

5. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO

Para a execução deste trabalho colheram-se 653 amostras de sedimentos de corrente cobrindo toda a área de Portugal Continental. Destas amostras resultaram 653 (amostras) x 31 (elementos) análises por ICP-AES após decomposição de cada amostras com água régia; 653 x 6 análises por AAS após decomposição com acetato de amónio; 140 (amostras) x 18 (minerais observados) + 140 x 1 (índice determinado) após análise por difracção de raios X, o que perfaz um total de 26821 resultados analíticos. A qualidade destes dados, quanto aos limites de detecção, à reprodutibilidade e à precisão, já foi sobejamente discutida no terceiro capítulo; com base neste estudo seleccionou-se um grupo de elementos, que foram estudados com mais pormenor, tendo sido aplicados vários procedimentos estatísticos univariados e multivariados.

Métodos de Processamento: Cada amostra foi classificada quanto ao tipo litológico dominante existente na respectiva sub-bacia bem como quanto à sua localização em termos de zonas geoestruturais.

Os tipos litológicos considerados foram quatro: 1) as rochas graníticas (RG); 2) as rochas metassedimentares (RM); 3) as rochas carbonatadas (RC) e 4) as formações sedimentares detríticas (RD); o número de amostras incluídas em cada um dos tipos foram 151, 232, 37, 101, respectivamente. As restantes 132 amostras foram classificadas como amostras mistas, isto é, as respectivas sub-bacias são compostas por mais do que uma das litologias consideradas, ou por outro tipo litológico não considerado devido ao número reduzido de amostras que dele faziam parte.

Este tipo de classificação é discutível por vários motivos: A) cada “tipo litológico” engloba várias litologias e/ou formações geológicas de idades e características diferentes. Por exemplo, no grupo das “rochas metassedimentares” foram incluídas todas as formações geológicas ante-mesozóicas não graníticas, constituindo por isso um vasto e heterogénio grupo de rochas (desde o Complexo Xisto-Grauváquico, passando pela formação do Pulo do Lobo, complexos vulcano-sedimentares ou os quartzitos do Ordovícico, etc.). B) é

possível que algumas amostras tenham sido mal classificadas, em especial aquelas colhidas em zonas de contacto entre litologias. C) todas as amostras cujas sub-bacias foram consideradas compostas por dois grupos litológicos, o peso de cada grupo litológico foi considerado, por aproximação, de 50%.

As zonas geoestruturais consideradas foram quatro: 1) Zona Centro Ibérica (312 amostras); Zona Ossa Morena (93 amostras), Zona Sul Portuguesa (71 amostras) e Orlas Sedimentares (152 amostras). Apenas 25 amostras foram consideradas como amostras pertencentes a mais do que uma zona geoestrutural. A classificação quanto às unidades geoestruturais também é discutível, especialmente por dois motivos: 1) a inclusão dos terrenos alóctones observados no Norte de Portugal, na Zona Centro Ibérica; 2) a junção da Bacia Terciária do Baixo Tejo e Sado e das Orlas Ocidental e Algarvia numa única Unidade Geoestrutural (Orlas Sedimentares).

No entanto, os resultados estatísticos obtidos para cada um dos grupos Litológicos e Geoestruturais mostram-se bastante bem interpretáveis, revelando que eventuais erros cometidos na classificação das amostras se podem menosprezar.

Para processar os dados relativos a este trabalho foram utilizados vários métodos estatísticos univariados e multivariados, permitindo diversas formas de mapeamento da informação geoquímica.

A maioria dos elementos mostrou um melhor ajuste ao comportamento log-normal (excepto Al, Fe e Mg). Por outro lado, a observação das curvas de frequência cumulada bem como as “box-plots” sugerem a existência de “outliers” para alguns elementos. Do ponto de vista estatístico, estas “outliers” deveriam ser removidas pois podem prejudicar os procedimentos multivariados. No entanto, do ponto de vista geoquímico estes valores extremos podem ter significado, constituindo anomalias geoquímicas. Para minorar eventuais efeitos nocivos provocados por estes dois fenómenos (comportamento log-normal e a existência de “outliers”), usaram-se preferencialmente métodos estatísticos não paramétricos, tendo-se optado noutros casos pela logtransformação dos dados, com a excepção dos elementos Al, Fe e Mg, evitando-se assim a remoção de “outliers”.

Em prospecção geoquímica regional, é provável que o conjunto das amostras seja constituído por várias sub-populações. Nas tabelas X e XI da secção “Sub-Populações” (página 114 e seguintes) pode observar-se que as rochas de procedência bem como as zonas geoestruturais são factores de controlo da distribuição de teores para a maioria dos elementos, uma vez que apresentam diferenças significativas entre elas. Este facto pode também provocar deformação nos resultados dos métodos multivariados. Por esse motivo, os tipos litológicos e as zonas geoestruturais entraram frequentemente como factores correctivos na análise dos dados.

Tabela XXXV

Variância explicada dos modelos de regressão em função das Litologias (RG, RM, RC, RD) e das Zonas Geoestruturais (ZCI, ZOM, ZSP e Orlas) em sedimentos de corrente de Portugal Continental (os teores foram previamente logtransformados)

Elementos	VE _{L+Z} (%)	“Outliers”	Nº amostras >”Outliers”	VE _{L+Z} * (%)
As	31.66	>200	5	33.23
Co	50.28	>100	1	50.02
Cr	41.74	>200	2	43.70
Cu	22.32	>300	3	25.03
Mn	38.77	>5000	5	40.13
Ni	55.34	>200	1	55.57
Pb	14.90	>200	2	15.54
Pb	14.90	>100	9	15.92
Zn	35.90	>1000	3	38.05
Zn	35.90	>500	9	39.38

VE_{L+Z}=Variância explicada pelas litologias e zonas geoestruturais; VE_{L+Z}*=Variância explicada pelas litologias e zonas geoestruturais depois de retirados alguns teores elevados (“outliers”); RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares; RC=Rochas Carbonatadas; RD=Formações Sedimentares Detriticas; ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa.

Voltando novamente à questão dos valores extremos (“outliers”), poder-se-ia supor que as baixas variâncias explicadas pelas litologias e zonas geoestruturais que alguns elementos apresentam, como é o caso do Pb, fossem provocadas pela existência de “outliers”. Se esta hipótese fosse verdadeira, então a remoção dessas “outliers” supostamente provocaria um aumento significativo na variância explicada por aqueles factores (litologia e geoestruturas), já que a variância a explicar diminuiria drasticamente.

No entanto, como se pode verificar pela tabela XXXV, a remoção dos valores extremos a alguns dos elementos, não provoca um grande aumento na variância explicada pelas litologias e geoestruturas. Daqui, pode deduzir-se que a utilização das “outliers” nos processamentos estatísticos não deverá provocar uma alteração significativa nos resultados destes, desde que se usem procedimentos não paramétricos, ou dados logtransformados, como já foi referido. Nesta perspectiva, fica justificada a utilização dos “ranks” em detrimento dos teores na Análise de Componentes Principais.

Outra questão que nos parece importante discutir aqui é o método de interpolação usado para a elaboração dos mapas.

A *krigagem* efectuada dá origem a resultados algo semelhantes aos de métodos do tipo “inverso da distância elevada a um expoente”. Com estes métodos, o valor de um determinado nó da rede é calculado de tal forma que o peso dado a uma determinada amostra é proporcional ao inverso da distância (elevada a um expoente) a que se encontra do dito nó. Este tipo de métodos pode originar uma imagem com efeitos do tipo “bull's-eye”, isto é, pontos arredondados com teores elevados em torno dos quais se verifica teores baixos ou vice versa.

Um estudo variográfico prévio possibilitaria que a interpolação por *krigagem* se baseasse nas eventuais estruturas espaciais inerentes à própria variável. Neste caso, não é apenas a distância ao nó da rede que determina o peso de uma determinada amostra para o valor aí calculado, mas também a direcção.

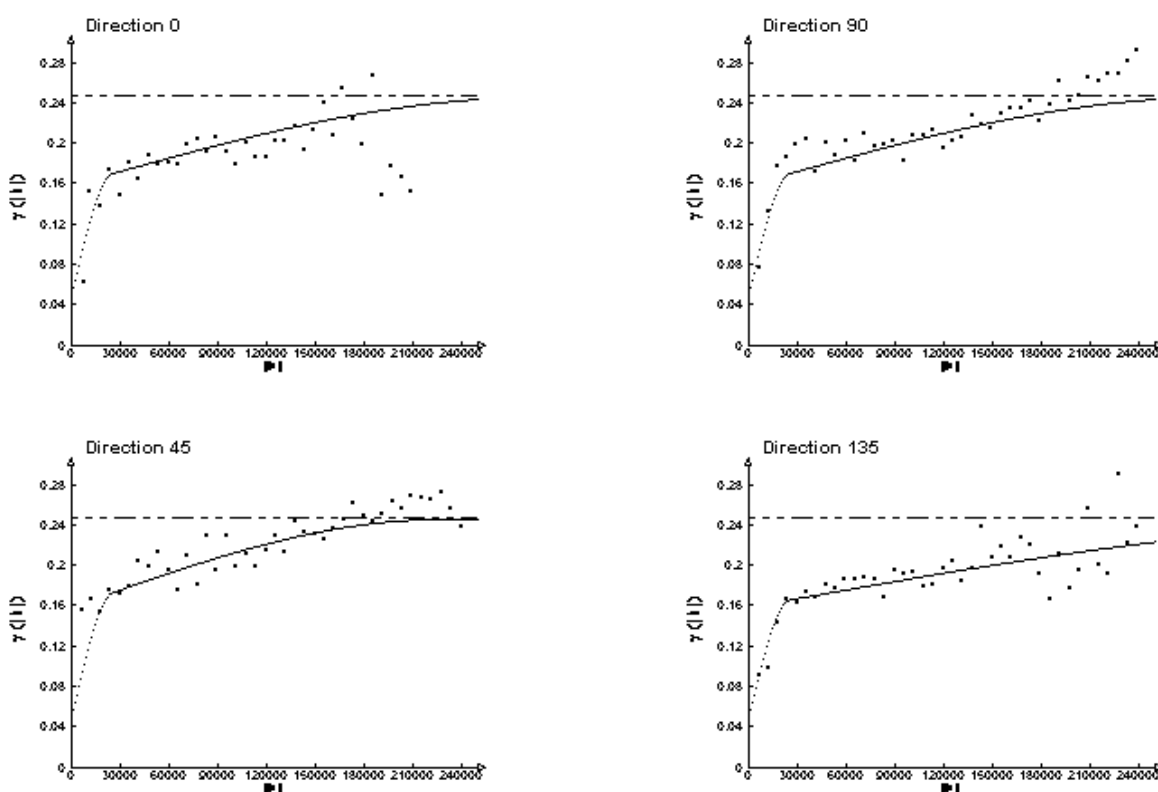
Decidiu-se realizar o estudo variográfico para testar a influência do mesmo na imagem geoquímica final. Nas figuras 40 e 41 são apresentados os resultados desse estudo realizado sobre os dados (logtransformados) do As, com o uso do programa de computador VARIOWIN 2.1. A escolha do As deveu-se ao facto de este elemento apresentar uma estrutura espacial mais bem definida do que os restantes, possibilitando um ajuste ao modelo variográfico com um bom indicador do grau de ajuste ($1.1697e-02$).

