas metamórficas com o gnaiss e o anfibolito denominado por Formação Blastomilomítica. O outro domínio é constituído por séries metapelíticas, xistos negros e alguns metagrauvaques e quartzitos negros. São ainda característicos da zona o magmatismo ígneo básico de origem marinha.

A Zona Sul Portuguesa é uma zona externa localizada a sul com idades entre o Devónico médio e o Carbónico Superior. Destaca-se pelo complexo vulcânico – sedimentar e jazigos de sulfuretos que foram afetados por dobramentos e deslocamentos (Ferreira, 2000; Ribeiro *et al.*, 1979; Ribeiro *et al.*, 1991).

Durante o Cenozoico e devido à abertura do oceano Atlântico houve a criação de bacias ao longo da região a oeste e a sudeste da Península Ibérica.

Estas bacias revelam, no seu registo estratigráfico, clastos de sílica fluviais vermelhos do Triássico, evaporitos, calcários e arenitos. As falhas que delimitam as bacias mostram vários eventos desde o Triássico inferior até ao Cretáceo inferior.

A atividade magmática influenciada pela separação dos continentes deu origem a três ciclos magmáticos com características diferentes, desde diques basálticos e doleritos toleíticos (200 Ma) até aos complexos alcalinos (100 e 70 Ma).



Figura 2.8 - Carta Geológica de Portugal adaptado do Instituto Geológico e Mineiro

A fase final da separação e formação foi fortemente controlada pela compressão alpina entre a placa Euro-asiática e a placa Africana.

A deposição nas bacias aconteceu devido à ocorrência de vários eventos simultâneos como por exemplo, a sedimentação lacustre, marinha e fluvial (Ribeiro *et al.*, 2014).

2.4. Complexo mineiro do Braçal

O Complexo Mineiro do Braçal situa-se no distrito de Aveiro, nos concelhos de Sever-O-Vouga (mina do Braçal) e Albergaria-a-Velha (mina Coval de Mó) com uma área de 6 Km².

O rio Vouga e um dos seus afluentes, o rio Caima podem ser encontrados perto destas minas, e como tal serem afetados por elas.

A sua topografia é de região montanhosa com algumas colinas e pequenos vales. É uma zona de muita agricultura, indústria e, já extinta, atividade mineira. A pastorícia também é típica da região, assim como a produção de legumes, frutas e grãos, são os mais cultivados.

Inserir-se na região metalífera da parte ocidental do distrito de Aveiro, e tem uma faixa mineralizada com 40Km de comprimento, e entre 10 a 20Km de largura orientada de norte para sul. (Ferreira da Silva *et al.*, 2009)

Minas típicas de explorações de filões hidrotermais ricos em chumbo, zinco e prata. (Marques De Sá & Noronha, 2012)

2.4.1.O clima

A região de Aveiro apresenta um clima mediterrâneo de verão fresco (Csb), segundo a classificação de Köppen – Geiger.

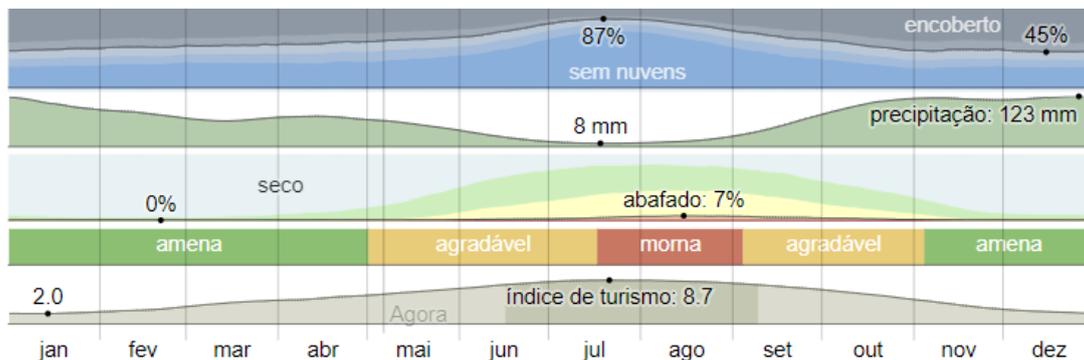


Figura 2.9 - Resumo do Gráfico do Clima em Aveiro adaptado do IPMA.

A estação mais quente é de 15 de Junho até 25 de setembro com temperaturas médias diárias

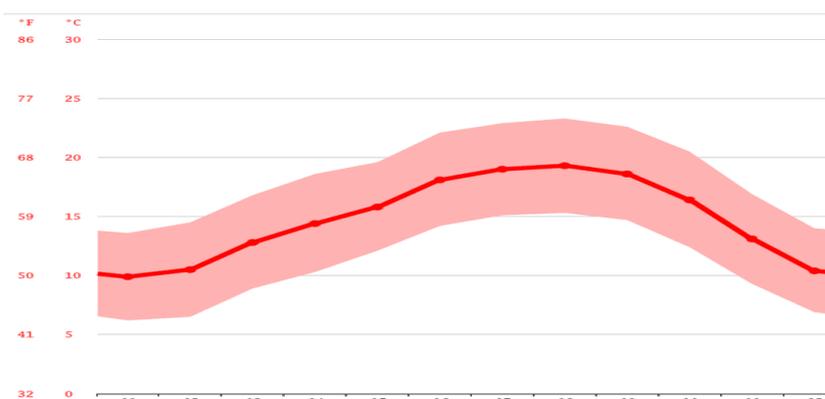


Figura 2.10 - Gráfico da Variação de Temperatura em Aveiro adaptado de Clima Aveiro: Temperatura, Tempo e Dados climatológicos Aveiro. Temperatura da água Aveiro - Climate-Data.org, [s.d.]

de 22°C (Fig. 2.10). A estação mais fria rege-se pelo 21 de Novembro até ao 5 Março, com temperaturas médias abaixo dos 16°C. No geral a temperatura média anual é de 14.9°C.

A pluviosidade média anual é de 1027mm, sendo uma cidade muito chuvosa. A precipitação ocorre durante 8,1 meses, o que é quase 68% do ano (Fig. 2.11).

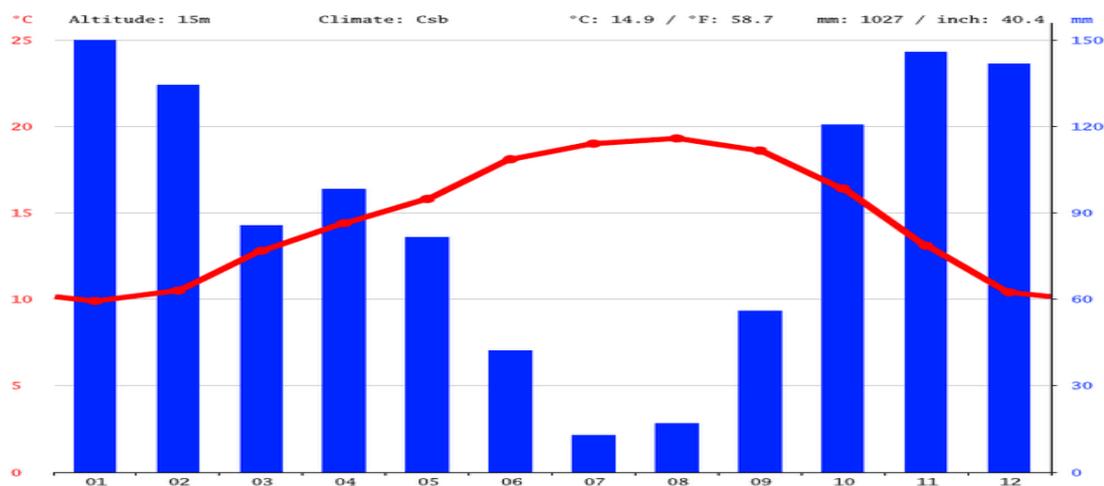


Figura 2.11 - Gráfico de Pluviosidade em Aveiro adaptado de Clima Aveiro: Temperatura, Tempo e Dados climatológicos Aveiro. Temperatura da água Aveiro - Climate-Data.org, [s.d.]

O vento é muito caraterístico desta zona, uma vez que se encontra muito perto da costa. Durante cerca de 6,6 meses podem ocorrer rajadas de vento com pelo menos 10 km/h, e na época mais calma com uma velocidade média de 9,2 km/h. A nortada, ou vento do Norte, é o mais frequente nesta região. («Clima Aveiro: Temperatura, Tempo e Dados climatológicos Aveiro. Temperatura da água Aveiro - Climate-Data.org», sem data)

2.4.2. Geologia mineira

O Complexo Mineiro do Braçal situa-se no Maciço Ibérico, mais propriamente na Zona Centro Ibérica (Fig. 2.12).

Este complexo fica próximo da Zona de Cisalhamento Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo (ZCPTFA), que é uma zona tectónica importante que divide a Zona de Ossa Morena e a Zona Centro Ibérica. Neste local podemos encontrar granitoides ante-hercínicos e hercínicos e formações sedimentares de idade Holocénica e/ou Pliocénica.

A parte do cisalhamento do Porto a Albergaria apresentam vários acidentes tectónicos com deformações acentuadas de direcção N-S a NNW-SSE (Marques De Sá & Noronha, 2011).

O Complexo Mineiro do Braçal faz parte do Complexo Xisto Grauváquico constituído por filitos cinzentos a negros intercalados com metagrauvaques de tom castanho-ocre e micaxistos do Câmbrio inferior (Marques De Sá & Noronha, 2012).

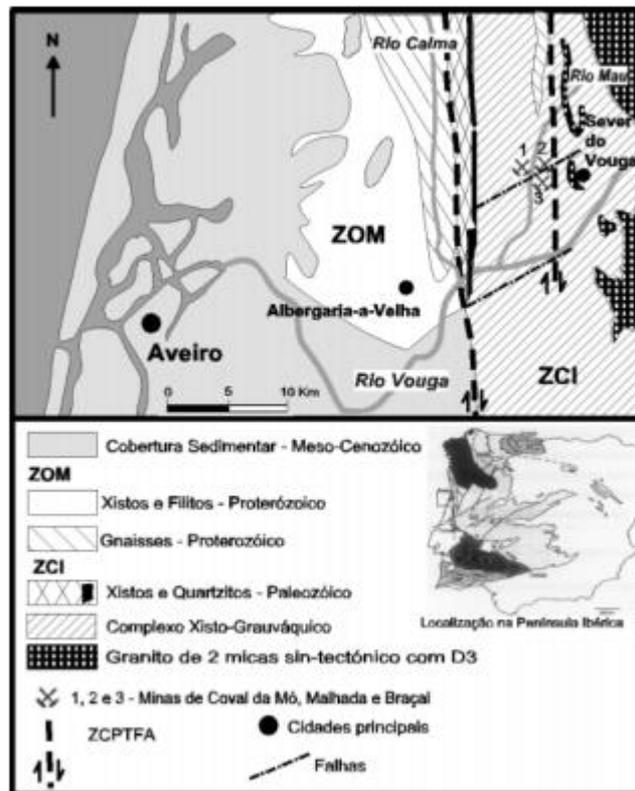
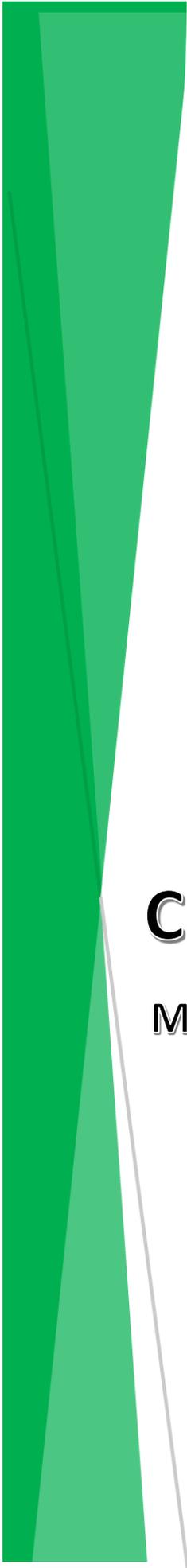


Figura 2.12 - Mapa geológico da região do Complexo Mineiro do Braçal com a localização geográfica das minas que o constituem adaptado de Marques De Sá & Noronha, 2011.

Os principais minerais deste complexo mineiro são a galena (PbS), a blenda ((Zn, Fe)S) e a prata. Podemos ainda encontrar alguns sulfuretos acessórios como a pirite, a pirrotite e a calcopirite, assim como alguns minerais da ganga, como é o caso da dolomite, do quartzo, da siderite e da anglesite. A galena também pode ser encontrada sob a forma de argentífera (Marques De Sá & Noronha, 2011, 2012; Ribeiro *et al.*, 2014).

Sendo uma zona de muita tensão devido à proximidade a zonas tectónicas ativas, a tensão constante originou falhas e fraturas de diversas direções que mais tarde foram preenchidas por soluções criando jazigos geológicos (Marques De Sá & Noronha, 2011).

A deposição destas soluções teve três fases. Na primeira fase deu origem ao quartzo I, à pirrotite, à pirite I, esfalerite I, calcopirite I e siderite. A segunda fase foi composta pelos minérios mais importantes tal como, ankerite, Fe-dolomite, dolomite, galena, pirite II, esfalerite II e quartzo II. Por último, são depositados a melnicovite, marcassite, anglesite, calcopirite II, massicot, calcite, aragonite e hidróxidos de ferro (Maria & Martins, 2011; Marques De Sá & Noronha, 2011, 2012; Ribeiro *et al.*, 2014).



Capítulo Três

Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

3.1. Amostragem

A amostragem tem como base a escolha de oito locais da mina de Sidi Driss na Tunísia e seis locais no Complexo Mineiro do Braçal, mais propriamente nas minas de Coval da Mó e do Braçal, no distrito de Aveiro (Fig. 3.1).

No estudo realizado por Ferreira da Silva *et al.* em 2009, foram recolhidas amostras de águas superficiais uma vez por cada estação do ano de 2002. Neste estudo vamos-nos centrar nas amostras recolhidas na primavera, tanto no ano de 2002 como no ano de 2020.

Da mina de Sidi Driss foram recolhidas de cada local, amostras de água e amostras biológicas, enquanto que nas minas de Coval da Mó e do Braçal foram recolhidas amostras biológicas, de água e de sedimentos.



Figura 3.1 - Mapa da região do Complexo Mineiro do Braçal com os pontos de amostragem devidamente identificados

O local C85 é um local de difícil acesso, apresenta um grande caudal com pouca corrente. É uma zona sem sombra, água límpida e com pouca vegetação.



Figura 3.2 - Fotografias do local C85, em Valmaior, representando o rio Caima

O local C79 é um local próximo da urbanização de Busturenga em Ribeira de Fráguas, inclusive apresenta sobre o local de amostragem um fontanário. Zona com alguma vegetação de água límpida e caudal pequeno.



Figura 3.3 - Fotografias do local C79, rio Filvida

C232 é um local de difícil acesso em Ribeira de Fráguas, ensombrado com um pequeno caudal e muita vegetação.



Figura 3.4 - Fotografias do local C232, rio Filvida

O local descrito como Background é um local ensombrado próximo de um parque de merendas de Ribeira de Fráguas, apresenta um caudal médio e água límpida. Background por ser o local de referência, sendo o local menos afetado pela mina, e com menos metais.



Figura 3.5 - Fotografias do local Background, rio Filvida

O local de amostragem Cachoeira, é um local com pouca sombra de caudal médio e com corrente um pouco forte. Apresenta alguma vegetação e água límpida. Localiza-se no Braçal, perto da mina com o mesmo nome.

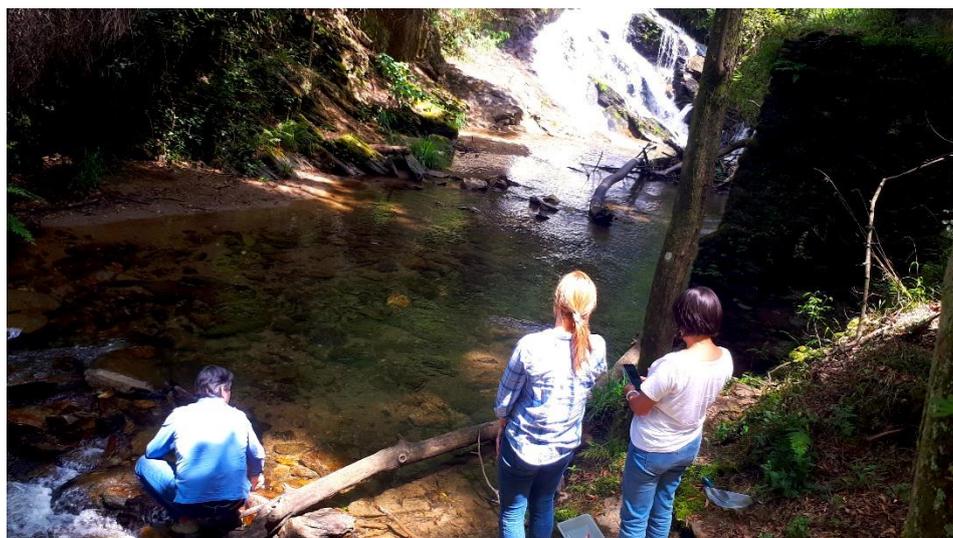


Figura 3.6 - Fotografias do local Cachoeira, rio Mau

Por último temos o local AMD de difícil acesso, com muita vegetação, mais propriamente eucaliptos. Pouco ensombrado, água turva de cor ocre (*yellow-boy*), devido aos óxidos de ferro. Caudal pequeno e com muito pouca corrente. Zona do Braçal, perto da mina do Braçal.



Figura 3.7 - Fotografias do local AMD, rio Mau

3.2. Águas Superficiais

Antes da recolha e tratamento das amostras de águas procedeu-se à monitorização, no local, dos parâmetros pH, temperatura, condutividade elétrica e concentração de oxigénio, com a ajuda de uma multisonda (WTW Multiline P4 SET).

Para cada colheita de água de cada local de amostragem foram utilizados frascos de polietileno. Antes de recolher as amostras os frascos foram enxaguados com a água do local para evitar possíveis contaminações. O transporte das amostras foi feito numa arca com gelo e já no laboratório, estas foram conservadas a temperaturas próximas de 4°C, isto porque se considera a refrigeração como o melhor método de preservação até efetuar-se a análise química.

3.2.1. Análise em Laboratório

Para determinar os catiões e a sua quantidade nas amostras de água, foram filtrados no campo 50mL de cada amostra com filtros de membrana Millipore de 0,45 µm. Depois de filtradas as amostras foram acidificadas com ácido nítrico de concentração de 0,16M até a solução atingir um pH inferior a 2.

As amostras recolhidas e não filtradas, e as amostras recolhidas e filtradas foram usadas para uma análise multielementar através de ICP-MS para 72 elementos: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Gl, Hf, Hg, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Si, Sm, Sn, SO²⁻₄, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr.

3.3. Amostragem Biológica de Diatomáceas

A amostragem do biofilme foi efetuado preferencialmente sobre material rochoso (amostra epilítica), no entanto, quando isto não é possível a recolha pode ser feita na superfície das plantas (diatomáceas epifíticas) e nas superfícies do sedimento (epipsâmicas). A recolha das amostras epilíticas foi feita por raspagem com a ajuda de uma escova de dentes, estas rochas encontravam-se totalmente submersas. Com a exceção da última amostra onde se usou a recolha com uma seringa para recolher as diatomáceas presentes no sedimento.

As amostras foram recolhidas em frascos de plástico e preservadas no frio. Foi ainda recolhido um duplicado ao qual foi, posteriormente, adicionado formol na concentração final de 10% para preservar definitivamente, uma amostra de cada local.

3.3.1. Tratamento laboratorial conducente à montagem de preparações definitivas de diatomáceas e seu estudo

As amostras recolhidas e preservadas em formol foram sujeitas a uma lavagem com água destilada por centrifugação. Estas foram então levadas para a *hotte* onde se procedeu à sua oxidação com ácido nítrico, (HNO_3 - 65%), e dicromato de potássio, ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), repousando por 24h a uma temperatura ambiente.

Passadas 24h procedeu-se a algumas centrifugações das amostras, a uma rotação de 1500 rpm durante 5min, para eliminar o excesso de ácido. Posteriormente, foi colocada uma gota de cada amostra já oxidada e lavada sobre uma lamela, com cuidado de não contaminar nenhuma amostra, e foram deixadas a secar ao ar.

Por último, estas lamelas foram fixadas a lâminas utilizando a resina Naphrax e devidamente etiquetadas.

As preparações foram observadas, identificadas e quantificadas recorrendo ao uso de um microscópio ótico composto, com uma objetiva de imersão de ampliação de 100x com uma ampliação total de 1000x. Para as identificações das espécies de diatomáceas foram usados como fontes as floras de Germain (1981), Krammer & Lange-Bertalot (1986, 1988, 1991a., 1991b.), Round et al., (1990), Coste & Rosebery (2007) e de Prygiel & Coste (2000).

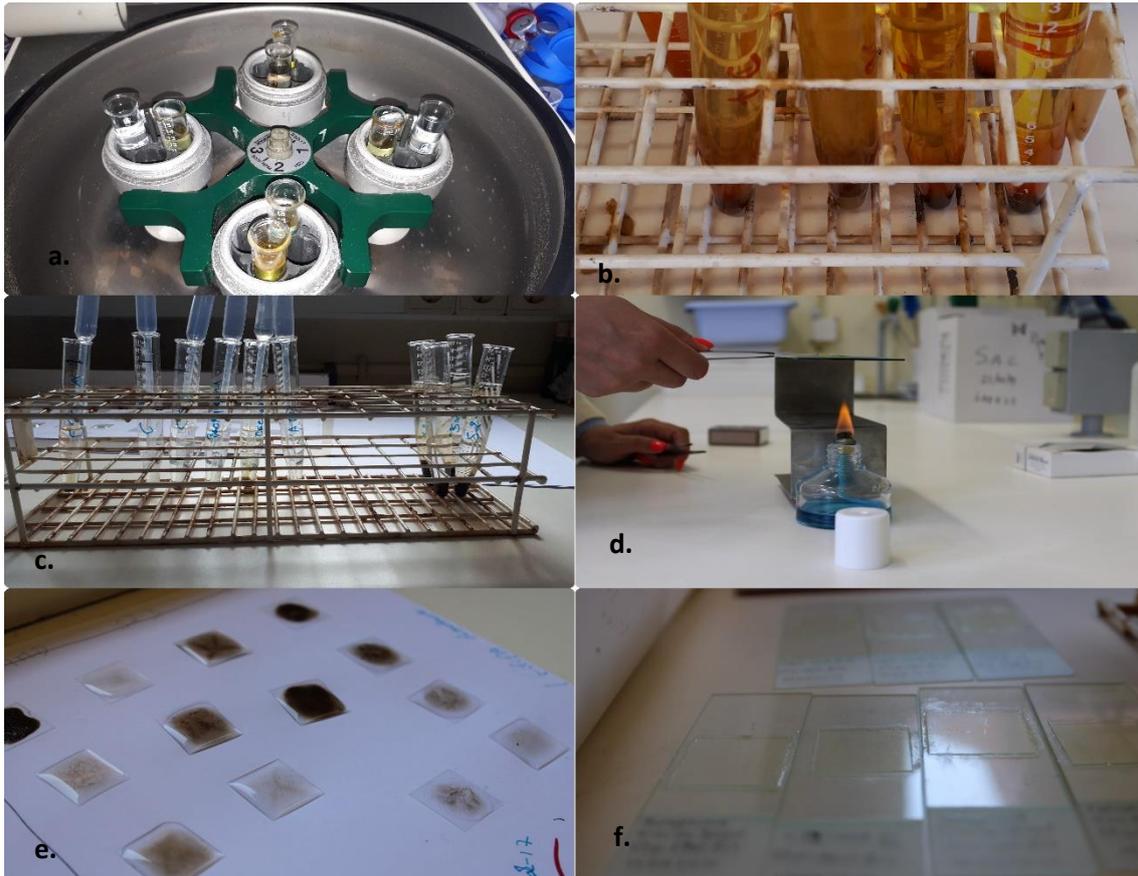


Figura 3.8 - Métodos analíticos para a preparação das diatomáceas em laboratório, a. centrifugação das amostras depois de lavadas, b. e c. representam o processo entre a lavagem e a secagem, d. fixação das lamelas com a amostra na lâmina, e. processo de secagem, f. amostras definitivas.

3.4. Recolha e Análise de Sedimentos

A recolha de sedimentos foi só realizada no Complexo Mineiro do Braçal (mina do Braçal e mina de Coval da Mó, não tendo sido possível recolher amostras de sedimentos de corrente da mina de Sidi Driss), e foram retirados cerca de 2kg de sedimento submerso de cada local de amostragem para um saco devidamente identificado e fechado.

Já em laboratório separou-se as amostras ainda frescas por tabuleiros que foram colocadas em estufa, a uma temperatura de 50°C até atingirem um peso constante, como retratado na figura 3.9.

Depois de atingirem um peso constante, estas amostras foram divididas em quatro, sendo uma delas guardada como amostra original. Os outros três quartos foram peneirados num peneiro de 2mm, onde materiais com dimensões superiores a 2mm, como pedras e restos de vegetação foram retirados e guardados.

O material inferior a 2mm foi dividido em dois, sendo uma parte para guardar e outra parte para ser moída mecanicamente, devidamente etiquetadas. Este último processo foi efetuado com o máximo de cuidado para as amostras não sofrerem contaminação.



Figura 3.9 - Preparação dos sedimentos para serem analisados

Uma parte da amostra moída foi pesado (0,25mg) e transferido para um tubo de digestão. Após a pesagem, realiza-se um ataque ácido. Este ataque consiste na adição de 4,5ml de ácido nítrico (HNO_3), 0,5mL de ácido clorídrico (HCl) e 2mL de água oxigenada a 30% (H_2O_2).

Em seguida, as amostras com os reagentes foram deixadas por 24h a reagir a frio, e, posteriormente, foram colocadas numa placa de aquecimento, a uma temperatura de 75°C durante 3 ciclos de 5 minutos cada.

Após o arrefecimento dos tubos, o seu conteúdo foi transferido para tubos falcons de 50mL, onde se completou o volume com água destilada, calculando-se o peso de cada amostra e tubo vazio, para saber o valor final de cada amostra. Depois procedeu-se à centrifugação das amostras a 3500 rpm.

A análise química foi realizada por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) tendo sido usado o espectrómetro Agilent Technologies 7700 series do laboratório do Departamento do Geociências da Universidade de Aveiro, tendo analisados 28 elementos químicos, Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sc, Sr, Th, Ti, U, V, W e Zn.

3.5. Métodos Estatísticos

Para ajudar a analisar o estudo das comunidades das diatomáceas foram utilizados dois programas estatísticos, o Primer e o OMNIDIA versão 5.5. No Primer vs. 6 foram obtidas matrizes para dividir as diatomáceas por grupos, também conhecido por Clusters.

Primer v.6 (Primer 6, Primer-E Ltd., Plymouth, UK) juntamente com o complemento PERMANOVA + foram utilizados neste estudo. Obteve-se uma matriz que reuniu as respostas das diatomáceas (% de abundância de 53 taxa, com a transformação por raiz quadrada, retendo valores de zero equilibrando a contribuição de espécies raras e dominantes) foi usada para calcular a matriz de similaridade de distância de Bray-Curtis dos táxons. Nos dados normalizados de 25 variáveis ambientais (pH, condutividade, temperatura, e metais, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, V, W e Zn), foi calculada a matriz de similaridade de distâncias euclidianas.

Foi realizada uma análise de redundância baseada na distância (dbRDA) com o intuito de encontrar combinações lineares das variáveis preditoras, que explicam uma maior variação nos dados na matriz total de 53 taxa, 13 amostras e 18 variáveis ambientais (pH, condutividade, As, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn). Esta análise de redundância é um método que tem como intuito de realizar ordenações restritas em dados usando medidas de distância não euclidianas. Este problema é contornado pelo dbRDA através de um processo simples, primeiro, é calculada uma matriz de distância usando a medida de distância de escolha. Depois, é feita uma análise de coordenadas principais (PCoA) que é realizada na matriz. Por última, os autovalores que foram obtidos no PCoA são inseridos em um RDA (Luís *et al.*, 2016).

O OMNIDIA foi usado para determinar o Índice de Diversidade de Shannon-Winner, assim como para calcular índices, como o IPS (Índice de Polluosensitivité ou Index of Pollution Sensitivity), IBD(Index Biological Diatom) e o CEE (Commission for Economical Community Index), para se classificar o estado ecológico das águas superficiais de cada local de amostragem.

O IPS incorpora o maior número de taxa na sua base de dados devido à constante atualização da mesma, e é o índice que mais se adequa em Portugal. O CEE foi criado por Descy & Coste (1991) que inclui cerca de 233 taxa na sua base de dados. O IBD foi criado com o objetivo de ajudar técnicos não especialistas em taxonomia incluindo apenas 209 taxa na sua base de dados.

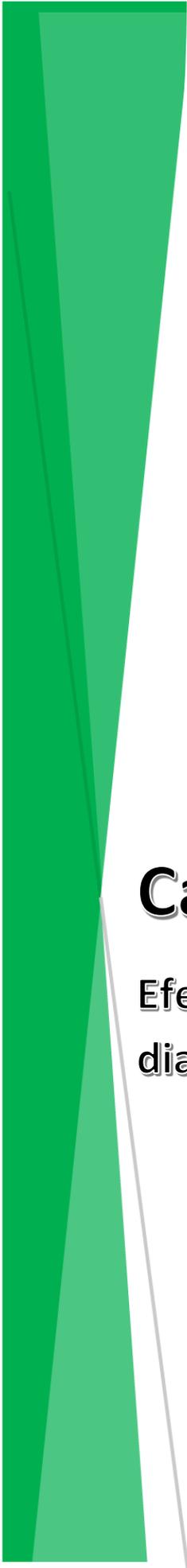
No caso das análises das águas superficiais para ambas as minas foram usados os programas estatísticos Primer, SPSS Statistics e QualiGraf. O Primer foi usado para fazer a Análise Principal de Componentes (ACP).

O método multivariado de Análise em Componentes Principais (ACP) permite uma análise mais simples permitindo, assim, uma maior compreensão e interpretação dos dados, porque tem em consideração a desvinculação por associações de elementos intrínsecos à sua estrutura de matriz de correlação. Este método tem em conta procedimentos matemáticos, que têm como intuito transformar variáveis, que são relacionadas em um menor número de variáveis não correlacionadas, obtendo um número limitado de fatores explicativos. Estas associações meritórias que explicam um fenómeno geológico ou ambiental, as variáveis relacionadas entre si e quais as independentes, assim como, a semelhança e a oposição entre as amostras.

Com a ajuda do SPSS Statistics calculou-se as médias, medianas e quartis, para uma melhor análise de dados e para ajudar na formação dos *Boxplots* que são uma forma visual de interpretar os dados.

O programa QualiGraf é um programa utilizado para diagramas que ajudam a fazer uma melhor análise dos dados das amostras de águas, como o Diagrama de Piper.

O diagrama de Piper é frequentemente usado na classificação e comparação de grupos de águas diferentes com base na sua composição química, mais especificamente, nos elementos químicos mais abundantes. Este têm em conta as proporções dos catiões principais (Ca, Mg, Na, K) e dos aniões principais (Cl, HCO_3^- , SO_4^{2-}), que estão distribuídos por dois triângulos distintos. A conjugação destes triângulos dá-se no meio dos mesmos, formando um losango que fornece a classificação final.



Capítulo Quatro

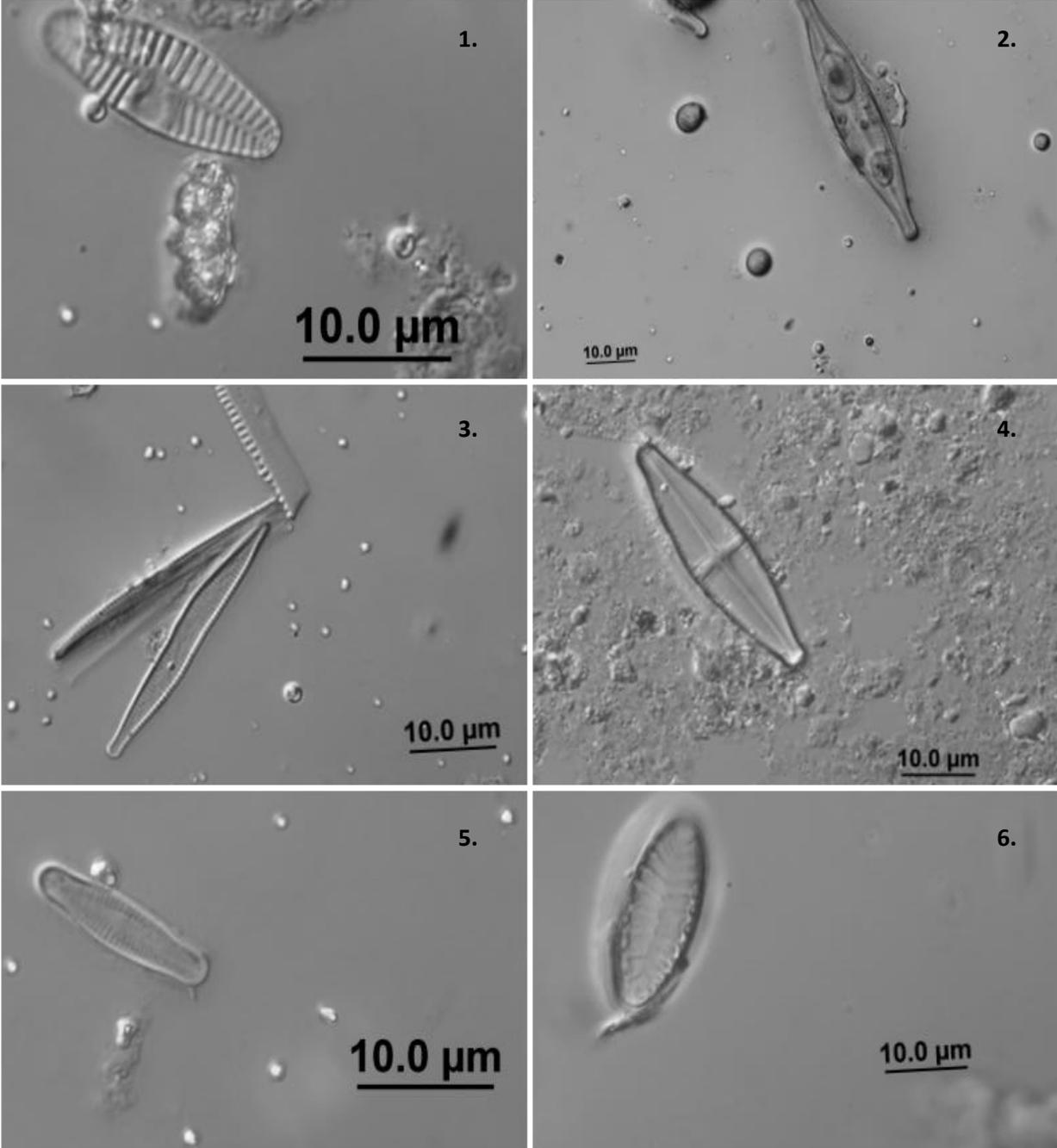
Efeito de metais pesados na comunidade de diatomáceas

4. Efeito de metais pesados na comunidade de diatomáceas

4.1. Diversidade dos Taxa

A diversidade das comunidade de diatomáceas varia de acordo com o seu local de amostragem e com a época do ano, isto porque os organismos não têm todos a mesma importância na natureza e funcionamento do ecossistema.

