

Júlio António dos Santos Barbosa

CARATERIZAÇÃO DE SEDIMENTOS E ÁGUAS DE RIOS DA PROVÍNCIA DE BENGUELA (ANGOLA)



Júlio António dos Santos Barbosa

CARATERIZAÇÃO DE SEDIMENTOS E ÁGUAS DE RIOS DA PROVÍNCIA DE BENGUELA (ANGOLA)

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Geomateriais e Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica do Doutor Nuno Durães, Investigador Doutorado do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e do Professor Doutor Eduardo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, à Fátima e ao Rui.

o júri

| presidente | Professor José Francisco Horta Pacheco dos Santos Professor Associado, Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro | | |
|------------|---|--|--|
| arguente | Professor António José Guerner Dias Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto | | |
| vogal | Doutor Nuno Miguel dos Santos Durães Investigador Doutorado, GEOBIOTEC – Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro | | |

agradecimentos

Primeiramente, o meu especial agradecimento ao Doutor Nuno Durães e ao Professor Eduardo Ferreira da Silva, por toda a paciência que tiveram e por toda a aprendizagem que me proporcionaram ao longo deste percurso.

O meu enorme agradecimento ao meu colega e amigo José da Fonseca Paulo Neto, pois sem ele esta tese não existiria e não passaria de um sonho. Obrigado por esta aventura.

Deixo também um obrigado a todos os outros intervenientes que proporcionaram a existência deste trabalho, nomeadamente, ao Eng.º João Ribeiro por todos os conselhos e experiências transmitidas, à Professora Carla Patinha e às técnicas Cláudia Dias e Denise Terroso pelas análises e por todos os esclarecimentos prestados.

Agradeço também à D. Paula, à D. Cristina, à D. Manuela e ao Sr. Julião pela contagiante e boa disposição e pela disponibilidade cada vez que necessitava de algo, nem que fossem umas simples palavras de apoio.

Um obrigado a todos os professores do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (UA) e do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP) por todo o conhecimento transmitido e pelas experiências proporcionadas aos longo destes anos.

Aos colegas das licenciaturas em Biologia e Geologia, Engenharia Geológica e Geologia da UA e aos colegas de mestrado agradeço toda a camaradagem e bons momentos vividos ao longo destes anos. Que assim continue no futuro!

Um obrigado à minha patroa/madrinha Letícia Ferreira e "irmãos" Nuno Silva e Miguel Pina por tudo o que vivemos nestes anos inesquecíveis: bora-bora!

A todos os outros amigos que entraram na minha vida ao longo destes anos e que permanecem, aos amigos da Guarda que sempre me puxaram para cima e ainda ao colega de casa Gusto e à Margarida, o meu obrigado.

Não esquecendo ainda um obrigado aos padrinhos, tios e primos pelo apoio e pelas conversas motivadoras ao longo do meu percurso académico.

Por último, mas o mais importante, um muito obrigado aos meus pais, Fátima e Rui, por todo o apoio e paciência e por me proporcionarem todas as vivências e aprendizagens que me tornaram no que hoje sou.

palavras-chave

sedimentos, águas superficiais, geoquímica, linhas de água, Benguela (Angola).

resumo

Neste trabalho são apresentados dados da mineralogia e geoquímica de sedimentos e dados hidroquímicos de águas superficiais de linhas de água que cruzam a região de Benguela, em Angola. Pretendeu-se com este trabalho contribuir para o conhecimento das caraterísticas e da qualidade dos principais rios desta região e seus afluentes, cuja informação é ainda bastante escassa.

A amostragem efetuada no âmbito deste trabalho incluiu a colheita de amostras nos rios Catumbela, Cavaco, Coporolo e Equimina e em alguns dos seus afluentes. Estes cursos de água cruzam três unidades geomorfológicas na região de Benguela, designadamente, a Cadeia Marginal de Montanhas, a unidade mais interior desta província, caraterizada por terrenos residuais de montanhas com ocorrência de rochas vulcânicas, a Zona de Escarpa, onde predominam rochas ígneas e metamórficas do pré-Câmbrico, e a Faixa Costeira, que limita com o oceano Atlântico e é dominada por terrenos sedimentares carbonatados e detríticos.

Os resultados obtidos permitiram constatar que, apesar de não ser possível afastar a existência de inputs antropogénicos, não foram evidenciados casos de contaminação, designadamente em elementos potencialmente tóxicos (EPT), quer nos sedimentos quer nas águas. Deste modo, a geoquímica dos sedimentos reflete claramente a composição das principais fases mineralógicas identificadas, ou seja, quartzo, feldspato potássico, plagióclase e, pontualmente, moscovite, anfíbolas, magnetite e epídoto. Por outro lado, as águas coletadas nos mesmos locais apresentam valores de pH próximos da neutralidade e muito baixa mineralização. A sua composição maioritária permite classificá-las como bicarbonatadas mistas (sódico-cálcicas), o que desde logo aponta para a dissolução dos minerais mais suscetíveis à alteração, como as plagióclases, mas também as próprias anfíbolas e outros minerais acessórios, cuias assinaturas hidrogeoguímicas não são tão evidenciadas porque alguns dos seus constituintes tendem a precipitar nas condições de pH que dominam nestas águas. Importa ainda ressalvar que, apesar dos carbonatos serem dos minerais mais facilmente solubilizados, as amostras de águas localizadas na Faixa Costeira, onde dominam rochas carbonatadas, não exibiam caraterísticas químicas e físico-químicas distintas das demais amostras colhidas em áreas a montante destas litologias. Este aspeto denota a importância dos fluxos turbulentos observados em alguns pontos de amostragem, o qual imprime nas assinaturas hidrogeoquímicas das águas os contributos dos minerais silicatados provenientes da meteorização das rochas ígneas e metamórficas que acompanham a maioria do percurso realizado por estas linhas de água.

keywords

sediments, surface waters, geochemistry, streams, Benguela (Angola).

abstract

This work presents sediment (mineralogy and geochemistry) and surface water (hydrochemistry) data of watercourses from Benguela region (Angola). The aim of this work was to contribute to the knowledge of the characteristics and quality of the main rivers in this region and its tributaries, whose information is still very scarce.

The sampling carried out in the scope of this work included the collection of samples in the Catumbela, Cavaco, Coporolo and Equimina rivers and in some of their tributaries. These watercourses cross three geomorphological units in the Benguela region, the Marginal Mountain Chain, the innermost unit of this province, characterised by residual mountain terrains with occurrence of volcanic rocks, the Escarpment Zone, where igneous and metamorphic rocks of pre-Cambrian age dominate, and the Coastal Strip, which borders with the Atlantic Ocean and is composed by sedimentary (carbonate and detrital) terrains.

The results obtained showed that, although it is not possible to rule out the existence of anthropogenic inputs, no contamination cases were detected in the sediments and waters, namely regarding potentially toxic elements (EPT). Thus, the geochemistry of the sediments clearly reflects the composition of the main mineralogical phases identified, that is, quartz, potassium feldspar, plagioclase and, occasionally, muscovite, amphibole, magnetite, and epidote. On the other hand, the waters collected in the same places show circumneutral pH values and very low mineralization. Their major composition allows classified them as Na-Ca bicarbonate type. This points to the dissolution of the minerals most susceptible to weathering, such as plagioclases, but also the amphiboles and other accessory minerals whose hydrogeochemical signatures are not evidenced because some of its constituents tend to precipitate in the pH conditions prevailing in these waters. It is also important to point out that although carbonates are one of the most easily solubilized minerals, water samples located in the Coastal Strip, where carbonate rocks dominate, did not exhibit chemical and physicochemical characteristics distinct from other water samples collected in areas upstream of these lithologies. This aspect reinforces the importance of turbulent flows observed in some sampling points, which prints in the hydrogeochemical signatures of these samples the contributions of silicate minerals from the weathering of igneous and metamorphic rocks that accompany most of the course of these streams.

Índice

| Capítulo I - Introdução | |
|--|----|
| 1. Introdução | 3 |
| Capítulo II - Enquadramento da Área de Estudo | 7 |
| 2. Enquadramento da área de estudo | |
| 2.1. Enquadramento geográfico | 9 |
| 2.2. Enquadramento geomorfológico | 10 |
| 2.3. Enquadramento geológico | 13 |
| 2.4. Solos | 16 |
| 2.5. Clima | 18 |
| Capítulo III - Materiais e Métodos | 21 |
| 3. Materiais e métodos | |
| 3.1. Amostragem | 23 |
| 3.2. Processamento e análise das amostras de água | 26 |
| 3.2.1. Determinação dos parâmetros físico-químicos | 26 |
| 3.2.2. Determinação dos bicarbonatos | 26 |
| 3.2.3. Análise dos aniões | 27 |
| 3.2.4. Análise dos catiões | 28 |
| 3.3. Processamento e análise das amostras de sedimentos | 29 |
| 3.3.1. Preparação física das amostras de sedimentos | 29 |
| 3.3.2. Análise mineralógica | 30 |
| 3.3.3. Análise química | 31 |
| 3.4. Tratamento e representação gráfica dos dados | 32 |
| Capítulo IV - Resultados e Discussão | 33 |
| 4. Resultados e discussão | 35 |
| 4.1. Sedimentos | 37 |
| 4.1.1. Mineralogia | 37 |
| 4.1.2. Geoquímica | 44 |
| 4.1.2.1. Análise estatística bivariada | 47 |
| 4.1.2.2. Análise de classificação hierárquica ascendente | 49 |
| 4.2. Águas superficiais | 52 |

| 4.2.1. Parâmetros físico-químicos | |
|--|----|
| 4.2.2. Hidroquímica | |
| 4.2.2.1. Fácies hidrogeoquímicas | 57 |
| 4.2.2.2. Análise estatística bivariada | 59 |
| 4.2.2.3. Análise de classificação hierárquica ascendente | 65 |
| Capítulo V - Considerações Finais | |
| 5. Considerações finais | |
| Capítulo VI - Referências Bibliográficas | |
| Referências bibliográficas | |

Índice de Figuras

| Figura 2.1. | Localização geográfica da província de Benguela (retirado de GoogleMaps em 05/12/2020) | 9 |
|-------------|--|----|
| Figura 2.2. | Mapa topográfico de Angola (extraído de Huntley, 2019) | 10 |
| Figura 2.3. | Principais unidades geomorfológicas e paisagísticas de Angola (extraído de Huntley, 2019) | 11 |
| Figura 2.4. | Exemplo de uma zona escarpada na Faixa Costeira - Miradouro da Lua (Luanda) | 12 |
| Figura 2.5. | Evidencias geológicas que comprovam a união do atual continente africano com a América do Sul durante o Pangea. A cinza-escuro estão representados os cratões e a cinza-claro as rochas mais recentes (retirado de Hallam, 1975). | 14 |
| Figura 2.6. | Mapa geológico simplificado de Angola, obtido com base na cartografia dos mapas Geologia de Angola na escala 1:1000000 (Carvalho, 1980-82). Sistema de coordenadas WGS84 | 15 |
| Figura 2.7. | Mapa geológico simplificado da província de Benguela, obtido com base na cartografia do mapa Geologia de Angola na escala 1:1000000 (Carvalho, 1980). Sistema de coordenadas WGS84 | 16 |
| Figura 2.8. | Distribuição da precipitação média anual em Angola (extraído de Huntley, 2019) | 19 |
| Figura 3.1. | Mapa da província de Benguela com a localização dos pontos de amostragem (sistema de coordenadas WGS84) | 23 |
| Figura 3.2. | Fotografias de cada um dos pontos de amostragem | 25 |
| Figura 3.3. | Medição (<i>in situ</i>) dos parâmetros físico-químicos e determinação da concentração de bicarbonatos das águas por titulação | 26 |
| Figura 3.4. | Sistema de funcionamento interno de um cromatógrafo iónico (adaptado de Srinivasan, 2017) | 27 |
| Figura 3.5. | Cromatógrafo iónico usado na análise aniónica das águas | 28 |
| Figura 3.6. | Espectrómetro de massa por plasma acoplado indutivamente usado na análise catiónica das águas | 28 |
| Figura 3.7. | Moinho de ágata com panela rotativa usado na moagem das amostras de sedimentos | 30 |
| Figura 3.8. | Difractómetro de raios-X usado na determinação mineralógica das amostras de sedimentos | 30 |
| Figura 4.1. | Localização dos pontos de amostragem das águas e sedimentos e sua relação com as principais unidades geológicas presentes na província de | 35 |

| | Benguela (obtido com base na cartografia do mapa da Geologia de Angola à escala 1:1000000; Carvalho, 1980) | |
|--------------|---|---------------|
| Figura 4.2. | Difratogramas das amostras de sedimentos dos rios Coporolo (1S), Equimina (2S), Cavaco (3S e 5S) e Catumbela (4S, 6S e 7S). Qz – Quartzo; PI – Plagióclase; Kfs – Feldspato Potássico; Ms – Moscovite; Amp – Anfíbola; Mag – Magnetite; Ep – Epídoto. | 38 _ 41 |
| Figura 4.3. | Difratogramas das amostras de sedimentos da bacia do rio Catumbela | 42 |
| Figura 4.4. | Difratogramas das amostras de sedimentos da bacia do rio Cavaco | 43 |
| Figura 4.5. | Fotografia de uma lâmina delgada de um granito recolhido num afloramento nas imediações do local de amostragem 2, evidenciando a presença de epídoto secundário (saussuritização da plagióclase) nesta rocha. Foto da esquerda em nicóis paralelos e a da direita em nicóis cruzados | 43 |
| Figura 4.6. | Dendrograma em Modo R definido pelas associações geoquímicas dos elementos analisados nas amostras de sedimentos | 50 |
| Figura 4.7. | Dendrograma em Modo Q definido pelas associações de amostras com base no conjunto de elementos analisados | 51 |
| Figura 4.8. | Variação da temperatura nas amostras de águas | 53 |
| Figura 4.9. | Variação dos valores de pH nas amostras de águas | 54 |
| Figura 4.10. | Variação dos valores da condutividade elétrica nas amostras de águas | 55 |
| Figura 4.11. | Projeção das amostras de águas superficiais no diagrama de Piper | 58 |
| Figura 4.12. | Projeção das amostras de águas superficiais no diagrama de Stiff | 59 |
| Figura 4.13. | Dendrograma em Modo Q definido pelas associações de amostras com base no conjunto de elementos analisados | 65 |

Índice de Tabelas

| Tabela resumo dos pontos de amostragem e respetivas coordenadas | 24 |
|---|---|
| Concentrações dos elementos maiores, menores e vestigiais nas amostras de sedimentos e valores de referência para sedimentos não contaminados (Reimann & Caritat, 1998) | 44 |
| Matriz de correlação dos dados da geoquímica das amostras de sedimentos. A negrito encontram-se as correlações que apresentam valor superior a 0,7 ou inferior a -0,7 (ρ <0,05) | 47 |
| Valores dos parâmetros físico-químicos das amostras de água | 52 |
| Concentrações dos vários parâmetros químicos analisados nas amostras de água superficial e respetivos valores de referência para águas destinadas ao consumo humano | 56 |
| Matriz de correlação dos dados da hidroquímica das amostras de águas superficiais. A negrito encontram-se as correlações que apresentam valor | |
| | Tabela resumo dos pontos de amostragem e respetivas coordenadas Concentrações dos elementos maiores, menores e vestigiais nas amostras de sedimentos e valores de referência para sedimentos não contaminados (Reimann & Caritat, 1998) Matriz de correlação dos dados da geoquímica das amostras de sedimentos. A negrito encontram-se as correlações que apresentam valor superior a 0,7 ou inferior a -0,7 (<i>ρ</i><0,05) Valores dos parâmetros físico-químicos das amostras de água Concentrações dos vários parâmetros químicos analisados nas amostras de água superficial e respetivos valores de referência para águas destinadas ao consumo humano Matriz de correlação dos dados da hidroquímica das amostras de águas superficiais. A negrito encontram-se as correlações que apresentam valor |



1. Introdução

O presente trabalho surge da necessidade de um maior conhecimento e informação atualizada sobre as caraterísticas hidroquímicas das águas superficiais que atravessam o território angolano, e cujo volume de dados neste âmbito é bastante escasso.

Conforme é do conhecimento geral, a água é indispensável ao suporte da vida na Terra, mas tem também um papel crucial num conjunto muito variado de funções e serviços, seja como habitat para inúmeras espécies, na provisão de matérias-primas ou alimentos, na regulação de processos naturais ou mesmo naqueles derivados ou sob influência da ação humana, e ainda no suporte de outros tipos de atividades económicas, culturais e recreativas (*e.g.* Gordon et al., 2015; Grizzetti et al., 2016).

As águas superficiais correspondem apenas a 0,3% do total de água doce que existe no planeta, enquanto o restante volume encontra-se nos glaciares e calotes polares (cerca de 68,9%), 29,9% corresponde a águas subterrâneas e 0,9% encontra-se em pântanos e na zona não saturada dos solos. Note-se que a água doce corresponde apenas a 2,5% da água existente na superfície terrestre, quando comparada com 97,5% da água salina presente nos oceanos (Veriato et al., 2015). No entanto, deve-se ter em atenção que esta distribuição da água poderá sofrer, num futuro próximo, alterações no seu conjunto, em consequência das alterações climáticas.