Aos dados do As foi possível ajustar um modelo com efeito pepita de 0.05, com duas estruturas esféricas, uma isotropa (amplitude (A) = 25200 m) de carácter mais local e outra com anisotropia geométrica de carácter mais regional (Fig. 40). Esta última permite definir

uma elipse com o eixo maior ($A = 452800$ m) na direcção 135° e o menor ($A = 226400$ m) na sua perpendicular (45°), verificando-se uma razão de anisotropia de 2.

No SURFER 6.04 aplicou-se ao método de interpolação de *krigagem* o modelo de variograma obtido, após o que se elaborou um mapa do As (Fig. 41).

Se compararmos a figura 41 com o mapa do As do Anexo I, verificamos que o estudo variográfico permitiu a obtenção de uma imagem geoquímica com menos “ruído”, clarificando um pouco os principais padrões observados, mas não de uma forma que consideremos significativa.



Modelo de Variograma do As :

Indicador do Grau de Ajuste ao modelo: 1.1697e-02

Gamma (h) : $0.05 + 0.11 * \text{Sph } 25200 (h) + 0.087 * \text{Sph } 226400 (h)$

Dir.(1) : 0 , anis.(1) : 1 ; Dir.(2) : 45 , anis.(2) : 2

Fig. 40 – Modelo de variograma do As (dados logtransformados) ajustado com base em variogramas experimentais, calculados em quatro diferentes direcções do espaço (0° , 45° , 90° , 135°).

ARSÊNIO (após estudo variográfico) em SEDIMENTOS de CORRENTE

**GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000**

(<80#, Aqua Regia, ICP-AES; krigagem)

As
*Sedimentos
de Corrente*

N=653

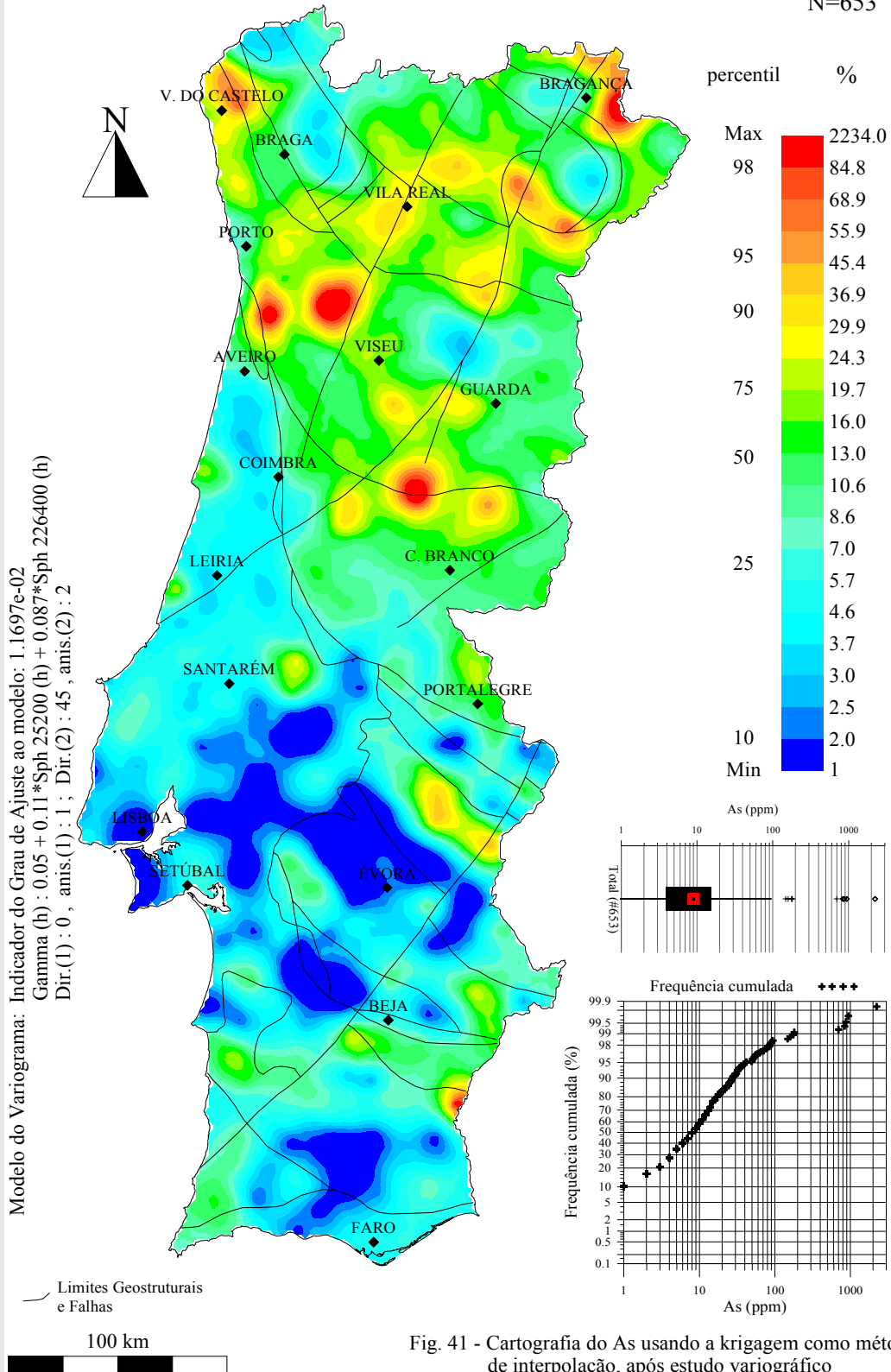


Fig. 41 - Cartografia do As usando a krigagem como método de interpolação, após estudo variográfico

Provavelmente seria mais eficaz e interessante, em termos de resultados, realizar o estudo variográfico dos dados de cada uma das zonas geoestruturais em separado. Isto porque é notório que existem diferenças estruturais entre elas, nomeadamente entre as Orlas e as Zonas do Maciço Hespérico. No entanto, tendo em consideração o número de elementos estudados e o elevado número de mapas daí resultantes, esse procedimento seria impraticável no contexto deste trabalho.

PADRÕES RELACIONADOS COM O “BEDROCK”

Numa determinada área, o padrão de distribuição de um determinado elemento nas rochas, sedimentos de corrente ou noutro tipo de material qualquer é o reflexo dos processos que envolvem os materiais terrestres. Embora a distribuição das unidades litológicas seja, em geral, um factor determinante nas características desse padrão, outros processos quer internos (p. ex.: alteração hidrotermal) quer externos (p. ex.: meteorização, erosão, etc.), podem modificar as relações básicas entre os diversos tipos de rochas (ROSE *et al.*, 1979).

O termo “Geochemical Background” – teor de fundo geoquímico, um termo muito usado em prospecção geoquímica, é geralmente referido como sendo a abundância natural de um elemento em materiais terrestres não mineralizados. No entanto, a abundância natural de um elemento pode diferir muito consoante o tipo de material considerado (p. ex.: rochas, solos, sedimentos de corrente, plantas), para além de cada elemento raramente apresentar uma distribuição uniforme dentro de um determinado tipo de material. Como tal, é muito mais realista apresentar o “background” como uma gama de valores em vez de um valor absoluto.

Comparação de Teores Médios com “Clarks”: Na tabela XXXVI são apresentadas as abundâncias médias na crosta continental superior dos elementos estudados neste trabalho como referência geral do “background” esperado nas rochas (ROSE *et al.*, 1979). São também apresentados a mediana e a gama de teores observados nos dados que compõem este trabalho, lembrando-se aqui que os elementos assinalados com * são

indicados pelo laboratório como sendo extraídos apenas parcialmente e que alguns dos elementos apresentam um limite de detecção superior à própria abundância média da crosta continental superior. Lembra-se ainda que qualquer tipo de comparação que se tente fazer, dever-se-á ter em conta que os teores das amostras deste trabalho foram determinados na fracção <180 µm de sedimentos de corrente.

Tabela XXXVI

Comparação dos teores médios e gama de teores em 653 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental com a abundância dos elementos nas rochas da crosta continental superior

Elemento	Abundância média na crosta continental superior (C)	Mediana observada (Mdn)	Gama de teores observados	Mdn/C %
Ag**	0.055	<0.1	<0.1-3.6	-
*Al	77440	15900	2200-44000	20.5
As	2	9	<2-2234	450
Au**	0.003	<2	<2-3	-
*B	17	<2	<2-33	-
*Ba	668	68	8-492	10.2
Bi**	0.123	<2	<2-44	-
*Ca	29450	2100	100-235500	7.1
Cd**	0.102	<0.2	<0.2-5.7	-
Co	11.6	9	1-155	77.6
*Cr	35	23	3-305	65.7
Cu	14.3	22	1-817	154
*Fe	30890	24500	3900-76400	79.3
*K	28650	1400	100-16300	4.9
*La	32.3	23	2-100	71.2
*Mg	13510	3800	100-26900	28.1
*Mn	527	411	32-19878	78.0
Mo	1.4	<1	<1-6	-
*Na	25670	100	<100-4300	0.4
Ni	18.6	19	1-371	102
*P	665	460	60-2810	69.2
Pb	17	19	3-1378	112
Sb**	0.31	<2	<2-42	-
*Sr	316	15	2-280	4.8
*Th	10.3	5	<2-61	48.5
*Ti	3117	300	<100-4100	9.6
Tl**	0.75	<5	<5-10	-
*U**	2.5	<5	<5-115	-
*V	53	26	3-143	49.1
*W**	1	<1	<1-288	-
Zn	52	74	7-2365	142

Valores da crosta retirados de WEDEPOHL, 1995 e ROSE *et al.*, 1979;

*Elementos com extracção parcial, segundo indicação do laboratório;

**Elementos com limite de detecção igual ou superior à abundância média na crosta continental superior

A mobilidade no ambiente superficial (tabela XXXVII) é dominado pelo transporte em solução aquosa (ROSE *et al.*, 1979). Elementos com potencial iónico baixo (Ca, Na) são solúveis como catiões simples; os que apresentam um potencial iónico elevado são solúveis sob a forma de iões complexos com oxigénio (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-}); elementos com potencial iónico intermédio são geralmente imóveis devido à muito baixa solubilidade que apresentam e forte tendência para se adsorverem às superfícies (Al, Ti). Os elementos de transição (Fe, Cu, Cr, Ag e outros elementos do meio da tabela periódica) têm tendência para ser menos solúveis e com maior tendência para serem adsorvidos do que outros iões de não-transição de carga e raio iónico semelhantes.

A mobilidade de um elemento pode ainda ser condicionada pelo seu estado de valência (Fe^{2+} vs. Fe^{3+}) e pela presença de óxidos de Fe (e.g.: As, Mo) e/ou Mn (e.g.: Co?). Na tabela XXXVII são apresentadas as mobilidades dos elementos estudados em ambiente superficial normal (coluna de pH 5 – 8); próximo de mineralizações de sulfuretos, onde o pH pode atingir valores mais baixos e em ambientes pantanosos, terrenos alagados, ricos em matéria orgânica, onde se espera um ambiente redutor.