A qualidade da água, quando avaliada através de índices bióticos, tem em consideração os taxa mais abundantes da comunidade, no entanto, são os taxa menos abundantes ou até raros que contribuem para o aumento da diversidade.

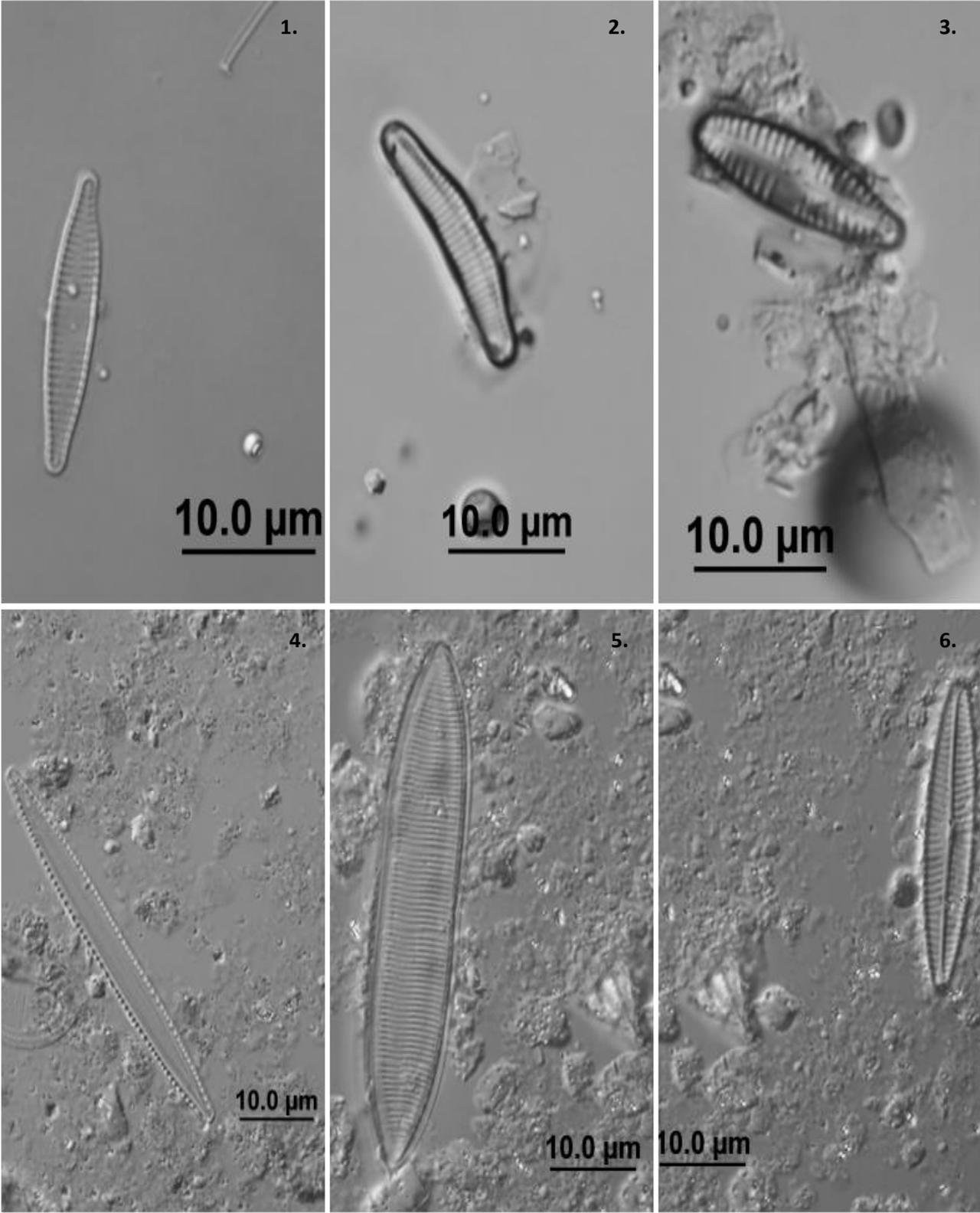


ESTAMPA 4.1

ESTAMPA 4.1

Microfotografias de alguns dos taxa presentes no Complexo Mineiro do Braçal como em Sidi Driss de modo a caraterizar a diversidade dos taxa:

1. *Planothidium lanceolatum* (Brebisson in Kützing) Bukht. var. *elliptica* (Cl.) Bukhtiyarova (Complexo Mineiro do Braçal)
2. *Navicula cryptocephala* Kützing (presente na mina de Sidi Driss e Complexo Mineiro do Braçal)
3. *Fragilaria capucina* Desmazières var. *rumpens* (kutz.) Lange-Betalot (teratológica) (Complexo Mineiro do Braçal)
4. *Stauroneis phoenicenteron* (Nitzsch.) Ehrenberg (Complexo Mineiro do Braçal)
5. *Achnantheidium minutissimum* (Kützing) Czarnecki (mina de Sidi Driss e Complexo Mineiro do Braçal)
6. *Surirella roba* Leclercq (Complexo Mineiro do Braçal)



ESTAMPA 4.2

ESTAMPA 4.2

Microfotografias de alguns dos taxa presentes no Complexo Mineiro do Braçal como em Sidi Driss de modo a caracterizar a diversidade dos taxa:

1. *Fragilaria capucina* Desmazières var. *rumpens* (kutz.) Lange-Betalot (Complexo Mineiro do Braçal)
2. *Eunotia minor* (Kützing) Grunow in Van Heurck (mina de Sidi Driss e Complexo Mineiro do Braçal)
3. *Gomphonema tergestinum* (Grunow in Van Heurck) Schmidt & al.
4. *Nitzschia palea* (Kützing) W. Smith var. *palea* (mina de Sidi Driss e Complexo Mineiro do Braçal)
5. *Tryblionella hungarica* (Grunow) D. G. Mann
6. *Navicula notha* Wallace (mina de Sidi Driss)

4.1.1. Taxa Contados

Na figura 4.1 estão representadas os valores dos taxa contados por cada local de amostragem no Complexo Mineiro do Braçal, e na figura 4.2, na mina de Sidi Driss.

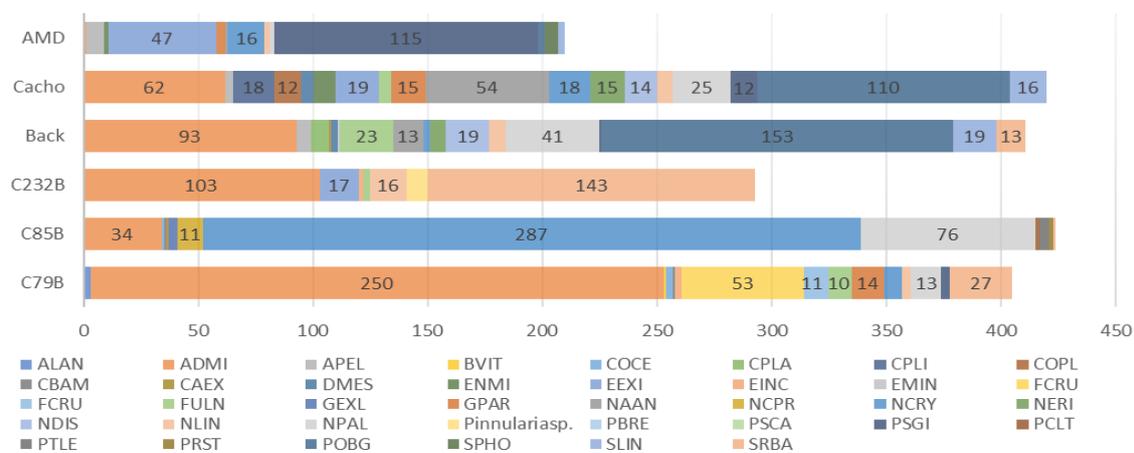


Figura 4.1 - Abundância dos taxa pelo seu local de amostragem no Complexo Mineiro do Braçal, minas do Coval da Mó e do Braçal

Tendo em conta a análise da figura 4.1 podemos afirmar que os locais Cachoeira e C85 apresentam uma maior abundância dos taxa, seguidos pelos locais Background e C79. Os locais com menos taxa são o C232A e o AMD. No entanto, é de notar que os locais mais próximos há mina são o C79 e o C232A que não estão classificados com o maior número de taxa.

O local AMD é o local mais a jusante do rio, e todos os restantes locais encontram -se a montante do local AMD.

Analisada a figura 4.2 podemos referir que o local de amostragem que mais se destaca é o local D1 pela sua grande abundância. Os restantes locais apresentam abundâncias muito semelhantes entre si.

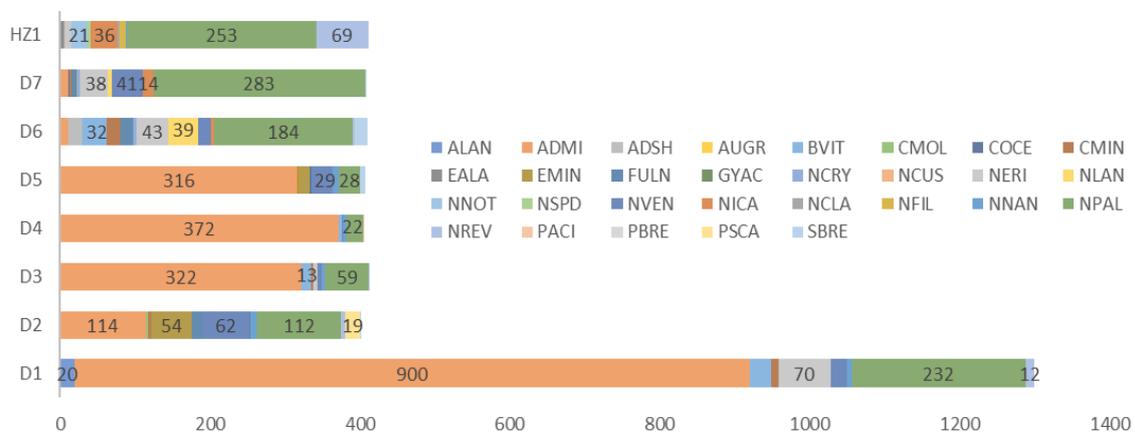


Figura 4.2 - Abundância dos taxa pelo seu local de amostragem na mina de Sidi Driss

Ao comparar a figura 4.1 e 4.2, podemos notar que os locais do Complexo Mineiro do Braçal apresentam uma discrepância maior nas abundâncias do que os locais de amostragem da mina de Sidi Driss.

Todas as contagens efetuadas sofreram uma transformação para dados percentuais para uma análise comparativa mais realística.

4.1.2. Índice de Diversidade – Shannon-Wiener

O índice de Shannon-Wiener ou H' é o índice de diversidade mais utilizado para determinar a diversidade de espécies e expressa-se através da fórmula seguinte:

$$H' = \sum_{i=1}^s \frac{n_i}{N} \times \log_2 \frac{n_i}{N}$$

Onde o s é o número de espécies, n_i representa o número de indivíduos da espécie i e o N o número total de indivíduos.

O índice de Shannon-Wiener pode ser calculado usando o programa OMNIDIA versão 5.5. Este programa foi criado em 1993 e permite a gestão de arquivos taxonómicos, de inventários e o cálculo de diversos índices, tanto de diversidade como de qualidade.

O índice de H' foi calculado com a versão 5.5 do programa do OMNIDIA representado na figura 4.3 para todos os locais de amostragem de Sidi Driss e do Complexo Mineiro do Braçal.

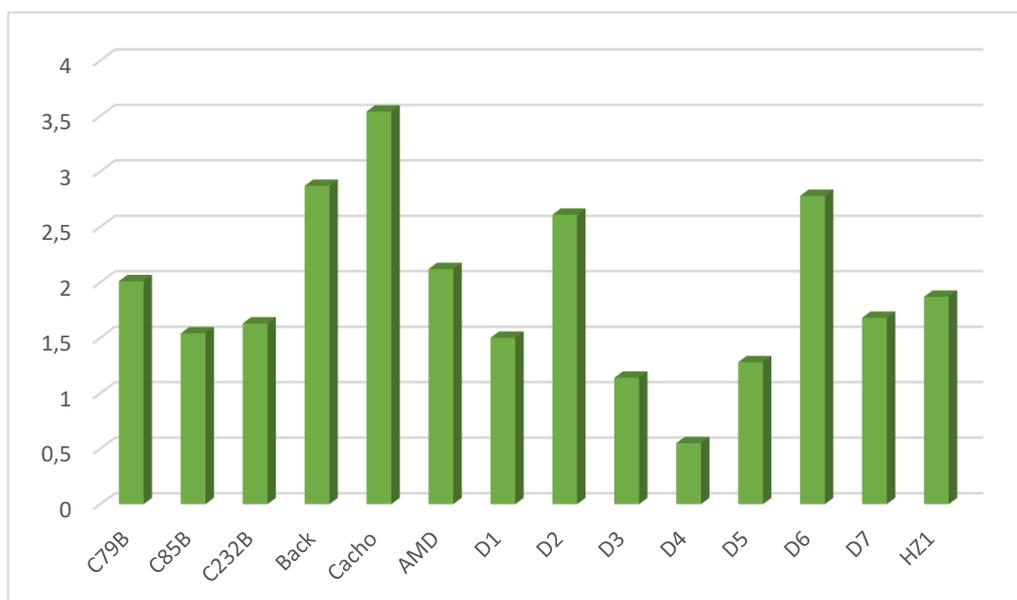


Figura 4.3 - Representação espacial do índice de H' nos vários locais amostrados da mina de Sidi Driss (D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7 e HZ1) e Complexo Mineiro do Braçal (C79, C85, C232A, Background, Cachoeira e AMD).

Ao analisarmos a figura 4.3 podemos referir que os locais D3, D4 e D5 são os locais de amostragem de Sidi Driss com os valores mais baixos do índice de Shannon-Wiener, assim como os locais de C85B e C232B apresentam os valores mais baixos no Complexo Mineiro Braçal, no entanto continuam a ser mais altos do que as de Sidi Driss.

No geral, os locais com valores de H' mais elevados são a Cachoeira, seguida pela Background e pelo D6.

4.2. Ecologia das Diatomáceas

4.2.1. Caracterização dos locais de amostragem em relação ao pH, estado trófico e nível sapróbico

A caracterização ecológica das diatomáceas pode auxiliar na análise das massas de água doce. Os taxa dominantes são os que se encontram, pelo que um local pode ser caracterizado do ponto de vista do pH, estado trófico e nível sapróbico, analisando a ecologia dos taxa dominantes de acordo com a tabela 4.1.

O nível sapróbico refere-se genericamente à da presença de matéria orgânica e de oxigénio.

O estado trófico é definido pelas concentrações de azoto inorgânico e de componentes de fósforo na água. Segundo, Van Dam, para além dos componentes referidos, o estado trófico também é definido pela presença de sílica e de carbono inorgânico.

A distribuição ecológica das diatomáceas é influenciada pelo pH do meio que condiciona a sua composição taxonómica. Quando o pH de um local não é apropriado para um determinado táxon, este rapidamente diminui em abundância quando comparada com a abundância de outros taxa cujo pH ótimo é o que ocorre no local em estudo.

Estado Trófico	Oligotrofia	Fósforo total (µg/l) <5	Azoto total (µg/l) <200
	oligo - mesotrofia	Fósforo total (µg/l) entre 5 - 10	Azoto total (µg/l) entre 200 – 400
	mesotrofia		
	meso - eutrofia	Fósforo total (µg/l) entre 10 - 30	Azoto total (µg/l) entre 300 – 650
	eutrofia		
	hipereutrofia	Fósforo total (µg/l) > 100	Azoto total (µg/l) > 1500
	Oligo a eutrofia		
Nível sapróbico	oligossaprobria	% saturação de oxigénio > 85	CBO5* (mg/l) <2
	β-mesossaprobria	% saturação de oxigénio entre 70 - 85	CBO5 (mg/l) entre 2- 4
	α-mesossaprobria	% saturação de oxigénio entre 25 - 70	CBO5 (mg/l) entre 4 -13
	α -mesopolissaprobria	% saturação de oxigénio entre 10 - 25	CBO5 (mg/l) entre 13 - 22
	polissaprobria	% saturação de oxigénio < 10	CBO5 (mg/l) > 22
pH	acidobionte	ocorrência óptima a um pH < 5,5	
	acidofílico	ocorre principalmente em pH < 7	
	neutrófilo	ocorre principalmente com valores de pH cerca de 7	
	alcalifílico	ocorre principalmente em pH > 7	
	alcalibionte	exclusivamente em pH > 7	
	indiferente	não aparenta óptimo	

* Carência bioquímica de oxigénio passados 5 dias a 20°C.

Figura 4.4 – Classificação das massas de água relativamente ao pH, estado trófico e nível sapróbico segundo Van Dan et al., Adaptado de (A. Luís, 2007).

4.2.1.1. pH

As amostras D1, D2, D3 e D4 são amostras da mina de Sidi Driss com elevada concentração de taxas neutrófilos (por exemplo, *Achnanthydium minutissium* e *Nitzschia palea*). Os locais D5, D6, D7 e HZ1 também apresentam uma abundância de taxa neutrófilos, no entanto, apresentam também taxa alcalifílicos, como por exemplo, *Navicula veneta*, na amostra D5 e D7, *Navicula erifuga*, presente na amostra D6 e D7, *Navicula lanceolata*, na amostra D6, e *Nitzschia reversa*, presente na amostragem HZ1.

No complexo mineiro do Braçal a amostra do local C79B apresenta uma abundância de taxa neutrófilos, por exemplo, *Achnanthydium minutissium* e *Fragilaria capucina*. O local C85B também é representado por abundância em taxa de neutrófilos tais como *Navicula cryptocephala* e *Nitzschia palea*.

O local de amostragem C232B apresenta os taxa *Surirella roba*, um exemplo de acidofílico, e *Achnanthydium minutissium*, exemplo de neutrófilo.

Os locais de amostragem Background e Cachoeira são locais com abundância em taxa neutrófilos, com o *Achnanthydium minutissium* e o *Karayevia oblongella*, no entanto, o local Cachoeira tem como dominante o táxon *Navicula angusta*, um exemplo de uma espécie de acidofílica.

A amostragem do local AMD é caracterizado pelos taxa *Pinnularia subgibba* e *Eunotia exigua*, sendo este último bom exemplo de uma espécie acidobionte.

4.2.1.2. Estado trófico

O nível trófico dos taxa dos locais da mina de Sidi Driss não difere muito, este varia desde indiferente (amostra D1 a D5) a hipereutrofia (D6 a HZ1), sendo assim característica de locais com níveis de fósforo total superior a 100 µg/L e azoto total superior a 1500 µg/L.

As amostras do Complexo Mineiro do Braçal variam de indiferente (C79B, C85B e AMD) a oligotrofia (C232B, Background e Cachoeira), que neste caso representam níveis de fósforo total inferior a 5 µg/L e de azoto total 200 µg/L.

4.2.1.3. Nível sapróbico

As amostras D1, D2, D3, D4 e D5 de Sidi Driss apresentam um nível sapróbio de β-mesossaprobria, que indica que os níveis de oxigénio variam entre 70 e 85% e que a carência bioquímica do oxigénio passados cinco dias (CBO5) varia entre 2 a 4 mg/L.

Quanto às restantes amostras da mina de Sidi Driss, D6, D7 e HZ1, podemos afirmar que estas são consideradas polissapróbicas representando assim níveis de saturação de oxigénio com percentagens inferiores a 10% e CBO5 superiores a 20mg/L.

Na região do Complexo Mineiro do Braçal, as amostras podem se dividir em três grupos, as que são β-mesossapróbicas, as que pertencem à oligassaprobria e à α-mesossaprobria.

O local C79B é caracterizado por possuir uma saturação de oxigénio com percentagens entre os 70 e os 85%, assim como um CBO5 entre 2 a 4 mg/L.

Já os locais C85B e AMD apresentam níveis de saturação de oxigénio em percentagens entre 25 e 70%, e níveis de COB5 de 4 a 13 mg/L, sendo característico de α-mesossaprobria.

Os restantes locais, C232B, Background e Cachoeira são oligassapróbicos apresentando como características típicas uma saturação percentual de oxigénio superior a 85 % e CBO5 com níveis inferiores a 2mg/L.

4.2.1.4. Geral

A um nível geral podemos afirmar que embora separados geograficamente, com geologias e climas diferentes, a mina de Sidi Driss e o Complexo Mineiro do Braçal apresentam locais com semelhanças tanto no pH, como no estado trófico e nível de sapróbico, como é o caso de D1, D2, D3, D4 e D5 de Sidi Driss e C79B do Complexo Mineiro do Braçal.

Os restantes locais variam só no nível sapróbico como é o caso do C85 e dos locais mencionados acima, sendo este α -mesossapróbico e não β -mesossapróbico.

Tendo em análise só a mina de Sidi Driss podemos notar que existem dois grupos distintos no que respeita ao nível sapróbico mas que têm em comum taxas neutrófilos, considerando o pH.

O mesmo não acontece no Complexo Mineiro do Braçal. Dos 6 locais amostrados só o Background e a Cachoeira apresentam características idênticas no pH, nível sapróbico e estado trófico.

Os restantes locais apresentam características comuns (pH/nível sapróbico ou nível trófico), como é o caso dos locais C79B e C85B em que diferencia o nível sapróbico, o C232B, Background e Cachoeira que diferem nos valores de pH, e o caso do AMD e C85 onde se diferenciam nos tipos de taxa característicos de pH.

4.2.2. Taxa dominantes e sub-dominantes

Os organismos presentes em qualquer massa de água não têm o mesmo significado na caracterização do meio.

Os taxas dominantes, aqueles que apresentam uma maior abundância, são os mais bem adaptados ao meio e por isso, são determinantes na avaliação das alterações do meio onde ocorrem.

Os taxa sub-dominantes também apresentam características importantes que não podem ser transmitidas pelos dos taxa dominantes, isto é, algumas características são confirmadas ou transmitidas pelos taxa que não são dominantes.

4.2.3. Ecologia dos taxa dominantes

Achnanthydium minutissimum e *Nitzschia palea* são os taxa mais abundantes nos 8 locais de amostragem da mina de Sidi Driss. Já no Complexo Mineiro do Braçal os taxa dominantes são *Achnanthydium minutissimum*, *Navicula cryptocephala*, *Surirella roba*, *Karayevia oblongella* e *Pinnularia subgibba*.

A espécie *Achnantheidium minutissimum* é uma espécie abundante na maior parte dos habitats, independentemente das suas condições. É considerada, por muitos autores, como sendo o primeiro colonizador por ser capaz de invadir áreas criadas devido a mudanças nos fatores físicos e químicos. Esta espécie não é muito comum em locais onde o pH seja inferior a 5, no entanto já foi encontrada em locais com pH de 4,3 até 9,2. Pode habitar em locais com níveis de saturação de oxigénio entre os 70% e os 85% (Van Dam et al., 1994; Denicola, 2000; Luís, 2007; Sabater, 2000; Verb & Vis, 2000).

Nitzschia palea é conhecida por ser comum e bem distribuída nas massas de água, por isso pode ser encontradas em locais de água doce e salgada (Çelekli et al., 2018). Apresenta uma tolerância a locais contaminados por metais pesados e/ou por poluição orgânica. Consegue, ainda, suportar locais onde o pH seja baixo, embora seja mais comum em locais de pH próximo ou igual a 7. Podemos encontrá-los em locais com saturação de oxigénio inferior a 10%, níveis de fósforo superiores a 100 µg/L e azoto inferior a 1500 µg/L (Çelekli et al., 2018; Dalu et al., 2016; El-Sherif et al., 1989; Gómez et al., 2009).

Navicula cryptocephala é uma espécie típica de lugares de água doce com níveis de pH perto de 7, saturação de oxigénio entre 25% a 70%. No entanto, esta espécie pode ser encontrada em certos locais poluídos, em especial se a poluição for inorgânica, orgânica ou de restos de exploração mineira, visto que são tolerantes às mudanças (Çelekli et al., 2018; Gómez et al., 2009; Poulíčková et al., 2010).

As espécies *Surirella roba*, *Karayevia oblongella* e *Pinnularia subgibba* são espécies típicas de água doce. *Surirella roba* e *Karayevia oblongella* são caraterísticos de ambientes em que a saturação de oxigénio é superior a 85%, níveis de fósforo inferiores a 5 µg/L e azoto inferior a 200 µg/L. Entretanto, enquanto *Karayevia oblongella* ocorre em locais com pH próximo de 7, *Surirella roba* ocorre habitats onde o pH é inferior a 7, sendo por isso encontrado em locais influenciados por drenagem ácida e baixa condutividade, não tolerando a poluição orgânica (Denicola, 2000; Smucker & Vis, 2011).

4.2.4. Ecologia dos taxa sub-dominantes

Na mina de Sidi Driss os taxa *Navicula veneta*, *Navicula erifuga*, *Nitzschia palea* e *Nitzschia reversa* representam os grupos sub-dominantes. As espécies *Achnantheidium minutissimum*, *Eunotia exigua*, *Nitzschia palea* e *Fragilaria capucina* são os taxa sub-dominantes do Complexo Mineiro do Braçal.

O género *Nitzschia* encontra-se representado pelas espécies *Nitzschia palea* e *Nitzschia reversa*. Enquanto a *Nitzschia palea* habita na maior parte dos cursos de água, a *Nitzschia reversa* só é

encontrada em locais de água doce. Pode-se afirmar que ambas as espécies são tolerantes à poluição, no entanto, a *Nitzschia reversa* é extremamente sensível às mudanças de estação do ano, mudanças de temperatura (Çelekli *et al.*, 2018; Dalu *et al.*, 2016; El-Sherif *et al.*, 1989; Gómez, Licursi & Cochero, 2009; Smucker & Vis, 2011).

Navicula veneta e *Navicula erifuga* são as espécies do gênero *Navicula* encontradas em abundância, e podem ser encontradas em ambientes de água doce e salgada, sendo ambas tolerantes à poluição. *Navicula erifuga* é comum ser encontrada em regiões com elevada condutividade. *Navicula veneta* é típica de ambientes com pH superior a 7, podendo ser encontrada em locais de pH baixo, e em zonas em que a saturação de oxigênio esteja compreendida entre 5% e 85% (Dalu *et al.*, 2016; Delgado & Pardo, 2015; Gómez *et al.*, 2009; Poulíčková *et al.*, 2010).

O gênero *Eunotia* é bem representado em águas ácidas, representado, neste caso, pela *Eunotia exigua*, um acidobionte. É uma espécie referida em locais contaminados por AMD e por metais pesados, que mostram pH de 2 ou 3, são, por isso, consideradas tolerantes à poluição (Van Dam *et al.*, 1994; Denicola, 2000; Rivera *et al.*, 2019; Smucker & Vis, 2011).

Os taxa *Achnantheidium minutissimum* e *Fragilaria capucina* são mais exemplos de taxa sub-dominantes presentes neste estudo. Ambos podem ser encontrados em cursos de água doce e salgada, e de preferência em locais onde o pH seja perto ou igual a 7, e os níveis de saturação de oxigênio estejam entre 70% e 85% (Çelekli *et al.*, 2018; Van Dam *et al.*, 1994).

4.3. Índices Diatomológicos

Tendo em conta a sensibilidade a alterações ambientais e a distribuição ecológica das espécies de diatomáceas, foram desenvolvidos índices com o intuito de avaliar a qualidade biológica da água através de um valor numérico de uma escala já estabelecida com base em certos parâmetros como as análises físicas e químicas.

Com este recurso foram criados vários índices diatomológicos como por exemplo, Descy (1979) que criou o índice que relaciona os parâmetros físico-químicos com as diatomáceas com cinco classes de poluossensibilidade, Leclercq & Maquet (1987), relacionado com novos valores de “valência sapróbica” e para o “valor indicador” dos índices sapróbicos, Prygiel & Coste (2000), responsáveis pelo IBD, e CEMAGREF (1982-84), responsáveis pelo IPS e CEE, no entanto a maioria tem em conta um número limite de parâmetros avaliados, tais como, oxigênio dissolvido, CBO, fosfatos e nitratos.

Com o aumento do interesse nestes estudos envolvendo as diatomáceas na avaliação da qualidade da água, foi elaborada, nos anos 70, a primeira lista de diatomáceas para a avaliação da qualidade da água, seja esta em cursos naturais ou canalizada (Coste & Leynaud, 1974).

Devido a um trabalho realizado na região francesa de Rhône – Méditerranée – Corse, Coste (1982) propôs as primeiras versões do Índice de Polluosensitivité (ou em inglês, Index of Pollution Sensitivity – IPS). Este índice incorpora o maior número de taxa na sua base de dados devido à constante atualização da mesma.

Descy & Coste (1991) criaram o índice de CEE ou CEC (Commission for Economical Community Index) que inclui cerca de 233 taxa na sua base de dados.

Mais recentemente, em 2000, foi criado o Index Biological Diatom, IBD, por Prygiel & Coste. Este índice foi criado com o objetivo de ajudar técnicos não especialistas em taxonomia incluindo apenas 209 taxa na sua base de dados.

Estes três índices referidos são os índices mais usados na Europa e em Portugal para o estudo de diatomáceas, e conseqüentemente foram utilizados ao longo deste estudo (Taylor *et al.*, 2005).

Cada índice (IBD, IPS e CEE) apresenta uma base de dados própria com os taxa de diatomáceas selecionados (J. C. Taylor *et al.*, 2005).

Os valores apresentados na tabela 2 foram o resultado de cálculos dos índices recorrendo ao programa OMNIDIA. Estes valores podem variar de 1 a 20 de acordo com o índice calculado.

Todos os índices indicados anteriormente, com exceção do índice CEE, são calculados segundo a fórmula,

$$ID = \frac{\sum_{j=1}^n A_i I_i V_i}{\sum_{j=1}^n A_i V_i}$$

onde, A_i representa a abundância relativa da espécie i , I_i representa o “índice de sensibilidade” da espécie i (este varia de 1 a 5) e V_i que representa o “valor indicador” da espécie i (varia de 1 a 3).

O índice de CEE é, por outro lado, calculado com base na utilização de uma tabela de dupla entrada, elaborada com base em estudos utilizando a Análise em Componentes Principais tendo sido extraída do cruzamento dos dados biológicos, físico e químicos.

A tabela de dupla entrada é composta por 8 grupos de taxa, presentes na horizontal, classificados por ordem de sensibilidade onde o grupo 1 é o mais sensível e o grupo 8 o menos sensível. Na vertical são apresentados 4 sub-grupos de taxa que são diferenciados pela distribuição geográfica e dos biótipos definidos pela alcalinidade e mineralização.

O primeiro sub-grupo engloba taxas que preferem regiões iniciais dos cursos de água, sendo ácidas ou alcalinas. O segundo sub-grupo engloba as zonas médias do percurso de águas alcalinas. O terceiro refere-se à parte inferior das zonas médias. O quarto e último sub-grupo abrange estuários e meios fortemente mineralizados. A interseção dos grupos e sub-grupos revela o valor indicial (V), sendo que, os que contêm 50% ou uma percentagem maior de abundância são os taxa mais importantes (Almeida, 1998).

Os índices de análise da qualidade da água são apresentados com base na Diretiva – quadro da água/ Lei da água, no Anexo V, que está representada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 -Classes de qualidade da água em função do valor numérico apresentado pelos índices diatomológicos IPS, IBD e CEE com uma escala entre 1 e 20.

	IPS	IBD	CEE
Má	$IPS < 5,75$	$IBD < 5$	$CEE < 4$
Mediocre	$10,5 > IPS \geq 5,75$	$9 > IBD \geq 5$	$8 > CEE \geq 4$
Razoável	$12,88 > IPS \geq 10,5$	$13 > IBD \geq 9$	$12 > CEE \geq 8$
Boa	$17,63 > IPS \geq 12,88$	$17 > IBD \geq 13$	$18 > CEE \geq 12$
Excelente	$IPS \geq 17,63$	$IBD \geq 17$	$CEE \geq 18$

Depois de analisar a tabela é de reparar que os índices mais semelhantes entre si são o IPS e o CEE. O IBD o índice que apresenta os valores mais elevados.

A região da mina de Sidi Driss é apresentada como tendo os locais mais poluídos devido a apresentar mais locais classificados como de má qualidade ou de qualidade medíocre. Por outro lado, o Complexo Mineiro do Braçal é classificado, de maneira geral, como uma qualidade de bom, sendo só um local de amostragem classificado com qualidade razoável/medíocre.

Tabela 4.2 - Valores dos índices CEE, IBD e IPS das amostras recolhidas no Complexo Mineiro do Braçal e na mina de Sidi Driss.

		IPS	IBD	CEE
Complexo Mineiro do Braçal	C79B	16,9	19,9	15,3
	C85B	10,1	12,4	7,7
	C232B	19,4	20	17,9
	Back	14,1	19	13
	Cacho	15,4	19,4	13,4
	AMD	18,8	19,3	10,3
Sidi Driss	D1	11,1	16,8	16,6
	D2	7,2	13,7	10,9
	D3	13,1	17,9	17,5
	D4	17,1	19,1	19,2
	D5	14,1	17,6	14,3
	D6	5,6	11	7,1
	D7	2,2	6,2	2,9
	HZ1	3,3	7,5	2

Os valores apresentados na tabela 4.2 representam os valores gerais do índice do IPS. No entanto, tal como indica a Diretiva Quadro de Água, é necessário ter em conta a tipologia dos rios em estudo, portanto decidiu-se fazer este mesmo estudo para observar as alterações (Tabela 4.3).

Depois de avaliado o tipo de rios que banham a região do Complexo Mineiro do Braçal, sabe-se que estes são classificados como Rios do Norte de Pequena Dimensão. No caso da Tunísia, que não segue esta diretiva, escolhemos a tipologia de Rios Calcários do Algarve, sendo que esta tipologia é a mais aproximada à existente na região da Tunísia, mais precisamente, na mina de Sidi Driss.

Tabela 4.3 - Valores base do Plano de Gestão de Região Hidrográfica 2016/2021 para análise do IPS segundo a tipologia de rios da Diretiva Quadro de Água.

Sistema de classificação para diatomáceas segundo a tipologia de rios					
Tipo Nacional	Excelente	Bom	Razoável	Medíocre	Mau
Rios do Norte de pequena dimensão	≥0,97	[0,73 - 0,97[[0,49 - 0,73[[0,24 - 0,49[[0 - 0,24[
Calcários do Algarve	≥0,80	[0,60 - 0,80[[0,40 - 0,60[[0,20 - 0,40[[0 - 0,20[

Numa análise geral, podemos afirmar que os locais referentes ao Complexo Mineiro do Braçal apresentam um melhor estado ecológica das águas, do que os locais referentes à mina de Sidi

Driss, sendo por isso, as massas de água da mina de Sidi Driss, segundo as análise de IPS, mais poluídas que as massas de águas presentes no Complexo Mineiro do Braçal.