O desenvolvimento das sociedades acarreta melhorias nos padrões de qualidade de vida (ex.: melhoria das condições de higiene e saúde) o que leva a um maior consumo de água, que nem sempre é compensado por iguais volumes de recarga nos diferentes reservatórios de água. Para isto contribuem fortemente as mudanças climáticas que afetam todo o globo, embora sob diferentes formas e intensidades. Para além disso, outros fatores, como os processos de contaminação induzidos pelas atividades antrópicas, influenciam a qualidade da água para diferentes usos e, consequentemente, afetam a quantidade disponível para esses mesmos usos.

De entre os vários contaminantes que podem afetar os recursos hídricos, destacam-se os elementos potencialmente tóxicos (EPT), dos quais fazem parte o arsénico (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), crómio (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), selénio (Se), vanádio (V) e zinco (Zn), que são dos mais estudados (*e.g.* Shaheen et. al., 2019). A concentração destes elementos nas águas e solos tem sofrido um aumento ao longo dos anos, quer em resultado de processos naturais, mas preferencialmente pelos *inputs* antropogénicos, o que acarreta riscos ambientais e para a saúde humana (Rinklebe et. al., 2019; Shaheen et. al., 2019).

Em 2015, a Organização das Nações Unidas publicou a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável (ONU, 2015), tendo por base 17 *Objetivos de Desenvolvimento Sustentável* (ODS).

Introdução

No contexto deste trabalho, têm maior relevância 6 destes ODS, designadamente: erradicar a fome, água potável e saneamento, energias renováveis e acessíveis, produção e consumo sustentável, ação climática e proteção da vida marinha (ONU, 2015)

Em Angola, o abastecimento de água às populações é uma das maiores necessidades que este território enfrenta e, consequentemente, um dos maiores desafios e prioridades da política nacional. Em 2018, apenas 60% da população angolana tinha acesso a água potável (MINEA, 2020). De facto, e como foi possível observar em campo, o acesso à água pelas povoações mais deslocadas dos principais centros urbanos é feito essencialmente através de furos, muitos deles instalados pela UNICEF, ou através da captação/recolha direta de água dos rios, mas sem o devido controlo da sua qualidade. Acresce ainda, a ausência total ou parcial de um sistema de saneamento, que pode afetar de forma significativa a qualidade da água nos diferentes reservatórios. Em termos legislativos, em 2011, foi aprovado o regulamento sobre a qualidade da água para o território angolano, no qual constam as informações relevantes acerca da qualidade química da água em função dos seus usos, bem como as normas para descargas de águas residuais (DP 261/11).

No que se refere às energias renováveis e acessíveis e à ação climática, no âmbito dos ODS, tem interesse destacar o papel das barragens. Estas são fundamentais na geração de energia renovável e no próprio armazenamento de água para abastecimento às populações, incluindo para a agricultura. No entanto, há que ter em conta os impactes negativos que estas podem ter no fornecimento de sedimentos para as zonas costeiras, assim como na alteração das condições climáticas locais.

Não obstante as particularidades inerentes a cada um dos ODS referidos, mais direta ou indiretamente, há uma forte dependência no uso sustentável que se faz destes, quer em contexto local quer a nível global. Por conseguinte, em 2017, surgiu a necessidade de implementar o Plano Nacional da Água em Angola, com vista a uma melhor gestão dos recursos hídricos, e para um período temporal minimamente alargado, ou seja, para um horizonte temporal de 23 anos (DP 126/17).

Imbuído na necessidade de conhecimento acerca dos recursos hídricos de Angola, visto que a sua tipologia e qualidade da água é fundamental para estabelecer estratégias de gestão no uso e proteção destes, este trabalho teve como principal objetivo a caraterização geoquímica de águas superficiais e de sedimentos da região de Benguela.

Para a concretização deste objetivo definiu-se a seguinte estrutura para esta dissertação:

- Capítulo 1: É feita uma introdução geral ao tema da dissertação, o seu enquadramento no âmbito do contexto geopolítico de Angola e dos objetivos de desenvolvimento sustentável da ONU. São ainda apresentados os objetivos do trabalho;
- Capítulo 2: É apresentado o enquadramento da área de estudo, nomeadamente no que diz respeito às componentes geográfica, geomorfológica, geológica, solos e clima;
- Capítulo 3: São descritos neste capítulo as metodologias e métodos adotados na amostragem, análise das amostras e tratamento dos dados;
- Capítulo 4: São apresentados e discutidos os principais resultados obtidos, designadamente no que diz respeito à caraterização geoquímica e mineralógica das amostras de sedimentos e das amostras de águas superficiais;
- Capítulo 5: Neste capítulo faz-se a uma síntese conclusiva dos principais dados obtidos no âmbito deste trabalho e sugestões para investigações futuras na região.

Capítulo II Enquadramento da Área de Estudo

2. Enquadramento da área de estudo

Neste capítulo é feito um enquadramento de âmbito regional e dos aspetos de caraterização local nas vertentes geográfica, geomorfológica, geológica, climática e tipologia da cobertura (solos), que podem ter influência nas assinaturas hidrogeoquímicas e geoquímicas das águas e dos sedimentos, respetivamente.

2.1. Enquadramento geográfico

A área de trabalho encontra-se localizada no continente africano, em Angola, mais precisamente na província de Benguela (Fig. 2.1).





Angola faz fronteira a N e NE com a República Democrática do Congo, a E com a Zâmbia, a S com a Namíbia e a O é banhada pelo oceano Atlântico. Este país ocupa uma área de 1246700 km² e encontra-se dividido em 18 províncias. A província de Benguela, situada na parte centroocidental de Angola, faz fronteira com a província do Cuanza a N, com a província de Huambo a E, com a província da Huíla a SE, com a província da Namibe a S e com o oceano Atlântico a oeste. Apresenta uma área de 39826,83 km², que corresponde a cerca de 3,19 % do território angolano (Huvi, 2019), sendo que a base de subsistência das populações locais é a agricultura, a pesca (devido à corrente fria de Benguela que proporciona o desenvolvimento do fitoplâncton) e a pecuária. De realçar a existência de uma importante área industrial nesta província, preferencialmente implantada no município do Lobito onde existe um porto comercial.

2.2. Enquadramento geomorfológico

Angola apresenta uma grande variabilidade de relevos. As áreas de relevos mais baixos localizam-se numa faixa relativamente estreita junto à costa atlântica, embora mais alargada na parte norte do país. Em oposição, os relevos mais pronunciados ocupam a parte centro do país, sendo que as cotas mais elevadas estão localizadas numa faixa estreita com alinhamento sensivelmente paralelo à linha de costa. O ponto mais alto localiza-se na montanha do Moco, na província do Huambo, e apresenta uma altitude de 2620 m. As restantes áreas do país são representadas por relevos que oscilam sensivelmente entre os 500 m e os 1250 m (Fig. 2.2).



Figura 2.2. Mapa topográfico de Angola (extraído de Huntley, 2019).

Tendo em consideração esta variabilidade de relevos, o território angolano é atualmente dividido em onze zonas (Fig. 2.3).

Huntley (2019) apresenta uma descrição das diferentes zonas identificadas no território angolano, as quais se passam a descrever:

A **Faixa Costeira** corresponde a uma plataforma contínua cuja direção é praticamente N-S e prolonga-se desde o extremo norte até ao extremo sul do território angolano, sendo unicamente

cortada (perpendicularmente) pelos rios. As cotas nesta faixa variam entre os 10 e os 200 m, ocorrendo alguns penhascos onde a variação de cotas é um pouco mais abrupta (Fig. 2.4).





A extensão lateral desta faixa sofre um afunilamento a partir da província do Cuanza Sul, passando a ocupar uma área entre os 10-40 km de largura, enquanto a norte a sua extensão é superior, atingindo cerca de 150 km na província de Luanda. Genericamente, estes relevos mais suaves são materializados por camadas sedimentares (areias vermelhas do Pleistoceno; argilas, margas, calcários e arenitos do Cretácico ao Miocénico na zona norte; e dunas na zona mais a sul da faixa costeira).



Figura 2.4. Exemplo de uma zona escarpada na Faixa Costeira - Miradouro da Lua (Luanda).

A **Zona de Escarpa** corresponde a uma área de transição que faz a separação entre a Faixa Costeira (planícies costeiras) e os planaltos que se encontram mais para o interior. Nesta zona as mudanças de altitude podem ser bruscas, podendo variar entre os 400 e os 600 m em relação à Faixa Costeira. Esta área é essencialmente marcada pela ocorrência de rochas ígneas e metamórficas do pré-Câmbrico.

A **Cadeia Marginal de Montanhas** é formada por terrenos residuais montanhosos, originados, muito provavelmente, aquando da formação do Gondwana (King, 1963; *in* Huntley, 1974). Salvo algumas exceções pontuais (o Monte Namba com 2420 m, a Serra Mepo com 2582 m e o Monte Moco com 2620 m), a altitude destes terrenos varia sensivelmente entre os 1800 e os 2000 m. A encosta ocidental desta cadeia apresenta um flanco com maior inclinação e muito acentuada em relação à vertente oriental (CEPT, 1981).

O **Planalto Antigo** localiza-se a E da Zona de Escarpa e da Cadeia Marginal de Montanhas. A formação deste relevo admite-se ter ocorrido entre o Cretácico médio e o Cretácico superior, atingindo atualmente uma altitude entre 1200 m até aproximadamente 1800 m, com diminuição de cotas de O para E (Feio,1964; *in* CEPT,1981).

O **Baixo Cunene** trata-se de uma zona geomorfológica relacionada com a bacia hidrográfica do rio Cuvelai que termina na Lagoa de Etosha (Namíbia). A partir do Planalto Antigo até à Namíbia há um rebaixamento gradual da altitude até aos 1000 m.

O **Alto Cuanza** corresponde a uma pequena zona geomorfológica que abrange a área da nascente e os primeiros afluentes do rio Cuanza. Nesta zona as altitudes variam entre os 1200 e os 1500 m.

O **Planalto de Malange** abrange a uma região aplanada, cuja variação de cotas situa-se entre os 1000 e os1200 m, com exceção do limite com a Bacia do Cassange, onde se verifica uma
descida acentuada (na ordem das dezenas de metros), como é possível de se observar na figura 2.2.

A **Peneplanície do Congo** é uma região que não atingiu ainda o estado de planície perfeita e onde há um decréscimo da altitude em direção a nordeste, que oscila entre 800-1100 m. Esta região é atravessada por diversos rios, os quais fluem para a República Democrática do Congo.

A **Baixa do Cassange** carateriza-se por uma grande depressão (na ordem das centenas de metros), delineada por escarpas abruptas em relação ao Planalto de Malange e ao rio Cuango, o qual faz a separação com a Peneplanície do Congo. No interior da bacia do Cassange, sobressaem planaltos extensos que se encontram rodeados por escarpas de 300 m de altura.

A **Peneplanície do Zambeze-Cubango** encontra-se limitada a O pelo Baixo Cunene, Planalto Antigo e Alto Cuanza, a N pela Peneplanície do Congo e a E pelo Maciço do Alto Zambeze. Esta unidade geomorfológica prolonga-se de Angola para a Zâmbia, sendo uma grande área aplanada (altitude média de 1150 m) que é cortada por rios com um fluxo lento.

O **Maciço do Alto Zambeze** corresponde a uma pequena área montanhosa que se localiza na parte mais a E da província do Moxico. Este maciço é caraterizado pela ocorrência de rochas do pré-Câmbrico e os seus relevos atingem uma altura máxima da 1628 m.

No que diz respeito à província de Benguela, esta apresenta uma faixa costeira na qual a altitude varia entre o nível médio das águas do mar e os 250 m, enquanto em direção ao interior a altitude do terreno aumenta, variando entre os 500 m e os 1300 m. No entanto, no extremo E, as áreas de montanhas podem atingir mais de 2000 m.

2.3. Enquadramento geológico

O continente africano foi afetado por quatro ciclos orogénicos, a orogenia Limpopo-Liberiana (2800-2500 Ma), a orogenia Eburneana (2500-1800 Ma), a orogenia Kimbariana (1650-1100 Ma) e a orogenia Panafricana ou Damariana (1000-500 Ma), todas anteriores à divisão do supercontinente Pangeia (Paula & Rocha, 2015).

Como é possível de observar na figura 2.5, Angola encontra-se localizada sobre um cratão estável, que terá sido maioritariamente formado durante o Arcaico, quando este continente ainda se encontrava unido à América do Sul. Por conseguinte, as rochas que constituem este cratão são muito antigas e de origem ígnea e metamórfica (Paula & Rocha, 2015).



Figura 2.5. Evidencias geológicas que comprovam a união do atual continente africano com a América do Sul durante o Pangea. A cinza-escuro estão representados os cratões e a cinza-claro as rochas mais recentes (retirado de Hallam, 1975).

As grandes unidades geológicas com representação no território de Angola são o Maciço Continental e a Bordadura Litoral.

O Maciço Continental encontra-se dividido em quatro sistemas: o sistema do Oendolongo que apresenta idade pré-câmbrica e é constituído essencialmente por rochas metassedimentares (Silva & Fernandes,1978; Oliveira, 1980/1981); o sistema do Bembe, constituído por formações carbonatadas (principalmente calcários dolomíticos com estromatólitos; Mateus et. al, 2019); o sistema do Karroo, caraterizado pela ocorrência de xistos gresosos; e o sistema Kalahari, formado por rochas sedimentares detríticas, tais como conglomerados e arenitos (Oliveira, 1980/1981; Madeira & Ricardo, 2015). É importante referir que os sistemas Karroo e Kalahari representam as formações de cobertura dos períodos Paleogéneo e Neogéneo.

A **Bordadura Litoral** encontra-se representada por formações sedimentares do final da era Mesozoica e da era Cenozoica.

Na figura 2.6 está representada uma versão simplificada da geologia angolana, na qual é possível observarem-se as duas grandes bacias sedimentares, a bacia interior (a amarelo) e a bacia costeira (a azul).

A bacia interior desenvolveu-se a partir da erosão dos terrenos interiores do país e é constituída por arenitos e pelitos, que se encontram cobertos por sedimentos detríticos não consolidados de origem fluvial. A bacia costeira começou a desenvolver-se no Jurássico e está relacionada com a abertura do oceano Atlântico, o que permitiu a deposição de sedimentos em ambiente marinho, resultando na formação dos calcários e dolomitos (Silva, 2005).

Por outro lado, tal como referido anteriormente, o cratão carateriza-se pela ocorrência de rochas metamórficas e ígneas (evidenciado pelas cores verde e salmão na figura 2.6). Estas litologias estão presentes na província de Benguela, área onde se desenvolveu o presente trabalho. Nesta região dominam os granitos, sienitos, gabros, gnaisses e migmatitos, aos quais se associam, no extremo sudeste, uma faixa de rochas vulcânicas com orientação NE-SW (Fig. 2.7).



Figura 2.6. Mapa geológico simplificado de Angola, obtido com base na cartografia dos mapas Geologia de Angola na escala 1:1000000 (Carvalho, 1980-82). Sistema de coordenadas WGS84.

Na mesma província há ainda a assinalar a ocorrência esporádica de paragnaisses, quartzitos, xistos, filitos e anfibolitos, e de uma faixa de calcários e dolomitos que se prolonga por toda a

Enquadramento da Área de Estudo

linha de costa, embora com maior representação no centro e norte desta província (Fig. 2.7). São ainda de registo a ocorrência de alguns depósitos de sedimentos não consolidados sobrejacentes às formações anteriores, nomeadamente na zona litoral centro (Fig. 2.7).



Figura 2.7. Mapa geológico simplificado da província de Benguela, obtido com base na cartografia do mapa Geologia de Angola na escala 1:1000000 (Carvalho, 1980). Sistema de coordenadas WGS84.

2.4. Solos

Segundo a Carta Geral dos Solos de Angola (CEPT, 1981), na província de Benguela encontramse representados solos pouco evoluídos, solos calcários, barros, solos arídicos tropicais, solos fracamente lavados a lavados, solo podzolizados tropicais, solos fersialíticos tropicais, solos ferralíticos e solos paraferralíticos. Dentro da classe de solos pouco evoluídos agrupam-se: (i) os litossolos que apresentam um perfil do tipo AR ou ACR e são constituídos por rocha consolidada, pouco ou quase nada alterada, apresentando o horizonte A1 mais ao menos desenvolvido, mas não humífero, sendo que na província de Benguela encontram-se associados a afloramentos rochosos; (ii) os regossolos que derivam de materiais não consolidados com granulometria e mineralogia variáveis e com perfil do tipo AC. Neste caso o horizonte A1 encontra-se fracamente representado; (iii) os solos litólicos que apresentam perfis do tipo AR ou ACR e horizonte A1 pouco desenvolvido, não humífero e com rocha consolidada a uma profundidade máxima de 20 cm, ou horizonte A1 humífero, com rocha consolidada a profundidade inferior ao anterior; (iv) solos aluvionais, resultantes da recarga de sedimentos aluvionares (fluviais ou marinhos), sem horizontes bem definidos, podendo, no entanto, apresentar acumulações de matéria orgânica, vestígios de gleização e acumulações de carbonato de cálcio, sulfato de cálcio ou outros sais solúveis.

Os solos calcários apresentam, em regra, um perfil do tipo AC, sendo originados a partir de rochas calcárias ou calco-gipsíferas, podendo evidenciar horizontes cálcicos, gípseos, salinos, sódicos ou sódico-salinos a profundidades variáveis.