Do texto anterior pode-se concluir que a mobilidade pode, de alguma forma contribuir para os maiores ou menores teores nos diversos elementos apresentados pelas amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental.

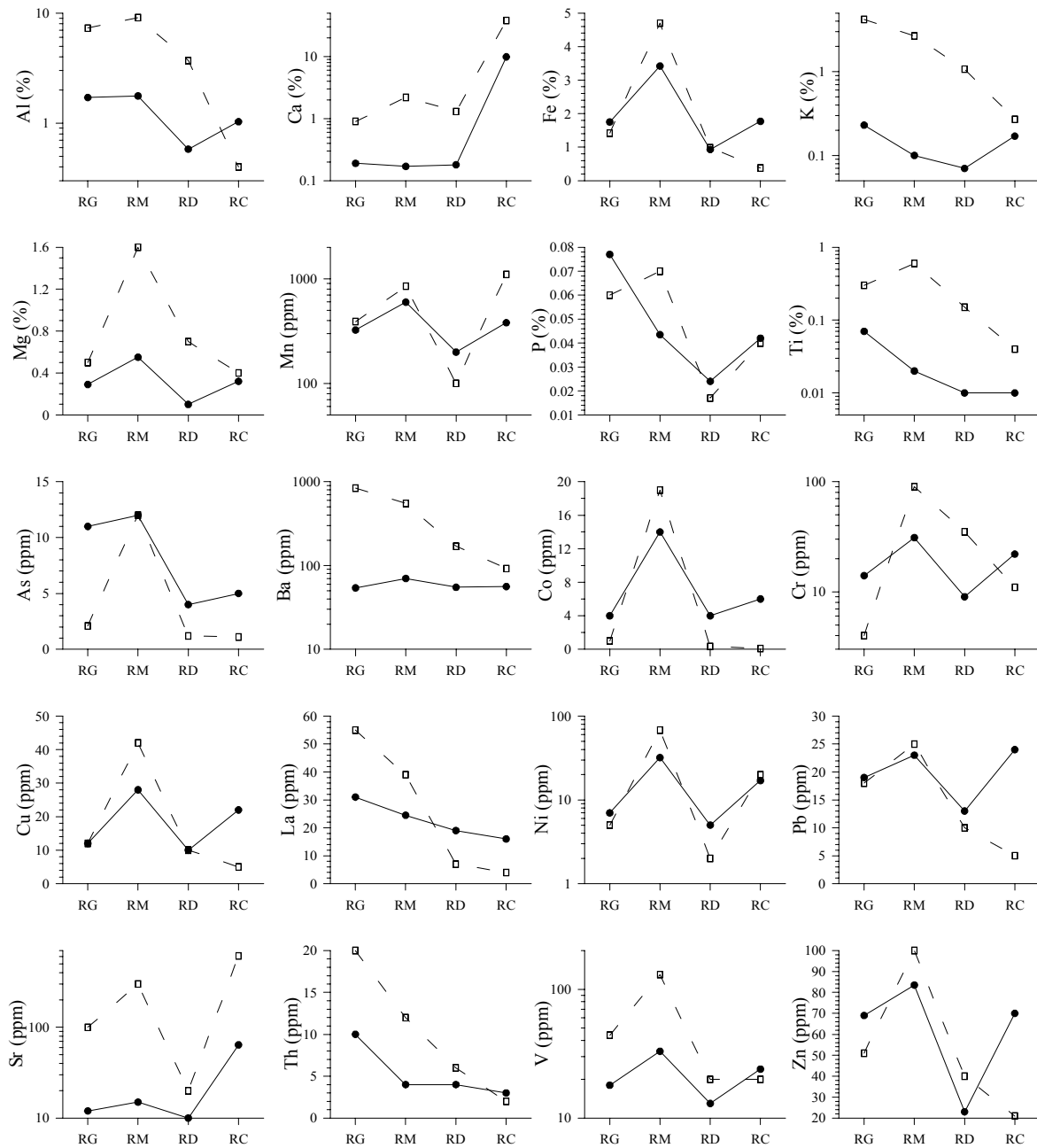
Tabela XXXVII

Mobilidade dos elementos estudados em ambiente superficial
(adaptado de ROSE *et al.*, 1979)

Mobilidade relativa	Ambiente Oxidante (pH 5 – 8)	Ambiente Oxidante (pH <4)	Ambiente Redutor
Elevada (K>10)	Mo, B,	B	-
Moderada (1<K<10)	Ca, Na, Mg, Zn, Ag, U, V, As, Sr, Sb	Ca, Na, Mg, Sr, Zn, Cd, Cu, Ag, Co, Ni, U, V, As, Mn, P	Ca, Na, Mg, Sr, Ba, Mn
Baixa (0.1<K<1)	K, Ba, Mn, P, Pb, Cu, Ni, Co, Cd, W	K, Ba	K, P, Fe*
Imóvel (K<0.1)	Fe, Al, Ti, Th, La, Au, Cr, Bi	Fe, Al, Ti, Th, La, Au, As**, Mo**	Fe, Al, Ti, Th, La, Au, Cu, Ag, Pb, Zn, Cd, Ni, Co, As, Sb, Bi, U, V, Mo, Cr

*Potencial de oxidação intermédio;

**Na presença de limonite



—●— Mediana observada em 4 grupos de amostras de sedimentos de corrente definidos com base na proveniência litológica das amostras
 - - □ - - "Clarks" de vários Tipos de Rochas (ROSE et al., 1979)

Grupos definidos quanto à proveniência Litológica (**Tipo de Rocha** com o qual foi comparado):
 RG=Rochas Graníticas (**Granitos, Granodioritos**);
 RM=Rochas Metassedimentares (**Argilitos, Xistitos**);
 RD=Formações Sedimentares Detríticas (**Arenitos, Quartzitos**);
 RC=Rochas Carbonatadas (**Calcários**)

Fig. 42 – Comparação gráfica de valores médios (mediana) observados em 4 grupos de amostras definidos com base na sua proveniência litológica com "Clarks" (teores médios) de vários Tipos Litológicos (ROSE *et al.*, 1979)

Se compararmos as mobilidades (tabela XXXVII) com a tabela XXXVI, verificamos que existem algumas congruências. Repare-se que os valores de Mdn/C inferiores a 30 % (tabela XXXVI) se verificam para Sr, K, Ca, Ti, Ba, Al, Mg. Alguns destes elementos (Ca, Na, Mg, Sr, Ba, K) encontram-se entre os que apresentam maior mobilidade, quaisquer que sejam as condições do meio ambiente; no entanto, é provável que este baixo valor seja, pelo menos em parte, o reflexo da ligação destes elementos a minerais que não são atacados pelo ataque químico considerado (e. g.: feldspatos, plagioclases, anfíbulas, piroxenas, granadas, barite e outros minerais primários). Este último aspecto será por certo a explicação mais realista para o valor baixo de Mdn/C observado para Al e Ti, já que estes são elementos considerados imóveis.

Os elementos que apresentam uma relação maior entre o teor médio nos sedimentos de corrente de Portugal e o “Clark” da Crusta (Mdn/C > 100 %) são As, Cu, Zn, Pb e Ni, elementos estes que por um lado, apresentam mobilidade moderada a baixa em ambiente oxidante (pH 5-8) e por outro, são passíveis de ser totalmente extraídos pelo ataque com aqua regia. Tendo em conta que a mobilidade de alguns destes elementos (As, Zn) é moderada, talvez fosse de esperar um valor de Mdn/C mais baixo, ainda que a extracção com aqua regia seja total.

Apesar de todas as condicionantes que se possam invocar para este tipo de comparação, não nos parece absurdo admitir que o território português apresente um certo enriquecimento nestes elementos. De facto, não deixa de ser curioso observar que entre eles estão o Cu, Zn e Pb dos quais se conhecem muitas ocorrências minerais em Portugal Continental, especialmente na Zona Sul Portuguesa e na Centro Ibérica; esta última zona geoestrutural parece também apresentar um nítido enriquecimento relativamente ao “Clark” da Crusta superficial em As (ver tabela XXXVI), podendo esta ser uma explicação para os elevados teores que em geral as ocorrências minerais desta zona geoestrutural apresentam neste elemento, em especial as de metais preciosos, W-Sn e metais-base.

Se tentarmos comparar os teores médios nos diferentes tipos de rochas da Crusta (“Clarks” das Rochas), com os teores médios (mediana) observados nas amostras de sedimentos de corrente colhidas sobre os diferentes litótipos considerados neste trabalho (Fig. 42), verificamos que as amostras de sedimentos de corrente apresentam uma

tendência que grosso modo, é semelhante à verificada para os “Clarks” das Rochas, nomeadamente para elementos como o Ca, Ni, Co, La, Sr.

As maiores discrepâncias verificam-se para os sedimentos colhidos sobre rochas carbonatadas, que aparentemente estão enriquecidos relativamente ao “Clark” dos calcários para Al, Fe, Cr, Cu, Pb, V, Zn e outros. Este aspecto reflecte provavelmente a existência de óxidos de Fe e minerais argilosos nos sedimentos provenientes deste tipo litológico, concentrando-se aí aquele tipo de elementos. No entanto, o facto de os carbonatos serem totalmente destruídos durante o ataque químico com água régia, libertando todos os elementos neles incorporados, deverá também ajudar a explicar estes teores relativamente elevados que se observam sobre rochas carbonatadas.

Outro dado que se pode retirar dos gráficos da figura 42 é o facto de os sedimentos colhidos sobre rochas graníticas se encontrarem aparentemente enriquecidos em P, As e também em Fe, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Isto poderá indiciar, por um lado, que partes dos granitos existentes em Portugal são enriquecidos nalguns daqueles elementos e/ou por outro, que esses mesmos elementos tenderão a concentrar-se nos óxidos de Fe e eventualmente nos fosfatos.

Factores de Variação Regional

A imagem geoquímica de um elemento é o resultado de variações a diferentes escalas, o que possibilita a caracterização de grandes domínios e domínios de menor amplitude.

Tentou-se uma aproximação dos factores que controlam a distribuição de elementos nos sedimentos de corrente, numa perspectiva regional. Os factores postos em jogo foram os Tipos Litológicos, Zonas Geoestruturais, Fracção Argilosa (Al), Óxidos de Fe e de Mn e Minerais (DRX).

Factores Litológicos e Geoestruturais:

A classificação das amostras quanto à unidade geoestrutural bem como ao tipo litológico de procedência, permitiu distinguir as variações de grande amplitude através da comparação de valores médios (tabelas X e XI) e da regressão de cada um dos elementos

maiores, menores e traço em função dos litótipos e das zonas geoestruturais (página 134 e seguintes e tabela XXXVIII). Esta classificação das amostras permitiu-nos ainda verificar eventuais diferenças na composição mineralógica dos sedimentos consoante a sua procedência.

Como se pode ver na tabela XXXVIII, os elementos cujos teores são melhor explicados pelas unidades geoestruturais e pelas litologias consideradas são, por ordem decrescente, o Ca, Fe, Ti, Mn (elementos maiores) e Ni, Co, Cr, Sr, V, Zn com variâncias explicadas (VE_{L+Z}) superiores a 35%. Já o Ba, Pb (<15%), Cu, P (<25%) são os elementos que de entre todos, apresentam menor explicação, sugerindo que as litologias e zonas geoestruturais são factores que pouco contribuem para o padrão de distribuição destes elementos, em especial dos primeiros dois.