Tabela 4.4 -Valores do índice IPS segundo uma análise por tipologia de rios da Diretiva Quadro de Água

		IPS Omnidia	IPS Ref.	IPS - DQA
Complexo Mineiro do Braçal	C79B	16,9	19	0,89
	C85B	10,1	19	0,53
	C232B	19,4	19	1,02
	Back	14,1	19	0,74
	Cacho	15,4	19	0,81
	AMD	18,8	19	0,99
Sidi Driss	D1	11,1	16,35	0,68
	D2	7,2	16,35	0,44
	D3	13,1	16,35	0,80
	D4	17,1	16,35	1,05
	D5	14,1	16,35	0,86
	D6	5,6	16,35	0,34
	D7	2,2	16,35	0,13
	HZ1	3,3	16,35	0,20

Numa análise comparativa entre os dois tipos de estudo do IPS, podemos afirmar que, no Complexo Mineiro do Braçal, não houve diferença na classificação da qualidade ecológica das massas de água. Já na mina de Sidi Driss, é possível notar uma evolução positiva na qualidade ecológica das massas de água, no entanto, este índice continua a não ser a melhor análise para a mina de Sidi Driss.



Capítulo Cinco

Comparação das espécies de diatomáceas presentes
na mina de Coval de Mó nos anos 2002 e 2020

5. Mina de Coval de Mó: Comunidades de diatomáceas em 2020 e em 2002

Este capítulo 5 destina-se a analisar a evolução de três locais da mina de Coval de Mó, que foram estudados previamente por Ferreira da Silva *et al.* (2009).

5.1. Comunidade de diatomáceas em 2020 e em 2002

As comunidades de diatomáceas variam com os anos e estações do ano devido às mudanças químicas e físicas do seu habitat.

Em 2002 foi efetuado um estudo sobre o efeito dos metais pesados em comunidades de diatomáceas epilíticas. A figura 5.1 representa as comunidades presentes nos locais C79, C85, C232, nos anos 2020 e 2002. A colheita das amostras foi efetuada na estação primaveril, tanto no ano 2020 como em 2002, como também no mesmo mês.

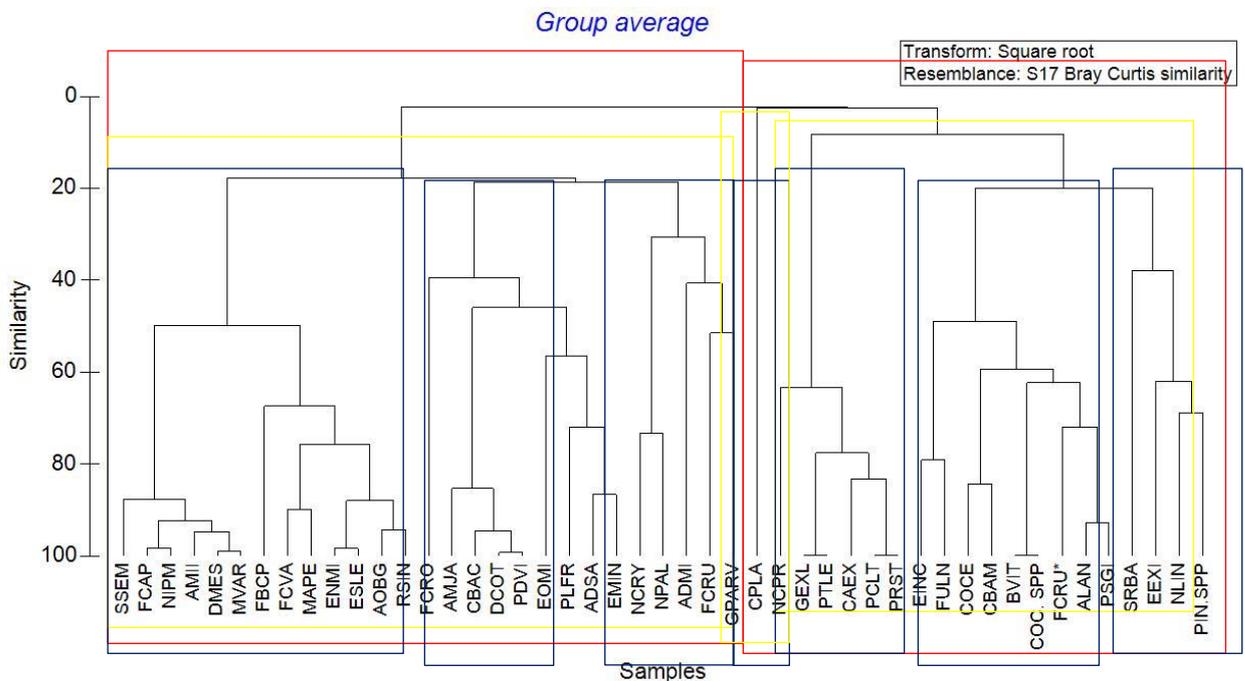


Figura 5.1 - Análise das comunidades de diatomáceas da região da mina de Coval de Mó no ano de 2002 e no ano de 2020, através de um dendrograma. Grupos identificados por caixas em cores diferentes.

Através de um estudo da figura 5.1 podemos observar que existem dois grupos específicos, um grupo que representa o ano de 2002 e outro grupo que representa as comunidades de 2020, tendo em conta uma similaridade de 0%, a vermelho.

Há medida que a similaridade vai aumentando, podemos ver que, os dois grandes se dividem em 3 subgrupos (amarelo), que posteriormente, vão ser separados em 7 grupos (azul).

Embora a maior parte das espécies não seja comum aos dois anos, espécies como *Achnanthis minutissimum*, *Fragilaria capucina*, *Navicula cryptocephala* e *Nitzschia palea* são

exceção à regra, uma vez que se encontram presentes nos dois anos no local C79, mas com uma menor abundância em 2020 em comparação com o ano 2002.

Nas amostras C85 e C232, poucas espécies se mantêm, no entanto, ao contrário do que acontece com a amostra C79 nem todas aumentam a sua abundância. Um exemplo é a amostra C85, onde as espécies, *Achnanthydium minutissimum*, *Navicula cryptocephala* e *Nitzschia palea*, se mantêm, a diferença está presente na sua abundância. O *Achnanthydium minutissimum* apresenta uma abundância relativa inferior em comparação com o ano de 2002, por outro lado, as espécies, *Navicula cryptocephala* e *Nitzschia palea* aumentaram a sua abundância em 2020, tendo em conta os dados de 2002.

Na amostra C232 acontece o mesmo que na amostra C85, as espécies *Achnanthydium minutissimum* e *Eunotia exigua*, mantêm-se na amostragem de 2020, no entanto, em comparação com o estudo realizado em 2002, a espécie *Achnanthydium minutissimum* apresentou uma diminuição na sua abundância, e a espécie *Eunotia exigua* apresentou um aumento neste ano 2020.

Estas diferenças podem ser comprovadas na figura 5.2.

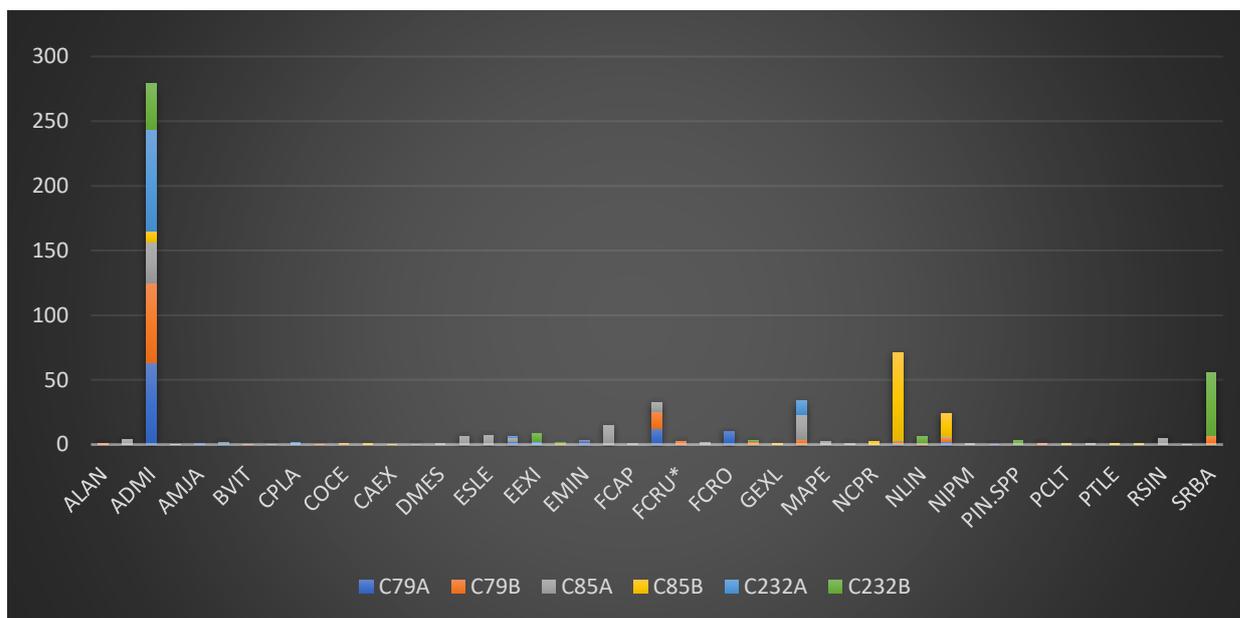


Figura 5.2 - Espécies presentes nos locais de amostragem do ano de 2002 e do ano de 2020. *FCRU representa as espécies que se encontram deformadas do taxa FCRU.

5.2. Os taxa dominantes

Os taxa dominantes são representados pelas espécies que apresentam uma maior abundância relativa em cada local de amostragem, em relação aos outros taxa presentes.

No ano de 2002, *Achnanthydium minutissimum* dominava o local C79A com uma abundância relativa de cerca de 63%. Esta espécie também foi a mais abundante nos locais C85A e C232A, sendo que o C85A apresentou uma abundância relativa de 32% e 79% para o local C232A.

Quando analisados em 2020, os locais de amostragem C79B, C85B e C232B apresentaram diferentes comunidades daquelas encontradas em 2002.

O local C79B, embora tenha sofrido algumas alterações na sua comunidade, mantém a espécie *Achnanthydium minutissimum* como o táxon abundante, com uma abundância relativa praticamente (63% em 2002 e 62% em 2020).

O local C85B é, atualmente, dominado por *Navicula cryptocephala*. Esta espécie apresenta uma abundância relativa de cerca de 68%. O local C232B é dominado por *Surirella roba*, com uma abundância relativa de cerca de 49%.

Achnanthydium minutissimum é uma espécie extremamente frequente, sendo indicada como oligotrófica e oligosapróbico, o que indica uma boa qualidade de água. No entanto, esta espécie pode ser resistente a contaminações de águas por metais pesados, em especial em lugares contaminados por Pb, Cd, Zn e Cu (Van Dam et al., 1994; Denicola, 2000; Luís, 2007; Sabater, 2000; Verb & Vis, 2000).

A espécie *Surirella roba* é conhecida por ocorrer em meios com pH inferiores a 7, e pode ser encontrada em locais afetados por drenagens ácidas. *Navicula cryptocephala* é conhecida por preferir locais com pH neutro, ao contrário da *Surirella roba*, mas pode ser encontrada em locais poluídos por metais pesados (Çelekli et al., 2018; Denicola, 2000; Gómez et al., 2009; Pouličková et al., 2010; Smucker & Vis, 2011).

5.3. Os taxa subdominantes

Os taxa subdominantes são as espécies mais abundantes a seguir às espécies dominantes.

Em 2002, as espécies subdominantes estão representadas através dos taxa, *Fragilaria capucina* var. *rumpens* e *Gomphonema parvulum*.

No local C79A a espécie *Fragilaria capucina* var. *rumpens* foi a segunda espécie mais abundante a seguir *Achnanthydium minutissimum* com uma abundância relativa de cerca de 13%.

Gomphonema parvulum foi o táxon subdominante nos locais de amostragem C85A e C232A. *Gomphonema parvulum* apresentou uma abundância relativa de cerca de 19%, em C85A, e de 11%. O local C85A foi representado por duas espécies abundantes, *Fragilaria capucina* var. *rumpens* e *Fragilaria bíceps*, esta última representada por 15% de abundância relativa.

Com este novo estudo é possível notar que desde 2002 até 2020 os locais sofreram algumas mudanças na maior parte dos locais.

Tal como em 2002, o local C79B apresentou *Fragilaria capucina* var. *rumpens* como subdominante (16% da abundância relativa). É de notar que cerca de 3% das valvas contadas apresentaram deformações.

Nitzschia palea foi subdominante no local C85B com uma abundância relativa de 18%. A espécie *Achnanthydium minutissimum* está representada com 35% no local C232B, sendo assim, o táxon subdominante deste local.

O género *Fragilaria* está registado como dominante em locais contaminados por metais, em especial, quando essa contaminação ocorre nos sedimentos, estando o elemento Cu frequentemente presente, de acordo com o estudo efetuado por Ferreira da Silva et al. (2009). A adaptação das espécies deste género a meios contaminados por metais pode levar a algumas deformações na estrutura da sua valva. A *Fragilaria capucina* var. *rumpens* foi um exemplo neste estudo, como em 2002. Sabe-se que nesse ano metade da abundância contada apresentava uma deformação na sua estrutura, e em 2020, aconteceu o mesmo, mas a uma abundância relativa de 3%. Esta espécie é abundante/subdominante e frequente (ocorre em 2002 e em 2020) no local C79, considerado um local contaminado com metais pesados (Cattaneo et al., 2004; Çelekli et al., 2018; Van Dam et al., 1994; Ferreira da Silva et al., 2009).

Gomphonema parvulum e *Achnanthydium minutissimum* subdominante ou dominante nos estudos comparados, podem ser encontrados tanto em locais poluídos como em locais não poluídos. É tolerante a cursos de água contaminados por metais resultantes de extrações mineiras (Van Dam et al., 1994; Denicola, 2000; Ivorra et al., 2002; Luís, 2007; Sabater, 2000; Verb & Vis, 2000).

Achnanthydium minutissimum e *Nitzschia palea* são espécies frequentes, que apresentam preferências por locais de pH neutro. No entanto, ambas são tolerantes a locais contaminados por metais pesados, e de pH baixo, sendo que, *Nitzschia palea* também pode ser encontrada em ambientes marinhos (Çelekli et al., 2018; Dalu et al., 2016; Van Dam et al., 1994; Denicola, 2000; Gómez et al., 2009; Luís, 2007; Sabater, 2000; Smucker & Vis, 2011; Verb & Vis, 2000).

5.4. Índice de Diversidade – Shannon-Wiener

O índice de Shannon-Wiener (H') foi calculado para os locais C79B, C85B e C232B, com o auxílio do programa OMNIDIA, e o índice H' do ano 2002 (tabela presente no Anexo III . 3) foi retirado do artigo (Ferreira da Silva et al., 2009), dos locais C79A, C85A e C232A.

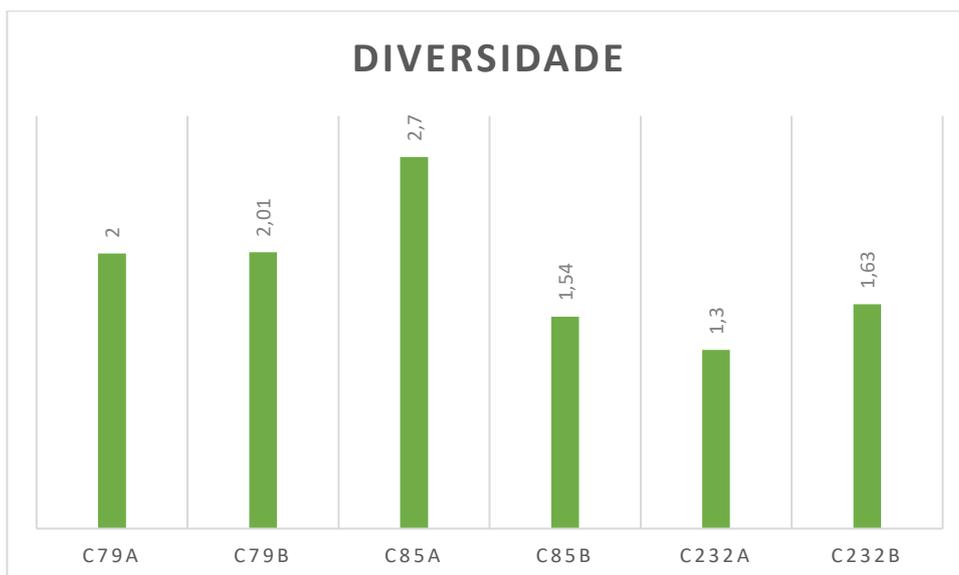
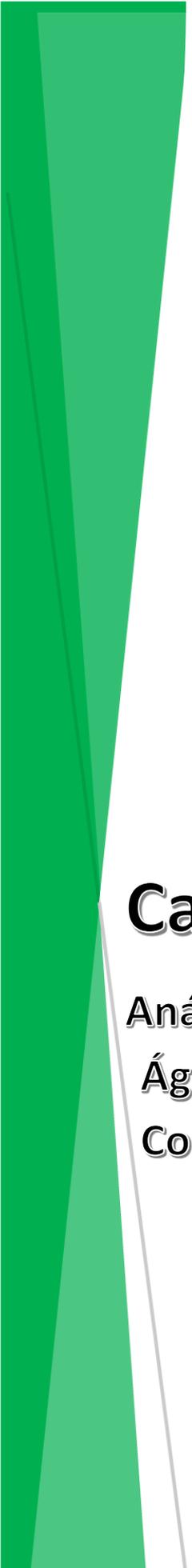


Figura 5.3- Representação espacial do índice de Shannon-Wiener H' nos vários locais de amostragem, C79, C85 e C232, nos anos 2009 e 2020. Os locais C79A, C85A e C232A, correspondem ao ano de 2002, e os locais C79B, C85B e C232B, representam o ano de 2020.

A diversidade em espécies no local C79 é semelhante para os dois anos em estudo (A – 2002 e B – 2020) – Figura 5.3. O local C85 em 2002 apresentou uma diversidade mais elevada ($H' = 2,7$) do que em 2020 ($H' = 1,54$), enquanto que no local C232 a diversidade foi ligeiramente superior em 2020 (C232B) comparando com 2002 (C232A).



Capítulo Seis

Análise e Comparação de Resultados de Amostras de
Águas Superficiais da Mina de Sidi Driss e do
Complexo Mineiro do Braçal

6. Análise e Comparação de Resultados de Amostras de Águas Superficiais da Mina de Sidi Driss e do Complexo Mineiro do Braçal

6.1. Introdução

A caracterização dos cursos de água do ponto de vista físico-químicos (i.e.: pH, condutividade, temperatura, oxigênio dissolvido, nutrientes, matéria orgânica, pesticidas, outros produtos orgânicos, metais) é essencial para a preservação ou remediação dos recursos hídricos.

Em regiões de minas, onde existiu e/ou existe a sua exploração, os minerais depositados nas escombrelas podem afetar a qualidade dos cursos de água que as envolvem devido aos materiais que as compõem.

As escombrelas compostas por rejeitos da exploração dos minérios, que já não são economicamente viáveis, no entanto estes possuem na sua composição metais pesados e elementos traço que podem ser extremamente prejudiciais para os ecossistemas destes cursos dos cursos de água circundantes.

Estes metais pesados e elementos traço são transportados para os cursos de água através da diluição do minério ou, quando este é pequeno e leve, como poeira, é transportado pelo vento.

O aumento da concentração destes metais pode provocar uma alteração nos níveis de pH, acidificando as águas, e alterando a sua alcalinidade. Esta alteração de parâmetros físico-químicos pode ser prejudicial para o ecossistema (Borg & Hedlund, 2001; Nunes et al., 2005).

Com o intuito de ver se as alterações dos parâmetros físico-químicos podem ser prejudiciais para o ecossistema, foram recolhidas 6 amostras de águas superficiais de cursos de água que se encontram perto do Complexo Mineiro do Braçal, e 8 amostras de águas superficiais junto à mina de Sidi Driss.

Estas amostras foram analisadas individualmente e, numa fase posterior, comparadas para ver as diferenças provocadas por duas minas distantes, mas de componentes químicas semelhantes, dada à similitude geológica.

6.2. Aplicação da Análise Estatística Univariada

Os dados originais das análises das amostras de água podem ser encontradas no anexo IV Foram analisados 27 elementos químicos (Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, U, W, Zn) assim como o pH, condutividade elétrica e SO_4^{2-} , NO_3^- . No entanto, para este estudo só se usou 15 dos 30 parâmetros (As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn,

Na, Pb, , SO_4^{2-} , Zn, pH e condutividade), porque são os elementos que melhor caracterizam a influência das atividades mineiras nas águas de superfície das regiões em estudo.

Na tabela que se segue são visíveis alguns parâmetros estatísticos das variáveis escolhidas para este estudo.

Tabela 6.1 - Representação dos parâmetros estatísticos sumários das variáveis considerando todas as amostras em estudo (N = 6 amostras)

Elementos	Média	Mediana	Mínimo	1º Q	3º Q	Máximo	D. P.
pH	6,8	6,9	5,77	6,31	7,3	7,62	0,64
Condutividade	122	49	35	36,5	188,5	466	170
As	0,94	0,95	0	0	1,7	2,17	0,88
Ca	3313,33	3010	460	1922,5	4667,5	7150	2205,4
Cd	0,22	0	0	0	0,39	1,22	0,49
Cu	1,49	1,47	0,95	1,19	1,77	2,1	0,39
Fe	195,69	36,54	9,07	20,48	301,15	999,27	394,18
K	920	780	280	370	1605	1710	595,48
Mg	3318,33	2540	1780	1795	5112,5	6650	1956,85
Mn	14,46	8,56	2,77	4,58	26,09	40,35	14,22
Na	8415	8535	7240	7285	9045	10230	1096,41
Pb	4,34	2,99	0,36	1,41	6,52	13,89	4,85
Zn	42,74	13,85	3,76	6,98	67,63	190,13	72,7

1º Q = 1º Quartil; 3º Q = 3º Quartil; D. P. = Desvio - Padrão

Na tabela 6.1 é possível notar ausência da estatística nos elementos Cl e SO_4^{2-} , que está relacionado com o facto de estes elementos não terem sido analisados em nenhum dos 6 locais amostrados, porque não foi possível analisá-los em laboratório devido às restrições de tempo útil no laboratório, devido ao SARS-CoV-2.

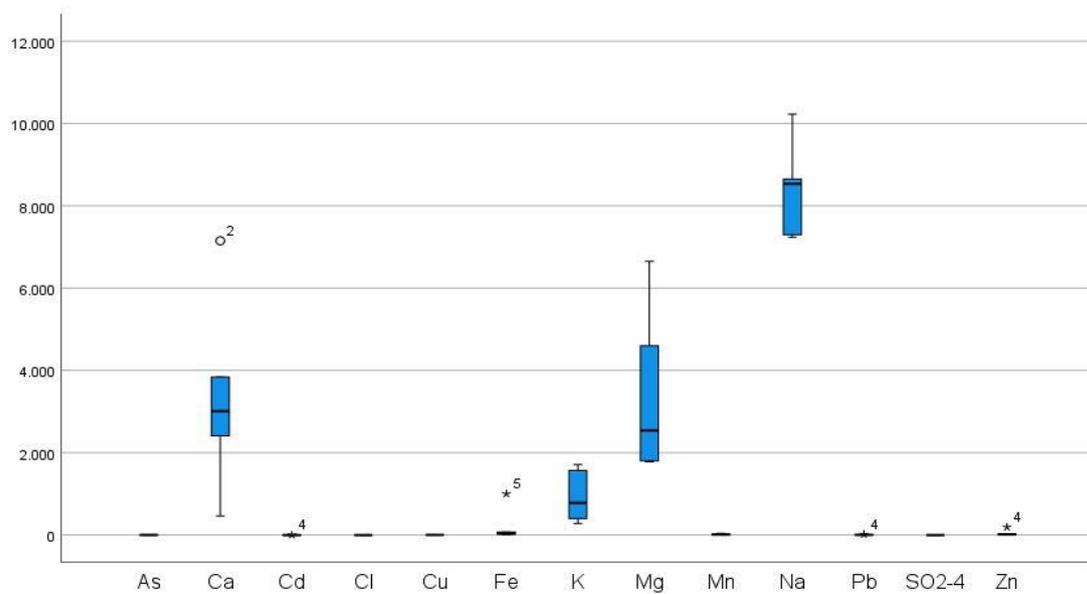


Figura 6.1- Boxplots dos elementos As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, SO₂₋₄ e Zn relativos à análise de águas superficiais do Complexo Mineiro do Braçal em ppm

Através da análise da tabela 6.1 e do diagrama de *boxplots* (figura 6.1) é possível notar a existência de valores elevados (*outliers*), como o Ca, Cd, Fe, Pb e Zn, que são os responsáveis pela média e a mediana, e pelos seus valores distintos, em todas as variáveis. Os elementos Ca, Mg, Na, K e Condutividade apresentam os valores mais elevados, enquanto os elementos As e Cd apresentam as concentrações mais pequenas. Com exceção dos elementos As, Na e pH que têm uma assimetria negativa, todos os elementos apresentam uma assimetria positiva, isto quer dizer que apresentam uma média mais elevada que a mediana.

Tabela 6.2- Representação dos parâmetros estatísticos sumários das variáveis considerando todas as amostras em estudo da mina de Sidi Driss (N = 8 amostras)

Elementos	Média	Mediana	Mínimo	1º Q	3º Q	Máximo	D. P.
pH	7,66	7,64	7,45	7,56	7,84	7,93	0,17
Condutividade	308,79	2,75	2.52	2.61	1005	1143	485.36
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	395000	404500	121000	228250	435750	826000	210309,98
Cd	1,29	0	0	0	3,23	4	1,8
Cl	704500	658000	83000	225500	732750	2102000	623820,26
Cu	7,79	0,5	0	0,1	0,95	59,1	20,74
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K	11900	9550	3800	5400	10675	38200	10965,14
Mg	68875	60000	33000	41500	61000	182000	47154,57
Mn	1479,38	1681	0	144	2754,25	3048	1248,05
Na	319000	217000	56000	94250	234750	1340000	419195,49
Pb	11,18	3,85	0	0,13	9,38	63,7	21,55
SO ₄ ²⁻	554250	353500	200000	314250	383500	2124000	636977,63
Zn	737,75	297,5	0	53,28	1792,6	2079,1	879,64

1º Q = 1º Quartil; 3º Q = 3º Quartil; D. P. = Desvio - Padrão

Na tabela 6.2 é possível notar ausência da estatística nos elementos Fe e As, que está relacionado com o facto de estes elementos não terem sido detetados em nenhum dos 8 locais amostrados. Na legenda da tabela 4 diz que o número de amostras é 8, o que verídico para as análises de elementos químicos, no entanto quando se trata do pH, apenas foi fornecido análises de 7 das 8 amostras.

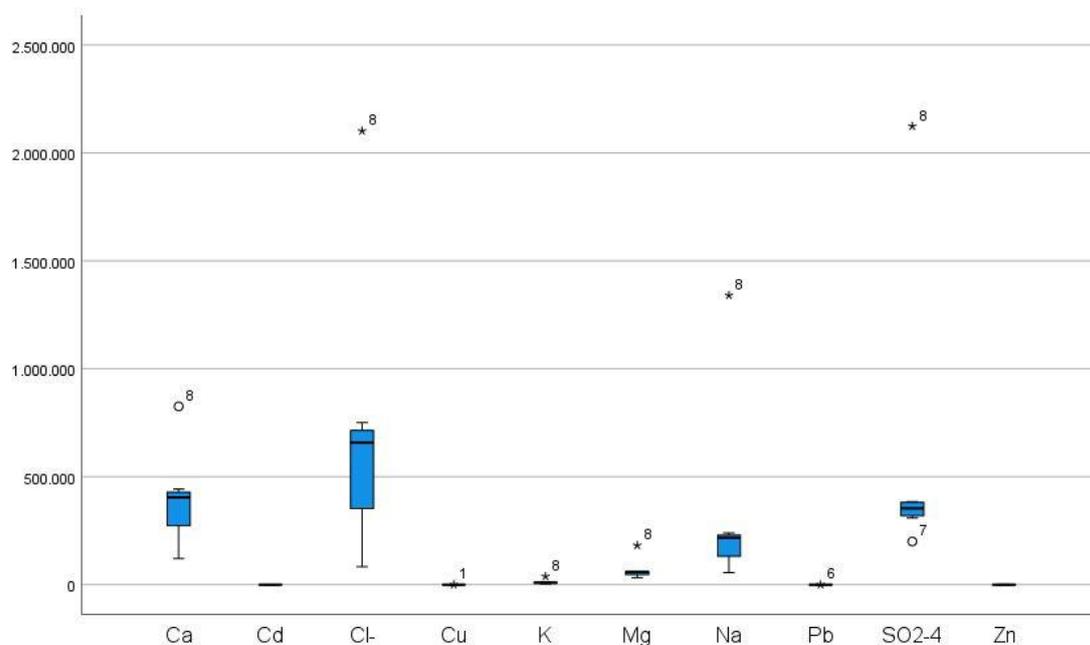


Figura 6.2 - Boxplots dos elementos Ca, Cd, Cl, Cu, K, Mg, Na, Pb, SO₂-4 e Zn relativos à análise de águas superficiais da mina de Sidi Driss, em ppm

Através da análise da tabela 6.2 e do diagrama de *boxplots* (figura 6.2) é possível notar a existência de valores elevados (*outliers*) que são os responsáveis pela média e a mediana, e pelos seus valores distintos, em todas as variáveis. Os elementos SO_4^{2-} , Cl, Ca e Na apresentam os valores mais elevados, enquanto os elementos Cd, Cu e Pb apresentam as concentrações mais pequenas, isto não tendo em conta o pH que, também, mostra valores baixos. Com exceção dos elementos Ca e Mn que têm uma assimetria negativa, todos os elementos apresentam uma assimetria positiva, exibindo, assim, uma média mais elevada que a mediana.

É possível notar que alguns elementos estão presentes na tabela, mas não nos *boxplots*, isto está relacionada com valores muito elevados de elementos que inflacionavam os restantes. Por isso, na amostra relativa à mina de Sidi Driss, os valores relativos aos elementos As, Fe e Mn, são omitidos.

Da observação conjunta das tabelas 6.1 e 6.2 registam-se as diferenças e semelhanças de duas regiões mineiras de continentes diferentes.

Os elementos da mina de Sidi Driss apresentam concentrações muito mais elevadas do que as concentrações dos elementos encontrados no Complexo Mineiro do Braçal. Em ambos os casos existem elementos que não foram detetados, nas águas superficiais. No caso de Sidi Driss é possível notar a ausência de As e Fe que estão presentes no Complexo Mineiro do Braçal, enquanto que neste não foram detetados Cl e SO_4^{2-} .

Com isto, esta análise comparativa mostra que os valores elevados em ambas as amostras também variam, num lado é dominado por SO_4^{2-} , Cl, Ca e Na, enquanto que no Complexo Mineiro do Braçal dominam Ca, Mg e Fe.

Embora ambos os locais apresentem as concentrações com assimetrias positivas, a realidade é que os elementos das assimetrias negativas diferem.

Os valores de pH e da condutividade também são muito diferentes. As águas perto da mina de Sidi Driss são mais básicas e com maior condutividade do que as águas do Complexo Mineiro do Braçal que apresenta cursos de águas mais acidificadas e com menor condutividade.

6.3. Aplicação da Análise em Componentes Principais (ACP)

O método multivariado de Análise em componentes principais, também conhecido como ACP, permite condensar a informação permitindo uma maior compreensão e interpretação dos dados, porque tem em consideração a desvinculação por associações de elementos intrínsecos à sua estrutura de matriz de correlação.

Este método do ACP é dependente da extração de valores e vetores próprios de uma matriz de dados e envolve um procedimento matemático que tem como intuito transformar um número de variáveis, que são relacionadas em um menor número de variáveis não correlacionadas.

Neste método de ACP, obtém-se um relação de associação de variáveis plausíveis, isto é, adquire-se um número limitado de fatores explicativos. Estas associações meritórias que explicam um fenómeno geológico ou ambiental, as variáveis relacionadas entre si e quais as independentes, assim como, a semelhança e a oposição entre as amostras.

A análise em componentes principais (ACP) foi aplicada tanto para o estudo da mina de Sidi Driss como para o Complexo Mineiro do Braçal (ano 2020), sendo usados entre 25 a 29 elementos, dependendo da região em estudo, e se os locais tinham ou não esses elementos.

Para o estudo do Complexo Mineiro do Braçal foram usados 23 elementos, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, V, W, Zn, pH e condutividade. Os elementos mais abundantes são Ca, Fe, K, Mg e Na. Os restantes elementos são vestigiais.

Tabela 6.3 - Valores próprios, % de variância explicada e % de variância explicada acumulada para os quatro eixos resultantes do PCA para o Complexo Mineiro do Braçal

Fatores	Valor próprio	% Variância Explicada	% Variância Acumulada
1	9,88	39,5	39,5
2	8,21	32,8	72,3
3	3,66	14,7	87
4	2,45	9,8	96,8

A tabela 6.4 exhibe as correlações das 25 variáveis nos 4 eixos retidos. A retenção do número de eixos teve em conta um critério onde a base dos valores próprios tem de ser superior a 1, levando assim à detenção de 4 eixos

Tabela 6.4 - Correlações das variáveis com os 4 eixos da PCA

Variável	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4
pH	0,012	-0,258	-0,347	-0,013
Condutividade	0,144	-0,149	0,373	-0,199
Li	-0,246	-0,19	0,118	0,122
Na	0,067	-0,194	0,263	-0,372
Mg	-0,147	-0,212	0,126	0,372
Al	0,157	0,267	-0,075	-0,122
K	0,276	-0,118	-0,104	-0,195
Ca	0,065	-0,337	0,015	0,098
V	0,309	-0,003	0,107	0,073
Cr	0,029	-0,125	0,462	-0,128
Mn	-0,155	0,238	0,251	-0,008
Fe	0,112	0,31	0,129	0,101
Co	-0,296	0,049	0,126	-0,143
Ni	-0,256	-0,196	0,063	0,078
Cu	0,113	-0,291	0,096	0,237
Zn	-0,259	-0,199	0,033	0,024
As	0,208	-0,053	0,263	0,212
Rb	0,271	-0,032	-0,045	-0,313
Sr	0,021	-0,338	-0,081	-0,101
Mo	0,23	-0,221	-0,039	0,168
Cd	-0,296	-0,093	0,085	-0,126
Sn	0,126	0,081	0,388	0,207
Ba	0,145	-0,279	-0,125	-0,193
W	0,2	0,027	-0,138	0,462
Pb	-0,294	0,004	-0,136	-0,024

Com a análise da tabela 6.4, que corresponde às variáveis dos 4 eixos no PCA, pode-se verificar que não se encontra correlação entre os mesmos, uma vez que não apresenta valores superiores a 0,5.

Para o estudo da mina de Sidi Driss foram usados 26 elementos, Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Tl, U, V, Zn, e SO_4^{2-} , pH e condutividade. Os elementos mais abundantes são Ca, Cl, Mn, Na, SO_4^{2-} , Sr e Zn. Os restantes elementos são vestigiais.

A tabela 6.5 representa os valores próprios de cada eixo, a variância explicada de cada eixo, e a variância cumulativa de cada eixo. Numa análise resumida podemos afirmar que os 4 eixos explicam uma variância total de cerca de 93%.