Os barros são solos que apresentam um perfil do tipo AC, com mais de 30% de argila e são dominados pelos minerais do grupo da montmorilonite. Na província de Benguela, os barros identificados foram os barros negros litomórficos, ou seja, argilas com acumulação de matéria orgânica em pequena quantidade no solo superficial.

Os solos arídicos tropicais podem ou não apresentar o horizonte B. No caso de estar presente, este pode ao não conter acumulações que podem vir a ser consideradas horizontes cálcicos ou de gesso. Em alguns casos, também podem apresentar horizontes salinos, sódicos ou sódico-salinos. Se o horizonte B não estiver presente, apresentam pelo menos um dos horizontes anteriores. Na província de Benguela estes solos encontram-se em locais com predomínio de clima tropical semiárido ou árido.

Os solos fracamente lavados a lavados caraterizam-se pela ocorrência de um horizonte com acumulações de argila e óxidos de ferro, sem acumulações de carbonato de cálcio e com saturação em bases ≤50 %.

Os solos podzolizados tropicais apresentam perfil ABC, no qual o horizonte B é iluvial, de matéria orgânica ou sesquióxido e pode ou não conter horizontes superficiais orgânicos. Na província de Benguela foram identificados solos francamente podzolizados, os quais podem apresentar ou não um horizonte superficial orgânico pouco evoluído, o horizonte A2 pode nem existir, mas se

existir a sua espessura é variável, enquanto no horizonte B pode-se verificar a retenção simultânea de matéria orgânica e de óxidos de ferro.

Os solos fersialíticos tropicais contêm uma reserva mineral alterável que varia de acordo com a natureza da rocha-mãe e com o grau de saturação em bases, e cuja concentração ronda os 50%. Na província de Benguela, foram identificados três subtipos destes solos: os eutrofersiálicos, com textura fina e uma reserva mineral alterável e observável à vista desarmada no horizonte B; os solos tipo fersiálicos, que apresentam uma textura igual aos anteriores, mas menor reserva mineral alterável e não distinguível à vista desarmada; e os solos psamofersiálicos, com textura mais grosseira que os anteriores, sendo que quando apresentam reserva mineral alterável esta pode ou não ser visível.

Os solos ferralíticos, que são originados através de uma alteração acentuada da rocha-mãe, apresentam um horizonte B ferralítico, enquanto os horizontes superiores contêm argila, mas sem organização em camadas. A reserva mineral alterável é muito reduzida ou mesmo nula. Na província de Benguela os solos ferralíticos presentes são os fracamente ferrálicos, os tipoferrálicos e os psamoferrálicos. O que diferencia os fracamente ferrálicos dos tipoferrálicos é a relação sílica/alumínio na fração argilosa, visto que no primeiro é superior a 1,3 e no segundo é inferior a este valor, sendo ainda encontrada gibsite nos tipoferrálicos. Os psamoferrálicos, contrariamente aos anteriores, apresentam uma textura grosseira, com argila ferralítica e uma percentagem de saturação em bases <50 %.

Os solos paraferralíticos são menos evoluídos que os ferralíticos mas com caraterísticas físicoquímicas e morfológicas diferentes. Assim, na província de Benguela, estes foram subdivididos em solos eutro-paraferrálicos e solos braqui-paraferrálicos. Os eutro-paraferrálicos, com perfil ABC, em que no horizonte B a fração argilosa é de natureza ferralítica, têm textura fina, à semelhança dos solos ferralíticos, apresentando uma reserva mineral alterável, a qual pode ter na sua constituição fragmentos grosseiros de feldspato e de outros minerais facilmente alteráveis. Por outro lado, os braqui-paraferrálicos apresentam perfil e textura igual aos anteriores, mas a reserva mineral alterável pode ou não existir.

2.5. Clima

Devido às dimensões do país e ao facto de se encontrar próximo da linha do Equador e do Trópico de Capricórnio, Angola apresenta uma grande diversidade climática, manifestada por variações da temperatura e da precipitação ao longo do ano. Este país encontra-se afetado pela zona de convergência intertropical (ZCIT), que é a responsável pelo desencadeamento da época das chuvas. Atuando em conjunto com a ZCIT, encontram-se os anticiclones do Atlântico Sul e o do Botswana que previnem a formação de nuvens durante o inverno, que surgem antes no

verão. Na zona costeira, mais a sul, ocorre uma inversão da temperatura, a qual é da responsabilidade da Corrente de Benguela que causa uma estabilização na baixa atmosfera, impedindo a humidade de ascender, o que leva à formação de orvalho mesmo durante o inverno (Huntley, 2019).

Estes eventos atmosféricos materializam a existência de duas estações principais: a estação seca e fresca, que corresponde ao verão, e a estação chuvosa e quente, que corresponde ao inverno. Estas têm durações diferentes dependendo da região do país. Na província de Benguela a estação chuvosa é mais prolongada na zona NE, onde pode ter uma duração de até 7 meses, enquanto na zona SE pode durar unicamente 5 meses. Este facto também se verifica na precipitação anual, com aumento a partir da costa para o interior NE (Huntley, 2019; Fig. 2.8), tal como exemplificam as taxas de precipitação das seguintes regiões: Dombe Grande com 148 mm; Lobito com 234 mm; e valores a oscilar entre os 800 mm e os 1300 mm no Caimbambo e Sousa Lara (CEPT, 1981).

Pode-se igualmente concluir que a precipitação é também influenciada pela altitude, pois no sentido da faixa costeira para a zona de escarpa ocorre um aumento da precipitação (Fig. 2.8).



Figura 2.8. Distribuição da precipitação média anual em Angola (extraído de Huntley, 2019).

Enquadramento da Área de Estudo

Em síntese, e de acordo com o descrito na bibliografia existente, o clima de Angola foi classificado como um clima húmido (segundo o método de Martonne) ou, de acordo com o método de Koppen, como um clima do tipo Awa – clima tropical de savana (Marques, 1965), embora também apresente caraterísticas do tipo Cwa – clima húmido com inverno seco e verão quente (Madeira & Ricardo, 2015) e do tipo Cwb – clima húmido com inverno seco e verão fresco (Rubel et. al., 2006).

Capítulo III

Materiais e Métodos

3. Materiais e métodos

Nesta secção são descritos todos os procedimentos da amostragem, os processos de preservação e tratamento das diferentes amostras, assim como as técnicas de análise e respetivas condições de operacionalidade.

3.1. Amostragem

Na figura 3.1 encontram-se projetados os locais de colheita das amostras de sedimentos de linhas de águas e/ou águas superficiais no âmbito deste trabalho e na tabela 3.1 consta a respetiva identificação e as coordenadas de cada um dos pontos de amostragem referidos.



Figura 3.1. Mapa da província de Benguela com a localização dos pontos de amostragem (sistema de coordenadas WGS84).

| Pontos de amostragem | Referência das amostras | Tipos de amostra | Coordenadas (m) (Sistema de coordenadas WGS84) | | |
|-------------------------|----------------------------|------------------|--|--|--|
| 1 | 1A | Água Superficial | 294791E / 8571170N | | |
| | 1S | Sedimentos | | | |
| 2 | 2S | Sedimentos | 276346E / 8524757N | | |
| 3 | 3A | Água Superficial | 200522E / 8550220N | | |
| | 3S | Sedimentos | 390333E / 6339229N | | |
| 4 | 4S | Sedimentos | 410417E / 8555478N | | |
| 5 | 5A | Água Superficial | 202462E / 8554927N | | |
| | 5S | Sedimentos | 393403E / 033403/ N | | |
| 6 | 6A | Água Superficial | 242670E / 8624172N | | |
| | 6S | Sedimentos | 342070E / 0024173N | | |
| 7 | 7A | Água Superficial | 2454225 / 9622240N | | |
| | 7S | Sedimentos | 343123E / 0023240IN | | |

Tabela 3.1. Tabela resumo dos pontos de amostragem e respetivas coordenadas.

Seguidamente é feita uma descrição mais pormenorizada das caraterísticas de cada um dos pontos de amostragem, evidenciando-se na figura 3.2 alguns dos aspetos e particularidades descritas para cada local.

A nível geomorfológico, o ponto 1 localiza-se na faixa costeira, numa área onde predominam calcários e dolomitos, com alternâncias de margas. A presença de grande densidade de vegetação arbustiva e o elevado aplanamento da zona onde se fez a recolha das amostras de água e sedimentos não permitiu a fácil observação de afloramentos das litologias referidas. No **ponto 2**, apenas foi recolhida a amostra de sedimentos visto que o rio estava seco nesta altura do ano. Em termos de geomorfologia, este local encontra-se na zona de transição entre a faixa costeira e a zona de escarpa, tendo-se observado em campo afloramentos de gnaisses e granitos na sua envolvente. No ponto 3, apesar de o rio estar praticamente seco, foi possível a obtenção da amostra de água por escavação, cerca de 20-30 cm, no leito do rio. Foram também recolhidos sedimentos no mesmo local. A nível geomorfológico este local enquadra-se no planalto antigo, sendo que apenas se observaram pequenos afloramentos de granito no leito do rio. De referir, que a população localizada perto deste ponto de amostragem obtinha acesso a água através de uma bomba comunitária, precisamente devido ao fato de na estação seca o rio secar. No **ponto 4** a colheita de amostra de água foi impossibilitada devido à elevada quantidade de material em suspensão no rio o que provocava a colmatação e rompimento dos filtros usados. Este sítio enquadra-se no planalto antigo, sendo que nesta região predominam granitos, sienitos, gabros e gnaisses. No entanto, não se conseguiram observar afloramentos destas litologias neste ponto de amostragem. O ponto 5 encontra-se num afluente diferente do ponto 3, apesar de distanciarem apenas 5 km um do outro. Em termos geomorfológicos, esta zona incluí-se

Materiais e Métodos

igualmente no planalto antigo, não tendo sido observados afloramentos rochosos nas imediações do local de amostragem. As populações locais recorrem ao rio para lavar a roupa e abastecimento de água para consumo. O **ponto 6** situa-se na margem direita do rio Catumbela, onde existe uma zona habitacional. Quer a montante quer a jusante deste local existem extrações ilegais de areia. Geomorfologicamente, esta área encontra-se na faixa costeira, onde predominam litologias como argilas, margas e calcários, sendo que no local foi possível observar-se um afloramento de calcário. Na margem esquerda do rio Catumbela foi efetuada a amostragem correspondente ao **ponto 7**, que dista cerca de 3 km do ponto 6. Esta zona carateriza-se pela ocorrência de produções agrícolas (agricultura intensiva), predominando o cultivo de bananeiras. Em termos geológicos e geomorfológicos o enquadramento é o mesmo anteriormente referido para o ponto de amostragem 6.



Figura 3.2. Fotografias de cada um dos pontos de amostragem.

No campo foram determinados os valores dos parâmetros físico-químicos (temperatura, pH e condutividade elétrica), assim como a concentração de bicarbonatos das águas (Fig. 3.3). Procedeu-se também à filtração (0,45 µm) das amostras de água colhidas em cada local para dois falcons de 50 mL. Um dos falcons foi reservado para análise dos catiões maiores e elementos traço, após acidificação (0,5 mL) com HNO₃ ultrapuro, enquanto o outro (sem adição de qualquer reagente) foi reservado para a determinação da concentração dos aniões maiores. As amostras foram transportadas para o laboratório sob refrigeração em arca térmica com acumuladores de gelo.



Figura 3.3. Medição (*in situ*) dos parâmetros físico-químicos e determinação da concentração de bicarbonatos das águas por titulação.

As amostras de sedimentos foram recolhidas no leito da respetiva linha de água e peneiradas a uma fração inferior a 2 mm. Cada amostra foi posteriormente armazenada em sacos de plástico devidamente etiquetados e transportadas sob refrigeração até ao laboratório.

3.2. Processamento e análise das amostras de água

3.2.1. Determinação dos parâmetros físico-químicos

O valor de pH das amostras de águas foi obtido utilizando um medidor de pH da marca Hanna Instruments®, modelo HI9025, após calibração com duas soluções padrão de pH 4,01 e 7,01 (valores correspondentes à temperatura de 25 °C). Os valores de condutividade elétrica (CE) foram determinados através de um condutivímetro da marca WTW (modelo LF92), após calibração com solução padrão de condutividade elétrica 1413 μ S cm⁻¹ (valor correspondente à temperatura de 25 °C).

3.2.2. Determinação dos bicarbonatos

A determinação da concentração de bicarbonatos (sob a forma de HCO₃⁻) foi efetuada por titulação com uma solução de H₂SO₄ de concentração 0,16 N. Assim, com uma pipeta de 1 mL foi-se adicionando, gota a gota, ácido sulfúrico a um volume 50 mL de amostra de água até que o pH da mesma atingisse um valor de 4,4. O cálculo da concentração em bicarbonatos foi obtido através da expressão seguinte:

Bicarbonatos (mg/L) =
$$\frac{(61017 \times H_2SO_4 \text{ gasto (mL)} \times 0.16 \times 1.01)}{50 \text{ (mL)}}$$

3.2.3. Análise dos aniões

A cromatografia iónica é o principal método usado na determinação de aniões inorgânicos em águas provenientes das fontes diversas, sendo uma técnica de alta sensibilidade na análise de um vasto número de espécies aniónicas, que podem ser obtidas numa única análise (Srinivasan, 2017; He et. al., 2019).

O modo de operação de um cromatógrafo iónico (Fig. 3.4) consiste, primeiramente, na remoção da matéria orgânica numa coluna de pré-separação, passando, de seguida, para um supressor regenerador aniónico. O sistema inclui uma coluna de retenção catiónica que retêm os catiões da solução, permitindo unicamente a passagem dos aniões para um detetor condutivimétrico que mede a concentração dos mesmos.



Figura 3.4. Sistema de funcionamento interno de um cromatógrafo iónico (adaptado de Srinivasan, 2017).

A concentração de Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ nas amostras de água foi determinada por cromatografia iónica no Departamento do Geociências da Universidade de Aveiro, com recurso a um cromatógrafo Dionex 2000i (Fig. 3.5), equipado com uma coluna Dionex AS4-SC. O eluente usado foi uma solução aquosa de Na₂CO₃ / NaHCO₃, com um fluxo de 2,0 mL/min. Os limites de deteção nesta análise foram os seguintes: Cl⁻ 1 mg L⁻¹; NO₃⁻ 2 mg L⁻¹; SO₄²⁻ 1 mg L⁻¹.



Figura 3.5. Cromatógrafo iónico usado na análise aniónica das águas.

3.2.4. Análise dos catiões

A análise dos catiões maiores e elementos vestigiais das águas foi efetuada no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, utilizando o método de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Foi utilizado um espetrómetro de massa da marca Agilent Technologies 7700 Series (Fig. 3.6).



Figura 3.6. Espectrómetro de massa por plasma acoplado indutivamente usado na análise catiónica das águas.

O funcionamento do ICP-MS resume-se nos seguintes passos: após injeção da amostra no sistema, esta é encaminhada até ao plasma onde é ionizada (os efeitos de interferência são atenuados através de um conjunto de lentes e pelo hélio usado); seguidamente o material ionizado passa por um quadrupolo onde se faz a separação dos átomos por massas, os quais passam depois num detetor que vai fornecer os resultados.

Os elementos analisados e os respetivos limites de deteção foram os seguintes: P e B 10 μ g L⁻¹; Fe 5 μ g L⁻¹; Al 2 μ g L⁻¹; Li 1 μ g L⁻¹; Cr, Zn e Rb 0,5 μ g L⁻¹; As, Mo e Ni 0,4 μ g L⁻¹; Be 0,4 μ g L⁻¹; Ca, Cu e Ag 0,2 μ g L⁻¹; W, Pb, Ba, Cd, Sn, Sb, V 0,1 μ g L⁻¹; Mn 0,1 μ g L⁻¹; Co 0,05 μ g L⁻¹; Sr 0,04 μ g L⁻¹; K 0,03 μ g L⁻¹; Th 0,02 μ g L⁻¹; Na 0,02 μ g L⁻¹; Y 0,015 μ g L⁻¹; Lu, U e Nd 0,01 μ g L⁻¹; Mg 0,01 μ g L⁻¹; Yb 0,006 μ g L⁻¹; Pr e Gd 0,005 μ g L⁻¹; Ce 0,004 μ g L⁻¹; La 0,003 μ g L⁻¹; Sm, Eu, Tb, Dy e TI 0,001 μ g L⁻¹; Ho, Er e Tm 0,0001 μ g L⁻¹.

A qualidade analítica dos dados obtidos foi garantida através do uso de reagentes de elevada pureza (os ácidos de qualidade analítica foram ainda sujeitos a destilação antes do seu uso), água ultra-pura (tipo Milli-Q) e análise de duplicado de amostras e brancos.

3.3. Processamento e análise das amostras de sedimentos

3.3.1. Preparação física das amostras de sedimentos

A preparação física das amostras de sedimentos foi efetuada na sala de peneiramentos do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Conforme referido anteriormente, as amostras de sedimentos foram previamente crivadas em campo com recurso a um peneiro com malha de 2 mm.