Por outro lado os resultados das variâncias VE_L e VE_Z apontam para uma certa predominância dos factores litológicos sobre os geoestruturais para Ca, K, Mg, P (elementos maiores) e Sr, Cu, Ni, Cr, Co, Th e o oposto para Mn, Ba e As. Isto significa que este último grupo de elementos apresenta diferenças mais marcantes, em termos de teores, entre as várias Unidades Geoestruturais do que entre Tipos Litológicos, ao contrário do que acontece com a maioria dos restantes elementos estudados. Para ilustrar este facto, repare-se na semelhança de teores médios que se verifica para o Ba entre os quatro grupos litológicos considerados (tabela X), e nas diferenças que se observam para o Mn entre as quatro Zonas consideradas (tabela XI).

Sendo o Maciço Hespérico uma unidade que é geológica, litológica, estrutural e geomorfologicamente completamente diferente das Orlas, é natural que, em termos mineralógicos e geoquímicos, estas duas unidades apresentem também características completamente diferentes, não sendo por isso de estranhar que às linhas de separação entre as duas corresponda uma evidente mudança de características mineralógicas e geoquímicas. Como se pode ver nas tabelas XXV e XI, minerais tais como as Micas, Caulinite, Clorite, Plagioclases, Opala, Siderite e elementos tais como o Al, Fe, K, Mg, Mn, P, Ti, As, Co, Cr, Cu, La, Ni, Th, V, Zn apresentam teores médios significativamente superiores em terrenos do Maciço Hespérico onde, grosso modo, ocorrem Granitóides e Rochas Metassedimentares, enquanto que Calcite, Ca e Sr são característicos das Orlas

Sedimentares, exclusivamente por motivo das formações carbonatadas que aí ocorrem em abundância. Estas características transparecem nos mapas daqueles minerais e elementos químicos (Anexos I e II), embora nuns de forma mais nítida do que noutros. Destaque-se aqui o Al que “separa” o Maciço Hespérico (ver mapas do Al nos Anexos I e IVa), constituído essencialmente por Granitóides e Rochas Metamórficas (teores altos) das Orlas (ver tabela XI), apresentando também um bom contraste entre as Formações Sedimentares Detríticas (teores baixos) e as restantes litologias.

Tabela XXXVIII

Variância explicada pelos vários modelos de regressão e pelos factores resultantes da ACP (sobre o “rank” dos dados) aplicados a amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental, para 8 elementos maiores e 12 elementos traço

Elementos	VE _L (%)	VE _Z (%)	VE _{L+Z} (%)	VE _{L+Z+Al} +Fe+Mn (%)	Variáveis independentes que introduzem variância significativa (Alpha=0.0001)	VE _{F1} (%)	VE _{F1+F2} (%)	VE _{F1+F2+F3} (%)	VE _{F1+F2+F3} +F4 (%)
Al	31,30	32,36	34,52	48,80	Fe, RG, ZCI	48,16	71,95	72,10	74,08
Ca	58,06	24,43	64,71	67,88	RC, ZOM, Mn, RD	7,69	13,73	66,16	81,87
Fe	49,10	38,88	57,74	71,79	RM, Mn, Al, ZSP, RC	74,17	76,78	84,63	89,17
K	28,81	13,46	30,42	61,59	Al, RC, RG, ZOM, Orlas, ZCI	13,93	62,67	78,47	78,93
Mg	24,73	12,55	26,93	48,42	Fe, Al, RM, RC, ZOM, RD	66,76	66,85	67,64	76,03
Mn	16,90	35,03	38,77	50,75	Fe, ZSP, ZOM, RC	45,38	53,77	54,54	56,37
P	20,20	14,35	23,98	36,52	Al, RG, RC, Fe, ZCI	14,31	38,25	38,34	67,56
Ti	24,24	31,47	40,00	52,58	RG, Al, ZOM, ZCI, Orlas	3,56	49,38	72,19	76,39
As	14,59	27,20	31,66	39,01	ZCI, Fe, RD, RC	12,82	28,48	50,08	53,63
Ba	2,26	12,61	12,61	49,37	Mn, Al, RD, ZOM, Orlas	41,73	41,83	54,77	55,35
Co	43,76	25,94	50,28	76,21	Fe, Mn, RM, RD, RC, Al	64,15	81,48	84,48	89,11
Cr	36,75	19,48	41,74	66,31	Fe, Al, ZOM, RC, RM, RD	72,28	76,32	76,76	82,74
Cu	21,42	7,29	22,32	43,39	Fe, Al, RC, RM	60,06	60,96	65,25	73,12
La	23,76	20,82	26,29	36,55	Al, RG, ZCI, RD, RM	3,03	56,37	58,86	66,26
Ni	52,51	20,38	55,34	72,92	Fe, RM, RC, Mn, RD, Al	67,63	80,57	87,94	89,95
Pb	7,05	10,03	14,90	26,29	Fe, Al, Orlas, ZCI, ZSP	25,88	30,78	41,88	69,38
Sr	33,16	10,57	38,18	72,33	Ca, Al	30,38	35,82	62,54	76,67
Th	25,44	14,04	27,45	31,34	RG, Al, RD, RM, Orlas	0,26	59,31	59,63	74,10
V	21,33	25,67	36,46	70,34	Fe, ZOM, Al, Orlas, RC	66,43	67,13	77,13	85,27
Zn	28,27	24,82	35,90	52,70	Al, Fe, ZCI, RC, Mn	42,35	53,36	68,30	83,97

VE_L=Variância explicada pelas litologias; VE_Z=Variância explicada pelas zonas geoestruturais; VE_{L+Z}=Variância explicada pelas litologias e zonas geoestruturais; VE_{L+Z+Al+Fe+Mn}= Variância explicada pelas litologias, zonas geoestruturais, Al, Fe, Mn (e Ca para o Sr); o Al, Fe e Mn não foram incluídos nos respectivos modelos; VE_{F1}=Variância explicada pelo 1º factor; VE_{F1+F2}=Variância explicada pelos primeiros 2 factores; VE_{F1+F2+F3}=Variância explicada pelos primeiros 3 factores; VE_{F1+F2+F3+F4}=Variância explicada pelos 4 primeiros factores; RG=Rochas Graníticas; RM=Rochas Metassedimentares; RC=Rochas Carbonatadas; RD=Formações Sedimentares Detríticas; ZCI=Zona Centro Ibérica; ZOM=Zona de Ossa Morena; ZSP=Zona Sul Portuguesa.

Recorrendo à ajuda das tabelas XXIV, XXV, X e XI, veja-se as quantidades elevadas de Plagioclases, Opala, Zeólitos, Feldspatos K e Micas e La, P, Th, Ti, K, Al e baixas de Quartzo e Ni, Co, Cr, Mg, Mn, Cu, Fe, Sr que se observam nos sedimentos de corrente colhidos sobre Granitóides (RG) e as quantidades elevadas de Caulinite, Clorite e Micas e Fe, Mg, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Zn e baixas de Feldespato K que se registam nos sedimentos de corrente provenientes de Rochas Metassedimentares (RM).

A discrepância observada, em termos de composição mineralógica (condicionando também a composição química), entre as amostras provenientes de RG e de RM deverá ser o resultado de vários aspectos, entre os quais: a) a composição mineralógica da rocha inicial; b) a textura e granulometria da rocha inicial; c) a fracção granulométrica analisada. O facto de as Rochas Metamórficas geralmente apresentarem uma textura mais fina do que as RG leva a que, por um lado, exista maior quantidade de fracção fina nos sedimentos de corrente provenientes daquelas e por outro, minerais como os Feldspatos K ou as Plagioclases se meteorizem mais rapidamente, originando-se assim um sedimento mais rico em Caulinite e Quartzo, este devido à elevada resistência à meteorização.

O aparente contra-senso que representa a baixa quantidade de Quartzo verificada em sedimentos de proveniência granítica, também pode ser justificada pelas condicionantes b) e c). Partindo do princípio que o tamanho dos grãos minerais dos Granitóides é maior do que o das RM e sendo o Quartzo um mineral mais resistente à meteorização do que os Feldspatos K e as Plagioclases, estes dois minerais vão integrar com maior rapidez a fracção mais fina do que o Quartzo; ao contrário, este mineral vai-se concentrar nas fracções mais grosseiras dos sedimentos de corrente.

Os elementos Al e Fe simbolizam de certa forma as diferenças verificadas entre RG e RM. Por um lado, verificam-se baixos teores de Fe sobre Rochas Graníticas (Média aritmética (M) = 1.79 %) contrastando claramente com os teores observados sobre as Rochas Metamórficas (M = 3.58 %); por outro, a diferença que se verifica para o Al entre os teores médios sobre Rochas Graníticas (M = 1.91 %) e sobre RM (M = 1.77 %) não é significativa (tabela X). Estes resultados deverão indicar por um lado o fraco conteúdo de minerais ferromagnesianos existente nos Granitóides portugueses quando comparados com as RM e por outro, que o Fe (e elementos associados) extraível com aqua regia se encontra

preferencialmente associado à Caulinite e Clorite enquanto que o Al (e elementos associados) extraível se encontrará associado às Micas e Zeólitos.

Um outro padrão litológico motivado pela presença de minerais ferromagnesianos (ver os mapas de Anfíbolos, Talco, Dolomite, Magnesite, Siderite, Clorite apresentados no Anexo II) observa-se sobre os maciços básico – ultrabásicos de Morais e Bragança, originando teores médios a elevados em vários elementos tais como Co, Cr, Fe, Mg, Ni, Ti, V e teores baixos em As, Ba, K, La, Pb, Th, como aliás seria de esperar, a avaliar pelos “Clarks” dos vários Tipos de Rochas.

Quase 2/3 da variância do Ca é explicada pela Litologia (tabela XXXVIII); a imagem geoquímica deste elemento depende claramente da existência ou não de Rochas Carbonatadas (ver tabela X) e em menor medida de algumas rochas básicas – ultra-básicas da ZOM e NE transmontano, como se pode observar no respectivo mapa (Anexo I). Os teores elevados em Ca (e por acréscimo em Sr, Cd e Mg uma vez que estes elementos podem substituir o Ca^{2+}) observados nos sedimentos colhidos sobre RC são naturalmente explicados pela quantidade elevada de Calcite (média de 35.7 %) e Dolomite (média = 3.9 %) que estes sedimentos de corrente apresentam; este último mineral parece ter maior peso do que o primeiro na imagem sobre as rochas básicas – ultra-básicas referidas (comparar mapas de Ca, Mg, Calcite, Dolomite apresentados nos Anexos I e II). O teor elevado em Boro sobre as RC deverá indicar a origem marinha deste tipo de formações sedimentares.

O empobrecimento generalizado em elementos químicos (todos os elementos maiores, Cr, Cu, Pb, V, Zn, Co, Ni) verificado nos sedimentos colhidos sobre RD reflecte a sua composição mineralógica (tabela XXIV). Por um lado, o facto de este grupo de elementos incluir o Al, Fe e Mn indicia desde logo a baixa quantidade de minerais detríticos finos e óxidos de Fe e/ou Mn, minerais esses que permitiriam a retenção de outros elementos; por outro, o domínio dos minerais detríticos grosseiros nestes sedimentos é de tal forma evidente que a soma de Quartzo (Média = 65.8 %), Feldspatos-K e Plagioclases é em média 91,6%. Sabendo-se que estes minerais não são dissolvidos – pelo menos de forma total – pela aqua regia, seria pois de esperar estes resultados.