Tabela 6.5 - Valores próprios, % de variância explicada e % de variância explicada acumulada para os quatro eixos resultantes do PCA para a mina de Sidi Driss

Fatores	Valor próprio	% Variância Explicada	% Variância Acumulada
1	11,5	39,6	39,6
2	8,31	28,7	68,3
3	4,98	17,2	85,4
4	2,27	7,8	93,3

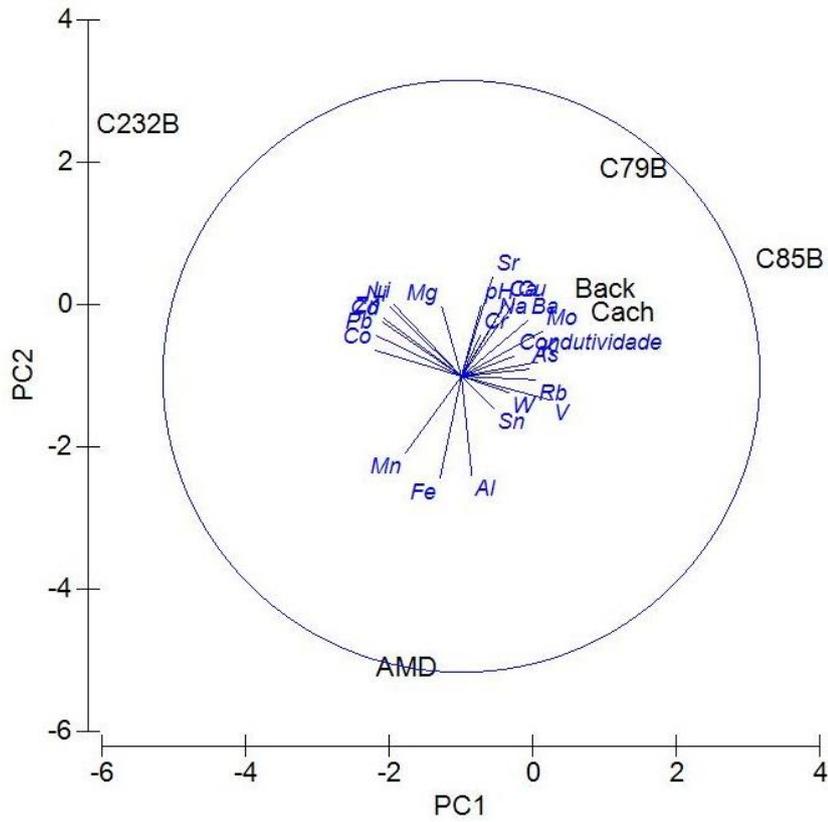
A tabela 6.6 exibe as coordenadas das 29 variáveis nos 4 eixos retidos. A retenção do número de fatores teve em conta um critério onde a base dos valores próprios tem de ser superior a 1, levando assim à detenção de 4 eixos.

Depois de analisada a tabela número 6.6 pode-se afirmar que as coordenadas superiores a 0.5 podem ser encontradas no eixo 4, nos elementos de Cr e Ag, embora sendo explicadas negativamente

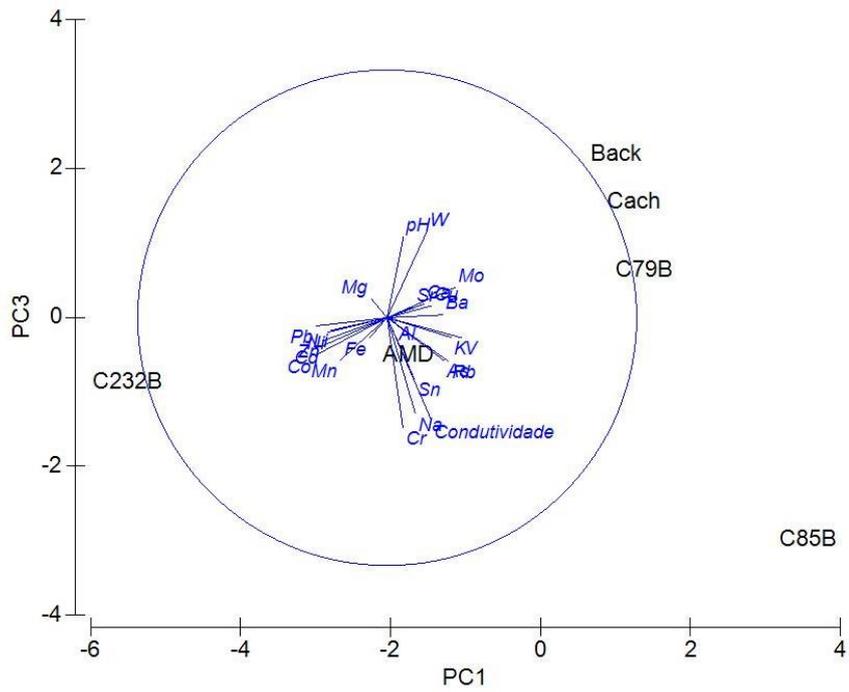
Tabela 6.6 - Coordenadas das variáveis nos 4 eixos/fatores escolhidos para efetuar a PCA (a vermelho estão representados os valores com correlação negativa e a verde os valores com correlação positiva)

Variável	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
pH	-0,216	0,211	-0,119	0,056
Condutividade	-0,178	0,25	-0,133	0,071
Cl	0,286	0,071	-0,003	0,019
SO ²⁻ ₄	0,255	-0,15	0,06	-0,009
Li	0,266	0,139	-0,044	0,065
Na	0,291	-0,024	0,049	0,007
Mg	0,283	-0,078	0,062	-0,03
Al	-0,184	0,081	0,025	-0,322
P	0,18	0,054	0,049	-0,378
K	0,289	-0,053	0,047	0,014
Ca	0,289	0,051	-0,023	0,057
V	0,212	-0,217	0,118	-0,056
Cr	-0,1	0,097	0,131	-0,511
Mn	0,157	0,249	-0,127	0,111
Co	0,247	0,103	-0,159	-0,124
Ni	0,055	0,319	0,153	-0,022
Cu	-0,043	0,199	0,326	-0,001
Zn	-0,077	0,276	-0,244	0,01
Rb	0,221	0,208	-0,091	0,111
Sr	0,217	0,218	-0,087	0,101
Mo	-0,025	0,24	0,311	0,031
Ag	0,03	0,111	-0,14	-0,556
Cd	0,056	0,131	-0,378	-0,105
Sn	0,024	0,318	0,174	-0,009
Sb	-0,066	0,3	0,177	0,05
Ba	-0,077	0,146	0,275	0,273
Tl	0,067	0,284	-0,227	0,041
Pb	-0,193	-0,074	-0,225	0,122
U	0,029	0,051	0,418	-0,075

a.



b.



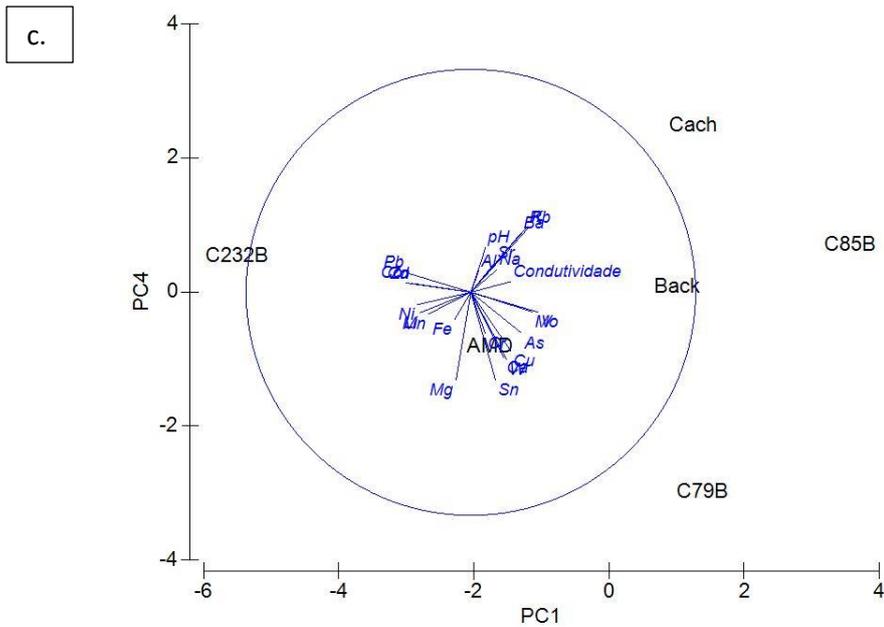


Figura 6.3 - Projeção das coordenadas das 16 variáveis no 1º plano fatorial (fator1/fator2), a., 2º plano fatorial (fator1/fator3), b., 3º plano fatorial (fator1/fator4), c., do Complexo Mineiro do Braçal.

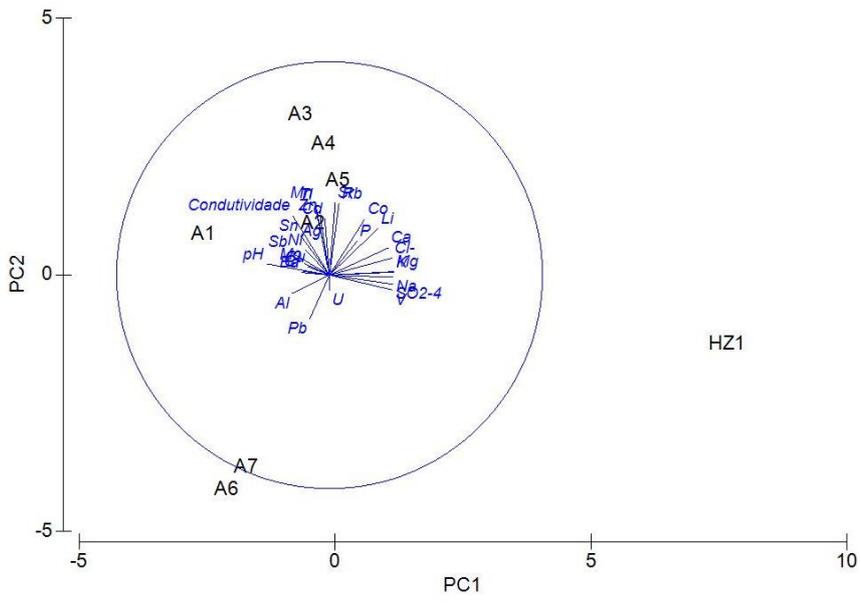
Estas projeções das variáveis permitem distinguir as proximidades e oposições existentes entre elas. Para ser possível avaliar a qualidade da representação das variáveis nos diferentes planos, traçou-se o respetivo círculo de raio unitário.

As associações de variáveis estabelecem as características de fácies hidroquímicas das águas superficiais do Complexo Mineiro do Braçal, mina de Coval da Mó e mina do Braçal.

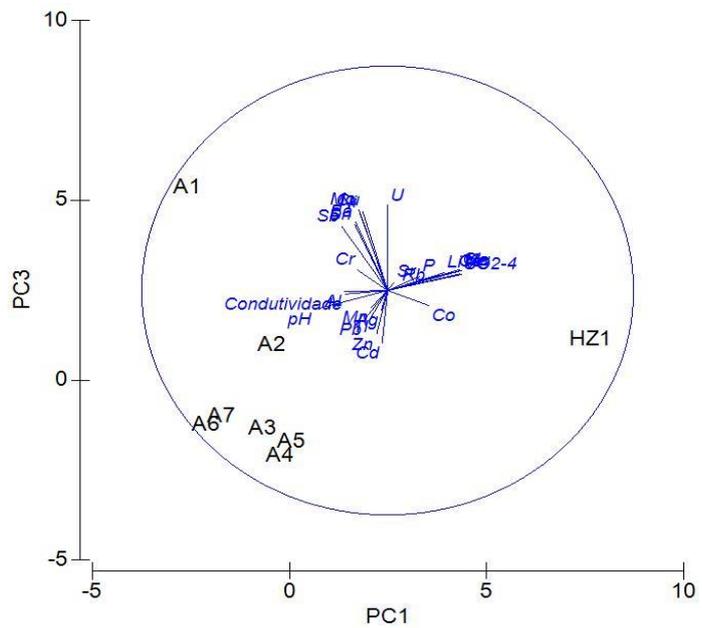
Relativamente às águas superficiais, verifica-se que no primeiro plano (fator 1/ fator 2 – figura 6.3.a.), que contém 72,3% de informação contida na matriz do coeficiente de correlação entre as variáveis que caracterizam os indivíduos que constituem a totalidade da amostragem.

No segundo plano fatorial (fator 1/ fator 3 – figura 6.3.b.), que contém 87% de informação contida na matriz, e no terceiro plano (fator 1/ fator 4) que contém 96,8% da informação contida na matriz. No entanto, nenhum dos planos fatoriais consegue explicar as variáveis em estudo, isto porque nenhuma variável é diferenciada e se encontra próxima da linha de circunferência unitária.

a.



b.



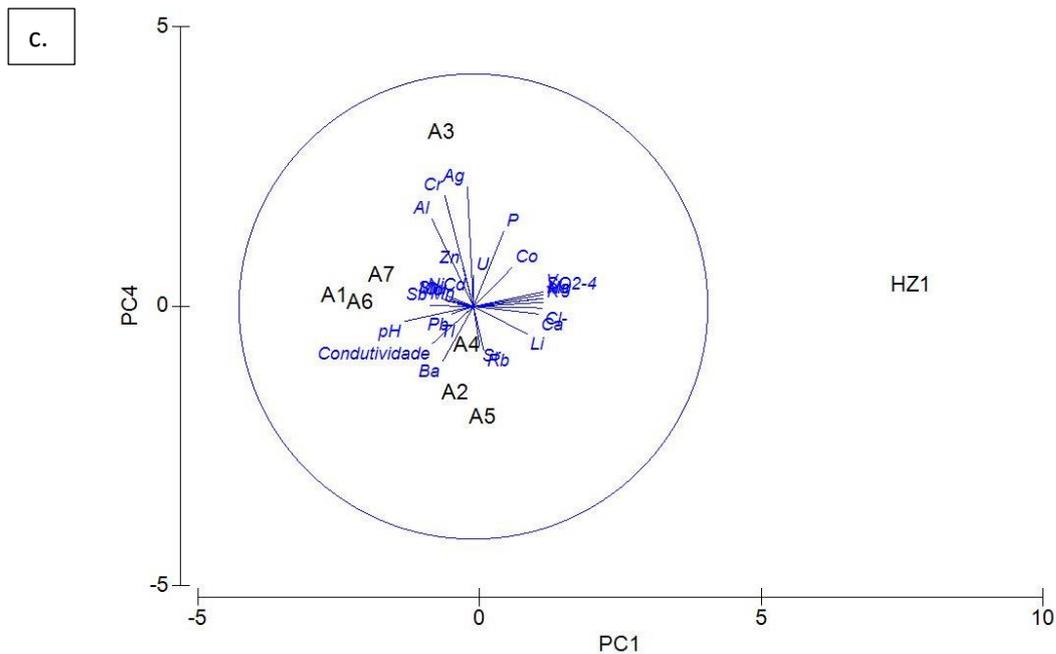


Figura 6.4 - Projeção das coordenadas das 16 variáveis no 1º plano fatorial (fator1/fator2), a., 2º plano fatorial (fator1/fator3), b., 3º plano fatorial (fator1/fator4), c., da mina de Sidi Driss.

Estas projeções das variáveis permitem distinguir as proximidade e oposições existentes entre elas. Para ser possível avaliar a qualidade da representação das variáveis nos diferentes plano, traçou-se o respetivo círculo de raio unitário.

As associações de variáveis estabelece as características de fácies hidroquímicas das águas superficiais da mina de Sidi Driss.

Relativamente às águas superficiais, verifica-se que no primeiro plano (fator 1/ fator 2 – figura 6.4.a.), que contém 68,3% de informação contida na matriz do coeficiente de correlação entre as variáveis que caracterizam os indivíduos que constituem a totalidade da amostragem.

No primeiro plano as variáveis melhor explicadas são a condutividade, pH, Al e Pb, em oposição às variáveis SO_4^{2-} , K, Na e Mg. No entanto, não explica as restantes variáveis em estudo.

No segundo plano fatorial (fator 1/ fator 3 – figura 6.3.b.), que contém 87% de informação contida na matriz, e no terceiro plano (fator 1/ fator 4) que contém 96,8% da informação contida na matriz.

No terceiro plano podemos ver que as variáveis Ag, Cr, Al pH, condutividade e Ba, em oposição às variáveis Li, Ca, Cl, SO_4^{2-} , K. Este plano não explica as restantes variáveis.

6.4. Classificação das águas

O estudo da composição química de águas superficiais pode ser simplificado através do uso de gráficos e/ou diagramas, em especial quando o estudo inclui comparações, seja entre locais de amostragem, diferentes estações ou regiões diferentes.

Estes gráficos e/ou diagramas podem realçar variações temporais, variações espaciais ou relações entre os iões da mesma amostra.

Neste caso, como queremos analisar a composição iónica de águas superficiais, a sua comparação é feita através do uso de diagramas de Piper.

6.4.1. Diagrama de Piper

O diagrama de Piper é frequentemente usado na classificação e comparação de grupos de águas diferentes com base na sua composição química, mais especificamente, nos elementos químicos mais abundantes.

Estes diagramas também podem ser conhecidos por diagramas trilineares, que têm em conta as proporções dos catiões principais (Ca, Mg, Na, K) e dos aniões principais (Cl, HCO₃⁻, SO₄²⁻), que estão distribuídos por dois triângulos distintos. A conjugação destes triângulos dá-se no meio dos mesmos, formando um losango que fornece a classificação final.

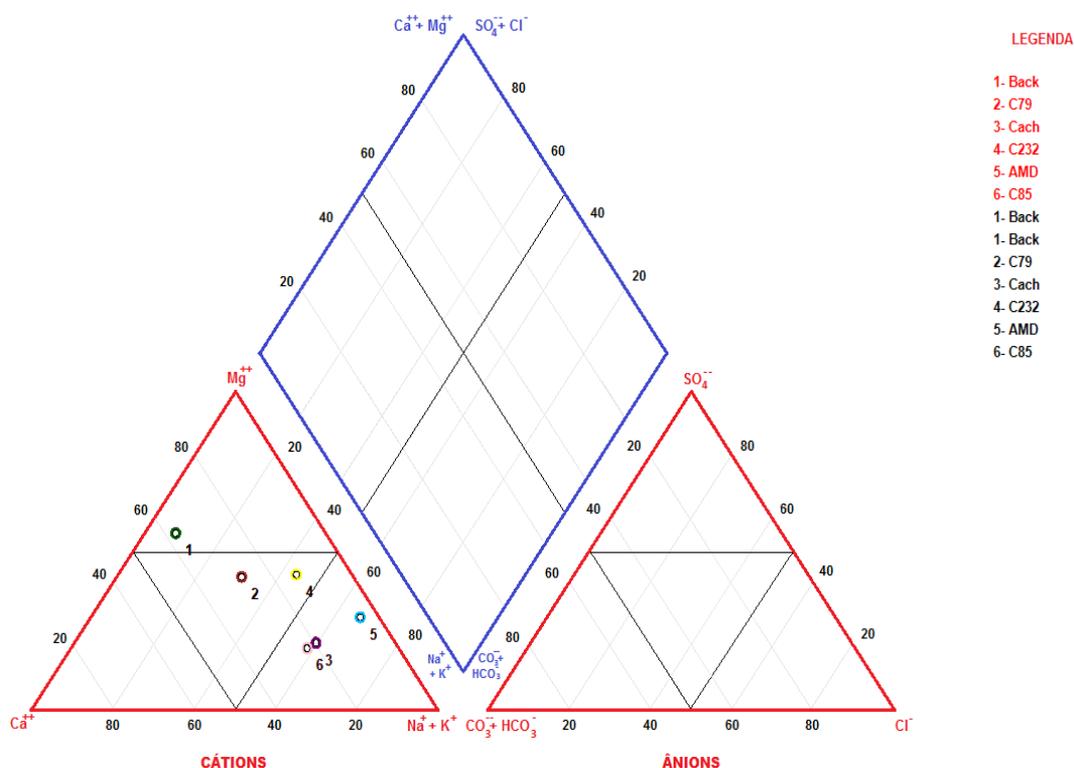


Figura 6.5 - Diagrama de Piper dos locais de amostragem do Complexo Mineiro do Braçal, com respetiva legenda.

É de ter em conta que estes diagramas não mostram as concentrações absolutas, mas sim as proporções relativas dos iões principais.

Da análise do diagrama presente na figura 6.5 da mina do Braçal, e referindo-nos aos iões maioritários resultam as seguintes observações:

- Os aniões SO_4^{2-} , HCO_3^- e Cl^- não fazem parte da composição química destes locais amostrados;
- Estas águas apresentam uma dominância de catiões;
- A maior parte das amostras são consideradas sódicas;
- Dois dos seis locais de amostragem têm uma dominância por águas mistas;
- Um dos locais está presente na zona das águas magnesianas, logo apresentam uma maior concentração de Mg.

De um modo geral, a não deteção dos aniões principais, estas amostras estendem-se só no triângulo dos catiões, sendo na sua maioria águas sódicas, com exceção dos locais C79 e C232 que se encontram classificados como águas mistas, e o local Background que é composto por águas magnesianas.

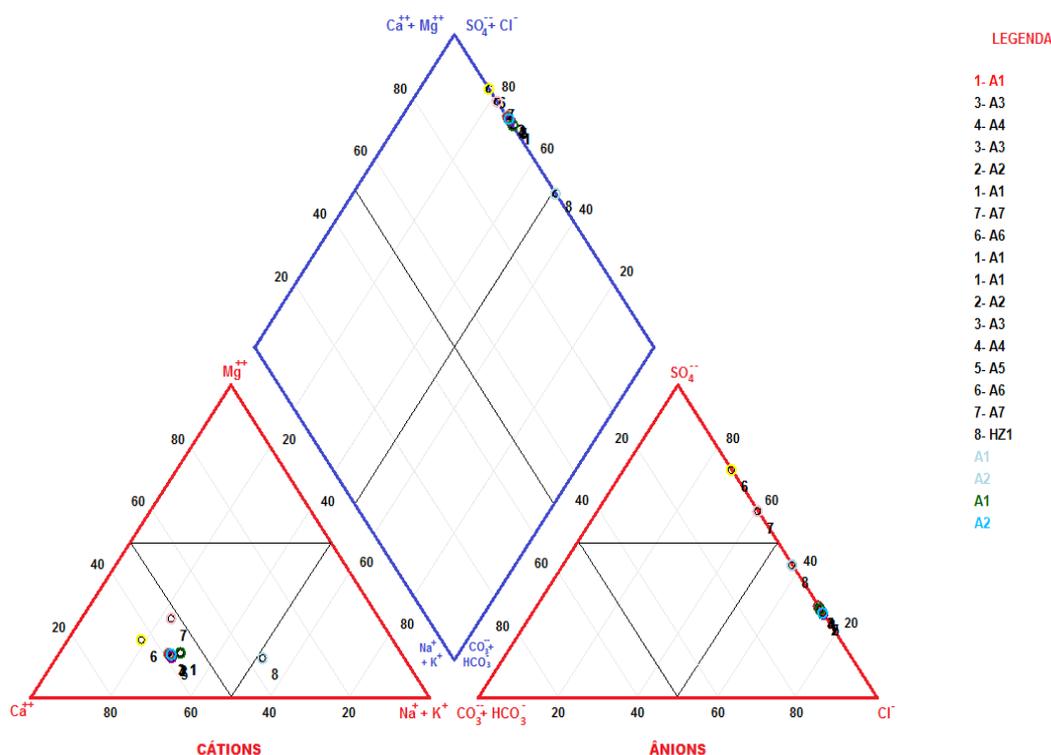


Figura 6.6 - Diagrama de Piper dos locais de amostragem da mina de Sidi Driss, com respetiva legenda.

A figura 6.6 representa o diagrama de Piper com os locais de amostragem da mina de Sidi Driss. Com base na análise desse diagrama podemos afirmar que:

- Tendo em conta os catiões mais dominantes, a maior parte dos locais, apresentam águas cálcicas;
- O local HZ1 é considerado como pertencente às águas sódicas;
- Quando falamos de aniões, os mais dominantes são o Cl e o SO_4^{2-} , uma vez que amostras de encontram nesta zona;
- Os locais A6 e A7 apresentam uma dominância por águas sulfatadas.

De um modo geral, a maior parte dos locais de amostragem é composta por águas cálcicas cloretadas, diferenciando os locais A6 e A7, com águas cálcicas sulfatadas, e o local HZ1, apresenta águas sódicas cloretadas.

6.4.2. Diagrama de Ficklin

O Diagrama de Ficklin é a classificação das massas de água com uma correlação entre o pH do local e os conteúdos metais (Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn), projetadas num diagrama.

As classificações variam de acidez alta ou baixa, moderadamente ácida e aproximadamente e neutra. Em relação aos metais varia desde metal baixo a metal alto.

Através da análise do diagrama presente na figura 6.5 podemos afirmar que, os locais amostrados do Complexo Mineiro do Braçal são classificados com acidez aproximadamente de neutro, e quanto aos metais como concentrações altas de metais, com exceção do local AMD que apresenta concentrações baixas de metais e pH baixo.

Na mina de Sidi Driss, e como comprovado pelo diagrama da figura 6.7, pode-se afirmar que todos os locais de amostragem (A1 a A7) são classificados com uma acidez aproximadamente neutra e com concentrações de metais altas.

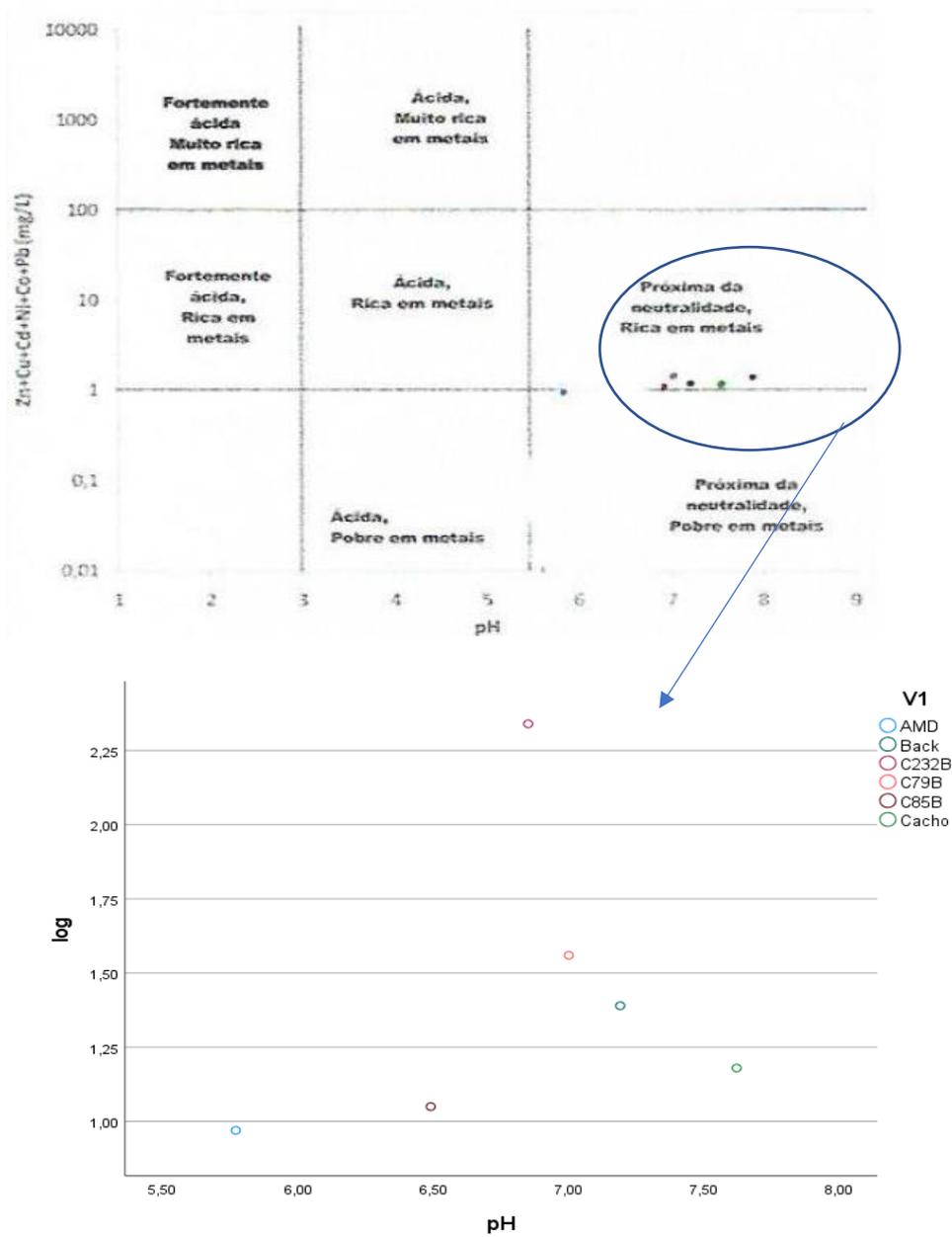


Figura 6.7 - Classificação das águas superficiais de acordo com o diagrama de Ficklin com uma ampliação da distribuição das amostras.

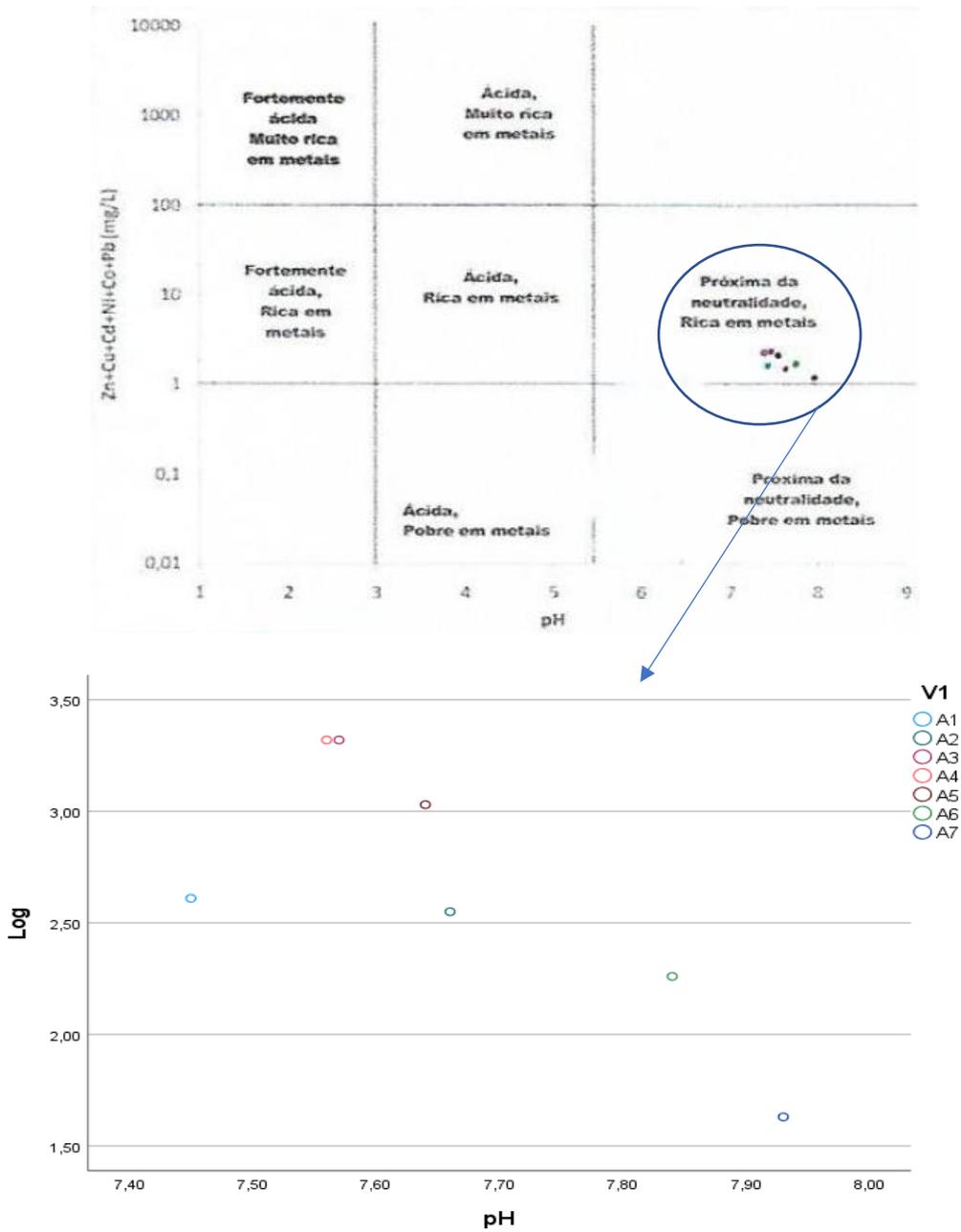
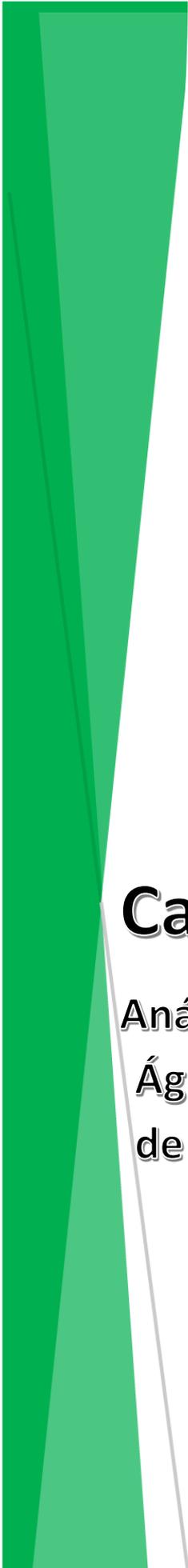


Figura 6.8 - Classificação das águas superficiais de acordo com o diagrama de Ficklin com uma ampliação da distribuição das amostras.



Capítulo Sete

Análise e Comparação de Resultados de Amostras de
Águas Superficiais da mina de Coval de Mó do ano
de 2002 e do ano de 2020

7. Análise e Comparação das Águas Superficiais da Mina de Coval de Mó do ano de 2002 e do ano 2020

7.1. Nota introdutória

A caracterização físico-química das águas superficiais tem em conta as amostras recolhidas na mina de Coval de Mó, que faz parte do Complexo Mineiro do Braçal, portanto neste estudo vão ser analisadas três amostras, C79 e C85, do ano de 2002 e do ano 2020 para se ver a evolução do local durante 18 anos.

A análise e interpretação dos valores dos parâmetros físico-químicos é efetuada com base no Decreto-Lei 236/98, 1 de agosto e [W8]. Este decreto tem o intuito de estabelecer normas, critérios e objetivos para melhorar a qualidade das águas e, assim, proteger o meio aquático. Por outro lado, a União Europeia criou uma diretiva relacionada com a recolha do tratamento e descarga das águas residuais urbanas e de determinados setores industriais – Diretiva Comunitária nº 91/271/CEE de 21 de março.