A primeira etapa no tratamento destas amostras (em laboratório) consistiu na colocação das amostras de sedimentos em tabuleiros, seguida de secagem numa estufa ventilada a uma temperatura de 40 °C, durante um período mínimo de 48 h. Seguidamente, as amostras foram desagregadas e quarteadas, tendo sido preservada uma parte da amostra para arquivo, enquanto a restante foi destinada para as diferentes análises. Considerando a heterogeneidade granulométrica entre as amostras de sedimentos de linhas de água dos diferentes locais, optouse, neste trabalho, por usar a fração granulométrica inferior 180 µm para as análises a realizar. A escolha desta fração baseou-se no facto de esta incluir tanto a componente hidromórfica, como a componente mecânica dos processos formadores de anomalias geoquímicas. Por outro lado, permite ainda eliminar os efeitos de prevalência geoquímica de determinados elementos em resultado da dominância de grãos minerais de grande dimensão (Melo Júnior, 2007).

Materiais e Métodos

A crivagem das amostras foi feita com recurso a um agitador mecânico. Posteriormente, cada amostra foi moída num moinho com panela rotativa de ágata (Fig. 3.7), até se obter uma amostra muito fina e homogénea.





3.3.2. Análise mineralógica

A determinação dos constituintes mineralógicos dos sedimentos foi obtida por difratometria de raios-X, através de um difractómetro X'Pert-Pro MPD Philips/Panalytical (Fig. 3.8) existente no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.



Figura 3.8. Difractómetro de raios-X usado na determinação mineralógica das amostras de sedimentos.

As condições de operação foram as seguintes: radiação incidente com comprimento de onda (λ) de 1,5405 Å (CuK α), uma tensão de 50 kV e uma intensidade de corrente de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos num intervalo de 4º a 70º (20º) e com um tempo de contagem de 0,5 s por 0,02° (20°).

3.3.3. Análise química

A análise química dos sedimentos foi efetuada por ICP-MS, com recurso ao equipamento anteriormente descrito para a análise das águas.

Para realização desta análise foi necessário proceder à decomposição química das amostras (passar os componentes sólidos em solução) através da adição de uma mistura triácida (HNO₃-HCI-HF). Para o efeito, pesou-se 0,25 g de cada amostra para teflons, aos quais se adicionou a referida solução ácida (6 mL de HNO₃, 2 mL de HCl e 2 mL de HF). Após reação, durante 24 h à temperatura ambiente, procedeu-se à digestão num micro-ondas da Analytik Jena (modelo TOPwave) à temperatura de 175 °C, durante 10 min, e em dois ciclos de digestão consecutivos. Após arrefecimento, o resíduo foi transferido para falcons e os teflons lavados com água ultrapura de modo a verter todo o conteúdo dos teflons para os respetivos falcons. Estes falcons foram depois colocados numa placa de aquecimento à temperatura de 40 °C de modo a evaporar todo o ácido sobrante. Concluído este processo, o resíduo foi retomado com água acidulada (água ultrapura com 10% de ácido nítrico) para novos falcons de 50 mL. Esta solução foi depois centrifugada e o sobrenadante foi usado para análise por ICP-MS onde foram analisados os seguintes elementos, com os respetivos limites de deteção: K 80 mg kg⁻¹; P e Ca 50 mg kg⁻¹; Na 20 mg kg⁻¹; Mg 5 mg kg⁻¹; Fe 4 mg kg⁻¹; Al 2 mg kg⁻¹; Mn 1 mg kg⁻¹; Zn, As e Ba 0,5 mg kg⁻¹; Mo 0,4 mg kg⁻¹; Ni e Cr 0,3 mg kg⁻¹; Cu 0,2 mg kg⁻¹; Li, Be, V e W 0,1 mg kg⁻¹; Cd, Sn e Co 0,05 mg kg⁻¹; Sb, Tl, Pb e U 0,02 mg kg⁻¹.

A qualidade analítica dos dados obtidos foi garantida através do uso de reagentes de elevada pureza (os ácidos de qualidade analítica foram ainda sujeitos a destilação antes do seu uso), água ultrapura (tipo Milli-Q), análise de material de referência (TILL1 – Geochemical Soil and Till Reference Materials; Canadian Certified reference materials project) e análise de duplicado de amostras e brancos.

Os dados desta análise mostraram que os erros foram inferiores a 10 % para a maioria dos elementos analisados, exceto para os elementos Mo, Sb, W e U, cujos erros foram 21 %, 60 %, 15 % e 18 %, respetivamente (dados obtidos através da análise de duplicados em 10 % do número total de amostras).

3.4. Tratamento e representação gráfica dos dados

O tratamento estatístico dos dados químicos das águas e dos sedimentos foi conduzido através do aplicativo de análise de dados Analysis ToolPak, do editor Microsoft Excel (versão 18.2106.12410.0).

Os mapas geológico, geográfico e da amostragem foram obtidos através da ferramenta ArcMap do programa de processamento geoespacial ArcGIS, versão 10.7.1, da ESRI.

Os diagramas de Piper e Stiff foram produzidos no software Grapher, versão 9.0, da Goldensoftware.

Capítulo IV

Resultados e Discussão

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos para as amostras de sedimentos e águas. Em particular, é feita a associação das assinaturas mineralógicas, geoquímicas e hidrogeoquímicas às fontes geogénicas mais prováveis, sendo ainda discutido o eventual contributo ou ausência de fontes antropogénicas nas mesmas.

Assim, considerando que as assinaturas mineralógicas e geoquímicas dos sedimentos e hidrogeoquímicas das águas dependem primariamente da interação água-rocha, relacionada com as rochas que são atravessadas pelos rios onde foram recolhidas as amostras, nomeadamente a montante dos locais de colheita, o mapa da figura 4.1, onde estão representados os circuitos dos principais rios que cruzam a província de Benguela, o substrato rochoso atravessado pelos mesmos e a localização dos pontos de amostragem, é fundamental na interpretação dos resultados obtidos para as águas e sedimentos.



Figura 4.1. Localização dos pontos de amostragem das águas e sedimentos e sua relação com as principais unidades geológicas presentes na província de Benguela (obtido com base na cartografia do mapa da Geologia de Angola à escala 1:1000000; Carvalho, 1980).

Resultados e Discussão

Apresenta-se, de seguida, uma breve descrição das linhas de água onde se realizou a amostragem das águas superficiais e dos sedimentos.

O rio Catumbela, nasce na Serra do Cassoco, na Província do Huambo. Apresenta uma bacia hidrográfica com 16532 km² de área. Na foz, a geologia é essencialmente constituída por calcários, margas, arenitos e conglomerados do Cenomaniano-Turoniano e por sedimentos do Quaternário. Um pouco mais para montante, aquando da travessia da zona de escarpa e da cadeia marginal de montanha, o substrato rochoso que o rio atravessa é formado por gnaisses do Arcaico, rochas metassedimentares do Oendolongo e, ainda, por calcários, margas e conglomerados do Albiniano. No trajeto superior do rio, este atravessa essencialmente granitos, granodioritos, dioritos e uma estreita faixa de rochas vulcânicas (Melo et al., 2010).

O rio Cavaco nasce entre duas vilas da província de Benguela (Cubal e Chongoroi) e apresenta uma bacia hidrográfica de 3978 km², estando confinada pelas bacias hidrográficas dos rios Catumbela e Coporolo. O curso do rio, de montante para jusante, é constituído essencialmente por granitos e gnaisses do pré-Câmbrico e, mais próximo da foz, surgem afloramentos de migmatitos. A secção terminal cruza rochas sedimentares constituídas por margas, argilas, calcários e conglomerados gipsíferos. A foz, propriamente dita, é constituída pelos sedimentos transportados pelo rio (Rodrigues, 2014).

O rio Coporolo nasce na província da Huíla, mais precisamente perto da vila de Caluquembe e da vila Caconda, e desagua perto da povoação do Luacho (Santos, 1986). A bacia hidrográfica apresenta uma área de 16444 km². Geologicamente, o rio atravessa rochas eruptivas antigas no seu percurso inicial (Melo et al., 2010), sendo de seguida maioritariamente caraterizado por rochas ígneas e metamórficas (granitos, gnaisses e migmatitos). Mais próximo da foz, as litologias mudam para rochas sedimentares, designadamente, calcários, margas, arenitos e conglomerados, aos quais ainda se associam depósitos de cascalhos e areias.

O rio Equimina nasce no limite da província de Benguela com a província de Namibe, no município do Chongoroi. A bacia hidrográfica apresenta uma área estimada de 1700 km² (valor obtido com recurso ao Arcgis, mediante o basemap topográfico onde se delimitou os limites prováveis da bacia hidrográfica). Em relação à geologia dos terrenos atravessados, o percurso cruza maioritariamente o complexo gnaisso-migmatítico-granitico de origem Limpopo-Liberiana e, no seu término, uma estreita faixa de calcários e dolomitos, atravessando ainda arenitos, conglomerados e, por último, areias (Carvalho, 1980).

4.1. Sedimentos

A localização das sete amostras de sedimentos recolhidas em quatro dos rios que atravessam o território de Benguela está representada na figura 4.1. As amostras 1S, 6S e 7S (Fig. 4.1) encontram-se situadas em áreas onde afloram, predominantemente, rochas carbonatadas (calcários e dolomitos), embora no caso da amostra 1S seja notória a presença de materiais detríticos não consolidados, nomeadamente, cascalhos e areias. As restantes amostras (2S, 3S, 4S e 5S; Fig. 4.1) encontram-se na zona de escarpa, onde predominam as litologias do substrato cristalino cratónico, designadamente, rochas (gneas plutónicas (granitos, sienitos, gabros) e rochas metamórficas de alto grau (gnaisses e migmatitos).

Para se perceber a composição mineralógica e geoquímica dos sedimentos é fundamental conhecer-se o tipo de rochas atravessadas pelas linhas de água, principalmente as que ocorrem junto aos locais de colheita e a montante deste. De facto, dependendo da morfologia dos vales dos rios, dos seus declives e dos caudais de água transportados, os sedimentos podem ser composicionalmente mais concordantes com as litologias dominantes no local de amostragem, ou mais heterogéneos, quando há transporte longo e mistura de sedimentos resultantes dos diferentes tipos de rochas atravessados pelas linhas de água ao longo do seu percurso, isto é, a montante do local de colheita (Jian et al., 2020). Para além disso, esta homogeneidade versus heterogeneidade composicional, também pode refletir a capacidade de dissolução mineral, que resulta não só das caraterísticas intrínsecas de cada mineral (da sua suscetibilidade à meteorização), mas também do transporte que os sedimentos sofreram (Yang et al., 2004). Por fim, são ainda de considerar todos os "inputs" antropogénicos que podem alterar significativamente a composição dos sedimentos (e.g. Martínez-Santos et al., 2015). Conforme se depreende do que foi referido, os sedimentos são um meio amostral relevante para se perceber a dinâmica de uma linha de água, mas podem ser ambientes bastante complexos, onde nem sempre é fácil obter-se esta mesma informação.

4.1.1. Mineralogia

De acordo com os difratogramas obtidos para a fração <180 µm foi possível verificar que, em todas as amostras analisadas, os principais constituintes são o quartzo, a plagióclase e o feldspato potássico (Fig. 4.2). Este conteúdo mineralógico reflete a composição das rochas que são atravessadas pelas respetivas linhas de água até aos pontos 1, 6 e 7 (Fig. 4.1), respetivamente, ou seja, rochas silicatadas como granitos, gnaisses e migmatitos de idade précâmbrica (Carvalho et. al., 2000). Em algumas amostras foi ainda detetada a presença de moscovite e anfíbolas, e minerais acessórios como a magnetite e o epídoto.



Figura 4.2. Difratogramas das amostras de sedimentos dos rios Coporolo (1S), Equimina (2S), Cavaco (3S e 5S) e Catumbela (4S, 6S e 7S). Qz – Quartzo; PI – Plagióclase; Kfs – Feldspato Potássico; Ms – Moscovite; Amp – Anfíbola; Mag – Magnetite; Ep – Epídoto.



Figura 4.2. Difratogramas das amostras de sedimentos dos rios Coporolo (1S), Equimina (2S), Cavaco (3S e 5S) e Catumbela (4S, 6S e 7S). Qz – Quartzo; PI – Plagióclase; Kfs – Feldspato Potássico; Ms – Moscovite; Amp – Anfíbola; Mag – Magnetite; Ep – Epídoto. (Cont.)



Figura 4.2. Difratogramas das amostras de sedimentos dos rios Coporolo (1S), Equimina (2S), Cavaco (3S e 5S) e Catumbela (4S, 6S e 7S). Qz – Quartzo; PI – Plagióclase; Kfs – Feldspato Potássico; Ms – Moscovite; Amp – Anfíbola; Mag – Magnetite; Ep – Epídoto. (Cont.)



Figura 4.2. Difratogramas das amostras de sedimentos dos rios Coporolo (1S), Equimina (2S), Cavaco (3S e 5S) e Catumbela (4S, 6S e 7S). Qz – Quartzo; PI – Plagióclase; Kfs – Feldspato Potássico; Ms – Moscovite; Amp – Anfíbola; Mag – Magnetite; Ep – Epídoto. (Cont.)

Nas amostras 1S, 6S e 7S há um domínio de minerais resistentes aos processos de meteorização, como o quartzo e o feldspato potássico (Fig. 4.2), o que pode refletir o transporte mais longo destes sedimentos. Este aspeto é evidenciado quando se compara o conteúdo mineral das amostras recolhidas na bacia do rio Catumbela (amostras 4S, 6S e 7S; Fig. 4.3), onde se evidencia a maior percentagem relativa de plagióclase na amostra recolhida a montante (amostra 4S), em relação às suas congéneres colhidas mais a jusante (amostras 6S e 7S). Não obstante, a presença de plagióclase nas amostras recolhidas mais próximo da linha de costa, ainda que pequena, indica que os processos de meteorização não são de grande intensidade, o que poderá estar relacionado com o predomínio de relevos pouco acidentados na maioria do território por onde circulam as respetivas linhas de água.





A amostra 6S evidencia ainda a presença de magnetite que é um mineral relativamente resistente à meteorização, mas cuja origem pode estar associada a qualquer uma das litologias que ocorrem na região de Benguela, visto que é um mineral acessório quer em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares (Anand & Gilkes, 1984).

A presença de anfíbola apenas foi detetada nas duas amostras colhidas na bacia do rio Cavaco (Fig. 4.4). Os locais onde se coletaram estas amostras são relativamente próximos e situam-se junto a manchas de rochas metamórficas onde se incluem anfibolitos (Fig. 4.1) que serão, no caso, a fonte deste mineral máfico nestes sedimentos.

A presença de epídoto apenas se detetou na amostra recolhida no rio Equimina. A presença de epídoto nesta amostra pode ser justificada pelo contributo de granitos que ocorrem nas proximidades deste local, cuja análise petrográfica confirmou a presença deste mineral acessório (Fig. 4.5).

Resultados e Discussão



Figura 4.4. Difratogramas das amostras de sedimentos da bacia do rio Cavaco.



Figura 4.5. Fotografia de uma lâmina delgada de um granito recolhido num afloramento nas imediações do local de amostragem 2, evidenciando a presença de epídoto secundário (saussuritização da plagióclase) nesta rocha. Foto da esquerda em nicóis paralelos e a da direita em nicóis cruzados.