De referir ainda, os teores elevados de Micas, Zeólitos e Feldspatos-K e As, La, P, Th, Al, K, Zn na ZCI; os teores elevados de Plagioclases, Opala e Anfíbolos e V, Ti, Ba, Mg, Sr, Ca, K na ZOM e de Caulinite e Quartzo e Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn na ZSP.

As diferenças mineralógicas e geoquímicas entre esta última e as duas primeiras Zonas Geoestruturais pode ser justificada pelo facto de a ZSP ser quase exclusivamente constituída por Rochas Metassedimentares, isto, se utilizarmos os critérios desenvolvidos nos anteriores parágrafos. Já entre a ZCI e a ZOM, essas diferenças dever-se-ão em grande parte ao facto de esta última apresentar formações geológicas, de carácter mais básico do que a ZCI.

Destaque-se aqui os teores elevados de Mn (MG = 1391 ppm) e Fe (M = 4.33 %) e outros elementos associados (Co, Ni,...), que se observam na ZSP (Anexos I, IVa e IVb). Ainda que aqui possam existir condições ambientais especiais que provoquem uma anormalmente elevada precipitação de óxidos de Fe e Mn, parece-nos evidente que estes teores deverão traduzir antes de mais um enriquecimento natural (anomalia geoquímica regional) deste conjunto de elementos, comprovado pela existência de ocorrências minerais não só de Fe e/ou Mn, mas também de pirites.

Os teores médios elevados de As nas amostras da ZCI (MG = 14 ppm) e de Ba nas amostras da ZOM (MG = 93 ppm) e ZSP (MG = 92 ppm) justificam a maior variância explicada ligada às zonas geoestruturais (tabelas XI e XXXVIII e mapas dos Anexos I e IVb), podendo-se considerar estes elementos como característicos dessas zonas geoestruturais.

Fracção Argilosa e Óxidos de Fe e Mn:

A dependência dos elementos em relação aos óxidos e hidróxidos de Fe e de Mn e à fracção argilosa foi induzida pelo cálculo de um modelo de regressão de cada um dos elementos em função, para além das litologias e das zonas geoestruturais, do Fe, Mn e Al respectivamente (tabelas XX e coluna 5 da tabela XXXVIII). Partiu-se, pois, do princípio que estes elementos são indicadores daqueles factores de controlo de distribuição dos elementos (ROSE *et al.*, 1979).

Em primeiro lugar é de referir que o Fe entra de forma significativa ($\alpha=0.05$) no modelo do Al e do Mn, mas estes dois elementos não entram no modelo um do outro. Isto poderá significar, por um lado, que os óxidos de Fe tanto precipitam em conjunto com os óxidos de Mn como com a deposição da fracção mais fina dos sedimentos; por outro, que a

precipitação de óxidos de Mn conjuntamente com a deposição de fracção argilosa não aconteceu de forma significativa nos sedimentos deste trabalho, ou se ocorreu, esses óxidos de Mn estarão subordinados aos óxidos de Fe.

Quanto aos restantes elementos maiores, os aumentos de variância explicada, relativamente à VE_{L+Z} , que se observam para o K, Ti e P, são fundamentalmente devido ao Al, enquanto que para o Mg esse aumento se verifica devido ao Fe e Al.

O ligeiro acréscimo de variância verificado para o Ca provocado pela introdução do Mn no modelo de regressão, não deverá significar uma associação do Ca aos óxidos de Mn, mas antes uma associação dos dois elementos em carbonatos.

Quanto aos elementos em traço, verifica-se que os agora mais bem explicados são Co, Ni, Sr, V, Cr ($VE_{L+Z+Al+Fe+Mn} > 65\%$), sendo os pior explicados o Pb, Th, La, As, Cu, Ba ($VE_{L+Z+Al+Fe+Mn} < 50\%$). Por outro lado, os que sofreram um maior incremento na variância explicada (comparar colunas 4 e 5 da tabela XXXVIII), isto é, os que mostraram maior ligação aos óxidos de Fe, de Mn e fracção argilosa foram Ba (com ligações mais fortes ao Mn, seguido do Al), V (Fe, Al), Sr (Ca de forma marcante mas também Al), Co (Fe, Mn, Al), Cr (Fe, Al), Cu (Fe, Al), Zn (Al, Fe, Mn), Ni (Fe, Mn, Al). Em contrapartida, Th (Al), As (Fe), La (Al), Pb (Fe, Al) apresentam os incrementos mais baixos.

Estes resultados permitem-nos definir grupos de elementos, quanto à sua apetência para se fixarem numa determinada fase mineralógica dos sedimentos de corrente:

- 1) As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, ligados aos óxidos de Fe
- 2) Ba, Co, Ni, Zn ligados aos óxidos de Mn;
- 3) La, Th, Zn, Ba, Cr, Cu, Pb, Sr, V, Co, Ni ligados à fracção argilosa dos sedimentos.

O facto de o grupo 3 incluir todos os elementos traço estudados, excepto o As, permite-nos concluir que a fracção granulométrica dos sedimentos de corrente é um factor muito importante para a definição da imagem geoquímica destes elementos, com base neste meio amostral. A comparação entre os grupos 1) e 2) e reportando-nos às tabelas XX e XXXVIII, permite-nos verificar que existe um claro predomínio dos óxidos de Fe sobre os óxidos de Mn na fixação de elementos traço em sedimentos de corrente de Portugal, com excepção do Ba e talvez do Co, Ni e Zn, especialmente na ZSP.

Alguns padrões geoquímicos que se observam nos mapas dos diversos elementos parecem ser em grande parte explicados pela presença de óxidos de Fe e Mn e fracção argilosa.

O acréscimo de variância que o Al provoca aos elementos K, Ti, Mg e P está provavelmente associada a graus de meteorização elevados de rochas graníticas. Esta hipótese é sugerida pela existência de uma área no NW de Portugal (com características meteorológicas favoráveis: clima atlântico húmido) onde se observam teores residuais de Al, relativos ao modelo de regressão em função das litologias e zonas geoestruturais (Anexo IVa). Estes teores residuais estão, grosso modo, sobrepostos a formações graníticas, consideradas parautóctones, em especial sobre as zonas de falha que atravessam estas formações. O grau elevado de meteorização de minerais como os Feldspatos K, Plagioclases, Micas e outros minerais frequentes em sedimentos de proveniência granítica (observe-se a anomalia de Zeólitos e os teores elevados em detríticos finos), permitiria também justificar, pelo menos em parte, as anomalias que se verificam naquela área para elementos como o La, Th, Pb, Ba, Sr, Na, entre outros.

O alinhamento de altos teores de Zn-Pb-Cu-As que se observa ao longo da separação dos sectores 2 e 3 da ZCI parece ser essencialmente controlado pela presença de óxidos de Fe, como sugerem os mapas do anexo IVb e a tabela XXXVIII. Os vários alinhamentos de teores elevados dos três primeiros elementos, e também Co e Ni, observáveis na ZSP, especialmente o que se encontra sobre a falha que separa os sectores 10 e 11 da ZSP, são também controlados pelos óxidos de Fe, embora neste caso, em conjunto com os óxidos de Mn, nomeadamente para o Co, Ni e Zn.

A imagem geoquímica do Ba, nomeadamente nas zonas ZOM e ZSP, parece ser em grande parte explicada pela fracção argilosa (Al) e em maior extensão ainda pelos óxidos de Mn. A explicação provocada por estes últimos poderá estar sobredimensionada em virtude de as águas destas duas zonas apresentarem teores elevados em sulfatos (Fig. 18).

Minerais:

A observação dos resultados da ACP realizada com dados geoquímicos e mineralógicos em conjunto (página 154 e seguintes) permite-nos admitir que certos elementos se encontram preferencialmente associados a determinados minerais, como,

aliás, já foi sugerido nas secções anteriores. Elementos como o Fe, Mg, Cr, Ni, Cu, Co, Zn, Al, V, Pb encontram-se associados aos detriticos finos (Caulinite, Clorite, Micas), associação esta característica de sedimentos provenientes de Rochas Metassedimentares; Ti, Th, La, K, P associam-se preferencialmente aos Zeólitos e Micas (Opala, Plagioclases e Feldspatos-K), reflexo das Rochas Graníticas e Ca, Sr, Ba associam-se à Calcite, característica de Rochas Carbonatadas. Confirma-se pois, que estas associações Minerais-Elementos são, antes de mais, o reflexo das Litologias.

Repare-se que, de uma forma geral, os minerais pouco acrescentaram ao modelo de regressão que inclui factores litológicos e geoestruturais em conjunto com a fracção argilosa (Al) e óxidos de Fe e Mn (comparar colunas 5 e 6 da tabela XXXII). Apenas para oito elementos se observou um contributo superior a 5 %. São de destacar os casos do Mg e Ti cujo aumento foi superior a 15 %, com a Dolomite (Mg) e Zeólitos, Opala, Anfíbolos (Ti) a serem determinantes para esse aumento. Refira-se ainda os casos do Th (Zeólitos, Micas, Plagioclases, Feldspatos K), Pb (Feldspatos K), V (Anfíbolos), Fe (Hematite), Ca (Calcite), La (Micas, Feldspatos K), Zn (Caulinite), para os quais se verificam resultados que, de uma forma genérica, estão em consonância com os dados das tabelas “Minerais típicos do elemento” e “Possíveis minerais hospedeiros” apresentados no anexo I.

Resumo:

ROSE *et al.* (1979) apresenta as associações geoquímicas de elementos mais comuns (depois de GOLDSCHMIDT, 1954; KRAUSKOPF, 1955; BOYLE, 1974). Considerando, por exemplo, a abundância de elementos nos diversos tipos de rochas ígneas verifica-se que as rochas ultrabásicas apresentam teores elevados em Co, Cr, Fe, Mg, Ni e baixos em Ba, K, Pb, Sr, Th, as intermédias apresentam teores elevados em Cu, Mn, P, Ti V e as félsicas apresentam teores elevados em Ba, K, La, Th e teores baixos em Ca, Cr, Mg, Mn, Ni. Por outro lado, existem vários exemplos na literatura (ex.: HOWARTH & THORNTON, 1983) que demonstram que os sedimentos de corrente podem reflectir a composição das rochas de procedência.

As associações de elementos observadas neste trabalho estão grosso modo de acordo com a literatura referida e são confirmadas nos resultados das várias ACPs (pg. 309 e seguintes; tabelas XV, XVII, XIX, XXXIV) e cartografia de “scores” das primeiras 4

componentes principais resultantes da 1ª ACP (Anexo III). Em conjunto estas últimas explicam 75% da variância total, sugerindo que estas CPs estão associadas essencialmente a fenómenos de âmbito regional. Já as restantes CPs parecem traduzir aspectos mais pontuais, sendo que as CP5, CP6, CP7 e CP8 parecem estar genericamente ligadas a amostras enriquecidas em Mn, Ba, Pb, As, P.