Para classificar a qualidade da água foram usados parâmetros de referência do valor máximo recomendável (VMR) e o valor máximo admissível (VMA) que são usados para as águas destinadas ao consumo humano e à rega, tendo em conta o Decreto Lei nº 236/98 de 1 de agosto e as 5 classes de enquadramento de qualidade da água que foi estabelecido pelo Instituto da Água (INAG) com base na Diretiva Quadro de Água Directive 2000/60/EC, 2000.

Esta classificação deriva desde a Classe A (meio sem poluição) até à Classe E (meio extremamente poluído).

O estudo físico-químico das águas permite-nos avaliar a qualidade da água, nível trófico e de poluição, tanto orgânica como inorgânica .

A poluição orgânica foi avaliada pela quantidade de oxigénio dissolvido, e a poluição inorgânica foi avaliada pela mineralização total e pela análise das concentrações dos elementos químicos presentes, em específico, As, Cd, Ni, Pb e Zn.

O rio Caima é o maior curso de água neste estudo, porque envolve as zonas em estudo. A mina de Coval de Mó apresenta um quadro típico de poluição. Isto acontece porque, em zonas de atividade mineira, neste caso inativa, os minerais depositados nas escombrelas podem afetar a qualidade dos cursos de água envolventes, uma vez que os metais presentes são absorvidos pelos cursos de água. Esta adição ao meio aquático faz com que o pH, alcalinidade e temperatura se alterem, alterando assim todo um ecossistema (Peixinho de Cristo, 1998).

No entanto, as atividades antrópicas e a alteração das paisagens também podem ajudar nas variações significativas que ocorrem na composição química e física da água (Almeida, 1998; Santos Oliveira et al., 2002).

7.2. Parâmetros físico-químicos nas águas superficiais

A qualidade de um curso de água pode ser fornecida através da análise dos parâmetros físico-químicos da mesma. Contudo, só o uso destes parâmetros não é suficiente para indicar se há contaminação ou não. Para combater este problema, são usados dados biológicos que estudados em conjunto, contribuem para detetar uma anomalia.

Este estudo tem em conta alguns parâmetros físicos-químicos, como a temperatura, pH, a condutividade e oxigénio dissolvido.

7.2.1. Temperatura

A temperatura dos parâmetros mais importantes dos cursos de água, sendo responsável por outros parâmetros da água como os gases dissolvidos, a densidade e a pressão de vapor. Pode ainda, influenciar as leituras da condutividade, razão pela qual as medidas devem ser efetuadas em campo.

Este parâmetro é responsável pela limitação da existência e da interdependência dos organismos que habitam no meio aquático. O efeito da temperatura, nos ecossistemas deve ser avaliado em conjunto com outros fatores.

A temperatura varia muito nos rios, embora a sua amplitude apresente limites muito estreitos. Esta pode apresentar dois ciclos, um ciclo diário e um ciclo sazonal, daí a sua variabilidade nos rios.

No ano de 2002, as amostras foram recolhidas no dia 15 de maio, e apresentavam uma temperatura média de 15,85°C.

No ano de 2020, mais precisamente no dia 15 de junho, exatamente 18 anos e um mês depois, foram recolhidas amostras de águas superficiais nos mesmos locais. Estas amostras apresentavam uma temperatura média de 18,67°C.

7.2.2. pH

Sabe-se que em águas superficiais, o pH encontra-se com valores entre 6.6 e 7.8.

A variância do pH nos cursos de água é influenciada pela quantidade de matéria orgânica que o curso de água contém, isto porque, quanto maior a quantidade de matéria orgânica que pode

ser decomposta, menor vai ser o valor de pH. Este decaimento do pH é o resultado das liberações de ácidos que podem ocorrer quando um organismo se decompõe.

No entanto, o pH pode refletir as características dos sedimentos presentes, por exemplo, quando uma amostra de água apresenta uma classificação como água alcalina, isso diz-nos que os seus sedimentos possuem bicarbonatos e carbonatos na sua composição.

O pH nos cursos de água depende, também, da quantidade de CO₂ disponível na massa de água, razão pela qual este parâmetro é conhecido por ser o principal componente da acidez.

O pH pode ser responsável pelo grau de dissolução dos metais pesados, assim como os metais pesados são responsáveis pelo aumento e diminuição do pH.

Em 2002 os locais apresentavam uma média de pH de 6.75, em 2020 essa média desceu para 6.74, não apresentando variâncias significativas. No entanto, numa comparação por local, C79 apresentava um pH de 6.8, que subiu para 7, o que não acontece com o local C85. Em 2002 este local apresentava um pH de 6.7, e agora apresenta um pH de 6.49.

7.2.3. Condutividade

A condutividade é capacidade que a água tem para conduzir a corrente elétrica e reflete a quantidade de iões que estão presentes num curso de água e é representado por componentes aniónicos e catiónicos. Este parâmetro deve ser medido *in situ* e deve ter em conta a temperatura, uma vez varia com dela.

É definido como uma medição indireta da salinidade, uma vez que as suas propriedades estão relacionadas com o balanço de sódio e a água dos organismos (Brower et al., 1998).

Os seus valores indicam as cargas minerais, a geologia local e regional de uma determinada massa de água. Por exemplo, as zonas graníticas possuem uma condutividade baixa, enquanto que as zonas argilosas possuem valores altos de condutividade. Isto quer dizer que o granito não tem minerais/metals que se dissolvam nas massas de água, por outro lado as argilas possuem propriedades químicas que são absorvidas pela água.

Quando um determinado local apresenta valores de condutividade superiores a 1000 µs/cm, isto diz-nos que o local em questão apresenta uma anomalia no seu ecossistema. Esta anomalia pode ser sinonimo de que o local está poluído, isto porque, as águas poluídas apresentam valores de condutividade mais altos do que as águas naturais.

Por estas razões é que o parâmetro da condutividade é tido como um possível indicador das alterações da qualidade da água, uma vez que podem contribuir para analisar a presença de

resíduos industriais, esgotos. Estes resíduos chegam às massas de água através das chuvas que transportam iões.

Os principais elementos químicos deste parâmetro são os iões Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, SO_4^{2-} e Cl^- , que afetam os valores da condutividade.

No ano de 2002, os locais C79 e C85 apresentavam uma condutividade média, na primavera, de 122.5. Em 2020, os mesmos locais apresentaram uma média de 281. Isto refere-nos que houve um aumento significativo, de 158.5 $\mu\text{s}/\text{cm}$, ao longo dos anos.

Este aumento pode estar relacionado com o aumento da temperatura ou com uma possível contaminação por metais pesados, uma vez que, a poluição por metais pesados já é característica nestes locais.

Mais especificamente, podemos afirmar que houve uma descida dos valores de condutividade no local C79, que em 2002 apresentava 155 $\mu\text{s}/\text{cm}$, que desceu para 96 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Por outro lado, o local C85 apresenta um aumento acentuado dos valores de condutividade, aumentando, assim, de 90 $\mu\text{s}/\text{cm}$ para 466 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

7.2.4. Mineralização Total

A mineralização total não é mencionada, ou não apresenta critérios classificativos nem de estudo no Decreto Lei nº 236/98 nem do INAG [W8]. Portanto, para estudar a mineralização total dos locais C79 e C85, foi utilizada uma correlação da mineralização com a condutividade, como se pode ver na tabela 9.

Tabela 7.1 - Correlação entre valores de condutividade e a mineralização total, adaptada de Rodier, 1971

Condutividade	Mineralização Total
Condutividade < 100	Muito baixa
$100 \leq$ Condutividade < 200	Baixa
$200 \leq$ Condutividade < 333	Média
$333 \leq$ Condutividade < 666	Média acentuada
$666 \leq$ Condutividade < 1000	Importante
Condutividade \geq 1000	Elevada

Em 2002 as amostras C79 e C85 apresentavam uma mineralização total baixa e muito baixa, respetivamente. Em 2020 os valores de mineralização total passaram de baixa para muito baixa, no local C79, e no local C85 houve aumento da mineralização uma vez que o local passou de muito baixa mineralização para mineralização média acentuada.

7.3. Classificação e Análise das Águas com Base em Diagramas Hidroquímicos

O estudo da composição química das amostras de águas superficiais pode ser simplificado através do uso de gráficos e diagramas, especialmente quando se tenta comparar diversas amostras e locais.

Estes gráficos e/ou diagramas podem realçar variações temporais, variações espaciais ou relações entre iões de uma mesma amostra. Podem, ainda, ajudar a identificar anomalias e diferenças, assim como, a evolução geoquímica e as suas relações com a geologia local (Patinha, 1996).

Neste caso de estudo, as análises e comparações dos locais amostrados, vão ser feitas com o auxílio do diagrama de Piper.

7.3.1. Diagrama de Piper

O diagrama de Piper é comum ser usado para a classificação e comparação de amostras de águas diferentes, com base na análise dos seus iões, em especial pelos mais abundantes, sejam eles positivos ou negativos.

Estes diagramas têm em conta as proporções dos catiões principais (Ca, Na, Mg, K) e dos aniões (HCO_3^- , Cl, SO_4^{2-} , CO_3), que estão distribuídos por dois triângulos distintos que em conjunto dão a classificação do tipo de águas num losango localizado entre os mesmos.

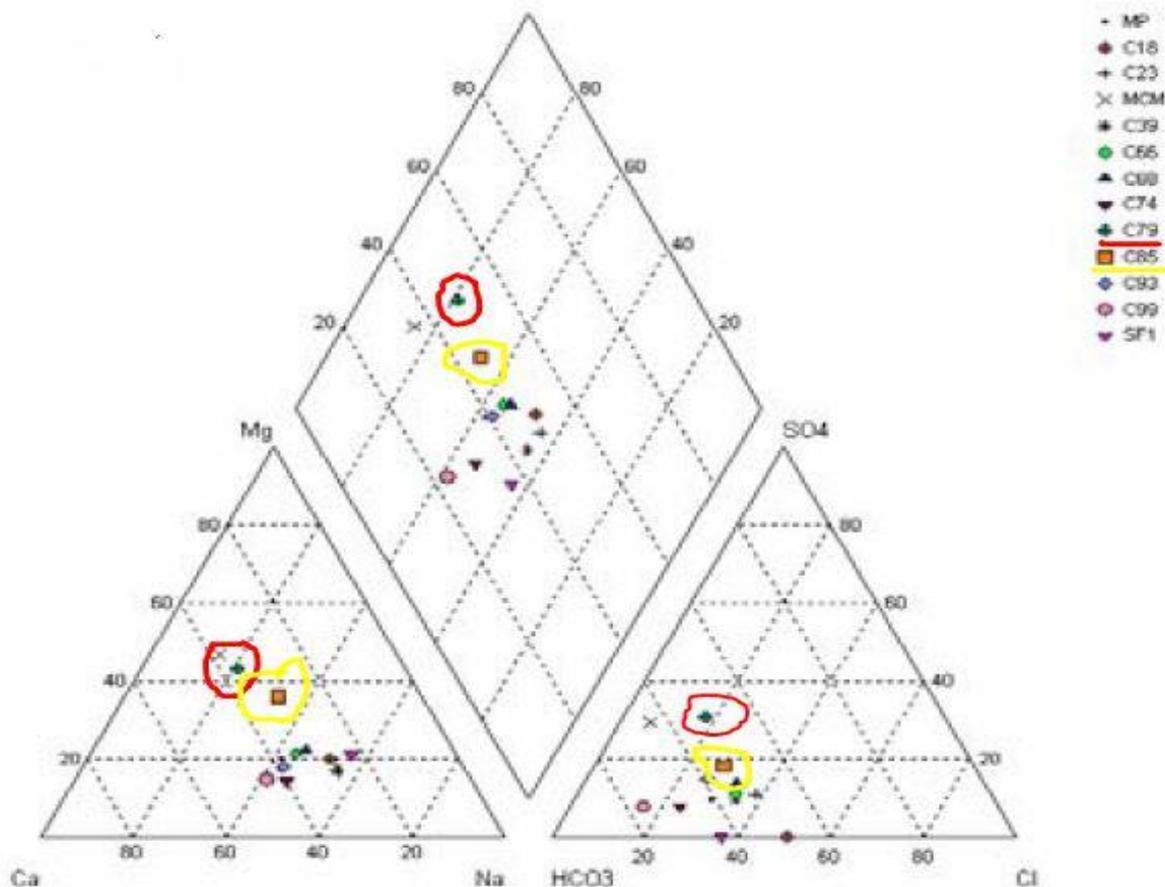


Figura 7.1 - Representação gráfica das amostras de água do ano de 2002, de Coval da Mó, através de um diagrama de piper. As amostras em uso neste estudo encontram-se delineadas a vermelho (C79) e a amarelo (C85). Imagem adaptada de (Marcelo Lopes Nunes, 2007).

Da análise dos diagramas, presentes nas figuras 7.1 e 7.2, resultam as seguintes observações:

- Por análise dos catiões, as amostras C79A e C85A são classificadas como águas sódicas;
- Nas amostras C79B e C85B, pode-se afirmar que os locais amostrados sofreram algumas alterações na quantidade dos seus catiões, em especial o local C79 que passou de águas sódicas a águas mistas. O local C85B teve a mesma classificação que em 2002;
- Em relação aos aniões, as amostras C79A e C85A são classificados como águas bicarbonatadas (sulfatadas);
- A amostras do mesmo local, mas de 2020, não apresentam concentrações de aniões na sua composição química.

De um modo geral, podemos afirmar que, os locais amostrados apresentam alterações, quando comparados os dois anos. Os locais, em 2002, são classificados como águas bicarbonatadas (sulfatadas) sódicas, mas, em 2020, passaram a ser classificados como águas mistas, C79, e águas sódicas, C85.

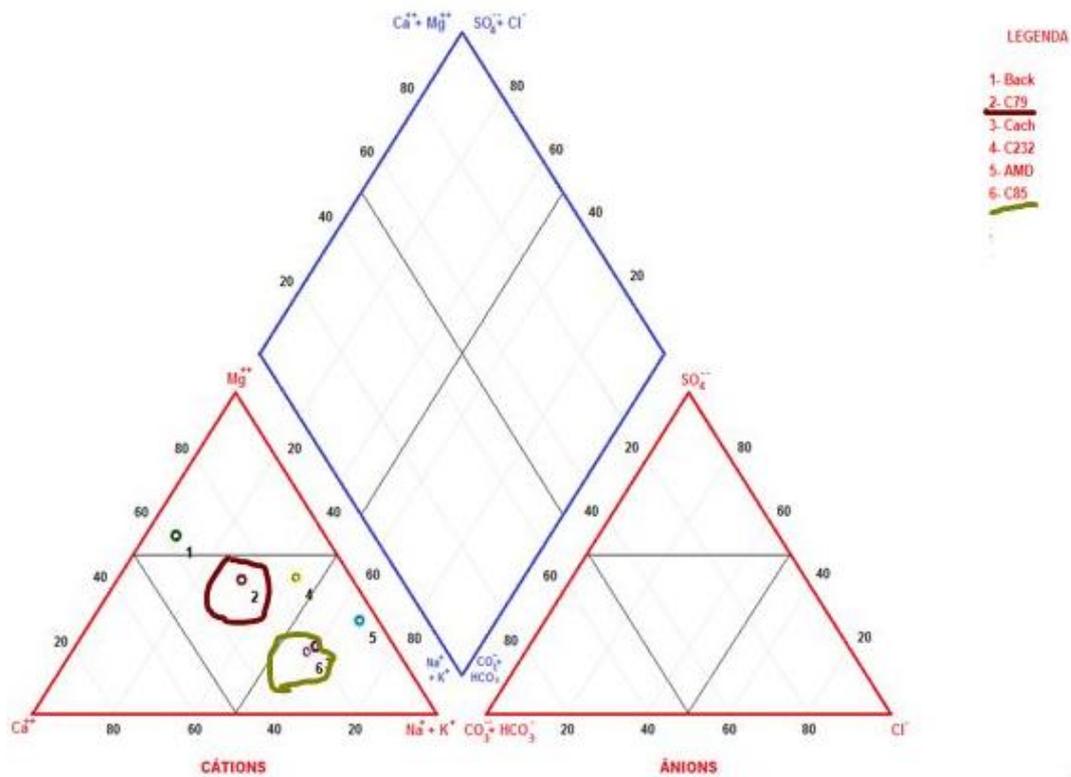


Figura 7.2 - Representação gráfica das amostras de água do ano 2020, de Coval da Mó, através de um diagrama de piper. As amostras em uso neste estudo encontram-se delimitadas a bordô (C79) e a verde (C85).

7.3.2. Diagrama de Ficklin

O Diagrama de Ficklin é a classificação das massas de água com uma correlação entre o pH do local e os conteúdos metálicos (Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn), projetadas num diagrama.

As classificações variam de acidez alta ou baixa, moderadamente ácida e aproximadamente neutra. Em relação aos metais varia desde metal baixo a metal alto.

Os locais C79A, C79B, C85A e C85B, apresentados no diagrama de Ficklin, figura 7.3, são classificados como acidez aproximadamente neutra e com concentrações de metais altas.

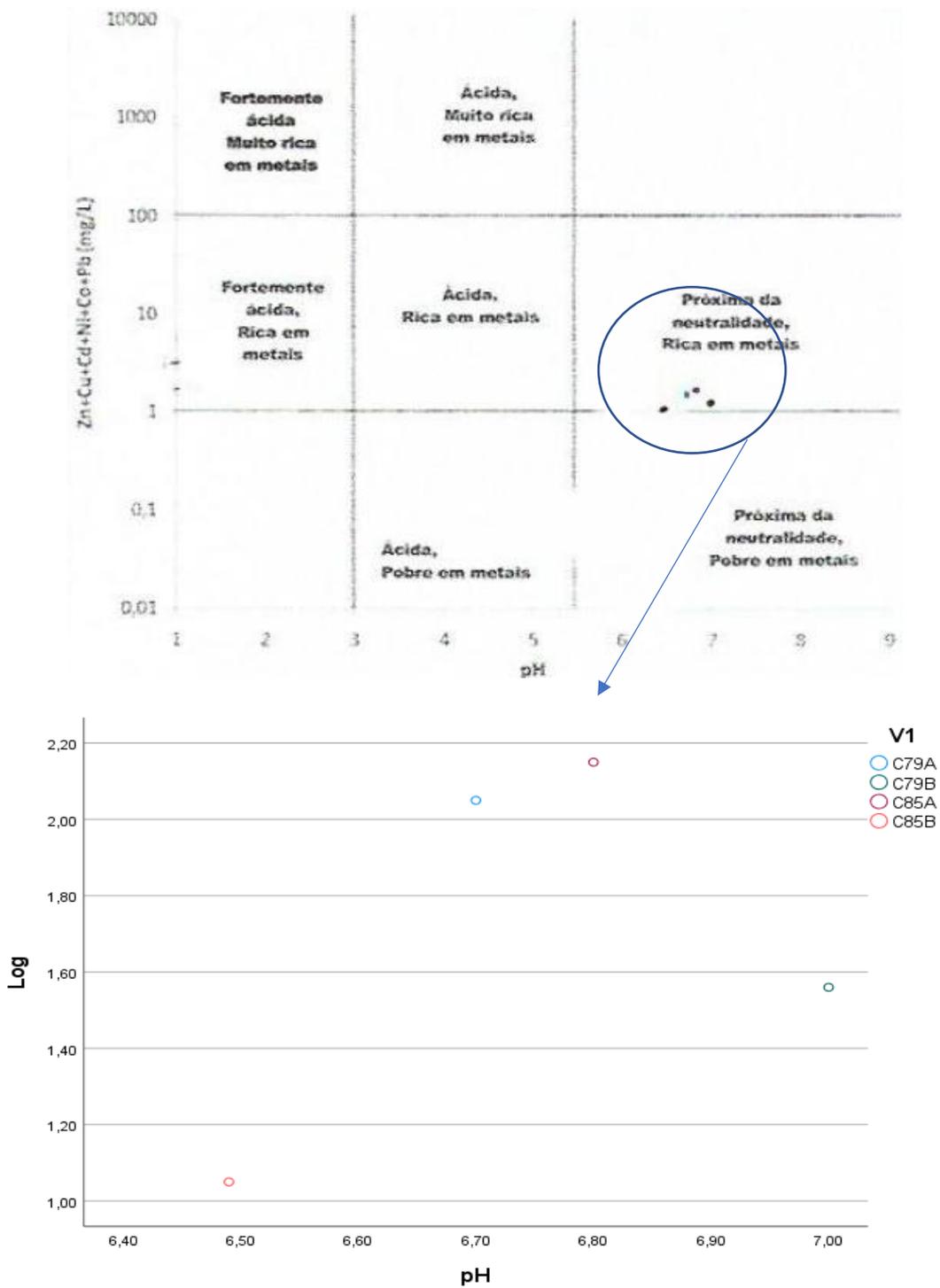
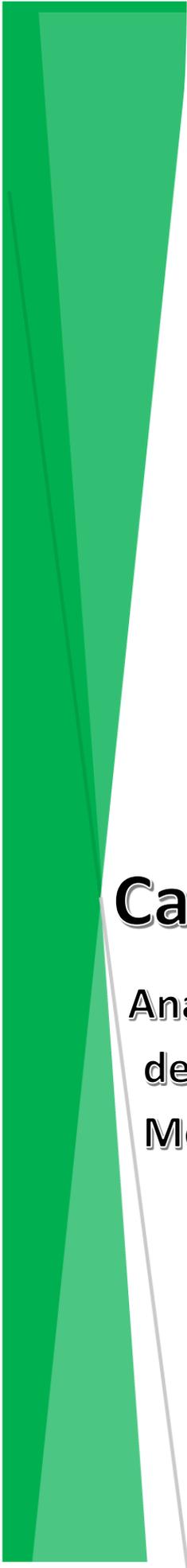


Figura 7.3 - Classificação das águas superficiais de acordo com o diagrama de Ficklin com uma ampliação da distribuição das amostras.



Capítulo Oito

**Análise e Comparação de Resultados de Amostras
de Sedimentos de Corrente da mina de Coval de
Mó do ano de 2002 e do ano de 2020**

8. Análise e Comparação de Resultados de Amostras de Sedimentos de Corrente da Mina de Coval de Mó do ano 2002 e do ano 2020

8.1. Introdução

Os sedimentos são uma mistura complexa de fases sólidas, ou, também conhecido como um sólido que pode ser suspenso ou depositado, sendo considerado a principal componente da matriz, que pode ser transportada pelas águas. Estes podem conter, na sua composição, argilas, matéria orgânica, carbonatos, sulfuretos, nitratos e óxidos de ferro. As fases sólidas podem ser provenientes da atmosfera, do solo e de organismos vivos.

O sedimento pode ser considerado uma potencial fonte de poluição, isto porque podem transportar ou absorver poluentes nas suas partículas do sedimento dos fundos. São considerados transportadores de poluição porque os minerais não estão permanentemente fixos ao substrato.

Devido a estas características, o sedimento é importante para avaliar o impacto de uma zona por contaminação, orgânica ou inorgânica, sendo os metais pesados um dos mais característicos tipo de contaminação inorgânica.

Estes metais pesados contêm elementos vestigiais que se associam ao sedimento, e é muito importante ter em conta a sua disponibilidade e o seu nível de toxicidade. Para se associarem, estes elementos necessitam de fatores como a propriedade granulométricas dos sedimentos, potencial redox e a composição química da água, etc.

Os metais podem se associar a várias fases dos minerais do sedimento de várias formas. Podem ser absorvidos pelas superfícies das partículas, como argilas e oxi-hidróxidos, podem estar ligados aos carbonatos ou à matéria orgânica, ou a sulfuretos, e até mesmo à matriz. Podem, ainda, estar obstruídos nos óxidos de ferro e/ou manganês (Salomons & Förstner, 1980, 1984; Tessier & Campbell, 1987).

A contaminação dos seres vivos por estes metais, está relacionado com o facto de os metais terem sido absorvidos pelas superfícies dos organismos e aos carbonatos através de uma força iónica. Os metais que se ligam a óxidos de ferro e manganês podem sofrer e provocar mudanças na composição química dos sedimentos, tornando-os amorfos (Salomons & Förstner, 1980).

É muito importante extrair a máxima informação possível da análise dos sedimentos das linhas de água, por exemplo, a sua origem, as suas características mineralógicas e físico-químicas, e, também, fatores que possam indicar uma mudança ambiental, como o transporte, a deposição e alteração (Prohić & Juračić, 1989).

Neste estudo, para se caracterizar os sedimentos da corrente, e compará-los, foram escolhidos 3 locais de amostragem em comum, C79, C85 e C232.

A matriz é composta por 3 variáveis e pelos elementos Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sc, Sr, Th, Ti, U, V e Zn.

8.2. Aplicação da Análise Estatística Univariada

A estatística descritiva é um conjunto de sínteses e representações gráficas com o objetivo de descrever e resumir um conjunto de dados e anomalias que possam existir.

Para cada elemento foi efetuado um tratamento estatístico univariado, onde se calculou, para as amostras de sedimento em estudo, a média, a mediana, o mínimo, o máximo, o 1º e 3º quartil, e o desvio padrão, através do programa estatístico SPSS.

Os parâmetros estatísticos foram calculados através das concentrações totais de: Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sc, Sr, Th, Ti, U, V, W e Zn, e encontram-se presentes nas tabelas.

Tendo em conta a análise das tabelas 8.1 e 8.2 verifica-se que :

- No ano de 2002 os elementos Ag, Al, As, Ca, La, Na, Ni, P, Pb e W, apresentam uma assimetria positiva, isto é, a média apresenta um valor mais elevado que a mediana;
- Os restantes elementos, do mesmo ano, apresentam uma assimetria negativa;
- No ano de 2020 os elementos, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, P, Pb, Sr, W e Zn apresentam uma assimetria positiva, enquanto as restantes apresentam uma assimetria negativa. Neste mesmo ano não foi possível detetar os elementos químicos, Ga, S, Sc, Th, Ti e B, nos locais C79B, C85B e C232B.

De uma maneira geral, podemos dizer que ao longo dos anos, os locais, C79, C85 e C232 mudaram a composição química dos seus sedimentos, uma vez que é notável só analisando os elementos que apresentam assimetria positiva e negativa, tal como se pode comprovar nas figuras.

Tabela 8.1 - Estatística descritiva das 26 variáveis considerando a três locais (C79, C85 e C232) da área de Coval de Mó, no ano de 2002.

Elementos	Média	Mediana	Mínimo	1º Q	Máximo	D. P.
Ag	5,230	1,8	0,3	0,3	13,6	7,28
Al	1,6000	1,55	0,83	0,83	2,41	0,79
As	105,00	87	42	42	186	73,67
B	0,0500	0,05	0,05	0,05	0,05	0
Ba	42,33	50	20	20	57	19,66
Ca	0,1500	0,08	0,07	0,07	0,31	0,14
Cd	5,000	5,2	1,9	1,9	7,9	3,01
Co	31,00	39	15	15	39	13,86
Cr	20,00	20	19	19	21	1
Cu	53,73	97	31	31	170	69,53
Fe	5,43	5,79	3,34	3,34	7,15	1,93
Ga	3,00	3	2	2	4	1
K	0,07	0,07	0,06	0,06	0,09	0,02
La	26,00	20	18	18	40	12,17
Mg	0,37	0,41	0,24	0,24	0,45	0,11
Mn	766,33	939	268	268	1092	438,3
Mo	0,40	0,5	0,1	0,1	0,6	0,26
Na	0,001833	0,001	0,0005	0,0005	0,004	0,002
Ni	53,33	50	44	44	66	11,37
P	0,08	0,06	0,06	0,06	0,108	0,03
Pb	4000,00	2536	179	179	9285	4726,23
Sc	2,27	2,3	2,1	2,1	2,4	0,15
S	0,36	0,47	0,04	0,04	0,57	0,28
Sr	10,67	12	7	7	13	3,22
Th	7,67	8	4	4	11	3,51
Ti	0,00	0,003	0,0003	0,0003	0,007	0,002
U	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0
V	21,33	24	16	16	24	4,62
W	0,37	0,05	0,05	0,05	1	0,55
Zn	713,67	932	274	274	935	380,77

Tabela 8.2 - Estatística descritiva das 26 variáveis considerando a três locais (C79, C85 e C232) da área de Coval de Mó, no ano de 2020.

Elementos	Média	Mediana	Mínimo	1º Q	Máximo	D. P.
Ag	0,49	0,55	0,26	0,26	0,67	0,21
Al	12406,54	14206,16	14941,65	8071,8	14941,65	3771,96
As	51,27	39,31	36,25	36,25	78,26	23,42
Ba	28,41	25,12	19,89	19,89	40,22	10,56
Ca	162	0	0	0	485,97	280,57
Cd	1,24	0,69	0,46	0,46	2,56	1,15
Co	12,44	7,99	4,91	4,91	24,41	10,48
Cr	93,94	110,41	51,61	51,61	119,81	36,96
Cu	53,73	37,34	31,12	31,12	92,74	33,92
Fe	33836,74	42029,78	16909,5	16909,5	42570,93	14661,91
K	1896,6	1962,98	1308,07	1308,07	2418,75	558,31
La	18,43	19,02	11,08	11,08	25,18	7,07
Mg	4876,46	4976,45	2857,79	2857,79	6795,15	1970,58
Mn	242,39	151,07	123,02	123,02	453,07	183
Mo	2,19	2,4	1,38	1,38	2,8	0,73
Ni	22,7	16,14	13,74	13,74	38,22	13,49
P	252,02	236,94	188,81	188,81	330,32	71,95
Pb	454,65	294,16	73,68	73,68	996,11	481,7
Sr	2,89	2,2	2,16	2,16	4,31	1,23
U	1,15	1,31	0,76	0,76	1,39	0,34
V	19,84	21,91	15,43	15,43	22,19	3,82
W	0,22	0,16	0,14	0,14	0,36	0,12
Zn	265,42	129,41	124,92	124,92	541,92	239,47

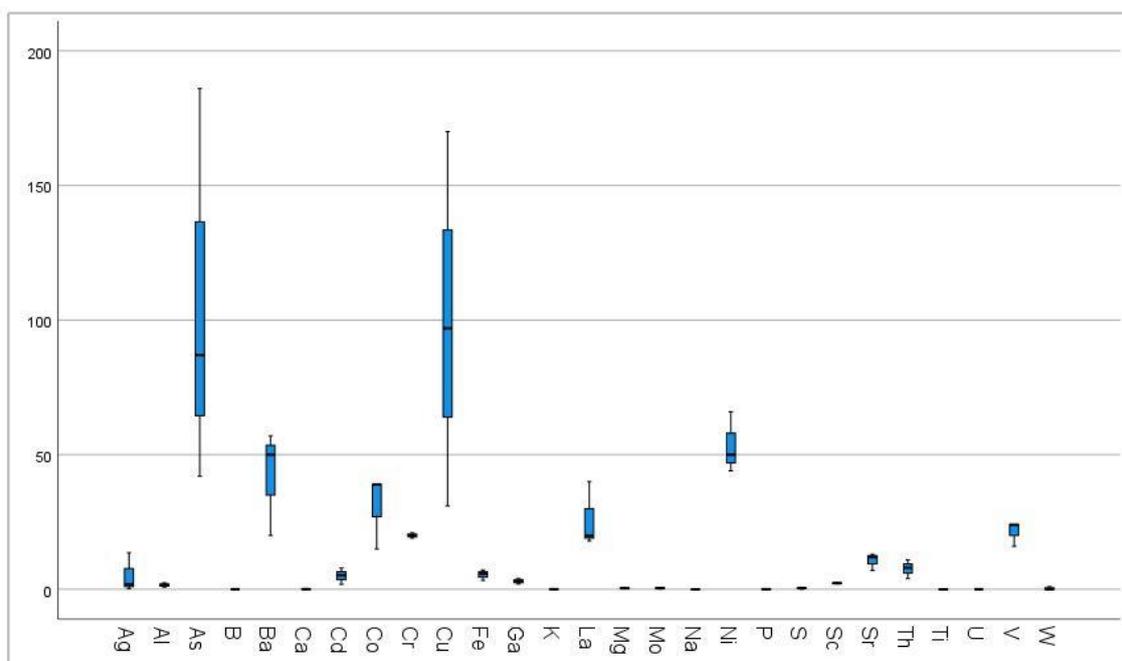


Figura 8.1 - Boxplots dos elementos Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mo, Na, Ni, P, S, Sr, Th, Ti, U, V e W relativos aos sedimentos do ano de 2002, em ppm

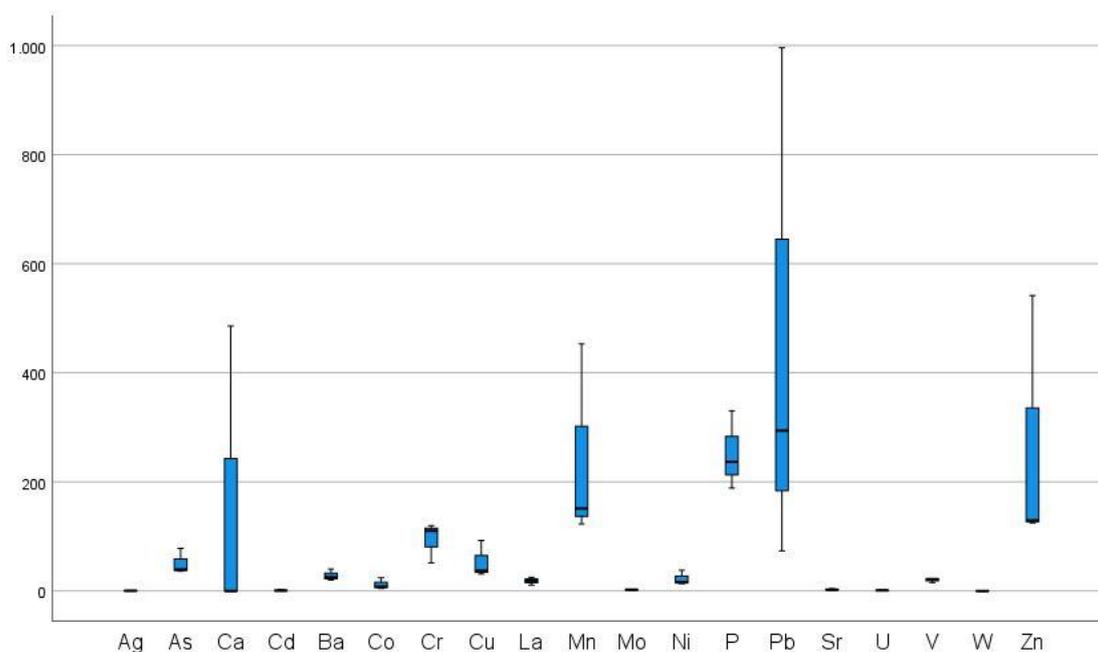


Figura 8.2 - Boxplots dos elementos Ag, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sr, U, V, W e Zn relativos aos sedimentos do ano de 2020, em ppm

É possível notar que alguns elementos estão presentes numa *Boxplots* e noutra não, isto está relacionado com valores muito elevados de elementos que inflacionavam os restantes, se esses elementos fossem incluídos seria mais difícil analisar uma vez que apresentam valores maiores. Por isso, na amostra relativa ao ano de 2002, os valores relativos aos elementos Mn, Pb e Zn,

são omitidos. O que também acontece na amostra relativamente ao ano de 2020, onde os elementos Al, Fe, K e Mg estão omissos.

Na figura 8.2 pode-se ainda notar a ausência dos elementos B, Ga, Na, S, Sc, Th e Ti que não possuem concentrações no ano de 2020, como se pode observar na tabela 8.2.