4.1.2. Geoquímica

Na tabela 4.1 são apresentadas as concentrações dos 26 elementos (Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Tl, W, U, V e Zn) analisados para as amostras de sedimentos na fração <180 µm. Na mesma tabela são ainda reportadas as concentrações para sedimentos não contaminados de dois países europeus (Reimann & Caritat, 1998) e que servirão como termo de comparação para avaliar a existência de potenciais "inputs" naturais ou antropogénicos que possam provocar enriquecimentos anómalos em alguns elementos nos sedimentos amostrados. Deve-se, contudo, sublinhar que a comparação dos dados geoquímicos foi essencialmente feita com os sedimentos da Áustria (Tabela 4.1; Reimann & Caritat, 1998), uma vez que correspondem a análises químicas obtidas na mesma fração a que se reportam os teores das amostras recolhidas. No entanto, como para alguns elementos não são reportados valores na referida fração granulométrica, nestas situações, a comparação estabeleceu-se com os sedimentos da Alemanha (Tabela 4.1; Reimann & Caritat, 1998), cujos dados reportam-se à fração <0,063 mm, que sendo mais conservativa, explica porque, em alguns casos, designadamente para os elementos potencialmente tóxicos (EPT), os teores dos elementos analisados nestes sedimentos tendem a ser mais elevados, uma vez que estes tendem a acumular-se preferencialmente nas frações mais finas.

| Amostras | 1S | 2S | 3S | 4S | 5S | 6S | 7S | Sedimentos Áustria ¹ | Sedimentos Alemanha ² |
|----------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Unidade | mg kg ⁻¹ | | | | | | | | |
| AI | 51840 | 60132 | 63948 | 53234 | 57622 | 33635 | 45342 | 88000 | 52189 |
| As | 0,87 | 1,88 | 1,08 | 1,89 | 1,22 | 1,84 | 1,57 | 2 | 22 |
| Ва | 1161 | 793 | 1318 | 1413 | 1364 | 702 | 818 | 490 | 376 |
| Be | 0,5 | 1,8 | 1,7 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,0 | 4 | 4,1 |
| Са | 13818 | 37358 | 26022 | 14526 | 23987 | 12662 | 15957 | 12900 | 4860 |
| Cd | 0,42 | 2,31 | 4,39 | 1,55 | 1,43 | 2,84 | 2,60 | - | 1,8 |
| Со | 3,0 | 7,0 | 9,2 | 3,5 | 5,7 | 10 | 6,1 | 15 | 17 |
| Cr | 26 | 42 | 59 | 11 | 27 | 79 | 32 | 64 | 69 |
| Cu | 5,7 | 5,6 | 6,9 | 1,3 | 3,0 | 8,1 | 5,7 | 19 | 23 |
| Fe | 14677 | 83131 | 99656 | 22679 | 40788 | 96164 | 35243 | 37200 | 25598 |
| К | 40528 | 21969 | 33122 | 38320 | 36926 | 22737 | 25649 | 23100 | 16272 |
| Li | 5,3 | 7,1 | 5,7 | 4,7 | 4,6 | 4,8 | 7,3 | - | 31 |
| Mg | 2105 | 3478 | 4315 | 1879 | 3940 | 2824 | 3175 | 11200 | 14400 |
| Mn | 371 | 2834 | 772 | 911 | 1240 | 1258 | 682 | 850 | 770 |
| Мо | 0,60 | 2,33 | 1,22 | 0,67 | 0,63 | 1,05 | 0,90 | 0,7 | 1,5 |
| Na | 12989 | 18754 | 19298 | 11177 | 12754 | 5603 | 7252 | 14800 | 6825 |
| Ni | 22 | 20 | 29 | 27 | 8,5 | 16 | 8,6 | 30 | 28 |
| Р | 213 | 693 | 358 | 229 | 311 | 260 | 297 | 1050 | 655 |
| Pb | 23 | 30 | 23 | 29 | 25 | 19 | 18 | 26 | 195 |
| Sb | 0,15 | 0,60 | 0,30 | 0,13 | 0,15 | 0,28 | 0,29 | 2 | 2,7 |

 Tabela 4.1. Concentrações dos elementos maiores, menores e vestigiais nas amostras de sedimentos e valores de referência para sedimentos não contaminados (Reimann & Caritat, 1998).
| Amostras | 1S | 2S | 3S | 4S | 5S | 6S | 7S | Sedimentos Áustria ¹ | Sedimentos Alemanha ² |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Unidade | | | | | | | | | |
| Sn | 1,70 | 5,07 | 2,34 | 1,35 | 1,68 | 1,98 | 1,87 | 3,3 | 6 |
| TI | 0,52 | 0,22 | 0,35 | 0,39 | 0,39 | 0,32 | 0,37 | - | 0,79 |
| U | 12 | 38 | 52 | 41 | 21 | 51 | 15 | 5 | 6,5 |
| V | 44 | 192 | 249 | 62 | 114 | 280 | 97 | 98 | 58 |
| W | 0,80 | 3,04 | 1,40 | 0,88 | 0,97 | 1,55 | 1,47 | 1 | 4,4 |
| Zn | 10 | 86 | 47 | 14 | 23 | 67 | 26 | 80 | 209 |

¹ Concentrações obtidas para a fração <0,180 mm; ² Concentrações obtidas para a fração <0,063 mm.

De acordo com os resultados que constam na tabela 4.1, pode-se afirmar que os teores de Al, As, Be, Co, Cu, Li, Mg, Ni, P, Pb, Sb e TI são baixos em todas as amostras analisadas, tendo por base os valores de referência para sedimentos não contaminados apresentados por Reimann & Caritat (1998; Tabela 4.1). Dos restantes elementos, em particular os EPT, merece alguma atenção o Cd que ultrapassa em algumas amostras 1,3 a 2,4 vezes os teores apresentados por Reimann & Caritat (1998) para frações <0,063 mm e o U que excede em todas as amostras (entre 2,4 a 10 vezes) as concentrações para sedimentos não contaminados apresentados por estes autores. Não obstante o enriquecimento em alguns EPT para algumas amostras, não parecem existir casos de contaminação graves, nem tal deverá ser associado a contributos de origem antrópica, dado o enquadramento das linhas de água onde estas amostras foram recolhidas. Portanto, estes valores mais elevados serão antes o resultado das diferentes litologias que ocorrem nos vários locais de amostragem (ou a montante destes), dos processos de geoquímica mineral que promovem intersubstituições atómicas na estrutura dos minerais com os seus constituintes maioritários, ou mesmo da maior ou menor capacidade dos diferentes elementos para serem solubilizados *versus* precipitados no ambiente supergénico.

Neste sentido, a composição mineralógica, anteriormente apresentada, assim como o tratamento estatístico dos dados, podem fornecer informações relevantes para a definição das fontes mais prováveis para os elementos analisados.

Atendendo às concentrações em elementos maiores, verifica-se que o Al não é um elemento discriminador, dada a abundância relativa de diferentes aluminossilicatos nas várias amostras, como são exemplo os feldspatos potássicos, plagióclases e moscovite. Refira-se, contudo, o facto da amostra 7S, onde domina essencialmente quartzo e as porções de feldspatos serem residuais, ser a que apresenta a menor concentração neste metal.

A concentração de Ca é mais elevada na amostra 2S, sendo que as fontes deste elemento serão predominantemente as plagióclases (série de feldspatos calcossódicos NaAlSi₃O₈ - CaAl₂Si₂O₈) e o epídoto [Ca₂(Al,Fe)₃(SiO₄)₃(OH)]. De facto, esta é uma das amostras com mais plagióclase e a única onde foi identificada a presença de epídoto, o que é ainda reforçado pelos elevados

teores de Al e Fe, que são constituintes maioritários no epídoto. A plagióclase, que é também uma fonte importante de Na, explica porque é nas amostras 3S e 2S, onde os teores deste elemento são os mais elevados, são também os sedimentos onde a abundância de plagióclase é maior. Contudo, a concentração mais elevada de sódio na amostra 3S do que na 2S, contrariamente ao verificado para o Ca, indica o contributo de outros minerais, muito provavelmente, das anfíbolas [Z₈O₂₂X₂Y₅.(OH)₂, onde X = Ca, Na, K, Mg ou Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺; Y = Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, Ti ou Mn; e Z = Si ou Al], facto que é corroborado pelos elevados teores de Mg nas amostras 3S e 5S, as únicas onde esta série mineral foi identificada.

O Fe, que é o constituinte maioritário em alguns dos minerais determinados pela DRX, tem as suas maiores concentrações nas amostras 3S (apontando para a elevada participação das anfíbolas, o que também está em linha com os maiores teores de Mg na referida amostra), 6S [associado à presença de magnetite (Fe₃O₄)] e 2S (sugerindo os contributos do epídoto). É ainda importante realçar que o Mn, o qual pode substituir o Fe ou o Mg na estrutura dos minerais, dada a sua similaridade geoquímica (*e.g.* Post, 1999), apresenta as concentrações mais elevadas nas amostras onde ocorrem minerais de ferro ou minerais ferromagnesianos, isto é, nas amostras 2S, 6S e 5S.

Os teores mais elevados de K observam-se para as amostras 1S e 4S, que são as que evidenciam uma abundância mais marcada de feldspato potássico (KAISi₃O₈), e na amostra 5S, onde ocorre moscovite [KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)2]. Uma vez que a mais importante substituição do Ba na estrutura dos minerais é pelo potássio (Fischer & Puchelt, 1972), explica-se igualmente porque foram também determinadas concentrações elevadas de bário nas amostras 4S e 5S, onde os minerais anteriormente mencionados, ocorrem em proporções significativas, pese embora o facto de ser na amostra 3S que os teores de Ba são os mais elevados. Apesar da substituição do Ba por K ser muito significativa, este também pode substituir o Ca em muitos minerais, como nas plagióclases e anfíbolas (Fischer & Puchelt, 1972), ou seja, minerais com presença igualmente marcada na amostra 3S.

Por fim, importa salientar que o P, não evidenciando concentrações muito elevadas no conjunto das amostras, tem os teores mais altos nos sedimentos 2S e 1S. Apesar de não terem sido identificados fosfatos nos sedimentos, pela DRX, importa salientar que minerais fosfatados, como é exemplo a apatite [Ca₅(PO₄)₃], são minerais acessórios em muitas rochas ígneas ou metamórficas. A presença maioritária de outros minerais, designadamente silicatos, com elevado poder refletor nos difratogramas (*e.g.*, quartzo), pode provocar um abaixamento dos picos de reflexão de minerais menos abundantes, impedindo a sua deteção nos mesmos, não significando, por isso, que estes não estejam presentes nestas amostras de sedimentos poliminerálicas. Assim, poderá explicar-se, em parte, a razão pela qual a amostra com mais

fósforo (2S) é também a que tem maior concentração em cálcio, indiciando que uma parte dos teores de ambos os elementos podem provir de fosfatos de cálcio, como é exemplo a apatite.

4.1.2.1. Análise estatística bivariada

Na tabela 4.2 apresenta-se a matriz de correlação (coeficientes de Pearson; ρ <0,05) relativa à geoquímica dos sedimentos. Os valores dos coeficientes de Pearson calculados variam entre -1 e 1, sendo que os valores positivos indicam que as duas variáveis apresentam algum grau de interdependência, ou seja, apresentam comportamento similar. Ao invés, correlações negativas traduzem comportamentos inversos das duas variáveis, isto é, se há aumento das concentrações de um elemento num caso, o outro terá tendência a diminuir e vice-versa para o mesmo conjunto de amostras (Ratner, 2009).

De acordo com a classificação mais convencional na análise dos coeficientes de correlação, estes podem ser agrupados de acordo com a classificação seguinte (Schober et. al., 2018): 0-0,10 correlação insignificante; 0,10-0,39 correlação fraca; 0,40-0,69 correlação moderada; 0,70-0,89 correlação forte; 0,90-1,00 correlação muito forte.

As correlações mais significativas, isto é, superiores a 0,7 ou inferiores a -0,7 encontram-se assinaladas a negrito na tabela 4.2.

| | Li | Na | Mg | AI | Р | K | Са | V | Cr | Mn | Fe | Zn | Мо | Cd | Ва | Pb | U |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Li | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | 0,20 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg | 0,26 | 0,48 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| AI | 0,13 | 0,92 | 0,46 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | |
| Р | 0,62 | 0,62 | 0,46 | 0,45 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| K | -0,60 | 0,16 | -0,30 | 0,38 | -0,58 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| Са | 0,46 | 0,80 | 0,65 | 0,71 | 0,93 | -0,33 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| V | 0,05 | 0,13 | 0,55 | -0,14 | 0,36 | -0,65 | 0,31 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Cr | 0,03 | -0,08 | 0,40 | -0,38 | 0,15 | -0,63 | 0,07 | 0,94 | 1,00 | | | | | | | | |
| Mn | 0,36 | 0,38 | 0,29 | 0,22 | 0,91 | -0,62 | 0,79 | 0,38 | 0,18 | 1,00 | | | | | | | |
| Fe | 0,15 | 0,28 | 0,62 | 0,01 | 0,49 | -0,66 | 0,46 | 0,98 | 0,88 | 0,47 | 1,00 | | | | | | |
| Zn | 0,38 | 0,26 | 0,41 | -0,04 | 0,77 | -0,84 | 0,61 | 0,81 | 0,70 | 0,81 | 0,85 | 1,00 | | | | | |
| Мо | 0,63 | 0,54 | 0,38 | 0,29 | 0,96 | -0,70 | 0,82 | 0,51 | 0,35 | 0,88 | 0,63 | 0,88 | 1,00 | | | | |
| Cd | 0,29 | 0,23 | 0,66 | 0,10 | 0,27 | -0,51 | 0,30 | 0,79 | 0,68 | 0,12 | 0,82 | 0,53 | 0,40 | 1,00 | | | |
| Ва | -0,57 | 0,37 | 0,01 | 0,60 | -0,37 | 0,89 | -0,06 | -0,43 | -0,55 | -0,42 | -0,40 | -0,66 | -0,52 | -0,19 | 1,00 | | |
| Pb | -0,12 | 0,66 | -0,03 | 0,69 | 0,51 | 0,26 | 0,60 | -0,20 | -0,46 | 0,56 | -0,08 | 0,12 | 0,38 | -0,25 | 0,45 | 1,00 | |
| U | -0,20 | 0,21 | 0,22 | 0,01 | 0,23 | -0,35 | 0,21 | 0,79 | 0,63 | 0,32 | 0,79 | 0,61 | 0,40 | 0,69 | -0,06 | 0,17 | 1,00 |

Tabela 4.2. Matriz de correlação dos dados da geoquímica das amostras de sedimentos. A negrito encontram-se as correlações que apresentam valor superior a 0,7 ou inferior a -0,7 (ρ <0,05).

Assim, correlações fortes são estabelecidas entre o Al com o Ca e com o Na, assim como entre o Ca e o Na. Estas correlações indicam, claramente, uma associação destes elementos às plagióclases que são um dos principais constituintes minerais destas amostras (Fig. 4.2).

O P estabelece boas correlações com o Ca, Mn, Zn, Mo e Pb. As correlações entre o fósforo e o cálcio podem, como anteriormente sugerido, ser explicadas pelo contributo de minerais acessórios como a apatite, presente em muitas das rochas por onde circulam estes rios. Por outro lado, com exceção do Pb que não se correlaciona nem com o Zn nem com o Mo, todos os restantes elementos referidos evidenciam algum grau de correlação positiva entre si. Este aspeto sugere que alguns destes elementos podem ter uma fonte comum. De facto, na apatite, o cálcio pode ser substituído por outros catiões, nomeadamente pelo Mn²⁺ e Pb²⁺ (O'Sullivan et al., 2020), o que explica em parte algumas destas associações. No entanto, as correlações estabelecidas com o Zn e Mo, e a circunstância de não ocorrerem correlações nos pares Pb/Zn e Pb/Mo não são tão facilmente explicáveis, sugerindo a existência de outras fontes para estes elementos, não sendo de excluir pontuais contributos antrópicos. Refira-se que, em alguns locais, residem populações nas imediações destas linhas de água, que usam diretamente as linhas de água para lavar, desenvolvem agricultura nas suas imediações e não dispõem de sistemas adequados de esgotos domésticos. Como é sabido, detergentes, fertilizantes e excrementos orgânicos (animais ou humanos) são importantes fontes de P para o ambiente aquático (Lee et al., 1978; Kroiss et al., 2011; Kundu et al., 2015).

O potássio apresenta uma correlação forte com o bário, o que vai de encontro ao já referido, em que o Ba pode substituir o K na estrutura de minerais como o feldspato potássico e na moscovite, apontando para estes minerais como principais fontes destes elementos. Por outro lado, o K tem correlações negativas com vários elementos, sendo de destacar as que estabelece com o Zn e o Mo, metais com os quais o fósforo tem correlações positivas fortes. Embora de forma não tão marcante, o K e o P também se encontram correlacionados negativamente.

O V apresenta um conjunto alargado de elementos com os quais estabelece correlações fortes, designadamente com o Cr, Fe, Zn, Cd e U. A correlação mais expressiva, que é estabelecida entre o vanádio e o ferro, pode ser associada à presença de magnetite em algumas amostras, onde o V é um elemento traço relevante, a par do Cr e também do Zn (*e.g.*, Dare et al., 2014; Mavrogonatos et al., 2019). A correlação com o Cd poderá ser antes explicada pela similaridade geoquímica que tem com o Zn, o que permite a sua intersubstituição na estrutura mineral. Apesar da correlação entre o U e o V poder ser antes associada a outros contextos mineralógicos dada a afinidade geoquímica entre eles (*e.g.*, Schmid et al., 2020), as correlações positivas também estabelecidas entre o urânio e os demais metais com os quais o V também se correlaciona, indica que este deverá ter uma fonte comum a estes. Tal acontecimento, pode dever-se à similaridade do raio iónico entre o U(VI) e o Fe²⁺, o que permite que este entre na estrutura cristalina da magnetite (Lu et al., 2018).

Para além da correlação com o V, o Cr estabelece ainda forte correlação com o Fe e o Mn. Para além das associações destes elementos às magnetites, não pode ser ainda descurada a presença de minerais ferromagnesianos, como as anfíbolas que também terão um contributo destes metais nos sedimentos.

São ainda estabelecidas correlações superiores a 0,70 entre Fe com o Zn, o Cd e o U, cuja explicação já foi referida em relação ao vanádio e elementos associados, assim como para o par Zn/Mo, a qual também já foi abordada.

4.1.2.2. Análise de classificação hierárquica ascendente

Uma vez que a análise estatística bivariada apenas permite definir um grau de correlação entre dois elementos, a atribuição de possíveis fontes para os elementos analisados foi estabelecida com base na informação mineralógica em conjugação com o grau de inter-relação obtida para pares de elementos. Contudo, em alguns casos, não se conseguiu estabelecer de forma inequívoca as mais prováveis fontes para alguns elementos, pelo que se torna importante recorrer a métodos estatísticos mais robustos e que permitam uma análise das associações multielementares para melhor individualizar as possíveis fontes dos elementos analisados.

No presente caso, recorreu-se à análise de classificação hierárquica ascendente, utilizando o coeficiente de correlação '1-Pearson r' e o método de Ward. Foram obtidos dois dendogramas, um em modo R, que estabelece agrupamentos com base no grau de afinidade do conjunto de elementos analisados para todas as amostras (Fig. 4.6), e outro em modo Q, que faz o agrupamento de amostras com base na sua afinidade geoquímica (Fig. 4.7).

Da análise do dendrograma em modo R destaca-se a divisão de dois grandes conjuntos de elementos (Fig. 4.6): o grupo A constituído pelas variáveis Ba, K, Pb, Al e Na; e o grupo B constituído pelas variáveis U, Cd, Zn, Cr, Fe, V, Mg, Ca, Mn, Mo, P e Li.