Repare-se por exemplo, na semelhança entre a distribuição dos elementos como o Fe, Mg, Cr, Ni, Co, V e a cartografia da CP1 ou a semelhança entre a distribuição do La (ou do Th) e da CP2.

Assim, podemos dizer que a CP1 (tabela XV, Fig. 34, Anexo III) agrupou um conjunto de elementos (Fe, Cr, Mg, Ni, V, Co, Cu, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Pb) que explica: 1) os sedimentos provenientes de Rochas Metassedimentares (Fe, Mg, Co, Cr, Cu, Ni, Mn) em oposição às Formações Sedimentares Detríticas – ver tabelas X e XVII e figura 42; 2) as formações ultrabásicas a básicas, especialmente os maciço de Morais e Bragança (Mg, Cr, Ni, Co, V, Fe, Cu); 3) os óxidos de Fe (Fe, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, V); 4) a fracção argilosa (Al, Zn, Ba, Cr, Cu, Pb, Sr, V, Co, Ni); 5) os óxidos de Mn (Mn, Ba, Co, Ni, Zn). Os minerais que melhor se relacionam com este conjunto de elementos são os detríticos finos (Caulinite, Clorite, Micas) – ver tabela XXXIV.

A CP2 (tabela XV, Fig. 34, Anexo III) associou um conjunto de elementos litófilos (Th, La, K, Ti, Al, P) que explicam as Rochas Graníticas - ver tabelas X e XVII e figura 42, com realce para as da ZCI que apresentam um carácter mais alcalino (Al, P, La, Ti) com diferenciados pegmatíticos (La, Th, U) – ver tabela XIX. A ligeira oposição de elementos tais como Co, Ni, Mn, poderá indicar excesso de óxidos de Mn. Os minerais que melhor se relacionam com aquela associação de elementos são os Zeólitos, Micas (Opala, Plagioclases, Feldspatos K) – ver tabela XXXIV.

A CP3 (tabela XV, Fig. 34, Anexo III) associa Ca, Sr (Ti, K, Ba, V), os primeiros dois típicos de sedimentos colhidos sobre Rochas Carbonatadas (Fig. 42); e V, Ti, Ba, K, Ca, Sr típicos da ZOM onde ocorrem rochas gabróicas e algumas carbonatadas – ver tabelas XVII e XIX. A Calcite (e Dolomite) naturalmente ligado às Rochas Carbonatadas, tem ligeira oposição de Caulinite, Micas e Clorite – ver tabela XXXIV. Por outro lado, a ligeira oposição de As, Zn, Pb, Fe, Ni, Cu poderá indicar excesso destes elementos em

relação às CPs anteriores, com provável controlo por parte dos óxidos de Fe. Sendo assim, os “scores” negativos deverão indicar zonas enriquecidas nestes elementos.

Parece-nos evidente que existem outros factores, para além daqueles estudados com mais pormenor, que condicionam a distribuição dos elementos em sedimentos de corrente, nomeadamente os fosfatos, a matéria orgânica ou factores mais gerais como o clima e o relevo.

Repare-se que a CP4 (tabela XV, Fig. 34, Anexo III) associa P, Pb (Ca, Zn, Sr, Cu), com oposição de Plagioclase e Opala (tabela XXXIV), sugerindo a existência de fosfatos supergênicos e/ou matéria orgânica (ver explicação proposta para este factor nas páginas 127 e 128), cuja ocorrência se verificará preferencialmente nas Orlas (ver tabela XIX) e que parece condicionar a distribuição de elementos como Pb, Zn, Cu. Estes fosfatos seriam o resultado da meteorização de rochas sedimentares, preferencialmente carbonatadas, relativamente ricas em fósforo, indicando neste caso que estas rochas foram formadas em zonas de elevada actividade biológica.

No Maciço Hespérico também se observam algumas manchas de “scores” elevadas desta CP, especialmente coincidentes com rochas graníticas, indicando assim que estes granitos são enriquecidos em P, talvez sob a forma de apatite, ambligonite e/ou outros fosfatos. O facto de se verificarem “scores” elevados a N de Portalegre (Castelo de Vide) e a NE de Castelo Branco (Medelim), onde se conhece ocorrências de fosforites encaixadas em granitos (THADEU, 1965), reforça esta hipótese. Algumas manchas de “scores” médios a elevados parecem espacialmente associados a formações metassedimentares de fácies marinha, o que é perfeitamente razoável, dado que o P pode precipitar em ambiente marinho sob a forma de fosforites, especialmente em zonas de elevada actividade biológica e sedimentação detrítica reduzida.

No entanto, os fosfatos supergênicos podem ser originados a partir da actividade agropecuária (o que ajudaria a justificar a presença de Zn e Cu neste factor), existente um pouco por todo o país (e. g.: vinha do Douro) mas com maior desenvolvimento no litoral imediatamente a norte de Lisboa. Podem ser referidos mais dois aspectos relacionados com este 4º factor. Por um lado, em áreas com taxas de ocupação humana elevada os níveis de fosfatos poderão também ser elevados em virtude do maior volume de lixos orgânicos; por

outro, verificam-se alguns “scores” médios a elevados em áreas onde se conhecem ocorrências minerais de Cu, Pb, Zn, como é o caso da Faixa Piritosa.

A distribuição espacial de certos elementos parece algo condicionada por factores como o clima, nomeadamente a precipitação (Fig. 4) e a temperatura (Fig. 5) e o relevo (Fig. 6) ou a ocupação do solo. Veja-se o exemplo do Na (Anexo I) que apresenta teores mais elevados na metade Sul de Portugal, onde se registam baixos níveis de precipitação e temperaturas elevadas, aspectos estes associados a um relevo bastante plano. A conjugação destes aspectos vai dificultar a lixiviação de elementos, inclusivamente dos mais móveis como é o caso do Na, provocando a sua acumulação nos sedimentos de corrente e provavelmente nos solos. Os teores particularmente elevados que se verificam na área envolvente de Beja coincidem com uma área onde aqueles factores se conjugam de uma forma particularmente forte, aos quais se associa outro factor, a ocupação do solo. De facto, os fertilizantes, ricos em Na, usados nas grandes extensões de cereais (nomeadamente o trigo) aqui observadas, ajudam por certo a explicar estes teores.

Aspectos ligados a Recursos Minerais

Alguns autores dividem uma população de dados geoquímicos em duas sub-populações: uma que reflecte o fundo geoquímico e outra que traduz anomalias (LEPELTIER, 1969; MIESCH, 1981; SINCLAIR, 1974, 1991). Outros autores abordam o problema de outra forma: o fundo geoquímico é antes uma superfície que varia com a posição, em função das características geológicas e ambientais (DI ZHOU, 1985; ROQUIN & ZEEGERS, 1987). Este último conceito parece mais adequado nos casos em que a área de estudo abrange diferentes tipos de litologias e atravessa diferentes unidades geoestruturais, como acontece neste trabalho ou noutros estudos de âmbito regional.

A análise de teores de fundo pode ser realizada de diversas formas. Por exemplo, ALBA (1998) procede a esta análise através da observação de mapas de círculos; outra forma poderá ser através da interpretação de mapas coloridos que representam o resultado da interpolação de dados geoquímicos. Os mapas apresentados para cada um dos elementos neste trabalho são exemplos desta forma de representação (Anexo I). Sobre estes dados podem ainda ser aplicadas técnicas de processamento que permitam um grau de suavização

maior, o que deverá permitir mascarar efeitos mais localizados permitindo ao mesmo tempo dar ênfase aos padrões geoquímicos de âmbito mais regional.

A análise de componentes principais também poderá permitir a definição de padrões regionais compatíveis com características gerais, nomeadamente litológicas e geoestruturais, enquanto que outros padrões, não sendo directamente relacionáveis com essas características, indicariam que certas porções da área de Portugal Continental são enriquecidas em determinados elementos, sugerindo a existência de algumas anomalias regionais ou locais.

Com a ACP realizada foi possível identificar um factor – o CP4 – que poderá estar ligada a aspectos de origem antropogénica mas também a outros aspectos, nomeadamente litológicos e/ou ocorrências minerais de elementos como o Pb, Zn, Cu.

Sabendo-se à partida que as zonas de elevada densidade populacional em Portugal Continental são também as mais industrializadas e com maior tráfego, é pois, natural supor-se que a quantidade de elementos como o Pb, Zn e Cu introduzidos no ambiente pelas actividades do Homem esteja relacionada de uma forma mais ou menos directa com a densidade populacional. Com base nesta ideia e nos dados da densidade populacional por concelho (a partir dos quais se calculou um valor teórico de densidade populacional para cada amostra), foram calculadas correlações entre as principais componentes e a densidade populacional (tabela XXXIX).

Tabela XXXIX

Correlações entre a densidade populacional (em logaritmos) e as 8 primeiras componentes (CPs) calculadas sobre o rank dos dados em 653 amostras de sedimentos de corrente de Portugal Continental

Factor	R (spearman)	R (pearson)
CP1	-0.05	0.01
CP2	-0.24	-0.25
CP3	-0.09	0.08
CP4	0.46	0.47
CP5	0.17	0.18
CP6	0.08	0.13
CP7	-0.11	-0.15
CP8	-0.11	-0.14

A 4ª componente (tabela XXXIX) é a que melhor correlação apresenta com a densidade populacional. Este resultado vem de encontro à hipótese anteriormente referida, isto é, que a CP4 (P, Pb, Zn,...Cu,...; ver tabela XV) poderá estar relacionada com aspectos antropogénicos.

Com base nestes resultados, ensaiou-se a separação entre a parte “antropogénica” e a restante parte a que vamos chamar “natural”. Para tal, calcularam-se dados teóricos para a CP4 (CP4*) em função da densidade populacional, admitindo-se neste caso que os valores residuais de CP4* são os “naturais”. Na figura 43 são apresentados com escala de cores os dados “naturais” explicados pela CP4 e com símbolos os dados de “origem antropogénica” do mesmo factor.