8.3. Aplicação da Análise em Componentes Principais (ACP)

O método de Análise em componentes principais, também conhecido como ACP, é um método responsável por uma análise fatorial, que tem como objetivo reduzir a dimensão dos quadros de dados iniciais. Permite uma maior compreensão e interpretação das informações, porque tem em consideração a desvinculação por associações de elementos intrínsecas à sua estrutura de matriz de correlação.

Este método do ACP é dependente da extração de valores e vetores próprios de uma matriz de dados e envolve um procedimento matemático que tem como intuito transformar um número de variáveis, que são relacionadas em um menor número de variáveis não correlacionadas.

Neste método de ACP, obtém-se um relação de associação de variáveis plausíveis, isto é, adquire-se um número limitado de fatores explicativos. Estas associações meritórias que explicam um fenómeno geológico ou ambiental, as variáveis relacionadas entre si e quais as independentes, assim como, a semelhança e a oposição entre as amostras.

Nos dados geoquímicos, este método, tem sido usado na determinação das estruturas dominantes subjacentes, com o objetivo de separar as associações de elementos inerentes à estrutura da matriz de correlação.

A análise em componentes principais foi aplicada a 30 variáveis, nos mesmos locais mas em anos diferentes.

Os elementos estudados foram Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sc, Sr, Th, Ti, U, V, W e Zn.

Tabela 8.3 - Valores próprios, % de variância explicada e % de variância explicada acumulada para os dois eixos resultantes do ACP para o ano 2002, dos locais C79, C85 e C232 de Coval da Mó

Fatores	Valor próprio	% Variância Explicada	% Variância Acumulada
1	17	60,8	60,8
2	11	30,2	100

Tabela 8.4 - Valores próprios, % de variância explicada e % de variância explicada acumulada para os dois eixos resultantes do ACP para o ano 2020, dos locais C79, C85 e C232 de Coval da Mó

Fatores	Valor próprio	% Variância Explicada	% Variância Acumulada
1	13,8	60,1	60,1
2	9,19	39,9	100

A tabela 8.5 mostra as coordenadas relativas às 30 variáveis retidas pelos 2 eixos. A retenção do número de fatores tem em consideração um critério empírico na base de retenção de valores superiores a 1. Da análise das tabela 8.3 e 8.4 verifica-se que os dois eixos explicam 100% da variância acumulada.

Através da análise da tabela 8.5 podemos afirmar que não existe correlação entre os eixos das amostras analisadas em ACP.

Tabela 8.5 - Coordenadas das variáveis nos 2 eixos/fatores escolhidos para efetuar a ACP, no ano de 2002 e 2020, em três locais comuns de amostragem em Coval da Mó

Variável	2002		Variável	2020	
	Factor 1	Factor 2		Factor 1	Factor 2
Ag	0,215	0,139	Ag	0,016	0,329
Al	0,241	0,033	Al	0,164	-0,261
As	-0,24	0,046	As	-0,059	-0,322
B	0	0	B	0	0
Ba	-0,223	-0,119	Ba	0,231	0,168
Ca	0,006	-0,302	Ca	0,263	0,068
Cd	0,145	-0,242	Cd	0,269	0,018
Co	-0,202	-0,166	Co	0,237	0,155
Cr	0,242	0,018	Cr	0,061	0,321
Cu	0,241	0,027	Cu	-0,208	0,209
Fe	0,241	-0,031	Fe	0,177	-0,248
Ga	0,242	0,018	Ga	0	0
K	-0,065	-0,291	K	0,164	0,261
La	-0,225	0,112	La	0,1	-0,306
Mg	0,194	-0,181	Mg	0,239	-0,152
Mn	-0,223	-0,12	Mn	0,252	0,114
Mo	-0,173	-0,211	Mo	0,14	0,282
Na	0,046	-0,296	Na	0	0
Ni	-0,05	-0,295	Ni	0,253	0,113
P	0,028	-0,3	P	0,263	-0,068
Pb	0,229	0,098	Pb	0,253	-0,114
Sc	-0,147	-0,24	Sc	0	0
S	0,194	-0,181	S	0	0
Sr	-0,221	-0,125	Sr	0,262	0,075
Th	-0,116	0,265	Th	0	0
Ti	0,015	-0,301	Ti	0	0
U	0	0	U	-0,268	-0,035
V	0,217	-0,135	V	0,173	-0,0252
W	-0,217	0,135	W	-0,161	0,264
Zn	0,217	-0,134	Zn	0,262	0,075

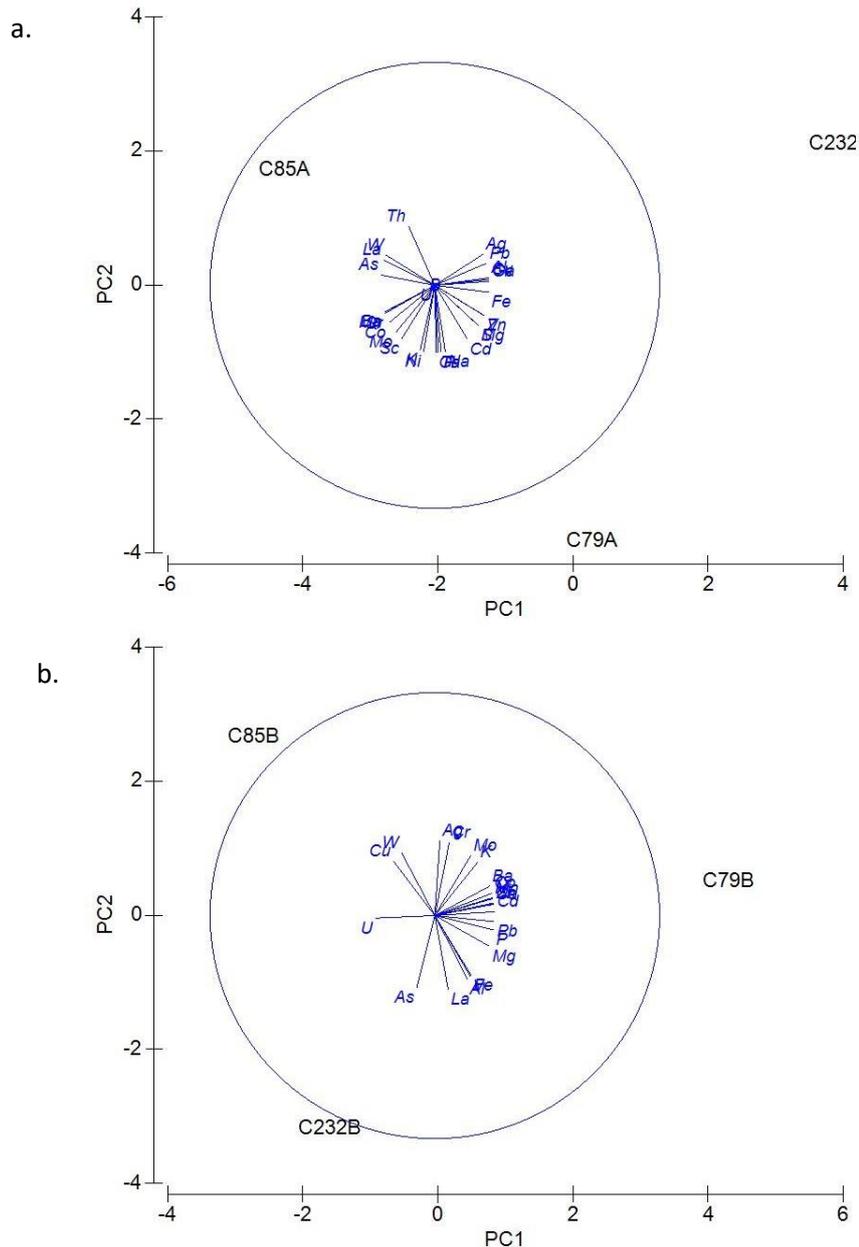


Figura 8.3 -Projeção das coordenadas das 30 variáveis no 1º plano fatorial (fator1/fator2), sendo o primeiro diagrama das amostras de Coval de Mó de 2002 e o segundo diagrama do ano 2020.

Estas projeções das variáveis permitem distinguir as proximidade e oposições existentes entre elas. Para ser possível avaliar a qualidade da representação das variáveis nos diferentes plano, traçou-se o respetivo círculo de raio unitário.

As associações de variáveis estabelece as características de fácies químicas dos sedimentos de corrente da mina de Coval de Mó.

Relativamente aos sedimentos de corrente, verifica-se que no primeiro, e único plano, (fator 1/fator 2 – figura 8.3.a.), que contém 100% da informação contida na matriz do coeficiente de

correlação entre as variáveis que caracterizam os indivíduos que constituem a totalidade da amostragem. No entanto, não representa nenhuma variável.

Relativamente aos sedimentos de corrente do ano de 2020, verifica-se que no primeiro, e único plano, (fator 1/fator 2 – figura 8.3.b.), que contém 100% da informação contida na matriz do coeficiente de correlação entre as variáveis que caracterizam os indivíduos que constituem a totalidade da amostragem.

As variáveis bem representadas são As, U, Cu e W, em oposição às variáveis P, Pb, So, Ba e Mg. As restantes variáveis não se encontram representadas neste plano.

8.4. Análise de Qualidade e Toxicidade dos Sedimentos de Corrente

A análise de qualidade dos sedimentos é efetuada com base em valores propostos no “Consensus – Based Sediment Quality Guidelines”, desenvolvido pelo Contaminated Sediment Standing Team (2003). Os valores propostos variam em 4 níveis de modo a averiguar a presença de concentrações tóxicas de alguns elementos químicos

Neste trabalho teve-se em conta um valor abaixo do qual não se observam efeitos de toxicidade, TEC – *Threshold Effect Concentration*, e um valor correspondente a um possível efeito de toxicidade, PEC – *Probable Effect Concentration*. Os valores de toxicidade variam do menos tóxico, nível 1 e inferior ao valor de TEC, ao mais tóxico, nível 4 e valores superiores a PEC.

Tabela 8.6- Valores guia recomendados relativamente a alguns metais, TEC, MEC, PEC, para a avaliação da qualidade dos sedimentos e respetivos níveis de preocupação.

Metal	Nível 1	TEC	Nível 2	MEC	Nível 3	PEC	Nível 4
As	≤ TEC	9,8	> TEC e ≤ MEC	21,4	> MEC e ≤ PEC	33	≤ PEC
Cd	≤ TEC	0,99	> TEC e ≤ MEC	3	> MEC e ≤ PEC	5	≤ PEC
Cu	≤ TEC	32	> TEC e ≤ MEC	91	> MEC e ≤ PEC	150	≤ PEC
Fe	≤ TEC	20 000	> TEC e ≤ MEC	30 000	> MEC e ≤ PEC	40 000	≤ PEC
Mn	≤ TEC	460	> TEC e ≤ MEC	780	> MEC e ≤ PEC	1 100	≤ PEC
Ni	≤ TEC	23	> TEC e ≤ MEC	36	> MEC e ≤ PEC	49	≤ PEC
Pb	≤ TEC	36	> TEC e ≤ MEC	83	> MEC e ≤ PEC	130	≤ PEC
Sb	≤ TEC	2	> TEC e ≤ MEC	13,5	> MEC e ≤ PEC	25	≤ PEC
Zn	≤ TEC	120	> TEC e ≤ MEC	290	> MEC e ≤ PEC	460	≤ PEC

Na tabela 8.7 estão presentes os valores base, dos locais C79, C85 e C232, para este estudo e os valores propostos por CSST.

Tabela 8.7 - Valores médios do fundo geoquímico de alguns elementos físico-químicos dos locais, C79, C85 e C232, dos anos de 2002 e 2020, e os respetivos valores de TEC e PEC.

Elemento	Em 2002	Em 2020	TEC	PEC
As	105	51,27	9,8	33
Cd	5	1,24	0,99	5
Cu	99,3	53,73	32	150
Fe	5,43	33 836,74	20 000	40 000
Mn	766,33	242,39	460	1 100
Ni	53,33	22,7	23	49
Pb	4 000	454,65	36	130
Sb	0,36	0,12	2	25
Zn	713,67	265,42	120	460

Os teores de TEC e PEC foram determinados através de uma bibliografia própria. A concentração dos elementos varia desde valores inferiores a TEC e valores superiores a PEC, que dizem respeito à ausência ou presença de toxicidade do elemento químico em questão. Todos os valores apresentados nas tabelas 15 e 16 encontram-se expressos em mg/kg.

Neste estudo foram escolhidos os elementos químicos que podem ser mais prejudiciais na região em estudo, mina de Coval da Mó. Pondo isto, através da análise da tabela 16 podemos afirmar que:

- No ano de 2002, os elementos As, Ni, Pb e Zn apresentam concentrações acima do PEC, o que nos diz que estas concentrações são prejudiciais para os locais em questão.
- No ano de 2020, os elementos que apresentam concentrações superiores ao PEC são os elementos As e Pb;
- Fe e Sb, são os dois elementos químicos que em 2002 apresentavam valores inferiores ao TEC;
- No ano de 2020, Mn, Ni e Sb expõem valores inferiores ao TEC.

De um modo geral, os dados apresentados mostram diferenças dos elementos, dos mesmos locais de amostragem, com concentrações diferentes. Isto diz-nos que, elementos que seriam prejudiciais em 2002, deixaram de ser tão ou nada prejudiciais em 2020, como acontece com Ni. Por outro lado, os elementos As e Sb continuam a mostrar valores prejudiciais, mas com concentrações mais baixas em comparação com o ano de 2002.

O mesmo acontece para os elementos que em 2002 apresentavam valores abaixo de TEC. Por exemplo, os valores Fe e Sb que em 2002 não apresentavam perigo, em 2020 o elemento Fe teve um aumento da sua concentração tornando-os um pouco prejudiciais para o ambiente que

os envolve. Já no presente ano, os elementos de Mn e Ni, juntaram-se ao elemento Sb, tornando-se assim não prejudiciais para o que os envolve.

Tabela 8.8- Variação das concentrações de As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn, em sedimentos dos locais de amostragem selecionados comparando os valores de TEC e PEC.

Local	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
C79A	87	7,9	97	5,79	939	66	253	2,3	932
C85A	186	1,9	31	3,34	1092	50	179	1,4	274
C232A	42	5,2	170	7,15	268	44	9285	5,8	935
C79B	1,26	0,11	2,1	30,09	5,19	4,1	2,83	0	26,8
C85B	2,17	0	1,66	68,44	9,42	0,97	0,36	0	8,66
C232B	0	1,22	1,28	9,07	21,34	10,23	13,89	0	190,13

Inferior a TEC; TEC; >TEC<MEC; MEC; >MEC<TEC; PEC; >PEC

De um modo geral podemos dizer que:

- O metal As apresenta valores maiores que o PEC no ano de 2002, e que no ano de 2020, esses valores diminuíram para inferiores ao valor de TEC;
- O elemento Cd apresenta valores acima de PEC e entre TEC e MEC, que em 2020 apresenta valores abaixo de TEC e entre TEC e MEC. O mesmo acontece com o Zn;
- Os valores de Fe não apresentaram uma mudança significativa ao longo dos anos, apresentando, em ambos, valores inferiores ao valor de Tec;
- A maior parte dos elementos, em 2020, apresenta valores inferiores ao de TEC, com exceção de Cd, Pb e Ni, onde os valores encontram-se entre TEC e MEC, ou acima dos valores de PEC.
- O ano de 2002 apresenta uma maior variação nos níveis, apresentando a maior parte dos níveis.

Para se averiguar o grau de toxicidade dos sedimentos dos locais, e da sua mistura de elementos químicos calculou-se o valor de (PEC-Q)médio através da expressão:

$$(PEC - Q)_{\text{médio}} = \frac{\sum (PEC - Q)_{\text{elemento_químico}}}{n^{\circ} \text{ elementos_químicos}}$$

O valor de de PEC-Q foi calculado através da razão entre a concentração de cada elemento do local amostrado pelo valor de efeito provável de toxicidade (PEC). Estes valores são somados e divididos pelo número total de elementos químicos, obtendo-se assim o valor de (PEC-Q)médio, presente no anexo VI.3. Este valor permite determinar o grau de toxicidade do local onde foi recolhida a amostra em estudo. De acordo com os valores obtidos e considerando a fórmula

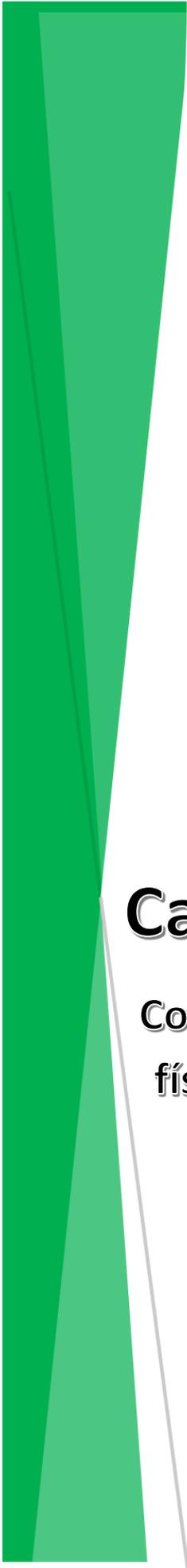
$Y=101.48 (1-0.36x)$, com $x = (PEC - Q)$ médio, proposta por (MacDonald, Ingersoll & Berger, 2000) calculou-se o grau de toxicidade do meio (AIT – Average Incidence of Toxicity – tabela 8.9).

Tabela 8.9 - Valores do grau de toxicidade, em percentagem, dos locais de amostragem, em estudo.

Local	AIT
C79A	72,77
C85A	69,85
C232A	101,47
C79B	2,76
C85B	1,44
C232B	10,88

A análise dos resultados presentes na tabela, permite concluir que, as amostras de sedimentos dos locais, C79B, C85B e C232B, não apresentam um grau de toxicidade revelante, uma vez que os valores obtidos são inferiores a 50%, sendo, portanto, considerados baixos.

Já os valores dos locais, C79A, C85A e C232A, são superiores a 50% o que indica uma maior influência das escombreliras que no ano de 2020.



Capítulo Nove

Correlação entre as diatomáceas e os parâmetros físico-químicos presentes nas águas.

9. Correlação entre as diatomáceas e parâmetros físico-químicos presentes nas águas.

Neste capítulo as diatomáceas serão colocadas lado a lado com os elementos metais Pb, Zn, Mn, Cu, Fe e As, e com as condições dos parâmetros pH e condutividade típicas do seu ecossistema.

9.1. Mina de Sidi Driss e Complexo Mineiro do Braçal

9.1.1. Elementos metálicos vs. Locais em estudo

De uma maneira geral, os parâmetros, pH e condutividade, assim como alguns metais podem, de certa forma, fazer com que o ecossistema se adapte a certas mudanças.

Neste caso em específico, os metais utilizados foram os que apresentaram uma maior concentração nos locais de amostragem. Com a ajuda do programa Primer, através do Permanova+, comparou-se os locais amostrados com os metais e outros parâmetros para saber quais os que teriam maior influência.

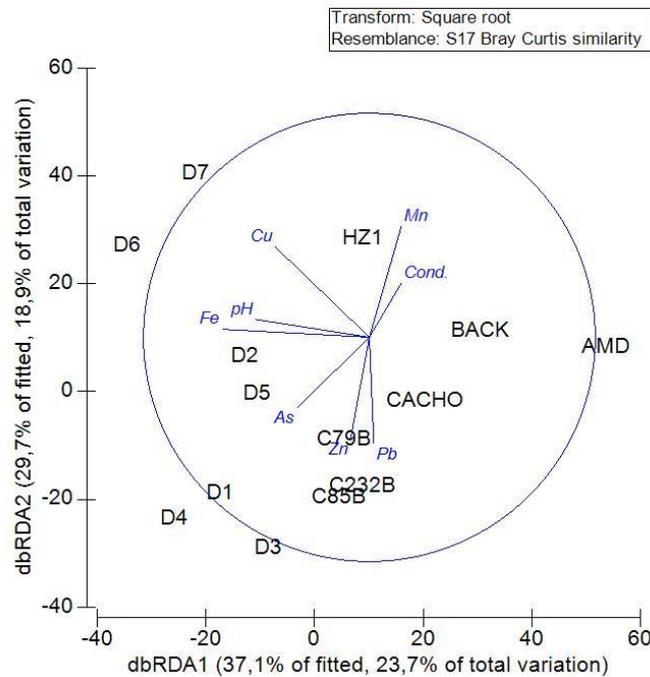


Figura 9.1 - Efeitos prováveis dos metais (As, Mn, Fe, Cu, Pb, Zn) e dos parâmetros químicos (pH e condutividade), do Complexo Mineiro do Braçal e de Sidi Driss.

Efetuada uma análise dos dados com a ajuda do programa Primer através da análise por dbRDA, pode-se estudar o que afetava cada local, metais (As, Fe, Mn, Cu, Zn e Pb), pH e condutividade. Estes metais foram escolhidos por serem conhecidos como prejudiciais para o meio, em especial Zn e Pb, que eram os minérios de exploração das duas minas, Sidi Driss e Complexo Mineiro do Braçal.

Com base na figura 9.1, pode-se dizer que o metal As e o parâmetro condutividade separa os locais D1,D4, D5, D2,D6,D7 e HZ1 dos locais C79B, C85B, C232B, D3, Cacho, Back e AMD. Este

mesmo elemento químico não tem concentrações definidas nos locais D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7 e HZ1, e pequenas concentrações nos locais C85B e C79B.

O elemento Fe e o parâmetro pH separa os locais C79B, C85B, C232B, Cachoeira, AMD, D5, D4, D2, D1 e D3 dos locais Background, D6, D7 e HZ1. Quando falamos de influência de concentração/valores podemos afirmar que a sua maior influência é nos locais D2, D7, Back, AMD, HZ1 e D6, seguido das concentrações não tão elevadas dos locais D5, Cacho, C79B, C232B, C85B. Já os locais D1, D4 e D3 apresentam pouca ou nenhum valor do elemento e parâmetro em estudo.

O elemento químico Zn separa os locais C79B, C85B, C232B, D3, D1, D4, D5, D2, D6, D7 e HZ1, dos locais Cacho, Back e AMD. No entanto, a sua maior concentração recai sobre os locais C79B, C85B e C232B, seguidos dos locais Cacho, Back, D1, D4, D3, D2, D5 e AMD. Os restantes locais não têm tanta ou nenhuma concentração do metal Zn.

O metal Pb separa os locais C232B, C79B, C85B, D3, D1, D4, D5, D2, D6, D7 e HZ1, dos locais Cacho, Back e AMD. As concentrações de Pb distribuem-se da mesma maneira que no metal Zn.

Se falarmos do elemento químico Cu, este separa os locais em estudo. Num lado encontramos os locais D7, D6, D2, D5, D4, D1, D3, C79B, C85B, C232B e Cacho, e, no outro lado, temos os locais Back, AMD e HZ1. Este elemento apresenta maiores concentrações nos locais HZ1, D6 e D7, seguido dos locais D2, D5, Cacho, Back e AMD, e com poucas concentrações, ou até mesmo não definidas nos locais C79B, C85B, C232B, D1, D4 e D3.

O elemento químico Mn separa os locais C79B, D3, D1, D4, D5, D2, D7, D6 e HZ1 dos locais C85B, C232B, Cacho, Back e AMD. O metal Mn encontra-se em maior concentração nos locais Back e AMD, seguido de uma diminuição da concentração nos locais AMD, Cacho, D7, D2 e D6. E em pequenas quantidades nos locais C79B, C85B, C232B, D4, D1, D5 e D3.

9.1.2. Locais em Estudo vs. Diatomáceas

Na figura 9.2 podemos dizer que as diatomáceas separaram os locais em grupos. Por exemplo, o taxa POBG separa os locais A6, A1, A2, A3, A4 e A5, do local A7 e HZ1. O taxa SRBA, é responsável por separar os locais A7 e A6 dos restantes locais de amostragem. De um modo geral, é difícil saber que espécies são responsáveis pela separação dos locais.

O mesmo se pode afirmar para os locais do Complexo Mineiro do Braçal, com exceção das espécies ADMI, que separa os locais C79B, C85B, Background, Cachoeira e AMD, do local C232B. Já a espécie ENMI separa os locais C79B e C232B dos restantes locais de amostragem.

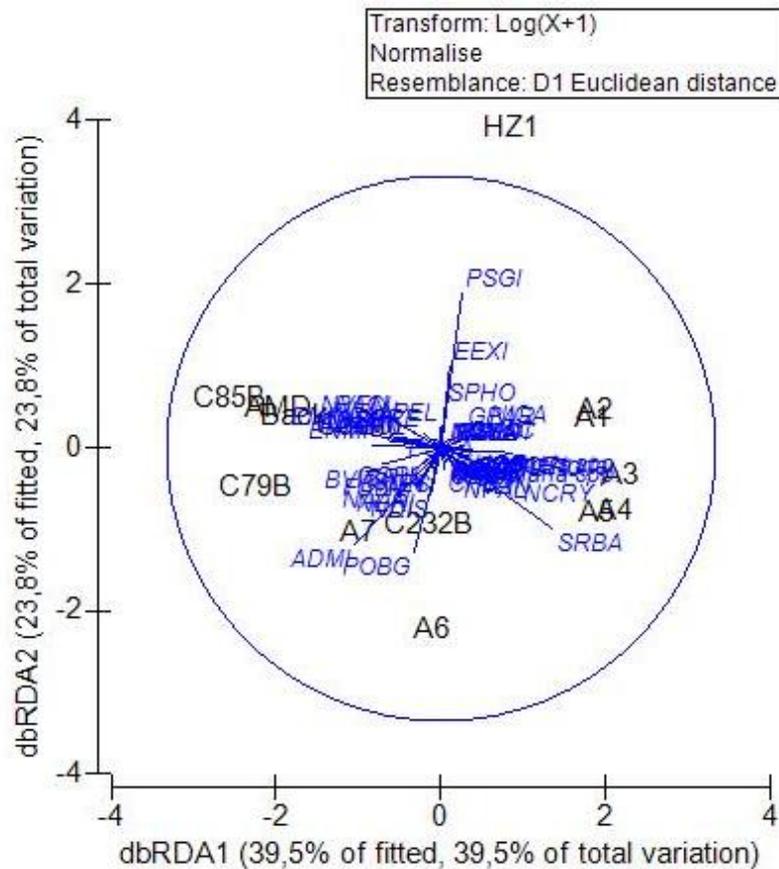


Figura 9.2 - Locais vs. diatomáceas, do Complexo Mineiro do Braçal e de Sidi Driss.

O grupo dos taxa ADMI e POBG têm maiores concentrações nos locais A7, A6, C79B e C232B, e menos representados no local HZ1. A sua representatividade nos restantes locais não é tão bem representada como nos locais A7, A6, C79B e C232B.

As espécies SRBA e NCRY têm concentrações mais elevadas nos locais A2, A1, A3, A4 e A5, e menos representadas nos locais C85B, AMD, Background e C79B.

O grupo de espécies que pertence a PSGI, EEXI e SPHO mostram que o local HZ1 é bem influenciado por estes taxa, com maiores concentrações e menos bem representada nos locais A7, C232B e A6.

9.2. Mina de Coval de Mó do ano 2002 e 2020

Nesta parte do capítulo 9 vamos abordar o comportamento das diatomáceas dependendo do local ou do elemento químico em estudo, como a reação dos locais a parâmetros químicos, como pH, condutividade e elementos metálicos.

9.2.1. Locais em Estudo vs. Elementos metálicos

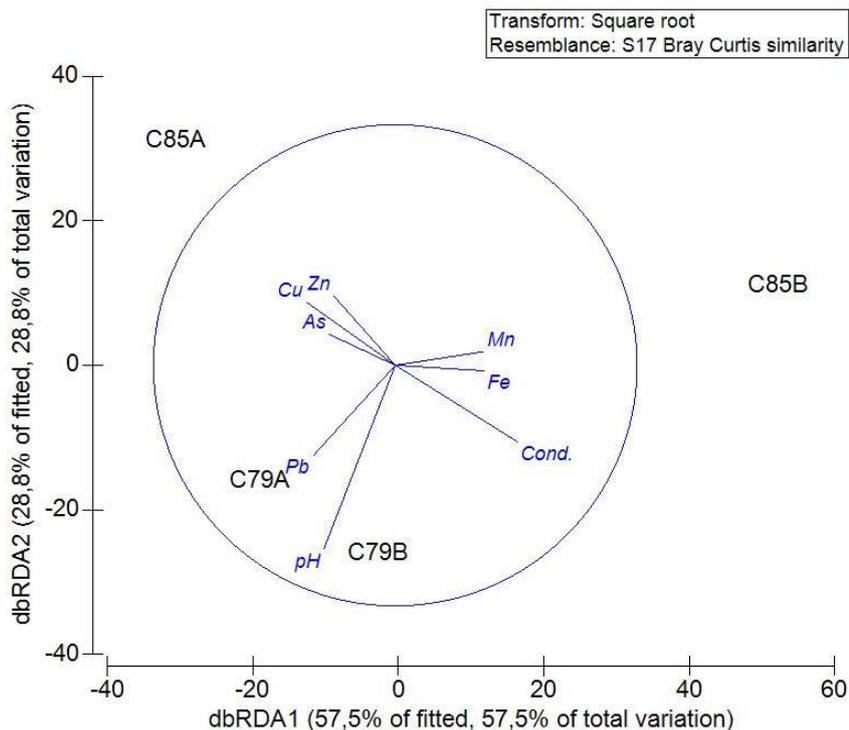


Figura 9.3 - Efeitos prováveis dos metais (As, Mn, Fe, Cu, Pb, Zn) e dos parâmetros químicos (pH e condutividade).

Os parâmetro pH e o Pb, através da análise da figura 9.3, dividem os locais em dois grupos distintos, C79A e C85A, e o grupo C79B e C85B, que coincidem, respectivamente, com o ano 2002 e o de 2020.

Por outro lado, o parâmetro condutividade assim como os metais, As, Cu, Zn, Fe e Mn, separam os locais C85 dos locais C79.

Em termos de concentrações, podemos afirmar que os metais As, Cu e Zn, apresentam uma maior concentração sobre os locais C85A e C85B, e pouca concentração nos locais C79A e C79B.

Se analisarmos os elementos, Fe e Mn, e o parâmetro da condutividade, podemos ver que o local de maior concentração é o C85B. Nos locais C79, embora ambos têm pouca concentração, a concentração no local C79A é ligeiramente maior que no local C79B.

No caso do elemento Pb, o local C79A é o que apresenta uma maior concentração, seguido do local C79B, e uma pouca concentração nos locais C85A e C85B. Com o parâmetro pH podemos reparar que o local que apresenta uma maior concentração é o local C79B, seguido do local C79A, e uma menor concentração nos locais C85A e C85B, tal como o metal Pb.

9.2.2. Locais vs. Diatomáceas

Ao analisarmos a figura 9.4, podemos afirmar que a maior parte dos taxa das diatomáceas, como por exemplo GPAR, ADMI, NCRY, FCRU, CBAM e NPAL, divide os locais em dois grupos, um grupo composto por C79A e C85A, e outro grupo composto por C79B e C85B. Estes grupos são coincidentes ao ano em que cada amostra de local foi efetuada.

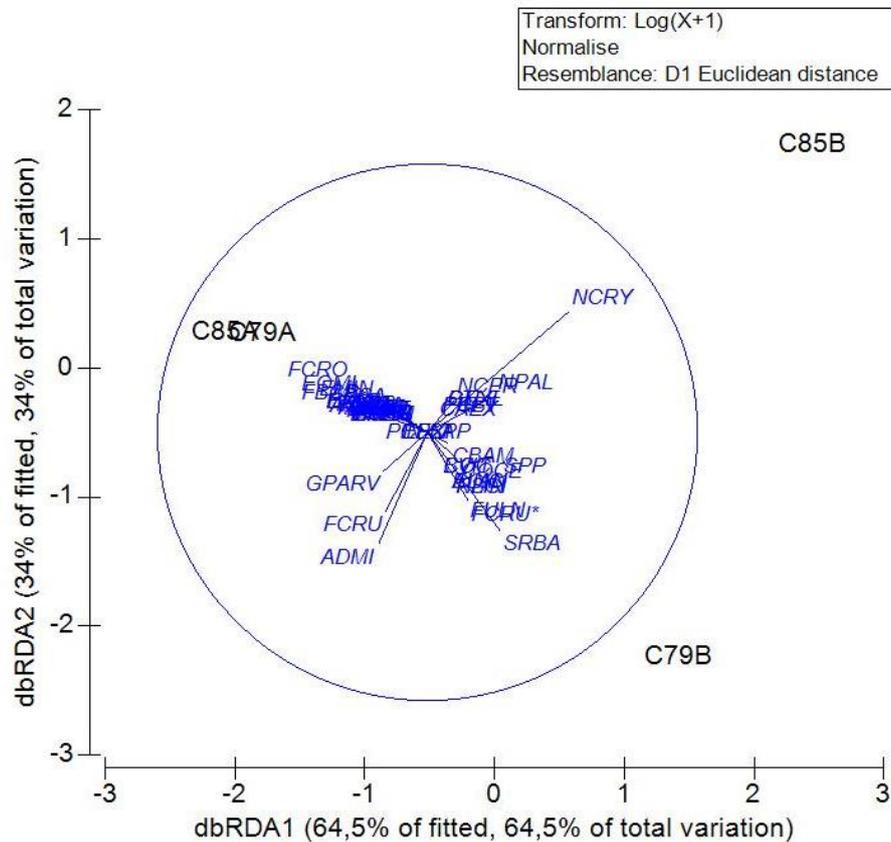


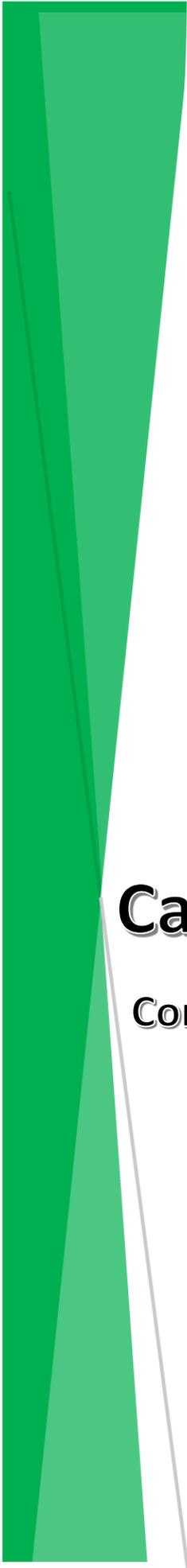
Figura 9.4 - Locais vs. diatomáceas, da mina de Coval de Mó do Complexo Mineiro do Braçal, no ano 2002 (C79A e C85A) e no ano 2020 (C79B e C85B).

Em termos de influência, podemos reparar que o grupo que envolve o taxa FCRO e EOMI, encontra-se bem representado nos locais C85A e C79A que nos locais C79B e C85B.

O grupo de taxa que inclui a espécie NCRY e NPAL encontra-se bem representada no local C85B, seguido do local C79B, e tem uma menor representação nos locais C79A e C85A.

O local C79B é bem representado por taxas como SRBA, CBAM e FCRU*, seguido do local C85B, e menos representado nos locais relativos ao anos 2002.

Os taxa ADMI, FCRU e GPAR não tem uma representação significativa em nenhum dos locais apresentados, no entanto, podemos afirmar que estes taxa são bem representados nos locais C79B, C79A e C85A, do que no local C85B.