No grupo A há nitidamente a subdivisão em dois grupos, um grupo (A1), representado pela associação Ba e K, numa clara associação à presença de feldspatos potássicos e moscovite, onde o Ba substitui o K na estrutura destes minerais; e um outro grupo (A2), representado pela associação Al/Na, à qual ainda se liga o Pb. A associação do Al ao Na parece estar a representar as plagióclases, que, no caso, deverão ser predominantemente sódicas. Na verdade, os dois tipos de feldspatos, isto é, alcalinos e calcossódicos, ocorrem concomitantemente em todas as amostras analisadas, o que explica a associação deste grupo de elementos no grupo A. O chumbo surge neste grupo (A2) ligado de forma independente ao Al e Na, materializando a presença das plagióclases. Este metal, cujos teores são baixos nos sedimentos analisados (entre 18-30 mg kg⁻¹; Tabela 4.1), será um constituinte vestigial de minerais presentes nestas amostras e não um elemento maioritário de alguma fase mineral. A incorporação de Pb tanto em feldspatos

alcalinos como em plagióclases é um processo reconhecido há várias décadas (*e.g.*, Heier, 1962).



Figura 4.6. Dendrograma em Modo R definido pelas associações geoquímicas dos elementos analisados nas amostras de sedimentos.

No grupo B, formado por uma associação mais complexa de elementos, é igualmente observável duas subdivisões, uma constituída pelo agrupamento dos elementos U, Cd, Zn, Cr, Fe, V e Mg (B1), e outra formada pelo conjunto Ca, Mn, Mo, P e Li (B2). O primeiro subgrupo (B1), parece estar associado à presença dos minerais de ferro e minerais ferromagnesianos nas amostras de sedimentos, marcado pela presença dos elementos maiores Fe e Mg, aos quais se associam elementos vestigiais que podem entrar na estrutura destes minerais. A associação de grande proximidade entre o Fe, V e Cr indica claramente a presença e/ou intersubstituição dos elementos V e Cr na estrutura de minerais como a magnetite e as anfíbolas. A este conjunto estão ainda associados o Zn, Cd e U que, conforme já foi explicado, podem também constituir elementos traço nestes minerais. O facto de o magnésio surgir neste subgrupo, isolado, mas em associação a todo o restante conjunto de elementos relatados, parece indiciar que a relação de maior proximidade entre o Fe e os demais elementos vestigiais, do que o Mg, será mais marcada pela magnetite do que pelas anfíbolas. No grupo B2, a associação Ca, Mn, Mo e P pode retratar a presença de apatite, pese embora o facto de esta não ter sido identificada nos difratogramas. É ainda de realçar o facto de o Ca mostrar algum grau de independência nesta associação, o que poderá estar relacionado com a ocorrência de epídoto, que pelo facto de só estar presente numa amostra não é suficiente para definir um desvio significativo da tendência geral das amostras numa associação com o Al e/ou com o Fe. O Li surge neste grupo numa linha independente, o que demonstra a fraca representação nestas amostras, exibindo concentrações entre 4,6 e 7,3 mg kg⁻¹ (Tabela 4.1).



O dendrograma em modo Q divide as amostras em dois grandes grupos, A e B (Fig. 4.7).

Figura 4.7. Dendrograma em Modo Q definido pelas associações de amostras com base no conjunto de elementos analisados.

O grupo A é definido pelas amostras 2S, 3S e 6S. O fator discriminante neste conjunto parece ser a presença mais abundante de minerais onde o ferro é constituinte maioritário, o que é bem evidente na composição química, uma vez que estas três amostras são as mais enriquecidas em Fe (Tabela 4.1). Apesar de na amostra 5S ter sido identificada a anfíbola, os teores de Fe são menos de metade dos determinados na amostra 3S onde este mineral também foi identificado (Tabela 4.1). Neste grupo, a amostra 6S apresenta algum grau de independência em relação às amostras 2S e 3S, o que refletirá o facto de esta apresentar menor conteúdo em Na.

O grupo B é formado pelas restantes amostras, agrupadas em dois subconjuntos, mais concretamente, o definido pelas amostras 5S e 7S, e o outro pelas amostras 1S e 4S. De modo geral, este grupo é mais discriminado pelos feldspatos, sendo que as amostras 1S e 4S distinguem-se das outras duas por serem aquelas com maior abundância de feldspato potássico, o que é materializado pelas concentrações em K que são mais elevadas nestas duas amostras (Tabela 4.1).

4.2. Águas superficiais

Conforme foi indicado no capítulo 3, mais concretamente no subcapítulo da amostragem, neste trabalho apenas foi possível a colheita de 5 amostras das águas superficiais, designadamente nos pontos 1, 3, 5, 6 e 7 (Fig. 4.1), no caso designadas por 1A, 3A, 5A, 6A e 7A, respetivamente.

Em regra, as caraterísticas físico-químicas das águas são definidas com base nos contributos de diferentes fontes, das quais se destacam os gases e aerossóis da atmosfera, dissolução dos minerais das rochas e do solo, mistura de fases aquosas e/ou reações de precipitação e inputs antropogénicos (Hem, 1985). De entre os vários fatores enumerados, com exceção de situações onde há casos severos de contaminação, as assinaturas hidroquímicas das águas resultam dos processos de interação água-rocha, sendo por isso designadas assinaturas hidrogeoquímicas. Nestas situações, a chuva e o escoamento superficial têm um papel crucial na definição da tipologia e caraterísticas físico-químicas das águas, como aliás acontece na composição mineraloquímica dos sedimentos. No entanto, há algumas diferenças na aquisição dessas assinaturas (hidro)geoquímicas entre estes dois meios amostrais, que são marcadas pela diferença que existe na suscetibilidade à alteração (entenda-se hidrólise, oxidação, etc.) dos distintos minerais que compõe as rochas por onde circulam as linhas de água, ou que se encontram nas zonas de drenagem para as mesmas. Por conseguinte, as águas tendem a ser, em termos relativos, mais enriquecidas nos elementos que constituem os minerais mais facilmente alteráveis, ao invés dos sedimentos onde tende a ocorrer um aumento das concentrações de elementos dos minerais mais resistentes aos processos de alteração.

Atendendo à relevância destes processos, tem influência a sazonalidade entre os períodos de chuva e as épocas secas. Em tempo seco, as águas superficiais tendem a apresentar uma composição relativamente estável, dominada pelo fluxo de base, enquanto em períodos chuvosos há maiores alterações na componente hidrogeoquímica, marcada pelos efeitos de diluição do fluxo base e a lavagem de minerais solúveis acumulados (Rose et al., 1979).

4.2.1. Parâmetros físico-químicos

Os valores dos parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de águas estão representados na tabela 4.3.

| Amostras | Temperatura (ºC) | рН | Condutividade elétrica (μS cm ⁻¹) |
|----------|---------------------|-----|--|
| 1A | 26 | 6,9 | 125 |
| 3A | 25 | 6,6 | 480 |
| 5A | 26 | 6,9 | 148 |

Tabela 4.3. Valores dos parâmetros físico-químicos das amostras de água.

| Amostras | Temperatura (⁰C) | рН | Condutividade elétrica (μS cm ⁻¹) |
|----------|---------------------|-----|--|
| 6A | 22 | 6,5 | 67 |
| 7A | 23 | 6,6 | 68 |

A temperatura da água é um parâmetro que varia dependendo de muitos fatores, em particular, da própria temperatura atmosférica que está subordinada à hora do dia, estação do ano, etc. Este é um parâmetro relevante, uma vez que temperaturas mais elevadas tendem a acelerar os processos de alteração e solubilização mineral, tendo ainda influência nos valores de pH e condutividade elétrica.

No presente caso, os valores da temperatura variam entre os 22 e os 26 °C, que são variações pouco significativas e parecem influenciadas pelo período de colheita. Exibem temperaturas mais baixas as amostras 6A e 7A, que foram recolhidas no início do dia, enquanto as restantes amostras (1A, 3A e 5A), coletadas da parte da tarde, durante e após o pico máximo de calor, mostram temperaturas ligeiramente mais elevadas (Tabela 4.3 e Fig. 4.8).





O pH, que se define como o logaritmo negativo da concentração do hidrogenião numa solução, é frequentemente reportado numa escala com uma amplitude de 0 a 14 unidades de valor de pH (escala de Sörensen), a qual abrange a grande maioria dos valores de pH que ocorrem em condições naturais. De facto, os valores típicos de pH para águas subterrâneas e superficiais naturais variam entre 4 e 9 (Baas Becking et al., 1960). Situações de pH extremos são relatadas em contextos muito particulares, como são exemplo casos de drenagens mineiras associadas à oxidação de sulfuretos que podem gerar condições de pH negativos (*e.g.* Nordstrom et al., 2000), ou, por outro lado, em situações em que a meteorização e dissolução de minerais de Ca (carbonatos ou silicatos) é intensa, levando à geração de águas com valores de pH próximos de 12 ou superiores (*e.g.* Neal & Shand, 2002; Roadcap et al., 2005).

Os valores de pH das amostras de água recolhidas nas diferentes linhas de água são todos muito idênticos e muito próximos da neutralidade (entre 6,5 e 6,9; Tabela 4.3 e Fig. 4.9). Estes valores encontram-se dentro dos limites recomendados pela legislação angolana para águas destinadas ao consumo (DL 152/2017 que estabelece valores \geq 6,5 e \leq 9,5; e DP 261/11 que determina uma gama de valores aceitáveis entre 5,0-9,0) e pela organização mundial de saúde (WHO, 2017), cujo intervalo de valores definido é entre 6,5-8,5.



Figura 4.9. Variação dos valores de pH nas amostras de águas.

A condutividade elétrica (CE) mede a capacidade de um meio para conduzir a corrente elétrica. Como é óbvio, quanto maior a quantidade de iões em solução, maior será a CE. Para além disso, a temperatura tem também um papel relevante neste parâmetro, sendo que em média ocorre uma variação de 2 % na CE por cada grau celsius de mudança na temperatura da solução. Como a subida da temperatura aumenta a mobilidade dos iões e diminui a viscosidade da solução (Walton, 1989), a CE cresce tendencialmente com a elevação da temperatura.

As águas recolhidas no âmbito deste trabalho apresentam valores de CE que variam entre 67 e 480 μ S cm⁻¹ (Tabela 4.3 e Fig. 4.10). Constata-se, portanto, que estas águas apresentam uma baixa carga iónica dissolvida e que os valores de CE determinados se encontram todos abaixo do limite admissível estabelecido pela legislação angolana (*i.e.*, 1000 μ S cm⁻¹ de acordo com o DP 126/17).



Condutividade elétrica

Figura 4.10. Variação dos valores da condutividade elétrica nas amostras de águas.

4.2.2. Hidroquímica

Na tabela 4.4 constam as concentrações dos aniões e demais elementos químicos analisados nas amostras de águas superficiais, assim como os limiares de concentração para águas destinadas ao consumo humano de acordo com o que consta em Decreto Presidencial de Angola (DP 261/11) e no estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2017).

De acordo com a análise da referida tabela, constata-se que, com exceção da amostra 3A, todas as restantes amostras apresentam concentrações baixas e na mesma ordem de magnitude para os vários aniões e catiões analisados. Acrescente-se ainda que os teores químicos determinados encontram-se abaixo dos limiares de concentração definidos pela legislação angolana e pela Organização Mundial de Saúde, no que se refere aos parâmetros para os quais estas instituições avançam valores de referência. Pode-se considerar, portanto, que não se identificam processos de contaminação nestas águas.

Conforme referido no subcapítulo 3.1, a amostra de água 3A foi colhida no leito de uma linha de água que à superfície já se encontrava seca, pelo que houve necessidade de escavar alguns centímetros de sedimento para se encontrar água. Como facilmente se compreende, esta já não é uma verdadeira água superficial, mas antes uma água dos poros dos sedimentos, notoriamente mais concentrada em relação às demais amostras, não só pelos efeitos de evaporação, mas também porque a interação água-rocha é mais expressiva neste caso. No entanto, de acordo com os aniões e elementos para os quais se dispõe de valores de referência, apenas o CI e o Mn é que ultrapassam os limiares de concentração estabelecidos. Assim, a inclusão desta amostra em apreciações genéricas sobre águas superficiais será evitada.

Tabela 4.4. Concentrações dos vários parâmetros químicos analisados nas amostras de água superficiale respetivos valores de referência para águas destinadas ao consumo humano.

| Parâmetro | Unidade | | Limiares de concentração | | | | | |
|-------------------|--------------------|------|--------------------------|------|------|------|-------------------------|------------------|
| | - | 1A | 3A | 5A | 6A | 7A | Legislação ¹ | WHO ² |
| HCO₃ [−] | mg L ⁻¹ | 70 | 300 | 100 | 45 | 45 | - | - |
| CI | mg L ⁻¹ | 3,4 | 28 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 250 | 5 |
| SO4 ²⁻ | mg L ⁻¹ | 4,4 | 15 | 7,4 | 2,8 | 2,9 | 250 | - |
| Na | mg L ⁻¹ | 10,5 | 79,7 | 15,1 | 6,43 | 6,51 | - | - |
| Mg | mg L ⁻¹ | 3,52 | 11,74 | 4,41 | 1,99 | 2,07 | - | - |
| K | mg L ⁻¹ | 2,41 | 1,74 | 2,73 | 1,72 | 1,81 | - | - |
| Ca | mg L ⁻¹ | 11,8 | 33,9 | 16,5 | 6,4 | 6,5 | - | - |
| Li | µg L⁻¹ | <1,0 | 2,2 | <1,0 | 1,1 | <1,0 | | |
| Р | µg L-1 | <10 | 111 | 38 | 24 | 23 | - | - |
| AI | µg L-1 | 29,4 | 9,7 | 18,7 | 44,6 | 47,1 | - | 900 |
| V | µg L-1 | 1,95 | 0,35 | 1,58 | 4,96 | 4,99 | - | - |
| Mn | µg L-1 | 2,62 | 1086 | 3,81 | 2,15 | 3,55 | 50 | - |
| Fe | µg L-1 | 30 | 5721 | 26 | 102 | 138 | - | - |
| Cr | µg L⁻¹ | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 50 | 50 |
| Со | µg L-1 | 0,05 | 1,69 | 0,18 | 0,15 | 0,23 | - | - |
| Cu | µg L⁻¹ | 1,01 | 0,60 | 1,24 | 0,93 | 1,17 | 100 | 2000 |
| Zn | µg L-1 | 3,16 | 5,38 | 4,94 | 2,46 | 3,75 | 500 | - |
| As | µg L-1 | <0,4 | 0,44 | 0,64 | 0,51 | 0,76 | 100 | 10 |
| Мо | µg L⁻¹ | 0,45 | 1,97 | 0,58 | <0,4 | <0,4 | - | - |
| Cd | µg L⁻¹ | <0,1 | <0,1 | 0,46 | 0,27 | 0,56 | 10 | 3 |
| Ва | µg L⁻¹ | 32 | 119 | 46 | 32 | 33 | - | 1300 |
| Pb | µg L ⁻¹ | 0,44 | 1,24 | 0,76 | 1,16 | 1,27 | 50 | 10 |
| Th | µg L ⁻¹ | 1,10 | 1,30 | 0,23 | 0,11 | 0,19 | - | - |
| U | µg L ⁻¹ | 0,09 | 1,95 | 0,58 | 0,05 | 0,11 | - | 30 |

¹ Valores máximos admissíveis para águas destinadas ao consumo humano, estabelecidos pelo Decreto Presidencial de Angola (DP 261/11);² Valores máximos recomendados para águas destinadas ao consumo humano, definidos pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2017); Valores indicados com o sinal < significa que estão abaixo do limite de quantificação do equipamento.

O volume de trabalhos publicados que abordam a caraterização hidroquímica das águas superficiais de Angola e, em particular, da região de Benguela é escasso, o que limita a comparação com teores obtidos por outros autores nestas linhas de água ou de outras nas proximidades. Pese embora este facto, existem alguns trabalhos com análises de águas para o rio Catumbela, que servirão como elemento de comparação, mesmo para as restantes linhas de água, dada a similaridade composicional entre as várias amostras.

Sassoma (2013) apresenta alguns dados para águas do rio Catumbela na estação seca, o mesmo período em que se fez a amostragem. De acordo com este autor, foram determinadas concentrações elevadas em Cr (teores médios de 64 μ g L⁻¹) e Fe (759-3224 μ g L⁻¹). Estas concentrações são, para além de altas, bastante superiores às determinadas nas amostras coletadas no âmbito do presente trabalho. Também os valores de Cu indicados pelo mesmo autor, embora não excedendo os limiares de concentração, foram da ordem dos 53 μ g L⁻¹, que são mais de 40 vezes superiores ao valor máximo determinado nas amostras deste trabalho. Posteriormente, o mesmo autor (Sassoma, 2015) apresenta novos dados, também para estação seca, onde são igualmente indicados teores altos de Cu (>100 μ g L⁻¹), Cr (>50 μ g L⁻¹) e Fe (>3200 μ g L⁻¹). Tchikuala (2015) apresenta, para o mesmo rio, dados hidroquímicos da estação chuvosa, no qual são apresentados teores elevados de fosfatos, nitratos, sulfatos, potássio, cobre e crómio, sendo que os teores de Cr são superiores a 50 μ g L⁻¹. No mesmo trabalho o autor expõe ainda dados referentes à estação seca, onde são exibidos valores de Fe (940-3220 μ g L⁻¹) da mesma grandeza dos indicados por Sassoma (2013; 2015).