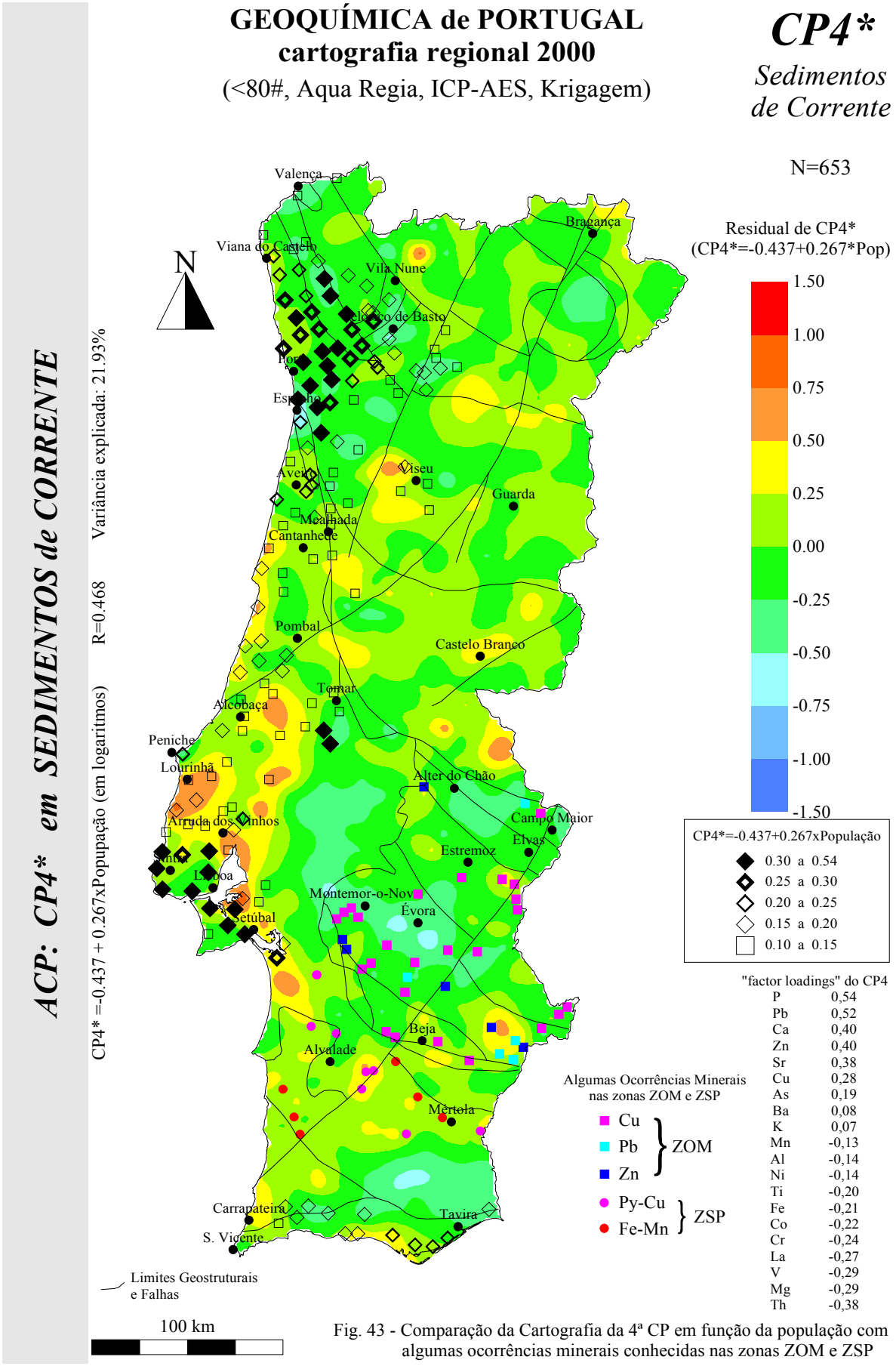
Como seria de prever, é junto aos grandes aglomerados populacionais (grande Lisboa e Guimarães-Braga-Porto-Águeda), que a imagem da CP4* (dados “naturais”) apresenta maiores diferenças relativamente ao CP4 (Fig. 43).

Esta regressão provocou um aumento de “scores” em algumas áreas, sendo de destacar o verificado na ZSP, nomeadamente na Faixa Piritosa, onde se conhecem diversas ocorrências minerais de pirites e Fe-Mn.

Uma outra abordagem acerca de anomalias pode ser realizada através da observação dos mapas de elementos com problemas analíticos ao nível do limite de detecção, como por exemplo o Ag, Bi, Cd, Mo, Sb, U, W, ou de outros elementos como o As, Cu, Pb, Zn, tentando observar anomalias locais (Anexo I). Segundo GOVETT (1983) valores anómalos positivos de alguns destes elementos, nomeadamente de Ag, As, Cu, Pb, W e Zn podem aparecer associados a diversos tipos de depósitos minerais.

O mesmo autor indica que os depósitos de sulfuretos estão associados a anomalias negativas de Ni, mas sem uma explicação para o facto. Por outro lado, o mesmo autor afirma que o Fe e Mn são indicadores regionais de depósitos de sulfuretos maciços, produzindo halos mais extensos do que os produzidos pelos elementos do minério, isto com base em estudos litogeoquímicos.

No entanto, segundo HOWARTH (1983), em sedimentos de corrente podem ser originadas falsas anomalias, devido aos processos de adsorção dos metais traço pelos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn.



Relativamente aos elementos com problemas ao nível de detecção, destacam-se o W e o U. A imagem geoquímica do primeiro (ver mapa e gráficos “box-plot” no Anexo I) caracteriza-se por apresentar os teores acima do limite de detecção de forma quase exclusiva na ZCI, tendência esta confirmada na tabela XI. Repare-se ainda que a tabela X sugere que este elemento é característico de Rochas Graníticas.

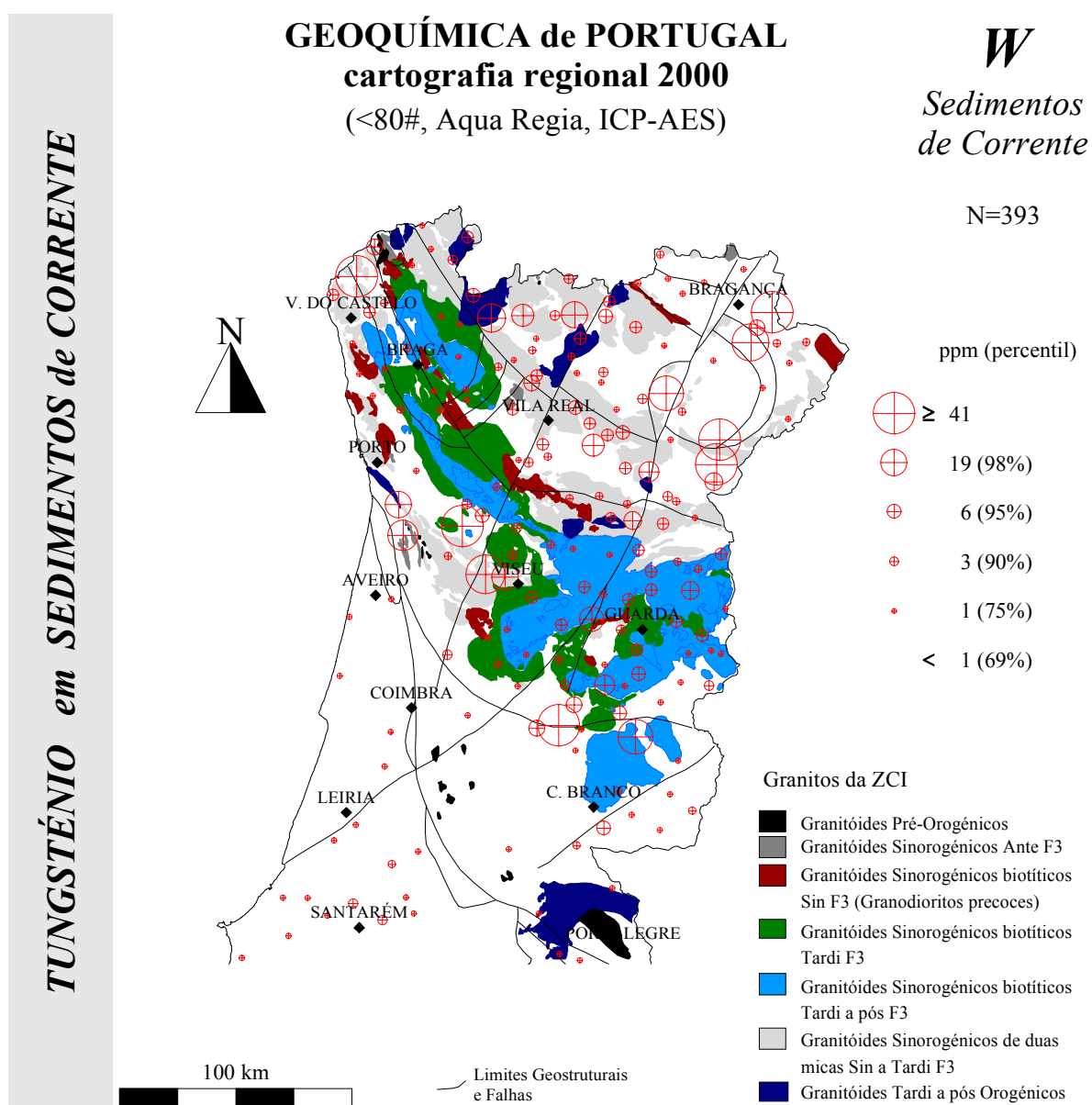


Fig. 44 - Comparação de teores de W em sedimentos de corrente com localização de Granitóides da ZCI (adaptado de FERREIRA et al., 1987)

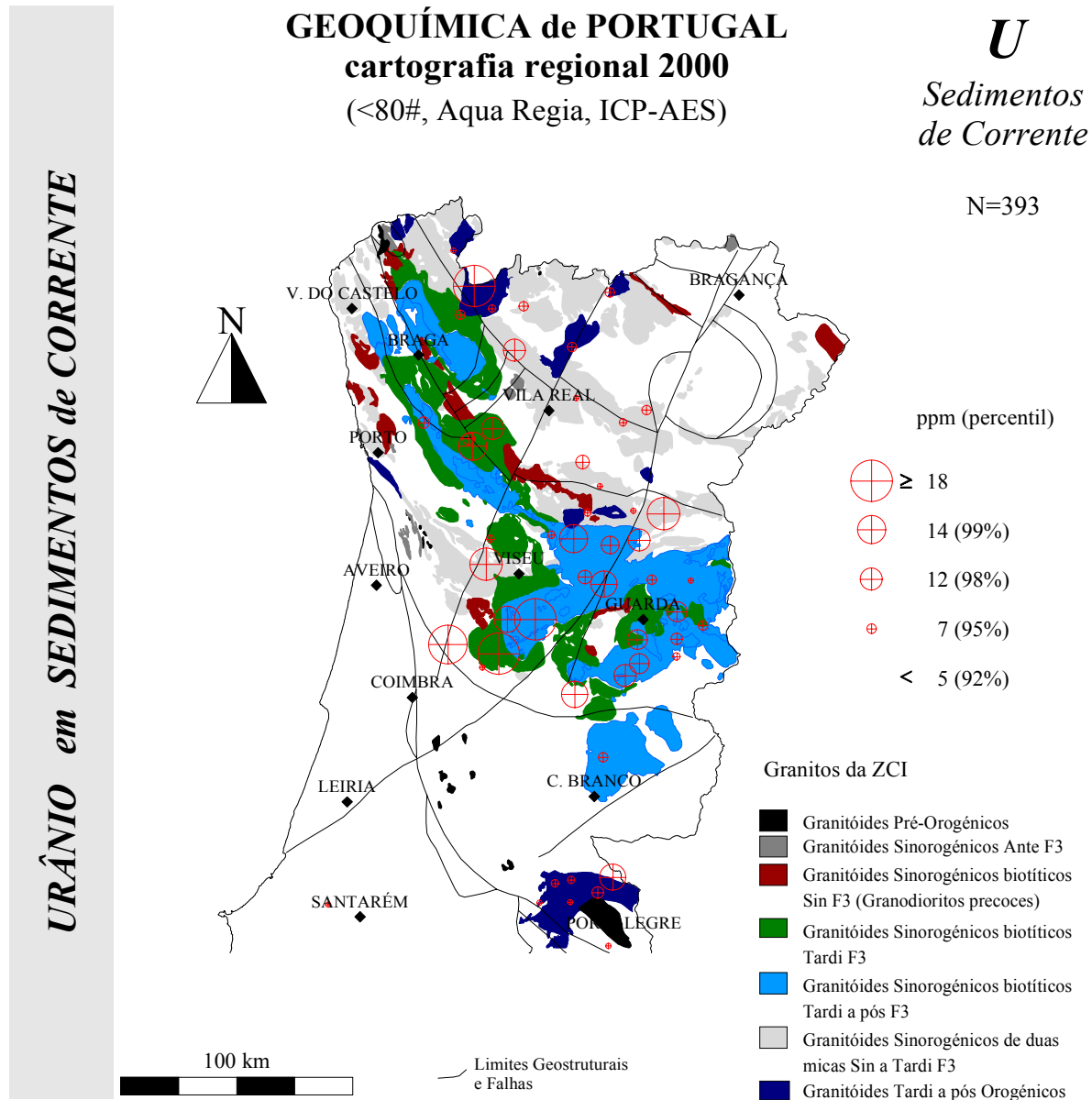


Fig. 45 - Comparação de teores de U em sedimentos de corrente com localização de Granitóides da ZCI (adaptado de FERREIRA et al., 1987)