Capítulo Dez

Conclusões

10. Conclusões

Com o objetivo de analisar as semelhanças e diferenças de minas distanciadas geograficamente, mas que em tempos foram exploradas pelos mesmos minérios, foram recolhidas amostras biológicas (diatomáceas) e hidrológicas, em ambas.

Como alguns dos locais em estudo faziam parte de uma mina já estudada anteriormente, mais precisamente em 2002, foram recolhidas, para além das amostras descritas acima, amostras dos sedimentos de linha de água para verificar a evolução do ecossistema ali presente.

As comunidades de diatomáceas apresentaram algumas semelhanças entre as minas de Sidi Driss e o Complexo Mineiro do Braçal, mostrando assim a alteração provocada pelos metais presentes nas escombrelas, uma vez que estes estão representados nas duas minas, independentemente do local.

Estes metais podem provocar deformações em algumas espécies de diatomáceas. As deformações presentes nas frústulas de diatomáceas não estão, normalmente, associadas a espécies dominantes dos ambientes/ecossistemas alterados (Pandey *et al.*, 2017; Roubex *et al.*, 2011). Por exemplo, num estudo levado a cabo por Duong *et al.* (2008) as espécies *Fragilaria capucina*, *Gomphonema parvulum* e *Ulnaria ulna* apresentavam deformações nas suas frústulas, mesmo não sendo a espécie dominante, mas com alguma abundância. Em locais contaminados por AMD as espécies dominantes, *Achnantheidium minutissimum* e *Brachysira vitrea*, apresentam algumas deformações (Cattaneo *et al.*, 1998; Luís *et al.*, 2011b). Outro exemplo são algumas espécies do género *Achnantheidium*, *Fragilaria* e *Ulnaria* que apresentam frústulas deformadas quando em locais que apresentam perturbações antropogénicas (Pandey *et al.*, 2017; Pandey & Bergey, 2016; Pandey *et al.*, 2015).

É o que acontece nos locais da mina de Coval de Mó, uma das minas do Complexo Mineiro do Braçal, estudada em 2002, reparou-se que o local tinha sofrido algumas alterações nas suas comunidades. Um exemplo foi do aumento de *Fragilaria capucina* com alterações nas suas estruturas morfológicas, que se confirmaram no ano de 2020, até com uma maior percentagem.

Considerando os taxa dominantes verificou-se que, no caso de Sidi Driss e do Complexo Mineiro do Braçal, *Achnantheidium minutissimum* é o único que pode ser encontrado em ambas as minas.

Na mina do Coval de Mó, *Achnantheidium minutissimum*, foi o táxon dominante em 2002, locais C79A, C85A e C232A, deixa de o ser em mais de metade das amostras sendo substituído por taxa como *Navicula cryptocephala* e *Surirella roba*, espécies que em 2002 não se encontravam presentes nestes locais ou, quando presentes, apresentavam abundâncias muito reduzidas.

O táxon subdominante comum nos dois locais foi a espécie *Nitzschia palea*.

O retrato de Coval de Mó continua a mostrar alterações, tal como acontecia com os taxa dominantes, também os taxa subdominantes foram substituídos por outros, com exceção do local C232 onde o táxon se manteve, *Fragilaria capucina*.

Os valores do índice de diversidade de Shannon-Wiener (H') mostram diferenças não significativas, de uma maneira geral, entre a mina de Sidi Driss e o Complexo Mineiro do Braçal, com a exceção dos locais D4 e Cachoeira.

Na mina de Coval de Mó, o índice de diversidade de Shannon-Wiener não apresentou alterações muito altas entre os valores de 2002 e de 2020.

Para fazer uma avaliação do estado de qualidade da água com o uso de diatomáceas, foram usados os índices IPS, CEE e IBD. Estes índices apresentam resultados distintos para cada mina, sendo que o Complexo Mineiro do Braçal apresentou melhor qualidade biológica da água do que Sidi Driss. Tendo em consideração, que para os locais mais contaminados por metais, estes índices podem não ser os melhores, uma vez que estes índices indicam o grau de contaminação orgânica e não o grau de contaminação por metais. É de lembrar que as diatomáceas podem se adaptar a ambientes contaminados por metais pesados, e por isso a utilização destes índices de qualidade de água deve ser muito cautelosa. O facto de as diatomáceas responderem bem a certas alterações como o seu estado trófico e nível sapróbico, e mudanças de pH, estas não conseguem fazer essa diferenciação quando o tópico são águas contaminadas por metais pesados e águas de boa qualidade. Isto diz-nos que o facto de apresentar uma boa qualidade de água, não nos dá a garantia de a mesma não estar contaminada por metais.

Por exemplo, o local A5 da mina de Sidi Driss é um local de boa qualidade, segundo os índices, no entanto, apresenta uma elevada concentração de metais. O mesmo acontece com o local Cachoeira que apresenta excelente e boa qualidade, no entanto é dos locais de Coval da Mó que apresenta maior concentração de metais. Outros exemplos importantes são os locais Background e AMD do Complexo Mineiro do Braçal. No caso do Background, local de referência deste estudo, ele apresenta, segundo o IPS, alguma contaminação, no entanto, não apresenta grande contaminação por metais. Já o local AMD apresenta, segundo o IPS e IBD, excelente qualidade ecológica que é refutada pela análise de elementos químicos, uma vez que apresenta bastantes óxidos de ferro. Estas divergências são explicadas pelo facto dos índices IPS e IBD classificarem os locais segundo a sua contaminação orgânica e não pela contaminação de metais, que é o que se quer analisar, sendo por isso necessário uma melhoria destes índices ou a criação de um índice específico para a avaliação ecológica de metais.

Estes ambientes de toxicidade por metais, não podem só apresentar um estudo biológico de diatomáceas, o mesmo deve ser acompanhado de análises de comunidades, estudos fisiológicos, metabólicos, entre outros.

As análises de águas de superfície de Sidi Driss, Complexo Mineiro do Braçal (e Coval de Mó) apresentam níveis de pH neutros ou muito próximo de neutros, e, de um modo geral, um alto teor de metais como se pode comprovar através do diagrama de Ficklin.

Com o recurso às análises realizadas por ACP, foi possível perceber que em quatro fatores, os elementos em estudo não conseguiram ser bem representados em nenhum dos casos.

Com a análise do diagrama de Piper sabemos que as águas dos locais amostrados em Sidi Driss, podem variar entre águas cálcicas cloretadas (maior parte do locais), que são águas com muitos cloretos. Podem ainda ser classificadas por águas cálcicas sulfatadas (locais A6 e A7) e águas sódicas cloretadas.

Quanto aos locais de amostragem do Complexo Mineiro do Braçal podemos dizer que, de um modo geral, as águas são sódicas, mas podemos ter águas mistas (C79B e C232B) e águas magnesianas (local Background).

Ao compararmos estes dados com os dados das análises recolhidas em 2002, foi notória a ocorrência de algumas alterações químicas nas águas superficiais, uma vez que o local C85A era classificado como águas mistas, é, atualmente, classificado como águas sódicas, o que está relacionado com o aumento de sódio na sua composição

É, também notório, de um modo geral, a baixa concentração dos metais presentes nas águas do Complexo Mineiro do Braçal e Cova de Mó. Para verificar se estes metais estavam presentes no ecossistema, foi efetuada uma análise de sedimentos.

Esta análise de sedimentos foi só efetuada nos locais de amostragem de Coval de Mó, onde foi feita a evolução dos mesmos, por que não foram recolhidas amostras de sedimentos de linhas de água de Sidi Driss.

Aqui foi possível visualizar a presença dos metais pesados e uma maior quantidade de outros elementos, concluindo assim que nestes locais, os metais pesados se encontram na composição química do sedimento e não na composição química das águas. Apresentando um transporte mecânico e não químico como diz o artigo efetuado em 2009 (Ferreira da Silva et al., 2009).

Para avaliar o grau de toxicidade dos sedimentos de linha de água, que é resultado da mistura de vários elementos químicos, onde se incluem os metais pesados que são responsáveis pela

toxicidade, utilizaram-se como termo de comparação, os valores de referência propostos pelo Contaminated Sediment Standing Team, em 2003.

Os locais C79A, C85A e C232A, apresentam, de um modo geral, as maiores concentrações na maior parte dos elementos químicos em estudo, e conseqüentemente os locais que apresentavam um grau de toxicidade (AIT) mais elevado.

Por conseguinte, podemos afirmar que estes locais foram, ao longo dos anos, diminuindo o seu grau de toxicidade, uma vez que os valores apresentados nos locais C79B, C85B e C232B são relativamente mais baixos que no ano 2002.

Neste estudo foi realizada uma comparação estatística da influência dos metais nos locais de amostragem. Por uma análise de dados por dbRDA, podemos afirmar que alguns metais têm uma maior concentração nuns locais do que noutros, por exemplo, o metal As e o parâmetro condutividade não tem concentrações definidas nos locais D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7 e HZ1, e pequenas concentrações nos locais C85B e C79B.

Já o elemento Fe e o parâmetro pH afirma que a concentração/valores apresenta uma maior concentração nos locais D2, D7, Back, AMD, HZ1 e D6, seguido das concentrações não tão elevadas dos locais D5, Cacho, C79B, C232B, C85B. Já os locais D1, D4 e D3 apresentam pouca ou nenhum valor do elemento e parâmetro em estudo.

O elemento Zn e Pb apresentam uma maior concentração recai sobre os locais C79B, C85B e C232B, seguidos dos locais Cacho, Back, D1, D4, D3, D2, D5 e AMD. Os restantes locais não têm tanta ou nenhuma concentração do metal Zn, nem Pb.

Por último, concluiu-se que, em termos de influência, o metal Cu apresenta maiores concentrações nos locais HZ1, D6 e D7, seguido dos locais D2, D5, Cacho, Back e AMD, e com poucas concentrações, ou até mesmo não definidas nos locais C79B, C85B, C232B, D1, D4 e D3, e o metal Mn apresenta uma maior concentração nos locais Back e AMD, seguido de uma diminuição da concentração nos locais AMD, Cacho, D7, D2 e D6. E em pequenas quantidades nos locais C79B, C85B, C232B, D4, D1, D5 e D3.

Numa comparação dos anos 2002 e 2020, é possível concluir que, de um modo geral os metais que afetavam os locais C79 e C85 em 2002 não são os que afetam os locais em 2020. Por exemplo, os metais As, Cu e Zn, apresentam uma maior influência sobre o local C85A, seguido do local C79A. Não apresenta, no entanto, influência sobre os locais C85B e C79B. Por outro lado, ao analisar os metais Fe e Mn, e o parâmetro da condutividade, podemos ver que o local de maior influência é o C85B, seguido do C79B, não apresentando influência sobre os restantes.

Neste estudo teve em conta os táxas mais bem representados nos diversos locais de amostragem.

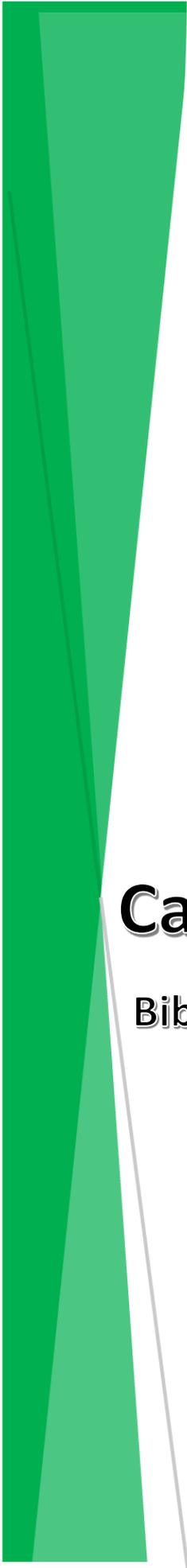
Por exemplo, em Sidi Driss, os táxon ADMI e POBG estão bem retratados nos locais A7, A6, e menos representados no local HZ1. As espécies SRBA e NCRY estão bem representadas nos locais A2, A1, A3, A4 e A5. O grupo de espécies que pertence a PSGI, EEXI e SPHO mostram que o local HZ1 é bem influenciado por estes táxon, e menos bem representada nos locais A7 e A6.

No Complexo Mineiro do Braçal podemos ver que o grupo das espécies ADMI e POBG estão bem retratados nos locais C79B e C232B. A sua representatividade nos restantes locais não é tão bem representada como nos locais C79B e C232B. O grupo de espécies que pertence a PSGI, EEXI e SPHO mostram que o local C232B.

Na mina de Coval de Mó, podemos afirmar que o grupo que envolve o taxa FCRO e EOMI, encontra-se bem representado nos locais C85A e C79A que nos locais C79B e C85B, e o grupo que inclui as espécies NCRY e NPAL encontra-se bem representada no local C85B, seguido do local C79B, e tem uma menor representação nos locais C79A e C85A. O local C79B é bem representado por táxas como SRBA, CBAM e FCUR*, e menos representado nos locais relativos ao anos 2002. Os taxa ADMI, FCUR e GPAR não tem uma representação significativa em nenhum dos locais apresentados, no entanto, podemos afirmar que estes táxon são bem representados nos locais C79B, C79A e C85A, do que no local C85B.

Este estudo permite avaliar o grau de toxicidade das linhas de água e das diatomáceas de duas minas diferentes, Sidi Driss – Tunísia e Complexo Mineiro do Braçal (Coval da Mó) – Portugal. Podemos concluir que os metais afetam elementos diferentes, isto é, no casos de Sidi Driss os metais afetam os cursos de águas superficiais que envolvem a mina, enquanto que, no Complexo Mineiro do Braçal os metais afetam, diretamente, os sedimentos de corrente das linhas de água envolventes.

Finalizamos este trabalho sabendo que os metais Zn, Sr e Mn apresentam maior concentração na mina de Sidi Driss, e na mina de Coval da Mó os metais Mg, Al e Fe são os que possuem maiores concentrações. No caso das diatomáceas, o taxa *Achnanthydium minutissimum* é a espécie que mais domina os cursos de água das minas em estudo.



Capítulo Onze

Bibliografia

11. Bibliografia

- 2000/60/EC, D. (sem data). establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities*, 327, 1–72.
- Almeida, S. F. P. de. (1998). *Utilização Das Diatomáceas Na Avaliação Da Qualidade Das Águas Doces*. Aveiro.
- Benchilla, L., Guilhaumou, N., Mougín, P., Jaswal, T., & Roure, F. (2003). Reconstruction of palaeo-burial history and pore fluid pressure in foothill areas: a sensitivity test in the Hammam Zriba (Tunisia) and Koh-i-Maran (Pakistan) ore deposits. *Geofluids*, 3(2), 103–123. <https://doi.org/10.1046/j.1468-8123.2003.00053.x>
- Blinn, D. W., & Herbst, D. B. (2003). *USE OF DIATOMS AND SOFT ALGAE AS INDICATORS OF ENVIRONMENTAL DETERMINANTS IN THE LAHONTAN BASIN, USA*.
- Borg, F., & Hedlund, M. (2001). *Geochemical Study of an Old Mining Area in the District of Aveiro*. Lulea University of Technology.
- Brower, J. E., Jerrold, H. Z., & Carl, N. V. E. (1998). *Field and Laboratory Methods for General Ecology* (4.^a ed.).
- Cattaneo, A., Asioli, A., Comoli, P., & Manca, M. (1998). Organisms' response in a chronically polluted lake supports hypothesized link between stress and size. *Limnology and Oceanography*, 43(8), 1938–1943. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.8.1938>
- Cattaneo, A., Couillard, Y., Wunsam, S., & Courcelles, M. (2004). Diatom taxonomic and morphological changes as indicators of metal pollution and recovery in Lac Dufault (Québec, Canada). *Journal of Paleolimnology*, 32(2), 163–175. <https://doi.org/10.1023/B:JOPL.0000029430.78278.a5>
- Çelekli, A., Toudjani, A. A., Lekesiz, H. Ö., & Çetin, T. (2018). Ecological quality assessment of running waters in the North Aegean catchment with diatom metrics and multivariate approach. *Limnologica*, 73, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2018.09.001>
- Clima Aveiro: Temperatura, Tempo e Dados climatológicos Aveiro. Temperatura da água Aveiro - Climate-Data.org. (sem data). Obtido 25 de Junho de 2020, de <https://pt.climate-data.org/europa/portugal/aveiro/aveiro-882435/>
- Clima, P. do. (2015). PORTAL DO CLIMA - Portugal. Obtido 23 de Junho de 2020, de <http://portaldoclima.pt/pt/#>
- Coste, M., & Rosebery, J. Action 14 : Développement et optimisation des méthodes de bioindication pour les cours d'eau. (2007). Obtido de <http://www.br.fgov.be/>
- Dalu, T., Bere, T., & Froneman, P. W. (2016). Assessment of water quality based on diatom indices in a small temperate river system, Kowie River, South Africa. *Water SA*, 42(2), 183–193. <https://doi.org/10.4314/wsa.v42i2.02>
- Decrée, S., De Putter, T., Yans, J., Moussi, B., Recourt, P., Jamoussi, F., ... Dupuis, C. (2008). Iron mineralisation in Mio-Pliocene sediments of the Tamra iron mine (Nefza mining district, Tunisia): Mixed influence of pedogenesis and hydrothermal alteration. *Ore Geology Reviews*, 33(3–4), 397–410. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.02.001>
- Decrée, S., Marignac, C., De putter, T., YanS, J., Clauer, N., DerMech, M., ... Baele, J.-M. (2013). *The Oued Belif Hematite-Rich Breccia: A Miocene Iron Oxide Cu-Au-(U-REE) Deposit in the Nefza Mining District, Tunisia. Economic Geology*, v (Vol. 108).
- Decreto-Lei 236/98, 1998-08-01 - DRE. (sem data). Obtido 26 de Novembro de 2020, de

<https://dre.pt/pesquisa/-/search/430457/details/maximized>

- Delgado, C., & Pardo, I. (2015). Comparison of benthic diatoms from Mediterranean and Atlantic Spanish streams: Community changes in relation to environmental factors. *Aquatic Botany*, 120(PB), 304–314. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2014.09.010>
- Denicola, D. M. (2000a). A review of diatoms found in highly acidic environments. *Hydrobiologia*. Springer. <https://doi.org/10.1023/A:1004066620172>
- Denicola, D. M. (2000b). A review of diatoms found in highly acidic environments. *Hydrobiologia*. Springer. <https://doi.org/10.1023/A:1004066620172>
- Dermech, M.-N. (1990). Le complexe de l'Oued Belif-Sidi Driss (Tunisie Septentrionale) : hydrothermalisme et métallogénie.
- Descy, J.-P., & Coste, M. (1991). A test of methods for assessing water quality based on diatoms. *SIL Proceedings, 1922-2010*, 24(4), 2112–2116. <https://doi.org/10.1080/03680770.1989.11899905>
- Descy, J. (1979). A New Approach to Water Quality Estimation Using Diatoms. *Nova Hedwigia Heft*, 64, 305–323.
- Duong, T. T., Morin, S., Herlory, O., Feurtet-Mazel, A., Coste, M., & Boudou, A. (2008). Seasonal effects of cadmium accumulation in periphytic diatom communities of freshwater biofilms. *Aquatic Toxicology*, 90(1), 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.07.012>
- El-Sherif, Z. M., Samaan, A. A., & Abdallah, R. R. (1989). *Ecology of Bacillariophyceae in Lake Burulws, Egypt. Dull. Nat. Ins. t Oceanogr. & Fish. ARE* (Vol. 15).
- Elamouri, M., & Amar, F. Ben. (2008). Wind energy potential in Tunisia. *Renewable Energy*, 33(4), 758–768. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.04.005>
- Ferreira, A. (2000). *Dados geoquímicos de base de sedimentos fluviais de amostragem de baixa densidade de Portugal Continental: Estudo de factores de variação regional*. Aveiro.
- Ferreira da Silva, E., Almeida, S. F. P., Nunes, M. L., Luís, A. T., Borg, F., Hedlund, M., ... Teixeira, P. (2009). Heavy metal pollution downstream the abandoned Coval da Mó mine (Portugal) and associated effects on epilithic diatom communities. *Science of the Total Environment*, 407(21), 5620–5636. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.047>
- Field, C. B., Behrenfeld, M. J., Randerson, J. T., & Falkowski, P. (1998). Primary production of the biosphere: Integrating terrestrial and oceanic components. *Science*, 281(5374), 237–240. <https://doi.org/10.1126/science.281.5374.237>
- Gautam, S., Pandey, L. K., Vinayak, V., & Arya, A. (2017). Morphological and physiological alterations in the diatom Gomphonema pseudoaugur due to heavy metal stress. *Ecological Indicators*, 72, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.08.002>
- Germain, H. (1981). *Flore des diatomees : diatomophycees eaux douces et saumâtres du massif armoricain et des contrees voisines d'Europe occidentale*. Paris.
- Gómez, N., Licursi, M., & Cocheró, J. (2009). Seasonal and spatial distribution of the microbenthic communities of the Rio de la Plata estuary (Argentina) and possible environmental controls. *Marine Pollution Bulletin*, 58(6), 878–887. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.01.014>
- Guiry, M. D. (2012, Outubro). How many species of algae are there? *Journal of Phycology*. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2012.01222.x>

- IPCC. (2014). Climate Change 2014: Synthesis Report. Em C. W. Team, R. K. Pachauri, & L. A. Meyer (Eds.), *Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (p. 151). Geneva, Switzerland: IPCC. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139177245.003>
- IPMA. (2019). Precipitação e temperatura | Relatório do Estado do Ambiente. Obtido 23 de Junho de 2020, de <https://rea.apambiente.pt/content/precipitação-e-temperatura>
- IPMA. (2020). Clima Portugal. Obtido 25 de Junho de 2020, de <https://www.ipma.pt/pt/educativa/tempo.clima/index.jsp?page=clima.pt.xml>
- Ivorra, N., Barranguet, C., Jonker, M., Kraak, M. H. S., & Admiraal, W. (2002). Metal-induced tolerance in the freshwater microbenthic diatom *Gomphonema parvulum*. *Environmental Pollution*, 116(1), 147–157. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00152-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00152-X)
- Jallouli, C., & Mickus, K. (2003). Gravity and aeromagnetic constraints on the extent of Cenozoic volcanic rocks within the Nefza – Tabarka region , northwestern Tunisia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 122(1–2), 51–68. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(02\)00469-9](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(02)00469-9)
- Leclercq, L., & Maquet, B. (1987). Deux nouveaux indices diatomiques et de qualité chimique des eaux courantes. Comparaison avec différents indices existants. *Cahiers de biologie marine*, 28(2), 303–310.
- Luís, A. (2007). *Efeito da drenagem ácida nos cursos de água da envolvente à zona mineira de Aljustrel*. Aveiro.
- Luís, A. T., Durães, N., de Almeida, S. F. P., & da Silva, E. F. (2016). Integrating geochemical (surface waters, stream sediments) and biological (diatoms) approaches to assess AMD environmental impact in a pyritic mining area: Aljustrel (Alentejo, Portugal). *Journal of Environmental Sciences*, 42, 215–226. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.07.008>
- Luís, A. T., Teixeira, P., Almeida, S. F. P., Matos, J. X., & Da Silva, E. F. (2011a). Environmental impact of mining activities in the Lousal area (Portugal): Chemical and diatom characterization of metal-contaminated stream sediments and surface water of Corona stream. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4312–4325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.052>
- Luís, A. T., Teixeira, P., Almeida, S. F. P., Matos, J. X., & Da Silva, E. F. (2011b). Environmental impact of mining activities in the Lousal area (Portugal): Chemical and diatom characterization of metal-contaminated stream sediments and surface water of Corona stream. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4312–4325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.052>
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., & Berger, T. A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39(1), 20–31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>
- MANN, D. G. (2002). DIATOMS: ORGANISM AND IMAGE (pp. 9–40). https://doi.org/10.1142/9789812777867_0002
- Mann, D. G., & Droop, S. J. M. (1996). Biodiversity , biogeography and conservation of diatoms. *Hydrobiologia*, 336, 19–32.
- Maria, C., & Martins, B. (2011). *A mineração do chumbo em época romana. O exemplo das Minas de Braçal e Malhada (Aveiro)*.

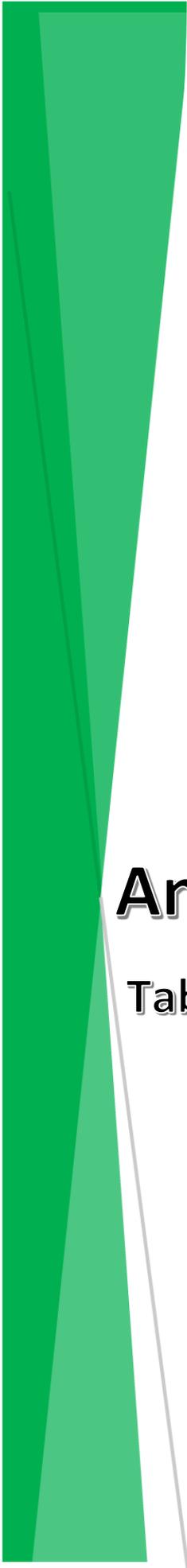
- Marignac, C., De Putter, T., Deloule, E., Decrée, S., Liégeois, J.-P., & Demaiffe, D. (2008). Pb-Zn mineralization in a Miocene regional extensional context: The case of the Sidi Driss and the Douahria ore deposits (Nefza mining district, northern Tunisia). *Ore Geology Review*, 34, 285–303. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.01.002>
- Marques De Sá, C., & Noronha, F. (2011). *Mineralogia, Inclusões Fluidas e Isótopos de chumbo dos filões de Pb-(Zn-Ag) do Complexo Mineiro do Braçal, Centro-Oeste de Portugal* *Mineralogy, Fluid inclusions and Pb isotopes of Pb-(Zn-Ag) veins from the Braçal Mining Complex, Central-Western Portugal* (Vol. 98). Obtido de <http://www.Ineg.pt/iedt/unidades/16/paginas/26/30/95>
- Marques De Sá, C., & Noronha, F. (2012). *Geotermómetro de Ga/Ge em Esfalerite-Aplicação ao Jazigo do Braçal Ga/Ge in Sphalerite Geothermometer-Application to Braçal Deposit*. Obtido de <http://www.Ineg.pt/iedt/unidades/16/paginas/26/30/125ComunicaçõesGeológicas>
- Martín-Martín, M., Guerrero, F., Miclăuş, C., & Tramontana, M. (2020). Similar Oligo-Miocene tectono-sedimentary evolution of the Paratethyan branches represented by the Moldavidian Basin and Maghrebian Flysch Basin. *Sedimentary Geology*, 396(105548). <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.105548>
- Mezned, N., Bouzidi, W., Dkhala, B., & Abdeljaouad, S. (2017). CASCADE SUB-PIXEL UNMIXING OF ASTER SWIR DATA FOR MAPPING ALTERATION MINERALS IN TAMRA SIDI-DRISS SITE, NW TUNISIA. Em *2017 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS)* (pp. 6267–6270). Fort Worth, TX, USA: IEEE.
- Molénat, J., Raclot, D., Zitouna, R., Andrieux, P., Coulouma, G., Feurer, D., ... Voltz, M. (2018). OMERE: A Long-Term Observatory of Soil and Water Resources, in Interaction with Agricultural and Land Management in Mediterranean Hilly Catchments. *Vadose Zone Journal*, 17(1), 180086. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0086>
- Morales, E. A., Fernández, E., & Chávez, V. S. (2010). Diatomeas (Bacillariophyta): ¿Por qué debemos incorporarlas en estudios de la biodiversidad boliviana? Em *Biodiversidad y Ecología en Bolivia* (pp. 31–54).
- Morin, S., & Coste, M. (2006). Metal-induced shifts in the morphology of diatoms from the Riou Mort and Riou Viou streams (South West France). *Use of algae for monitoring rivers VI*, (Say 1978), 91–106. Obtido de <https://www.researchgate.net/publication/230558324>
- Nunes, M. L., Silva, E. F., & Almeida, S. (2005). CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO IMPACTO QUÍMICO CAUSADOS POR ANTIGAS MINAS ABANDONADAS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAIMA-PORTUGAL. *Geochimica Brasiliensis*, 19(2), 98–102.
- Nunes, Marcelo Lopes. (2007). *Diagnóstico da qualidade ambiental das bacias do rio Mau e Caima . Estudo da dinâmica dos processos naturais e antrópicos e definição de zonas vulneráveis*. Aveiro.
- Oliveira, J. M. S., Farinha, J., Matos, J. X., Ávila, P., Rosa, C., Machado, M. J. C., ... Leite, M. R. M. (2002). Diagnóstico Ambiental das Principais Areas Mineiras Degradadas do País. *Separata*, 39(2), 67–85. Obtido de <https://www.researchgate.net/publication/283994822>
- Pandey, L. K., & Bergey, E. A. (2016). Exploring the status of motility, lipid bodies, deformities and size reduction in periphytic diatom community from chronically metal (Cu, Zn) polluted waterbodies as a biomonitoring tool. *Science of the Total Environment*, 550, 372–381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.151>

- Pandey, L. K., Bergey, E. A., Lyu, J., Park, J., Choi, S., Lee, H., ... Han, T. (2017). The use of diatoms in ecotoxicology and bioassessment: Insights, advances and challenges. *Water Research*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.062>
- Pandey, L. K., Han, T., & Gaur, J. P. (2015). Response of a phytoplanktonic assemblage to copper and zinc enrichment in microcosm. *Ecotoxicology*, 24(3), 573–582. <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1405-5>
- Peixinho de Cristo, F. (1998). *Análise dos Sistemas de Abastecimentos Públicos de Águas nos Distritos de Aveiro, Coimbra e Leiria*. Lisboa.
- Poulíčková, A., Veselá, J., Neustupa, J., & Škaloud, P. (2010). Pseudocryptic Diversity versus cosmopolitanism in diatoms: A case study on *Navicula cryptocephala* Kütz. (Bacillariophyceae) and morphologically similar taxa. *Protist*, 161(3), 353–369. <https://doi.org/10.1016/j.protis.2009.12.003>
- Prohić, E., & Juračić, M. (1989). Heavy metals in sediments-problems concerning determination of the anthropogenic influence. Study in the Krka River estuary, eastern Adriatic coast, Yugoslavia. *Environmental Geology and Water Sciences*, 13(2), 145–151. <https://doi.org/10.1007/BF01664699>
- Prygiel, & Coste. (sem data). *Guide méthodologique pour la mise en oeuvre de l'Indice Biologique Diatomées NF T 90-354*.
- Prygiel, & Coste. (2000). *Guide méthodologique pour la mise en oeuvre de l'Indice Biologique Diatomées*.
- Ré, P., Azeiteiro, U., & Morgado, F. (2005). Ecologia do Plâncton Marinho e Estuarino. Em *Ecologia do Plâncton Marinho e Estuarino* (943.ª ed., p. 140). Porto: Edições Afrontamento.
- Renzi, M., Roselli, L., Giovani, A., Focardi, S. E., & Basset, A. (2014). Early warning tools for ecotoxicity assessment based on *Phaeodactylum tricornutum*. *Ecotoxicology*, 23(6), 1055–1072. <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1249-z>
- Ribeiro, A., Antunes, M. T., Ferreira, M. P. ., Rocha, R. B., Soares, A. F., Zbyszewski, G., ... Monteiro, J. H. (1979). *Introduction à la géologie générale du Portugal*. Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal da Direcção-Geral de Geologia e Minas.
- Ribeiro, O., Lautensach, H., & Daveau, S. (1991). *Geografia de Portugal. I – A Posição Geográfica e o Território*. (1.ª ed.). Lisboa: Edições João Sá da Costa. Obtido de https://books.google.pt/books/about/Geografia_de_Portugal.html?id=KaCSOQ6gAb8C&r edir_esc=y
- Ribeiro, S., Azevedo, M. R., Santos, J. F., Medina, J., & Costa, A. (2014). Sr isotopic signatures of Portuguese bottled mineral waters and their relationships with the geological setting. *Comunicacoes Geologicas*, 101(February 2015), 29–37.
- Ricciardi, F., Bonnineau, C., Faggiano, L., Geiszinger, A., Guasch, H., Lopez-Doval, J., ... Sabater, S. (2009). Is chemical contamination linked to the diversity of biological communities in rivers? *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 28(5), 592–602. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.02.007>
- Rivera, M. J., Luís, A. T., Grande, J. A., Sarmiento, A. M., Dávila, J. M., Fortes, J. C., ... Santisteban, M. (2019). Physico-Chemical Influence of Surface Water Contaminated by Acid Mine Drainage on the Populations of Diatoms in Dams (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 16, 4516.