4.2.2.1. Fácies hidrogeoquímicas

Na figura 4.11 encontram-se projetadas, no diagrama de Piper, as amostras das águas colhidas na região de Benguela. Este tipo de diagrama é particularmente útil para definir as fáceis hidrogeoquímicas das águas, através da projeção dos iões maioritários presentes nas águas, sendo que nos triângulos inferiores encontram-se projetados as concentrações (em meq L⁻¹) dos catiões Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺+K⁺ e, em oposição, as dos aniões HCO₃⁻, SO₄²⁻ e Cl⁻. Com o auxílio dos pontos projetados nos triângulos inferiores é possível realizar um terceiro ponto resultante da interseção dos pontos anteriores, permitindo assim obter uma classificação para a tipologia das águas (Piper, 1944).

Conforme é possível constatar pela visualização da figura 4.11, as amostras de águas superficiais são todas bicarbonatadas mistas, onde os catiões dominantes são o sódio e o cálcio, que exibem praticamente igual domínio entre si. Uma das amostras, no caso a 3A, já cai claramente no domínio das águas bicarbonatadas sódicas.





Com a finalidade de melhor se compreender a dominância catiónica nas águas de tipologia mistas, nomeadamente no que se refere aos catiões Ca²⁺ e Na⁺, projetou-se cada uma das amostras num diagrama de Stiff (Stiff, 1951), os quais se encontram representados na figura 4.12.

Pela observação dos diagramas da figura 4.12, constata-se que, com exceção da amostra 3A, pelas razões já enunciadas, na qual há um claro domínio do catião Na⁺ em relação aos outros catiões maioritários, nas restantes amostras a dominância de um catião em relação aos outros é pouco marcada. No entanto, pode concluir-se que o Mg²⁺ é o catião menos representativo nas amostras de águas. Na amostra 1A o Na⁺ é o catião com maior expressão, enquanto na 5A há um claro domínio do Ca²⁺. Nas amostras 6A e 7A o Ca²⁺ e o Na⁺ têm igual representatividade. Quanto aos aniões, é inequívoco o predomínio do HCO₃⁻ em todas as amostras.



Figura 4.12. Projeção das amostras de águas superficiais no diagrama de Stiff.

4.2.2.2. Análise estatística bivariada

Os coeficientes de correlação (coeficientes de Pearson; ρ <0,05) relativos aos dados hidroquímicos são exibidos na tabela 4.5, sendo que as correlações positivas ou negativas, respetivamente superiores a 0,7 e inferiores a -0,7, encontram-se assinaladas a negrito.

Conforme se pode verificar, existe um conjunto muito elevado de correlações significativas, fortes a muito fortes, o que não facilita a discriminação de potenciais fontes para os elementos analisados nas águas. Um fator que contribui para este cenário são as baixas concentrações destes elementos, designadamente, os elementos menores e vestigiais, ao que acresce o facto

de algumas amostras apresentarem teores abaixo dos limites de quantificação do equipamento, tendo-se recorrido, nestes casos, à utilização de um valor que é metade do limite de quantificação para o respetivo cálculo dos coeficientes. Por conseguinte, esta análise estatística focar-se-á antes numa apreciação mais global dos dados e, preferencialmente, nos elementos maiores que melhor traduzem os contributos geogénicos.

Contudo, pese embora as tendências de concentrações dos elementos nas águas possam exibir algum grau de correlação com o que se verifica nos sedimentos ou nas rochas encaixantes, tal situação não é linear. Na verdade, nas águas vão dominar os elementos que provêm de minerais mais suscetíveis aos processos de meteorização e aqueles que se mantém em solução num maior espetro de condições físico-químicas, ou pelo menos nas que dominam nestas águas.

A condutividade elétrica exibe correlações positivas fortes a muito fortes com a grande maioria dos elementos analisados (Tabela 4.5), o que facilmente se explica, uma vez que um aumento da mineralização (solubilização dos elementos) das águas tem como consequência direta o aumento da CE. Não obstante, é interessante constatar que este parâmetro exibe igualmente correlações negativas com o AI, V e Cu. Atendendo aos dados da tabela 4.4, verifica-se que, contrariamente aos demais elementos analisados que exibem concentrações consideravelmente mais elevadas na amostra 3A, para os elementos referidos anteriormente, ocorre precisamente o contrário. Pode-se, portanto, assumir que esta amostra é a grande responsável pelas correlações exibidas, visto que os valores de CE, e mesmo da maioria dos elementos analisados, são pouco discriminativos entre si nas restantes amostras.

Dos dados apresentados na tabela 4.5 merece ainda destaque o K por apresentar um comportamento bastante distinto dos demais, ou seja, não apresenta correlações com praticamente nenhum outro parâmetro, à exceção do pH (correlação muito forte positiva) e do Pb (correlação forte negativa). Também se realça o caso do Al que quando estabelece correlações fortes ou muito forte são quase sempre negativas, excetuando com o V, pelas razões anteriormente indicadas.

O K exibe concentrações baixas em todas as amostras (Tabela 4.4), o que significa que a dissolução dos minerais portadores deste elemento é baixa, designadamente em condições de neutralidade ou muito próximo destas como as que caraterizam estas águas (Tabela 4.3). É importante referir que alguns dos minerais mais comuns de potássio em rochas silicatadas são os feldspatos potássicos, a moscovite e a biotite. Este último, que é dos três o mais facilmente alterável, não foi identificado em nenhuma das amostras de sedimentos (Fig. 4.2), o que não significa necessariamente que não ocorra nas rochas encaixantes, sendo até muito pouco provável tal situação. Quanto à moscovite e aos feldspatos potássicos, identificados nos sedimentos (Fig. 4.2), a dissolução é muito baixa em condições de pH neutras (*e.g.* Lammers et al., 2017; Yuan et al., 2019), o que explica as baixas concentrações nas águas. Por outro lado,

o K exibe uma muito boa correlação positiva com o pH, apontando para uma maior dissolução com o aumento do pH. De facto, a dissolução da moscovite e dos feldspatos potássicos é favorecida em valores de pH baixos ou alcalinos (*e.g.* Lammers et al., 2017; Yuan et al., 2019). Apesar das condições que vigoravam nos locais de amostragem serem relativamente similares em termos de valores de pH, é nas amostras que exibem valores deste parâmetro mais altos que há um aumento ligeiro da concentração em K, o que poderá, em parte, explicar esta correlação. Por outro lado, o potássio exibe uma correlação boa negativa com o Pb. O chumbo é bastante insolúvel no meio aquoso, devido à formação de compostos de reduzida solubilidade (Mccomish & Ong, 1988), sendo em condições muito ácidas e oxidantes que tende a solubilizar sob a forma de Pb²⁺ (Brookins, 1988). Esta diferença de comportamentos entre o K e Pb, nomeadamente nas condições que vigoravam nos pontos de amostragem, elucidam as correlações negativas estabelecidas entre ambos.

O alumínio, que é um elemento maior na crusta terrestre, surge em reduzidas concentrações na maioria das condições de Eh-pH que dominam em águas naturais, uma vez que para valores de pH acima de 4,6 ocorrem processos de polimerização do Al que levam à sua precipitação sob a forma de Al(OH)₃ (Nordstrom & Ball, 1986). Para além disso, em condições de pH neutras, como as que dominam nestas águas, a dissolução das espécies iónicas é mínima, dando lugar à precipitação do Al (Drever, 1997). Isto explica o facto das concentrações de Al serem baixas nas amostras de águas superficiais (Tabela 4.4). Por conseguinte, apesar da meteorização dos aluminossilicatos contribuir para o aporte de vários elementos em solução, inclusive o Al, a precipitação deste em relação aos demais gera tendências de comportamento distintas com o Al, justificando as correlações negativas com grande parte dos elementos analisados (Tabela 4.5).

| | CE | рΗ | HCO ₃ | CI | SO4 | Na | K | Ca | Р | Mg | AI | V | Mn | Fe | Со | Cu | Zn | As | Мо | Cd | Ва | Pb | Th | U |
|------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|
| CE | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| рΗ | -0,17 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| HCO ₃ | 0,99 | -0,19 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CI | 0,98 | -0,31 | 0,98 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SO ₄ | 0,98 | -0,07 | 0,99 | 0,93 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | 0,99 | -0,27 | 0,99 | 0,99 | 0,96 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | -0,23 | 0,95 | -0,23 | -0,39 | -0,08 | -0,32 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0,98 | -0,03 | 0,99 | 0,93 | 0,99 | 0,96 | -0,06 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Р | 0,95 | -0,38 | 0,96 | 0,93 | 0,94 | 0,96 | -0,35 | 0,92 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg | 0,99 | -0,13 | 0,99 | 0,97 | 0,99 | 0,99 | -0,18 | 0,99 | 0,94 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| AI | -0,83 | -0,35 | -0,83 | -0,72 | -0,90 | -0,77 | -0,35 | -0,91 | -0,72 | -0,86 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | |
| V | -0,79 | -0,46 | -0,78 | -0,68 | -0,84 | -0,72 | -0,41 | -0,87 | -0,62 | -0,81 | 0,98 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0,98 | -0,36 | 0,98 | 0,99 | 0,93 | 0,99 | -0,42 | 0,93 | 0,96 | 0,97 | -0,70 | -0,64 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0,97 | -0,38 | 0,97 | 0,99 | 0,92 | 0,99 | -0,44 | 0,92 | 0,96 | 0,96 | -0,69 | -0,63 | 0,99 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| Со | 0,97 | -0,41 | 0,97 | 0,98 | 0,92 | 0,99 | -0,45 | 0,92 | 0,97 | 0,96 | -0,67 | -0,60 | 0,99 | 0,99 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Cu | -0,80 | 0,50 | -0,79 | -0,88 | -0,69 | -0,83 | 0,60 | -0,71 | -0,74 | -0,78 | 0,45 | 0,42 | -0,87 | -0,87 | -0,84 | 1,00 | | | | | | | | |
| Zn | 0,75 | 0,15 | 0,77 | 0,64 | 0,84 | 0,72 | 0,21 | 0,83 | 0,77 | 0,78 | -0,83 | -0,75 | 0,66 | 0,66 | 0,69 | -0,22 | 1,00 | | | | | | | |
| As | -0,25 | -0,36 | -0,21 | -0,27 | -0,18 | -0,20 | -0,16 | -0,24 | 0,04 | -0,25 | 0,33 | 0,47 | -0,19 | -0,18 | -0,10 | 0,46 | 0,21 | 1,00 | | | | | | |
| Мо | 0,99 | -0,16 | 0,99 | 0,98 | 0,98 | 0,99 | -0,21 | 0,99 | 0,95 | 0,99 | -0,84 | -0,79 | 0,98 | 0,97 | 0,96 | -0,79 | 0,76 | -0,25 | 1,00 | | | | | |
| Cd | -0,58 | -0,08 | -0,54 | -0,61 | -0,48 | -0,55 | 0,11 | -0,53 | -0,34 | -0,56 | 0,49 | 0,58 | -0,55 | -0,54 | -0,47 | 0,77 | -0,01 | 0,92 | -0,57 | 1,00 | | | | |
| Ва | 0,99 | -0,28 | 0,99 | 0,98 | 0,97 | 0,99 | -0,31 | 0,97 | 0,98 | 0,99 | -0,78 | -0,71 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | -0,80 | 0,76 | -0,13 | 0,99 | -0,48 | 1,00 | | | |
| Pb | 0,24 | -0,93 | 0,27 | 0,33 | 0,18 | 0,33 | -0,83 | 0,14 | 0,50 | 0,21 | 0,22 | 0,37 | 0,41 | 0,42 | 0,47 | -0,35 | 0,14 | 0,63 | 0,24 | 0,31 | 0,37 | 1,00 | | |
| Th | 0,76 | 0,19 | 0,72 | 0,77 | 0,68 | 0,72 | -0,03 | 0,73 | 0,51 | 0,75 | -0,67 | -0,77 | 0,71 | 0,70 | 0,65 | -0,70 | 0,38 | -0,74 | 0,75 | -0,87 | 0,67 | -0,26 | 1,00 | |
| U | 0,98 | -0,21 | 0,99 | 0,95 | 0,99 | 0,98 | -0,22 | 0,98 | 0,98 | 0,99 | -0,83 | -0,75 | 0,96 | 0,96 | 0,97 | -0,74 | 0,82 | -0,10 | 0,99 | -0,44 | 0,99 | 0,33 | 0,64 | 1,00 |

Tabela 4.5. Matriz de correlação dos dados da hidroquímica das amostras de águas superficiais. A negrito encontram-se as correlações que apresentam valor superior a 0,7 ou inferior a -0,7 (ρ<0,05).

4.2.2.3. Análise de classificação hierárquica ascendente

Em virtude do grande número de parâmetros analisados em relação ao reduzido número de amostras, apenas será considerada a análise de classificação hierárquica ascendente em modo Q (Fig. 4.13).

Pela análise da figura 4.13, pode-se constatar que as amostras estão agrupadas em dois grupos principais no dendograma. O grupo A é constituído pelas amostras 3A, 6A e 7A e o grupo B é formado pelas amostras 1A e 5A. Esta divisão poderá, em certa medida, ser explicada pelo substrato litológico sobre o qual estas se localizam, embora alguns aspetos mais particulares devam ser considerados nesta apreciação.



Figura 4.13. Dendrograma em Modo Q definido pelas associações de amostras com base no conjunto de elementos analisados.

No grupo A há a assinalar uma subdivisão que separa as amostras 6A e 7A da amostra 3A. As primeiras amostras foram ambas recolhidas no rio Catumbela, em locais com estreita proximidade e sob o mesmo tipo de substrato geológico, ou seja, rochas carbonatadas (Fig. 4.1), embora tais contributos não sejam, de todo, muito marcados nestas amostras. De facto, as amostras 6A e 7A são as menos mineralizadas, designadamente em Ca e Mg, onde seriam expectáveis teores mais pronunciados do que nas restantes amostras (Tabela 4.4), uma vez que a dissolução destas rochas é mais facilitada do que no caso das rochas silicatadas. A amostra 3A, recolhida no rio Cavaco, está localizada numa região onde dominam rochas silicatadas, ígneas e metamórficas (Fig. 4.1), mas que pelas razões anteriormente expostas, é a amostra que exibe concentrações mais elevadas na grande maioria dos elementos analisados. Estas caraterísticas explicam claramente a separação das amostras 6A e 7A, embora não justificam a inclusão desta no grupo A, uma vez que tem mais afinidades, em termos de substrato geológico e de grandeza da mineralização com as amostras 1A e 5A.

As amostras que formam o grupo B são das que apresentam maior mineralização a seguir à amostra 3A. Estas duas amostras distam substancialmente uma da outra e foram coletadas em dois rios diferentes e sob substratos geológicos distintos (a 5A situa-se sobre rochas ígneas/metamórficas cristalinas e a 1A na transição entre estas litologias e a faixa de rochas sedimentares - calcários e dolomitos). Pese embora estas diferenças litológicas, e à semelhança das amostras 6A e 7A, os contributos das rochas carbonatadas não são evidenciados nas caraterísticas hidrogeoquímicas da amostra 1A. Recorde-se que o contributo destas rochas carbonatadas também não se faz notar na mineralogia e geoquímica dos sedimentos correspondentes. Portanto, a hidroquímica e as correlações que determinam estas associações de amostras são muito mais marcadas pelos aportes das rochas silicatadas, quer ígneas quer metamórficas, em virtude dos materiais delas resultantes serem transportados na coluna de água até largas distâncias. Esta ocorrência é comprovada pela elevada turbidez observada nas águas em muitos dos pontos de amostragem, designadamente, naqueles localizados mais próximos da faixa litoral, sobre as rochas carbonatadas (Fig. 3.2).

Capítulo V

Considerações Finais

5. Considerações finais

Neste trabalho são apresentados contributos para o conhecimento das caraterísticas mineralógicas e geoquímicas de sedimentos e da hidroquímica de águas superficiais de algumas das principais linhas de água que cruzam a região de Benguela.

Em síntese, no que se refere aos sedimentos de linhas de água, pode-se concluir que não é possível estabelecer uma associação entre as amostras recolhidas nas mesmas linhas de água, nem entre amostras localizadas sobre substratos geológicos similares, de acordo com a mineralogia e geoquímica dos mesmos.

No entanto, foi possível constatar a existência de um paralelismo entre os dados mineralógicos e geoquímicos, com os principais minerais identificados a controlarem a composição geoquímica das amostras. Uma exceção surge nas associações geoquímicas do P e Ca que parecem indiciar a presença de apatite, que sendo um mineral minoritário não foi identificado na fração granulométrica analisada.

Os sedimentos amostrados exibem concentrações dos vários elementos analisados, designadamente os EPT, abaixo dos teores apresentados por Reimann & Caritat (1998) para sedimentos não contaminados, em frações granulométricas iguais ou inferiores às usadas para análise química neste trabalho. Contudo, a existência de *input*s antropogénicos nestes sedimentos não pode ser inequivocamente afastada, mas, a ocorrer, terá um carácter pouco pronunciado, pontual e não conduz à manifestação de processos de contaminação, nem tão pouco de poluição, no aos EPT analisados diz respeito.

As águas superficiais coletadas nos mesmos pontos de amostragem que os sedimentos exibem caraterísticas neutras e baixos valores de condutividade elétrica. Os dados hidroquímicos permitem classificar estas águas como bicarbonatadas mistas, designadamente sódico-cálcicas, o que parece indicar a dissolução preferencial das plagióclases das rochas do soco cristalino. Mesmo nas amostras colhidas em zonas mais costeiras, o contributo do Na parece estar preferencialmente associado à dissolução mineral e muito pouco aos aerossóis marinhos. O aporte de Ca também pode estar associado ao contributo pontual de outros minerais mais suscetíveis à alteração como as anfíbolas e epídoto.

As amostras que se localizam na Faixa Costeira, onde dominam rochas carbonatadas (calcários e dolomitos), não exibem um enriquecimento em Ca e Mg em relação às demais, sendo até aquelas onde os valores destes elementos são mais baixos. Este aspeto realça a importância que tem o fluxo turbulento observado em muitos dos pontos de colheita, o qual imprimi nas

Considerações finais

assinaturas hidrogeoquímicas das águas o efeito da interação água-sedimento da coluna turbulenta, com aporte de sedimentos maioritariamente de áreas a montante da Faixa Costeira.

Similarmente ao verificado para os sedimentos, não se verificam casos de contaminação de origem antrópica nestas águas no que respeita aos elementos estudados, sendo que os EPT apresentam concentrações abaixo dos limiares estabelecidos pela legislação angolana (DP 261/11) para águas destinadas ao consumo ou dos valores recomendados pela organização mundial de saúde (WHO, 2017).

Dos resultados obtidos neste trabalho importa realçar a necessidade de continuidade deste trabalho, com destaque para as seguintes tarefas:

- ✓ Realização de uma nova campanha de amostragem com maior densidade de pontos;
- Execução de amostragens ao longo de todo o perfil de cada uma das linhas de água principais, quer na época seca quer no período chuvoso;
- Definição de valores de fundo (hidro)geoquímicos que sirvam de referência para avaliar impactes ou pressões futuras nas águas desta região.

Capítulo VI

Referências Bibliográficas

Referências bibliográficas

- Anand, R.R., & Gilkes, R.J. (1984). Mineralogical and chemical properties of weathered magnetite grains from lateritic saprolite. *Journal of Soil Science*, *35*, 559–567.
- Baas Becking, L.G.M., Kaplan, I.R., & Moore, D. (1960). Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *The Journal of Geology*, *68*(3), 243–284.
- Brookins, D.G. (1988). Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag.
- Carvalho, H. (1980-1982). *Geologia de Angola. Mapa Geológico [Folha 1 (1981), Folha 2 (1982), Folha 3 (1980), Folha 4 (1981)]*. Junta de Investigações Científicas do Ultramar. Laboratório de Investigação Científica Tropical.
- Carvalho, H., Tassinari, C., Alves, P. H., Guimarães, F., & Simões, M. C. (2000). Geochronological review of the Precambrian in western Angola: Links with Brazil. *Journal of African Earth Sciences*, *31*(2), 383–402.
- CEPT (1981). Carta Geral de Solos de Angola. 6. Distrito de Benguela (2nd Ser.65.509). Memórias da Junta de Investigações Científicas do Ultramar, Centro de Estudos de Pedologia Tropical.
- Dare, S.A.S., Barnes S.-J., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E., & Potvin-Doucet, C. (2014). Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineralium Deposita, 49*, 785–796.
- DL 152/2017 (2017). *Decreto-Lei nº 152/2017*. Diário da República, I série, nº 235, 7 de dezembro de 2017.
- DP 261/11 (2011). *Decreto Presidencial n.º 261/11*. Diário da República Órgão Oficial da República de Angola, I série, nº 193, 6 de outubro de 2011.
- DP 126/17 (2017). *Decreto Presidencial n.º 126/17*. Diário da República Órgão Oficial da República de Angola, I série, nº 94, 13 de junho de 2017.
- Drever, J.I. (1997). *The geochemistry of natural waters: Surface and groundwater environments* (3rd ed.). Prentice-Hall.
- Fischer, K., Puchelt, H. (1972) Barium. In K.H. Wedepohl (Ed.), *Handbook of Geochemistry* (2(3),56, pp. 56-A-1–56-O-22), Springer-Verlag.
- Frondel, C., Ito, J., & Hendricks, J.G. (1966). Barium feldspars from franklin, New Jersey¹. The *American Mineralogist*, *51*(9–10), 1388–1393.
- GoogleMaps. (n.d.). *Mapa de Angola*. Google. Acedido em 05 de dezembro de 2020, de <u>https://www.google.pt/maps/place/Angola/@5.4000993,11.8039263,3z/data=!4m5!3m4!1s0x</u> <u>1a51f24ecaad8b27:0x590a289d0d4a4e3d!8m2!3d-11.202692!4d17.873887?hl=pt-PT</u>

GoogleMaps. (n.d.). *Mapa de Benguela*. Google. Acedido em 05 de dezembro de 2020, de <u>https://www.google.pt/maps/place/Benguela,+Angola/@12.8168499,12.697357,8z/data=!3m</u> <u>1!4b1!4m5!3m4!1s0x1bafd17584e5eecb:0x4fa0cbeb82bf469d!8m2!3d-</u> <u>12.8003744!4d13.914399?hl=pt-PT</u>

- Gordon, I.J., Martin-Ortega, J., & Ferrier, R.C. (2015). Introduction. In J. Martin-Ortega, R.C. Ferrier, I.J. Gordon, S. Khan (Eds.), *Water ecosystem services: A global perspective* (pp. 1–2). International Hydrology Series, Cambridge University Press.
- Grapes, R.H., & Hoskin, P.W. (2004). Epidote group minerals in low-medium pressure metamorphic terranes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 56*(1), 301–345.
- Grizzetti, B., Lanzanova, D., Liquete, C., Reynaud, A., & Cardoso, A.C. (2016). Assessing water ecosystem services for water resource management. *Environmental Science & Policy, 61*, 194–203.
- Hallam, A. (1975). Alfred Wegener and the hypothesis of continental drift. *Scientific American*, 232(2), 88–97.
- He, X., Mei, Y., Wang, Y., Sun, W., & Shen, M. (2019). Determination of inorganic anions in the whole blood by ion chromatography. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 163*, 58–63.
- Heier, K.S. (1962). Trace elements in feldspars A review. Norsk Geografisk Tidsskrift, 42, 415–454.
- Hem, J.D. (1985). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water.* (3rd. ed.). U.S. Geological Survey Water-Supply.
- Huntley, B. J. (1974). Outlines of wildlife conservation in Angola. South African Journal of Wildlife Research, 4(3), 157–166.
- Huntley, B.J. (2019). Angola in outline: Physiography, climate and patterns of biodiversity. In B. Huntley, V. Russo, F. Lages, N. Ferrand (Eds.), *Biodiversity of Angola* (pp. 15–42). Springer, Cham.
- Huvi, J.B. (2019). Estratigrafia e hidrogeologia do depósito deltaico do rio Catumbela (Angola) [Unpublished Doctoral dissertation]. Universidade de Coimbra.
- Jian, X., Yang, S., Hong, D., Liang, H., Zhang, S., Fu, H., & Zhang, W. (2020). Seasonal geochemical heterogeneity of sediments from a subtropical mountainous river in SE China. *Marine Geology*, 422, 106120.
- Kroiss, H., Rechberger, H., Egle, L. (2011). Phosphorus in water quality and waste management. In: S. Kumar (Ed.), *Integrated waste management* (Vol. II, Chapter 11, pp.181–214). IntechOpen.
- Kundu, S., Vassanda Coumar, M., Rajendiran, S., Rao, A., & Subba Rao, A. (2015). Phosphates from detergents and eutrophication of surface water ecosystem in India. *Current Science*, *108*(7), 1320–1325.
- Lammers, K., Smith, M.M., & Carroll, S.A. (2017). Muscovite dissolution kinetics as a function of pH at elevated temperature. *Chemical Geology, 466*, 149–158.
- Lee, G., Rast, W., & Jones, R. (1978). Eutrophication of water bodies: Insights for an age-old problem. *Environmental Science & Technology, 12*(8), 900–908.
- Locke, G., & Bertine, K.K. (1986). Magnetite in sediments as an indicator of coal combustion. *Applied Geochemistry*, *1*(3), 345–356.

- Lu, B., Li, M., Zhang, X., Huang, C., Wu, X., & Fang, Q. (2018). Immobilization of uranium into magnetite from aqueous solution by electrodepositing approach. *Journal of Hazardous Materials*, *343*, 255–265.
- Madeira, M., & Ricardo, R.P. (2015). Complexo de troca, classificação e gestão dos solos ferralíticos de Angola. *Revista de Ciências Agrárias, 38*(3), 394–410.
- Marques, M.M. (1965). Alguns aspectos da geomorfologia de Angola. A Baixa de Cassange e o Planalto, no Distrito de Málange. Separata do Curso de Geologia do Ultramar, Junta de Investigação do Ultramar, 11, 83–119.
- Martínez-Santos, M., Probst, A., García-García, J., & Ruiz-Romera, E. (2015). Influence of anthropogenic inputs and a high-magnitude flood event on metal contamination pattern in surface bottom sediments from the Deba River urban catchment. *Science of the Total Environment*, *514*, 10–25.
- Mateus, O., Callapez, P.M., Polcyn, M.J., Schulp, A.S., Gonçalves, A.O., & Jacobs, L.L. (2019).
 The fossil record of biodiversity in Angola through time: A paleontological perspective. B.
 Huntley, V. Russo, F. Lages, N. Ferrand (Eds.), *Biodiversity of Angola* (pp. 53–76). Springer, Cham.
- Mavrogonatos, C., Voudouris, P., Berndt, J., Klemme, S., Zaccarini, F., Spry, P.G., Melfos, V., Tarantola, A., Keith, M., Klemd, R., & Haase, K. (2019). Trace elements in magnetite from the Pagoni Rachi porphyry prospect, NE Greece: Implications for ore genesis and exploration. *Minerals, 9*(12), 725.
- Mccomish, M.F., Ong, J.H. (1988). Trace metals. In: I. Bodek, W.J. Lyman, W.F. Reehl, D.H. Rosenblatt (Eds.), *Environmental inorganic chemistry: Properties, processes and estimation methods* (pp. 7-1 – 7.15-11). Pergamon.
- Mello, E., Lemos, S., Silva, J., Duarte, L., & Pimental, N. (2010). Sistemas deltaicos recentes no sul de Angola como análogos de reservatórios petrolíferos. *Geosciences On-line Jornal, 19*(8), 1–4.
- Melo Júnior, G. (2007). A heterogeneidade granulométrica e geoquímica da fração menor que 0,177 mm (menor que 80 mesh): Implicações na interpretação de dados em prospecção geoquímica. In O.A.B. Licht, C.S. Bandeira de Mello, C. Roberto da Silva (Eds.), *Prospeção* geoquímica: Depósitos minerais metálicos, não-metálicos, óleo e gás (pp. 737–747). Sociedade Brasileira de Geoquímica & Serviço Geológico do Brasil.
- MINEA (2018, julho). Acesso à água potável atinge 60 % da população angolana. Ministério da Energia e Águas da República de Angola. <u>https://www.minea.gv.ao/index.php/component/content/article/92-subsector-das-aguas/91acesso-a-agua-potavel-atinge-60-da-populacao-angolana?Itemid=490</u>
- Neal, C., & Shand, P. (2002). Spring and surface water quality of the Cyprus ophiolites. *Hydrology* and Earth System Sciences, 6(5), 797–817.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J., & Blowes, D.W. (2000). Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science and Technology, 34*, 254–258.
- Nordstrom, D.K., & Ball, J.W. (1986). The geochemical behaviour of aluminium in acidified surface waters. *Science*, 232, 54–56.

- Oliveira, J.T. (1980/1981). O Precâmbrico vulcano-sedimentar da região de Chipindo, Angola. Considerações sobre a estratigrafia e tectónica. *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal, Livro de Homenagem ao Professor Doutor Carlos Teixeira, 22,* 315–325.
- ONU (2015). Transforming our world: The 2030 Agenda for Sustainable Development. Resolution A/RES/70/1 adopted by the General Assembly, 25 September 2015. Organização das Nações Unidas. <u>https://www.un.org/en/development/desa/population/migration/generalassembly/docs/globalc</u> ompact/A RES 70 1 E.pdf.
- O'Sullivan, G., Chew, D., Kenny, G., Henrichs, I., & Mulligan, D. (2020). The trace element composition of apatite and its application to detrital provenance studies. *Earth-Science Reviews*, 201, 103044.
- Paula, R.T., & Rocha, G.C. (2015). Geologia e evolução tectónica de Angola, África. *Revista de Geografia-PPGEO-UFJF, 5*(2), 131–139.
- Piper, A.M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union, 25*(6), 914–928.
- Post, J.E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, *96*(7), 3447–3454.
- Ratner, B. (2009). The correlation coefficient: Its values range between +1/-1, or do they? *Journal of targeting, measurement and analysis for marketing, 17*(2), 139–142.
- Reimann, C., & de Caritat, P. (1998). Chemical elements in the environment, factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag.
- Rinklebe, J., Antoniadis, V., Shaheen, S.M., Rosche, O., & Altermann, M. (2019). Health risk assessment of potentially toxic elements in soils along the Central Elbe River, Germany. *Environment International, 126*, 76–88.
- Roadcap, G.S., Kelly, W.R., & Bethke, C.M. (2005). Geochemistry of extremely alkaline (pH>12) ground water in slag-fill aquifers. *Ground Water, 43*(6), 806–816.
- Rodrigues, A.C.B. (2014). Simulação hidrológica de cheias na Bacia do rio Cavaco em Angola [Tese de Doutoramento não publicada]. Universidade Nova de Lisboa.
- Rose, A.W, Hawkes, H.E., & Webb, J.S (1979). *Geochemistry in mineral exploration* (2nd ed.). Academic press INC.
- Rubel, F., Kottek, M., Grieser, J., Beck, C., & Rudolf, B. (2006). World Map of the Köppen-Geiger climate classification. *Meteorologische Zeitschrift, 15*(3), 259–263.
- Sassoma, I.T.L. (2013). *Caracterização físico-química da água no Rio Catumbela em Angola*. [Dissertação de Mestrado não publicada]. Universidade Federal de Sergipe.
- Sassoma, I.T.L., Sousa, I.F., Netto, A.O.A., & Carvalho, C.M. (2015). Avaliação temporal e espacial de características físico-químicas em águas superficiais do rio Catumbela, Angola. *Revista Brasileira de Agricultura Irrigada, 9*(3), 113–126.
- Schmid, S., Taylor, W.R., & Jordan, D.P. (2020). The Bigrlyi tabular sandstone-hosted uraniumvanadium deposit, Ngalia Basin, Central Australia. *Minerals, 10*(10), 896.
- Schober, P., Boer, C., & Schwarte, L.A. (2018). Correlation coefficients: Appropriate use and interpretation. *Anesthesia & Analgesia, 126*(5), 1763–1768.
- Shaheen, S.M., Niazi, N.K., Hassan, N.E.E., Bibi, I., Wang, H., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., & Rinklebe, J. (2019). Wood-based biochar for the removal of potentially toxic elements in water and wastewater: A critical review. *International Materials Reviews*, *64*(4), 216–247.
- Silva, A.F., & Fernandes, N.A. (1978). Geologia da região do Cariango (Angola). *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal, 21*, 27–59.
- Silva, A.F.D. (2005). A geologia da república de Angola desde o Paleoarcaico ao Paleozóico inferior. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação.
- Santos, M.E.M. (1986). *Viagens e apontamentos de um portuense em África. Diário de António Francisco Ferreira da Silva Porto* (Vol. I). Biblioteca Geral da Universidade de Coimbra.
- Srinivasan, K. (2017). Chapter Nine Ion Chromatography Instrumentation for Water Analysis. In S. Ahuja (Ed.) Chemistry and Water - The Science Behind Sustaining the World's Most Crucial Resource (pp. 329-351). Elsevier.
- Stiff, H.A.Jr. (1951). The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. *Journal of Petroleum Technology*, 3(10), 15–17.
- Tchikuala, E.F., da Vinha Silva, M.M., & Gomes, E.M.C. (2015). Caracterização físico-química e avaliação de impactes antrópicos na água do Rio Catumbela Benguela-Angola. *Tundavala: Revista Angolana de Ciências, 2*(1), 121–122.
- Veriato, M.K.L., Barros, H.M.M., Souza, L.P., Chicó, L.R., & Barosi, K.X.L. (2015). Água: Escassez, crise e perspetivas para 2050. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, 10*(5), 17–22.
- Walton, N.R.G. (1989). Electrical conductivity and total dissolved solids—What is their precise relationship? *Desalination*, 72(3), 275–292.
- WHO (2017). *Guidelines for drinking-water quality: First addendum to the fourth edition.* World Health Organization.
- Yang, S., Jung, H.S., & Li, C. (2004). Two unique weathering regimes in the Changjiang and Huanghe drainage basins: geochemical evidence from river sediments. *Sedimentary Geology*, 164(1-2), 19–34.
- Yuan, G., Cao, Y., Schulz, H.-M., Hao, F., Gluyas, J., Liu, K., Yang, T., Wang, Y., Xi, K., & Li, F. (2019). A review of feldspar alteration and its geological significance in sedimentary basins: From shallow aquifers to deep hydrocarbon reservoirs. *Earth Science Reviews*, 191, 114–140.