<https://doi.org/10.3390/ijerph16224516>

- Rodier, J. (1971). *L'analyse Chimique et Physico-chimique de L'eau*. Paris: Dunond.
- Roubeix, V., Mazzella, N., Schouler, L., Fauvelle, V., Morin, S., Coste, M., ... Margoum, C. (2011). Variations of periphytic diatom sensitivity to the herbicide diuron and relation to species distribution in a contamination gradient: Implications for biomonitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(6), 1768–1774. <https://doi.org/10.1039/c0em00783h>
- Round, F. E., Crawford, R. M., & Mann, D. G. (1990). The diatoms: biology and morphology of the genera. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 70(4), 924–924. <https://doi.org/10.1017/s0025315400059245>
- Sabater, S. (2000). Diatom communities as indicators of environmental stress in the Guadiamar River, S-W. Spain, following a major mine tailings spill. *Journal of Applied Phycology*, 12(2), 113–124. <https://doi.org/10.1023/A:1008197411815>
- Sabater, S., Buchaca, T., Cambra, J., Catalan, J., Guasch, H., Ivorra, N., ... Romani, A. (2003). STRUCTURE AND FUNCTION OF BENTHIC ALGAL COMMUNITIES IN AN EXTREMELY ACID RIVER1. *Journal of Phycology*, 39(3), 481–489. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2003.02104.x>
- Salomons, W., & Förstner, U. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments: Part II: Evaluation of environmental impact. *Environmental Technology Letters*, 1(11), 506–517. <https://doi.org/10.1080/09593338009384007>
- Salomons, W., & Förstner, U. (1984). Metals in the Hydrocycle. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 13(2), 267–267. <https://doi.org/10.1002/ahch.19850130225>
- Santos, M., Pereira, M. J. ., Luís, A. T. ., Gonçalves, F. J. M. ., & Vidal, T. (2018). Comunidade de diatomáceas como bioindicador da qualidade da água uma atividade prática. *Captar, Ciência e ambiente para todos*, 7, 69–78.
- Santos Oliveira, J. M., Farinha, J., Matos, J. X., Ávila, P., Rosa, C., Canto Machado, M. J., ... Machado Leite, M. R. (2002). Auoréolas de dispersão química causadas pela actividade mineira. Estratégias e uma metodologia técnico-científica com vista à sua avaliação e hierarquização, 37(3), 177–185.
- Schlüter, T. (2006). Geological Atlas of Africa. Em *Geological Atlas of Africa*.
- Smucker, N. J., & Vis, M. L. (2011). Spatial factors contribute to benthic diatom structure in streams across spatial scales: Considerations for biomonitoring. *Ecological Indicators*, 11(5), 1191–1203. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2010.12.022>
- Taylor, G. T., & Oceanic, N. (2019). Diatom. *Encyclopaedia Britannica*, 2–3. Obtido de <https://www.britannica.com/science/diatom>
- Taylor, J. C., Harding, W. R., Archibald, C. G. M., & Van Rensburg, L. (2005). Diatoms as indicators of water quality in the Jukskei-Crocodile river system in 1956 and 1957, a re-analysis of diatom count data generated by BJ Cholnoky. *Water SA*, 31(2), 237–246. <https://doi.org/10.4314/wsa.v31i2.5176>
- Tessier, A., & Campbell, P. G. C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149(1), 43–52. <https://doi.org/10.1007/BF00048645>
- Trifi, M., Charef, A., Dermech, M., Azouzi, R., Chalghoum, A., Hjiri, B., & Sassi, M. Ben. (2019). Trend evolution of physicochemical parameters and metals mobility in acidic and complex mine tailings long exposed to severe Mediterranean climatic conditions: Sidi

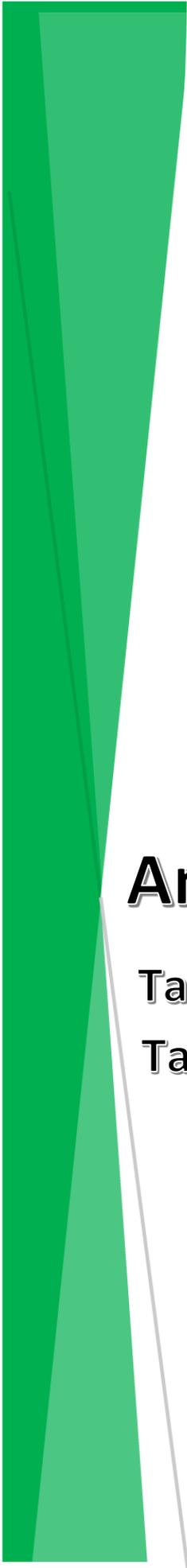
- Driss tailings case (NW-Tunisia). *Journal of African Earth Sciences*, 158, 9. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2019.05.017>
- Van Dam, H., Mertens, A., & Sinkeldam, J. (1994). A coded checklist and ecological indicator values of freshwater diatoms from The Netherlands. *Netherlands Journal of Aquatic Ecology*, 28(1), 117–133. <https://doi.org/10.1007/BF02334251>
- Verb, R. G., & Vis, M. L. (2000). Comparison of benthic diatom assemblages from streams draining abandoned and reclaimed coal mines and nonimpacted sites. *Journal of the North American Benthological Society*, 19(2), 274–288. <https://doi.org/10.2307/1468070>
- Vieira, C. E. L. (2019). Microfósseis , Paleoinvertebrados. Em I. de S. Carvalho (Ed.), *Paleontologia* (Vol. 2, pp. 109–138). 3: Editora Interciência. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Younès, A., Gaied, M. E., & Gallala, W. (2014). Quarries in Tunisia. *Encyclopaedia of the History of Science, Technology and Medicine*, 9. https://doi.org/10.1007/978-94-007-3934-5_10016-1



Anexo I

Tabela de Abreviações

Local	Abreviatura
C79 ano 2002	C79A
C85 ano 2002	C85A
C232 ano 2002	C232A
C79 ano 2020	C79B
C85 ano 2020	C85B
C232 ano 2020	C232B
Background	Back
Cachoeira	Cacho
AMD	AMD



Anexo II

**Tabelas com as contagens de Diatomáceas e
Tabela de índices**

Mina de Sidi Driss : Contagem de Diatomáceas

Táxon	Abrev.	Local de amostragem							
		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	HZ1
<i>Achnantheidium minutissimum</i> (Kützing) Czarnecki	ADMI	900	114	322	372	316	11	11	-
<i>Achnantheidium subhudsonis</i> (Hustedt) H. Kobatasi	ADSH	-	-	-	-	-	19	-	-
<i>Aulacoseira granulata</i> (Ehr.) Simonsen	AUGR	-	-	-	-	1	-	-	-
<i>Brachysira vitrea</i> (Grunow) Ross in Hartley	BVIT	28	-	13	4	-	32	-	-
<i>Caloneis molaris</i> (Grunow) Krammer	CMOL	-	3	-	-	-	-	-	-
<i>Craticula cuspidata</i> Kützing var. <i>heribaudii</i> M. Peragallo	CCUH	-	-	-	-	-	-	-	1
<i>Cyclotella ocellata</i> Pantocser	COCE	-	-	-	-	-	-	2	-
<i>Encyonema minutum</i> (Hilse in Rabh.) D. G. Mann in Round Crawford & Mann	ENMI	10	5	3	-	-	19	2	-
<i>Entomoneis alata</i> Ehrenberg	EALA	-	-	-	-	-	-	-	5
<i>Eunotia minor</i> (Kützing) Grunow in Van Heurck	EMIN	-	54	-	-	16	-	-	-
<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch.) Lange-Bertalot var. <i>ulna</i>	FULN	-	14	-	-	1	16	6	-
<i>Gyrosigma acuminatum</i> (Kützing) Rabenhorst	GYAC	-	-	-	-	-	-	2	-
<i>Navicula cryptocephala</i> Kützing	NCRY	-	-	-	-	-	5	3	-
<i>Navicula erifuga</i> Lange-Bertalot in Krammer & Lange-Bertalot	NERI	70	-	6	-	-	43	38	9
<i>Navicula lanceolata</i> (Agardh) Ehrenberg	NLAN	-	-	-	-	-	39	5	-
<i>Navicula notha</i> Wallace	NNOT	-	-	-	-	-	-	-	21
<i>Navicula spendicula</i> Van Landingham	NSPD	-	-	-	-	-	-	-	5
<i>Navicula veneta</i> Kützing	NVEN	22	62	5	1	29	18	41	-
<i>Nitzschia calida</i> Grunow in Cleve & Grunow	NICA	-	1	-	-	-	4	14	36
<i>Nitzschia clausii</i> Hantzsch	NCLA	-	-	-	-	-	-	-	2
<i>Nitzschia filiformis</i> (W. M. Smith) Van Heurck var. <i>filiformis</i>	NFIL	-	-	-	-	-	-	-	9
<i>Nitzschia nana</i> Grunow in Van Heurck	NNAN	6	10	4	5	9	-	-	1

Anexo II

<i>Nitzschia palea</i> (Kützing) W. Smith var. <i>palea</i>	NPAL	232	112	59	22	28	184	283	253
<i>Nitzschia reversa</i> W. Smith	NREV	12	6	1	-	-	1	-	69
<i>Pinnularia acidophila</i> Holmann & Krammer in Krammer	PACI	-	-	-	2	-	1	-	-
<i>Pinnularia brebisonii</i> (Kützing) Rabenhorst var. <i>brebissonii</i>	PBRE	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Planothidium lanceolatum</i> var. <i>bimaculatum</i> (Hustedt) Andresen Stoemer & Kreis	PLBM	20	-	-	-	-	-	-	-
<i>Pinnularia subcapitata</i> Gregory var. <i>subcapitata</i>	PSCA	-	19	-	-	-	-	-	-
<i>Surirella brebisonii</i> Krammer & Lange-Bertalot var. <i>brebissonii</i>	SBRE	-	1	-	-	8	18	1	-

Complexo Mineiro do Braçal: Contagem de Diatomáceas

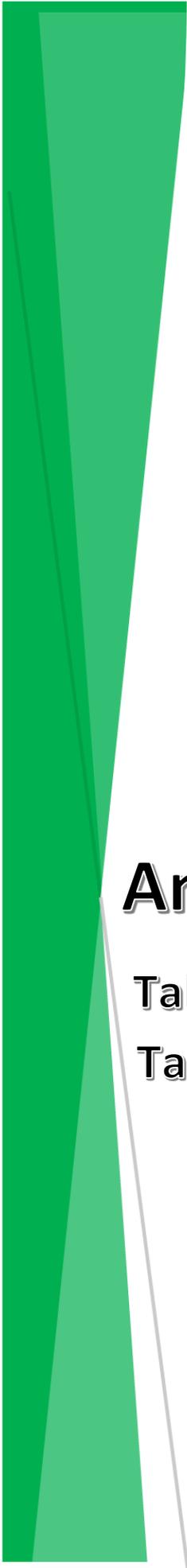
Táxon	Abrev.	Local de amostragem					
		C79B	C85B	C232B	Background	Cachoeira	AMD
<i>Achnantheidium minutissimum</i> (Kützing) Czarnecki	ADMI	250	34	103	93	62	1
<i>Amphipleura pellucida</i> Kützing	APEL	-	-	-	6	3	8
<i>Brachysira vitrea</i> (Grunow) Ross in Hartley	BVIT	1	-	-	-	-	-
<i>Cyclotella ocellata</i> Pantocser	COCE	3	1	-	-	-	-
<i>Cocconeis</i> spp.		1	-	-	-	-	-
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg var. <i>placentula</i>	CPLA	-	-	-	8	-	-
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg var. <i>lineata</i> (Ehr.) Van Heurck	CPLI	-	-	-	-	18	-
<i>Cocconeis pseudolineata</i> (Geitler) Lange-Bertalot	COPL	-	-	-	-	12	-
<i>Cymbopleura amphicephala</i> Krammer	CBAM	1	1	-	-	-	-
<i>Cymbella excisa</i> Kützing var. <i>excisa</i>	CAEX	-	1	-	1	-	-
<i>Diatoma mesodon</i> (Ehrenberg) Kützing	DMES	-	-	-	3	5	-
<i>Encyonema minutum</i> (Hilse in Rabh.) D. G. Mann in Round Crawford & Mann	ENMI	-	-	-	-	10	2
<i>Eunotia exigua</i> (Brebisson ex Kützing) Rabenhorst	EEXI	-	-	17	-	19	47
<i>Eunotia incisa</i> Gregory var. <i>incisa</i>	EINC	3	-	2	-	-	-
<i>Eunotia minor</i> (Kützing) Grunow in Van Heurck	EMIN	-	-	-	1	-	-
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazières var. <i>rumpens</i> (kutz.) Lange-Bertalot	FCRU	53	-	-	-	-	-
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazières var. <i>rumpens</i> (kutz.) Lange-Bertalot (teratológica)	FCRU	11	-	-	-	-	-
<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch.) Lange-Bertalot var. <i>ulna</i>	FULN	10	-	3	23	5	-
<i>Gomphonema exillissimum</i> (Grun.) Lange-Bertalot & Reichardt	GEXL	-	4	-	-	-	-
<i>Gomphonema parvulum</i> (Kützing) Kützing var. <i>parvulum</i> f. <i>parvulum</i>	GPAR	14	-	-	-	15	4
<i>Karayevia oblongella</i> (Oestrup) M. Aboal	KOBG	-	-	-	153	110	3
<i>Navicula angusta</i> Grunow	NAAN	-	-	-	13	54	1
<i>Navicula capitatoradiata</i> Germain	NCPR	-	11	-	-	-	-

Anexo II

<i>Navicula cryptocephala</i> Kützing	NCRY	8	287	-	3	18	16
<i>Navicula erifuga</i> Lange-Bertalot in Krammer & Lange-Bertalot	NERI	-	-	-	7	15	-
<i>Nitzschia dissipata</i> (Kützing) Grunow ssp. <i>dissipata</i>	NDIS	-	-	-	19	14	-
<i>Nitzschia linearis</i> (Agardh) W. M. Smith var. <i>linearis</i>	NLIN	4	-	16	7	7	2
<i>Nitzschia palea</i> (Kützing) W. Smith var. <i>palea</i>	NPAL	13	76	-	41	25	2
<i>Pinnularia</i> spp.		-	-	9	-	-	-
<i>Pinnularia brebissonii</i> (Kützing) Rabenhorst var. <i>brebissonii</i>	PBRE	-	-	-	-	-	-
<i>Pinnularia subcapitata</i> Gregory var. <i>subcapitata</i>	PSCA	-	-	-	-	-	-
<i>Pinnularia subgibba</i> Krammer var. <i>subgibba</i>	PSGI	4	-	-	1	12	115
<i>Placoneis clementis</i> (Grun.) Cox	PCLT	-	2	-	-	-	-
<i>Planothidium lanceolatum</i> (Brebisson in Kützing) Bukht. var. <i>elliptica</i> (Cl.) Bukhtiyarova	PTLE	-	4	-	-	-	-
<i>Planothidium lanceolatum</i> var. <i>bimaculatum</i> (Hustedt) Andresen Stoemer & Kreis	PLBM	20	-	-	-	-	-
<i>Planothidium rostratum</i> (Oestrup) Lange-Bertalot	PRST	-	2	-	-	-	-
<i>Stauroneis phoenicenteron</i> (Nitzsch.) Ehrenberg	SPHO	-	-	-	-	-	6
<i>Surirella linearis</i> W. M. Smith & al.	SLIN	-	-	-	19	16	3
<i>Surirella roba</i> Leclercq	SRBA	27	1	143	13	-	

Índices de Diversidade das Duas Minas

		Diversidade
Complexo Mineiro do Braçal	C79B	2,01
	C85B	1,54
	C232B	1,63
	Back	2,87
	Cacho	3,54
	AMD	2,12
Sidi Driss	D1	1,5
	D2	2,61
	D3	1,14
	D4	0,55
	D5	1,28
	D6	2,78
	D7	1,68
	HZ1	1,87



Anexo III

**Tabelas com as contagens de Diatomáceas e
Tabela de índices de Diferentes anos**

Coval de M6 2002*

Táxon	Abrev.	Local de amostragem		
		C79A	C85A	C232A
<i>Achnanthes oblongella</i> Östrup	AOBG		3,63	
<i>Achnanthidium minutissimum</i> (Kütz.) Czarnecki	ADMI	63,33	31,99	78,69
<i>Achnanthidium minutissimum</i> var. <i>incospicua</i> Oestrup	AMII		0,39	
<i>Achnanthidium minutissimum</i> var. <i>jackii</i> (Rabenhorst) Lange-Bertalot	AMJA	0,67		
<i>Achnanthidium saprophyllum</i> (Kobayasi et Mayama) Round & Bukhtiyarova	ADSA	1,34	0,35	
<i>Caloneis bacillum</i> (Grunow) Cleve	CBAC	0,43		
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg var. <i>placentula</i>	CPLA			1,69
<i>Diadismus contenta</i> (Grunow ex V. Heurck) Mann	DCOT	0,35		
<i>Diatoma mesodon</i> (Ehr.) Kützing	DMES		0,47	
<i>Encyonema minutum</i> (Hilse in Rabh.) D. G. Mann	ENMI		6,38	
<i>Encyonema silesiacum</i> (Bleisch in Rabh.) D. G. Mann	ESLE		6,79	
<i>Eolimma minima</i> (Grunow) Lange-Bertalot	EOMI	2,17	3,21	1,21
<i>Eunotia exigua</i> (Brebisson ex Kützing) Rabenhorst	EEXI			2,66
<i>Eunotia minor</i> (Kütz.) Grunow in Van Heurck	EMIN	2,76	0,39	
<i>Fragilaria biceps</i> (Kütz.) Lange-Bertalot	FBCP		14,69	
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazières var. <i>capucina</i>	FCAP		0,59	
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazières var. <i>rumpens</i> (Kütz.) Lange-Bertalot	FCRU	12,47	7,03	
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazières var. <i>vaucheriae</i> (Kütz.) Lange-Bertalot	FCVA		1,57	
<i>Fragilaria</i> cf. <i>crotonensis</i> Kitton	FCRO	9,69		
<i>Gomphonema parvulum</i> Kützing	GPAR	0,4	1,92	10,9
<i>Mayamaea atomus</i> var. <i>permitis</i> Hustedt Lange-Bertalot	MAPE		2,35	
<i>Melosira varians</i> Agardh	MVAR		0,49	
<i>Navicula cryptocephala</i> Kützing	NCRY	0,67	0,39	

Anexo III

<i>Nitzschia palea</i> (Kütz.) W. Smith	NPAL	1,98	0,67	
<i>Nitzschia perminuta</i> (Grunow) M. Peragallo	NIPM		0,63	
<i>Pinnularia divergens</i> W. M. Smith var. <i>divergens</i>	PDIV	0,34		
<i>Planothidium frequentissimum</i> (Lange-Bertalot) Lange-Bertalot	PLFR	0,39	0,63	
<i>Reimeria sinuata</i> (Gregory) Kociolek and Stoermer	RSIN		4,55	
<i>Sellaphora seminulum</i> (Grunow) D. G. Mann	SSEM		0,31	

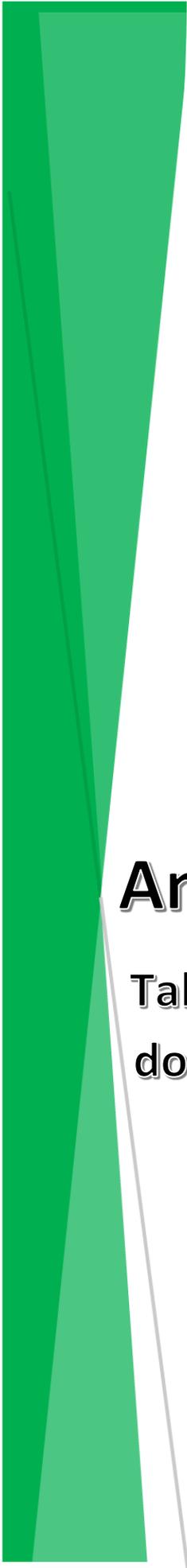
*Alguns taxa obtiveram uma mudança de nomenclatura. Na tabela está representada por percentagens.

Coval de Mó 2020

Táxon	Abrev.	Local de amostragem					
		C79B	C85B	C232B	Back	Cacho	AMD
<i>Achnantheidium minutissimum</i> (Kützing) Czarnecki	ADMI	61.58	8.02	35.16	22.63	14.76	0.48
<i>Amphipleura pellucida</i> Kützing	APEL				1.46	0.71	3.81
<i>Brachysira vitrea</i> (Grunow) Ross in Hartley	BVIT	0.25					
<i>Cyclotella ocellata</i> Pantocser	COCE	0.74	0.24				
<i>Cocconeis</i> spp.		0.25					
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg var. <i>placentula</i>	CPLA				1.95		
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg var. <i>lineata</i> (Ehr.) Van Heurck	CPLI					4.29	
<i>Cocconeis pseudolineata</i> (Geitler) Lange-Beralot	COPL					2.86	
<i>Cymbopleura amphicephala</i> Krammer	CBAM	0.25	0.24				
<i>Cymbella excisa</i> Kützing var. <i>excisa</i>	CAEX		0.24		0.24		
<i>Diatoma mesodon</i> (Ehrenberg) Kützing	DMES				0.73	1.19	
<i>Encyonema minutum</i> (Hilse in Rabh.) D. G. Mann in Round Crawford & Mann	ENMI				0.24	2.38	0.95
<i>Eunotia exigua</i> (Brebisson ex Kützing) Rabenhorst	EEXI			5.80		4.52	22.38
<i>Eunotia incisa</i> Gregory var. <i>incisa</i>	EINC	0.74		0.68			
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazières var. <i>rumpens</i> (kutz.) Lange-Betalot	FCRU	13.05					
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazières var. <i>rumpens</i> (kutz.) Lange-Betalot (torta)	FCRU	2.71					
<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch.) Lange-Beralot var. <i>ulna</i>	FULN	2.46		1.02	5.60	1.19	
<i>Gomphonema exillissimum</i> (Grun.) Lange-Beralot & Reichardt	GEXL		0.94				
<i>Gomphonema parvulum</i> (Kützing) Kützing var. <i>parvulum</i> f. <i>parvulum</i>	GPAN	3.45				3.57	1.90
<i>Karayevia oblongella</i> (Oestrup) M. Aboal	KOBG				37.24	26.19	1.43
<i>Navicula angusta</i> Grunow	NAAN				3.16	12.86	0.48

Anexo III

<i>Navicula capitatoradiata</i> Germain	NCPR		2.59				
<i>Navicula cryptocephala</i> Kützing	NCRY	1.97	67.69		0.73	4.29	7.62
<i>Navicula erifuga</i> Lange-Bertalot in Krammer & Lange-Bertalot	NERI				1.70	3.57	
<i>Nitzschia dissipata</i> (Kützing) Grunow <i>ssp. dissipata</i>	NDIS				4.62	3.33	
<i>Nitzschia linearis</i> (Agardh) W. M. Smith <i>var. lineares</i>	NLIN	0.98		5.46	1.70	1.67	0.95
<i>Nitzschia palea</i> (Kützing) W. Smith <i>var. palea</i>	NPAL	3.20	17.92		9.98	5.95	0.95
<i>Pinnularia</i> spp.				3.07			
<i>Pinnularia subgibba</i> Krammer <i>var. subgibba</i>	PSGI	0.98			0.24	2.86	54.76
<i>Placoneis clementis</i> (Grun.) Cox	PCLT		0.47				
<i>Planothidium lanceolatum</i> (Brebisson in Kützing) Bukht. <i>var. elliptica</i> (Cl.) Bukhtiyarova	PTLE		0.94				
<i>Planothidium lanceolatum</i> <i>var. bimaclatun</i> (Hustedt) Andresen Stoemer & Kreis	PLBM	0.74					
<i>Planothidium rostratum</i> (Oestrup) Lange-Bertalot	PRST		0.47				
<i>Stauroneis phoenicenterom</i> (Nitzsch.) Ehrenberg	SPHO						2.86
<i>Surirella lineares</i> W. M. Smith & <i>al.</i>	SLIN				4.62	3.81	1.43
<i>Surirella roba</i> Leclerq	SRBA	6.65	0.24	48.81	3.16		



Anexo IV

Tabelas com as análises de águas de Sidi Driss e do Complexo Mineiro do Braçal

Anexo IV

Mina de Sidi Driss: Elementos químicos presentes nas águas

Analyte Symbol	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Li	Be	Na	Mg	Al	P	K	Ca	V	Cr	Mn
Unit Symbol	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Detection Limit	1	2	1	<0.5	<0,4	<0,2	0.01	4	10	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
Analysis Method	IC	IC	IC	ICP-MS										
A1	608	<ld	330	135	<ld	219	58	10	26	9.4	364	<ld	0.6	1547
A2	673	<ld	344	174	<ld	218	60	<ld	32	9.7	408	<ld	<ld	1815
A3	643	<ld	363	147	<ld	206	60	12	36	9.3	401	<ld	0.8	2952
A4	678	<ld	385	166	<ld	216	61	6	24	9.7	414	<ld	<ld	3048
A5	751	<ld	379	187	<ld	240	61	<ld	24	11.0	443	<ld	<ld	2161
A6	83	<ld	309	14	<ld	57	33	16	21	4.1	183	<ld	<ld	132
A7	98	<ld	200	11	<ld	56	36	6	25	3.8	121	<ld	0.7	<ld
HZ1	2102	<ld	2124	268	<ld	1340	182	<ld	32	38.2	826	1.0	<ld	180

Analyte Symbol	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb
Unit Symbol	µg/L												
Detection Limit	5	0.08	0.2	0.2	0.5	1.00	1.00	1.00	0.4	3.00	0.3	0.5	0.5
Analysis Method	ICP-MS												
A1	<ld	1.3	84.2	59.1	263.6	<ld	53.3	24858	14.7	<ld	<ld	1.7	2.7
A2	<ld	1.3	23.8	0.8	331.4	<ld	67.4	29512	3.9	<ld	<ld	1.2	1.8
A3	<ld	3.5	21.9	0.5	2079.1	<ld	61.7	27650	2.8	21	3.3	1.1	1.5
A4	<ld	3.5	13.6	0.5	2044.8	<ld	67.7	29414	2.2	<ld	4.0	0.9	1.4
A5	<ld	1.9	9.5	<ld	1036.0	<ld	78.9	33170	1.9	<ld	3.0	0.8	1.1
A6	<ld	0.3	4.2	0.4	114.1	<ld	6.7	3067	2.6	<ld	<ld	0.7	1.4

A7	<ld	<ld	3.6	1.0	33.0	<ld	1.2	1015	2.0	<ld	<ld	0.6	1.0
HZ1	<ld	3.2	4.7	<ld	<ld	<ld	42.7	17240	1.7	<ld	<ld	0.6	0.7

Analyte Symbol	Ba	Tl	Pb	U	pH	Conductividade
Unit Symbol	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L		
Detection Limit	0.1	0.1	0.2	0.05		
Analysis Method	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS		
A1	141	2.4	0.5	0.8	7.45	2.52 ms/cm
A2	123	3.3	<ld	0.4	7.66	2.71 ms/cm
A3	37	5.4	2.2	0.3	7.57	2.61 ms/cm
A4	32	5.8	7.5	0.2	7.56	2.75 ms/cm
A5	73	5.3	10.0	0.1	7.64	2.97 ms/cm
A6	53	0.2	63.7	0.4	7.84	1143 µs/cm
A7	71	<ld	5.5	0.3	7.93	1005 µs/cm
HZ1	37	<ld	<ld	0.5		

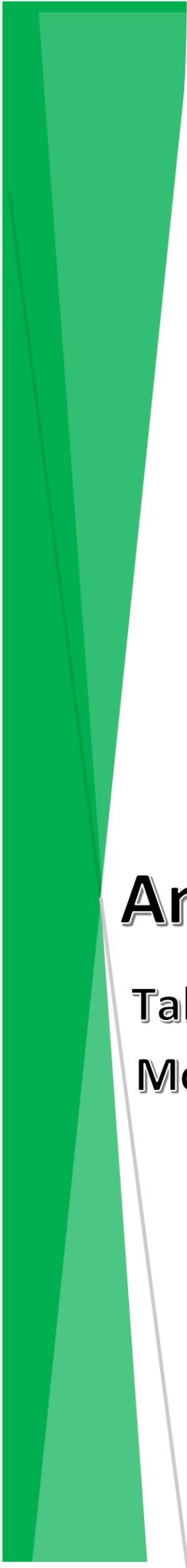
Anexo IV

Complexo Mineiro do Braçal: Elementos químicos presentes nas águas

Analyte Symbol	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Li	Be	Na	Mg	Al	P	K	Ca	V	Cr	Mn
Unit Symbol	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Detection Limit	<1	2	1	0.5	0.2	0.2	0.01	2	60	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
Analysis Method	IC	IC	IC	ICP-MS										
Back				2.90	ld	7.24	3.05	6.35	ld	0.84	3.31	0.13	0.21	7.70
C79B				3.93	ld	8.60	6.65	6.83	ld	0.72	7.15	0.15	0.29	5.19
Cach				1.24	ld	8.47	1.80	14.06	ld	1.57	2.71	0.12	0.22	2.77
C232B				7.94	ld	8.65	4.60	4.50	ld	0.28	2.41	<ld	0.27	21.34
AMD				1.25	ld	7.30	1.78	18.99	ld	0.40	0.46	0.12	0.24	40.35
C85B				1.84	ld	10.23	2.03	9.49	ld	1.71	3.84	0.20	0.32	9.42

Analyte Symbol	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba
Unit Symbol	µg/L													
Detection Limit	5	0.05	0.2	0.2	0.5	0.60	0.10	0.10	0.1	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1
Analysis Method	ICP-MS													
Back	42.99	0.18	1.76	1.58	19.15	1.55	1.24	13.54	0.13	<ld	<ld	<ld	<ld	5.06
C79B	30.09	0.19	4.10	2.10	26.80	1.26	0.64	13.43	0.15	<ld	0.00	0.13	<ld	4.33
Cach	24.29	0.12	1.19	1.36	8.55	<ld	1.99	13.55	0.10	<ld	<ld	<ld	<ld	6.61
C232B	9.07	2.72	10.23	1.28	190.13	<ld	0.26	13.19	ld	<ld	1.22	<ld	<ld	3.19
AMD	999.27	0.80	0.57	0.95	3.76	0.64	0.79	2.31	ld	<ld	<ld	0.11	<ld	1.12
C85B	68.44	0.22	0.97	1.66	8.06	2.17	2.87	14.34	0.13	<ld	<ld	0.10	<ld	6.78

Analyte Symbol	W	Tl	Pb	U	pH	Conductividade
Unit Symbol	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L		µs/cm
Detection Limit	0.1	0.1	0.2	0.05		
Analysis Method	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS		
Back	28.83	<ld	1.76	ld	7.19	44
C79B	30.72	<ld	2.83	ld	7	96
Cach	19.55	<ld	4.06	ld	7.62	37
C232B	7.15	<ld	13.89	ld	6.85	54
AMD	20.78	<ld	3.15	ld	5.77	35
C85B	14.03	<ld	0.36	ld	6.49	466



Anexo V

**Tabelas com as análises de águas de Coval de
Mó do ano 2002**

Complexo Mineiro do Braçal: Elementos químicos presentes nas águas

	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni
C79A	2,5	0,1	15	10	10	1	10	12,8	1	15	2,5	10	11	0	0,4	0	9,3	0	2,5	8,5	6
C85A	2,5	0,1	15	10	10	1	10	5,9	1	15	2,5	10	14	0	0,7	0	4,2	0,1	2,5	7,3	5

	P	Pb	Sb	Se	Si	Te	Ti	Tl	U	V	W	Zn	S	pH	Condutividade
C79A	0	5	5	10	5,8	5	5	5	0	5	5	8,7	8	6,8	155
C85A	0	5	5	10	4,2	5	5	5	0	5	5	114	5	6,7	90



Anexo VI

**Tabelas com as análises de sedimentos de
Coval de Mó do ano de 2002 e do ano 2020**

Coval de Mó 2002: Tabela com a análise dos elementos presentes nos sedimentos

	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb
C79A	0,5	121	70	120	0,3	18	14	466	2,24	46	2	5	14	0,6	1,2
C85A	0,5	31	179	274	0,3	50	39	1092	3,34	186	0,05	11	13	1,9	1,4
C232A	0,1	170	9285	935	13,6	44	15	268	7,15	42	0,05	8	7	5,2	5,8
	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	Na	K	W	Hg
C79A	0,25	32	0,16	0,049	25	21	0,29	94	0,051	0,05	2,09	0,008	0,22	1	0,05
C85A	0,25	16	0,08	0,06	40	19	0,24	57	0,003	0,05	0,83	5E-04	0,07	1	0,05
C232A	0,6	24	0,07	0,063	18	21	0,41	20	0,003	0,05	2,41	1E-04	0,06	0,05	1
	Sc	Tl	S	G											
C79A	3,7	1	0,03	7											
C85A	2,3	2	0,04	2											
C232A	2,1	0,05	0,47	4											

Coval de M6 2020: Tabela com a análise dos elementos presentes nos sedimentos

Analyte Symbol	Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe
Unit Symbol	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
LQ mg/Kg	0.2	0.4	0.5	100	6.0	100	1.5	80	200	100	0.1	0.5	1.00	40.00
Analysis Method	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
C79	28.11	ld	<ld	<ld	6795.15	14206.16	2.31	330.32	2418.75	485.97	21.91	110.41	453.07	42029.78
C85	20.98	0.92	<ld	<ld	2857.79	8071.80	1.29	188.81	1962.98	<ld	15.43	119.81	151.07	16909.50
C232A	22.66	ld	<ld	<ld	4976.45	14941.65	2.75	236.94	1308.07	<ld	22.19	51.61	123.02	42570.93
AMD	20.80	0.44	<ld	124.74	3413.23	19168.76	2.75	312.98	1866.42	<ld	55.91	123.53	408.50	61709.97
Bach	22.41	0.43	<ld	<ld	5354.61	14679.28	2.25	244.95	2085.83	<ld	24.11	105.14	191.71	30578.43
Cachoeira	29.75	0.77	<ld	116.00	5405.08	18845.43	2.49	300.96	2964.88	1906.83	34.08	220.08	244.63	32762.41

Analyte Symbol	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb
Unit Symbol	mg/Kg													
LQ mg/Kg	0.05	0.10	0.50	0.50	0.20	6.00	0.03	0.20	0.03	0.10	0.03	0.10	0.05	0.01
Analysis Method	ICP-MS													
C79	24.41	38.22	31.12	541.92	39.31	<ld	9.92	4.31	3.16	2.80	0.55	2.56	0.22	0.11
C85	7.99	16.14	92.74	129.41	36.25	<ld	15.79	2.20	2.40	2.40	0.67	0.46	1.62	0.19
C232A	4.91	13.74	37.34	124.92	78.26	<ld	4.98	2.16	1.78	1.38	0.26	0.69	0.12	0.06
AMD	13.60	23.11	38.55	91.99	6.08	<ld	12.54	2.81	4.63	1.06	0.19	0.38	0.49	0.03
Bach	9.21	25.07	28.76	114.14	16.26	<ld	13.21	3.26	3.67	1.78	0.14	0.27	0.53	0.04

Cachoeira	10.27	23.48	45.00	291.94	14.64	<ld	19.90	7.77	4.08	5.26	0.55	0.65	3.08	0.57
-----------	-------	-------	-------	--------	-------	-----	-------	------	------	------	------	------	------	------

Analyte Symbol	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	W	Tl	Pb	U
Unit Symbol	mg/Kg	mg/Kg									
LQ mg/Kg	0.50	0.002	0.002	0.001	0.002	0.004	0.002	0.05	0.04	0.20	0.05
Analysis Method	ICP-MS	ICP-MS									
C79	40.22	19.02	41.54	4.61	17.84	3.40	0.70	0.16	0.11	996.11	0.76
C85	25.12	11.08	24.27	2.78	10.80	2.12	0.33	0.36	0.14	73.68	1.39
C232A	19.89	25.18	62.68	6.07	23.89	4.40	0.84	0.14	0.07	294.16	1.31
AMD	25.02	17.41	51.44	4.41	17.47	3.31	0.68	0.14	0.23	76.11	1.68
Bach	45.14	19.73	41.70	4.87	18.95	3.57	0.76	0.14	0.15	89.71	1.01
Cachoeira	92.04	14.27	32.79	3.61	14.16	2.89	0.81	0.25	0.19	2003.09	1.47

Anexo VI

Coval de Mó: Análise do TEC, MEC, PEC, PEC-Q, (PEC-Q)médio e AIT

Local	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
C79A	87	7,9	97	5,79	939	66	253	2,3	932
C85A	186	1,9	31	3,34	1092	50	179	1,4	274
C232A	42	5,2	170	7,15	268	44	9285	5,8	935
C79B	1,26	0,11	2,1	30,09	5,19	4,1	2,83	0	26,8
C85B	2,17	0	1,66	68,44	9,42	0,97	0,36	0	8,66
C232B	0	1,22	1,28	9,07	21,34	10,23	13,89	0	190,13
PEC-Q									
C79A	2,636364	1,58	0,646667	0,00014475	0,853636	1,346939	1,946154	0,092	2,026087
C85A	5,636364	0,38	0,206667	0,0000835	0,992727	1,020408	1,376923	0,056	0,595652
C232A	1,272727	1,04	1,133333	0,00017875	0,243636	0,897959	71,42308	0,232	2,032609
C79B	0,038182	0,022	0,014	0,00075225	0,004718	0,083673	0,021769	0	0,058261
C85B	0,065758	0	0,011067	0,001711	0,008564	0,019796	0,002769	0	0,018826
C232B	0	0,244	0,008533	0,00022675	0,0194	0,208776	0,106846	0	0,413326
	(PEC-Q)médio			Local	AIT				
C79A	1,236443444			C79A	72,77415408				
C85A	1,140536054			C85A	69,84836709				
C232A	8,697280058			C232A	101,4659543				
C79B	0,027039536			C79B	2,761027582				
C85B	0,014276679			C85B	1,441149327				
C232B	0,111234204			C232B	10,87961647				