Estes resultados estão de acordo com diversos autores, entre os quais SCHERMERHORN (1981), que considerou a ZCI como uma província metalogénica de Estanho e Tungsténio; confirma-se também a ideia de que a maioria das ocorrências minerais de W estão geneticamente ligadas à implantação de Granitóides calco-alcalinos (THADEU, 1965) durante a orogenia hercínica, nomeadamente aos Sin-orogénicos de duas

micas Sin a Tardi F3 ou Sin-orogénicos biotíticos Tardi a pós F3, isto a avaliar pela figura 44.

Os teores de Urânio acima do limite de detecção são praticamente exclusivos das amostras colhidas sobre Granitóides hercínicos da ZCI (ver “box-plots” do U) e estão alinhados preferencialmente numa direcção NE-SW. Estes factos confirmam a filiação granítica das ocorrências minerais deste elemento (figura 45) e a subordinação destas a estruturas de estilo alpino (THADEU, 1965). Parece ainda confirmar-se a ideia deste último autor segundo a qual existe uma sub-província metalogénica, pós-hercínica de Urânio.

Os teores de Antimónio (e talvez da Prata e do Bismuto) acima do limite de detecção parecem estar preferencialmente associados à ZCI (tabela XI; mapas e “box-plots” de Sb, Ag, Bi apresentados no Anexo I), embora de uma forma não tão clara como os dois elementos anteriores. Nesta zona geoestrutural o Ouro e a Prata aparecem frequentemente associados a sulfuretos, sobretudo de Antimónio e Arsénio, cuja distribuição apresenta uma certa zonalidade regional relativamente ao Tungsténio, facto este que leva alguns autores a admitir a existência na ZCI de uma província de Ouro – Prata – Volfrâmio (CERVEIRA, 1952; THADEU, 1973, 1989; GOINHAS, 1987). Espacialmente associado à antiforma do Douro observa-se um alinhamento de teores elevados de Sb, As, Zn, Pb, Ag, faixa esta considerada de grande potencial quanto àquele conjunto de elementos (GOINHAS, 1987).

Na ZCI são também conhecidas inúmeras ocorrências minerais nas quais o Cu ou Pb e/ou Zn surgem como elementos dominantes. A observação da imagem geoquímica destes elementos bem como do As (Anexo I) permite definir uma faixa de teores elevados ao longo da separação entre os sectores 2 e 3 da ZCI, prolongando-se também para Sul; este padrão geoquímico é também visível na cartografia dos “scores” da CP3 (Anexo III). Repare-se que a CP1 (Anexo III) também apresenta “scores” elevados naquela faixa, verificando-se, no entanto nesse factor um peso dominante do Fe ao contrário do que acontece na CP3. Embora aquelas ocorrências se encontrem espalhadas um pouco por toda a ZCI, este padrão geoquímico poderá indicar que esta faixa apresenta maior potencial em termos de Zn, Pb, Cu, do que a restante ZCI.

Refira-se ainda o potencial em Cr, Ni (Cu, Pt) referido por GOINHAS (1987) nos maciços ultra-básicos de Morais e Bragança, sobre os quais se regista anomalias positivas

bem definidas de Cr, Ni (ver mapas no Anexo I). Associadas aos peridotitos conhecem-se numerosas ocorrências de cromite embora pequenas e dispersas.

Podemos, pois, dizer que os resultados do presente trabalho estão de acordo com a ideia de que a Zona Centro Ibérica é uma província metalogénica, nomeadamente de W-Sn, metais preciosos e metais base e que engloba uma sub-província de Urânio. Estas características justificam o facto de, em termos de teores em sedimentos de corrente, o Arsénio ser o elemento que mais discrimina a ZCI (MG = 14 ppm) em relação à ZOM (MG = 4 ppm) e à ZSP (MG = 6 ppm).

GOINHAS (1987) refere a existência de quatro áreas metalogénicas na Zona de Ossa Morena (Fig. 46); três delas de sulfuretos polimetálicos e a quarta de sulfuretos disseminados associados aos pórfiros de Beja.

A resposta geoquímica dos sedimentos de corrente nesta zona mostrou-se mais ténue do que noutros casos já assinalados. Ainda assim é de referir que a maioria dos elementos apresenta um padrão geoquímico de acordo com a estrutura da ZOM, observando-se alinhamentos de teores preferencialmente com direcção NW-SE. Destaque-se a anomalia de Cu-As-Pb-Zn-Fe (Anexo I), também visível nas 1^a e 3^a CPs (Anexo III), espacialmente associada com a área metalogénica que passa por Estremoz (Fig. 46).

A Zona Sul Portuguesa, talvez a área de Portugal mais interessante em termos de potencial mineiro, nomeadamente em pirites maciças, apresenta teores médios elevados em Fe e Mn e também em Ni, Co e Cu (ver tabela XI). Os teores mais elevados destes elementos situam-se preferencialmente em dois alinhamentos paralelos e de direcção geral NW-SE (ver mapas dos Anexos I e IVb), coincidente com a orientação geral das estruturas da zona, onde, de resto, se observam preferencialmente ocorrências minerais de Fe-Mn (Fig. 14 e 46). No entanto, entre estes dois alinhamentos - onde se situam as principais ocorrências minerais conhecidas de pirites ricas em Cu e Zn-Pb - aqueles elementos apresentam, de uma forma geral, teores comparativamente baixos. Este facto poderá ser justificado, pela existência de solos enriquecidos em sulfatos (neste caso como produto da oxidação de sulfuretos) sugerido, de resto, pela existência de teores elevados em sulfatos

nas águas subterrâneas (Fig. 18) que ajudariam a lixiviar os metais (BJÖRKLUND, 1994; HEM, 1992).

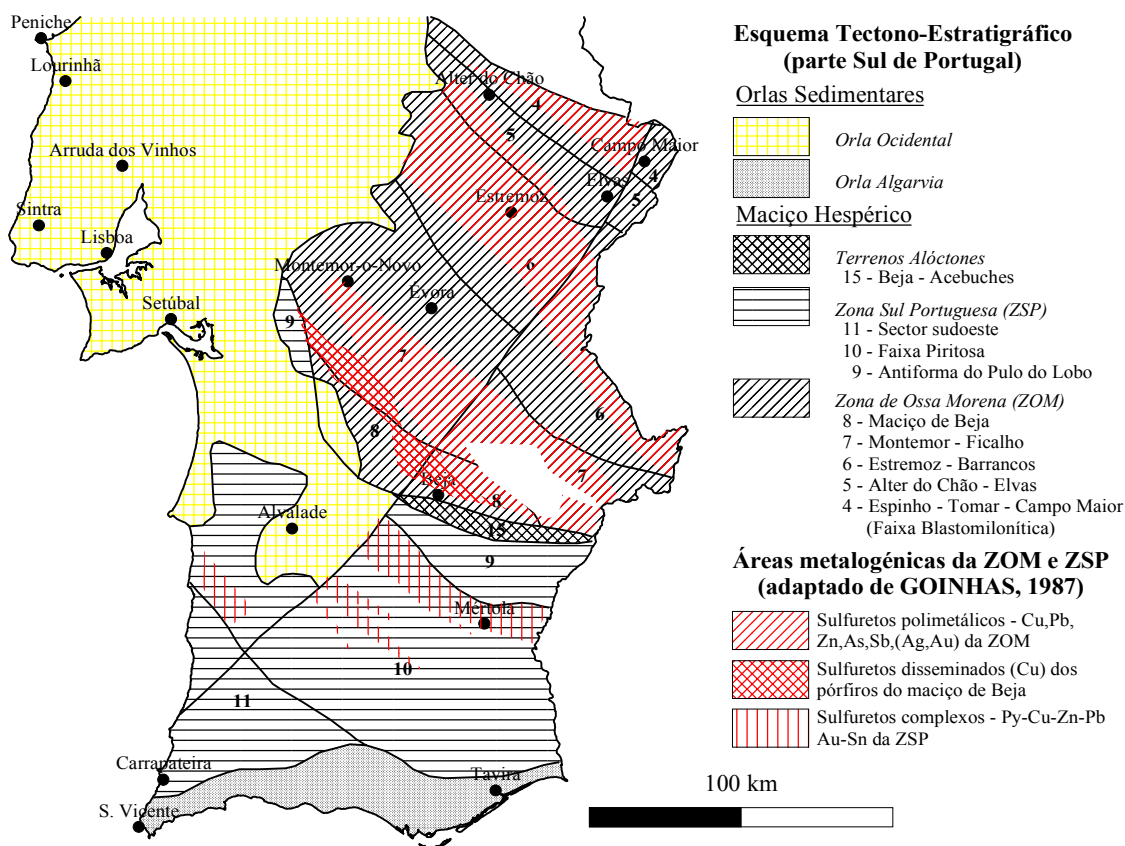


Fig. 46 - Áreas metalogénicas das ZOM e ZSP (adaptado de GOINHAS, 1987)

Em contrapartida, o padrão geoquímico de Pb e de forma menos nítida o Zn, ambos após dissolução com Água Régia e de Pb e Cu mas após dissolução com AcNH_4 , apresentam uma anomalia ligeiramente deslocada em relação aos restantes elementos acima citados, especialmente mais próxima da faixa onde se localizam as ocorrências de sulfuretos complexos conhecidas mais importantes, isto é, a SW de Alvalade (Fig. 46).

Para testar neste trabalho as ideias de GOVETT (1983) acerca deste tipo de depósitos minerais, produziu-se um mapa onde são apresentados os valores de $(\text{Cu}^* + \text{Pb}^* + \text{Zn}^*)/\text{Ni}^*$ (Fig. 47), onde o * indica que os dados de cada elemento foram divididos pela respectiva mediana, isto com o objectivo de equilibrar os pesos relativos dos elementos. Como se

pode observar na figura 47, a mancha de valores mais elevados coincide melhor com o alinhamento das principais ocorrências de sulfuretos complexos, sugerindo que a ideia testada está correcta.

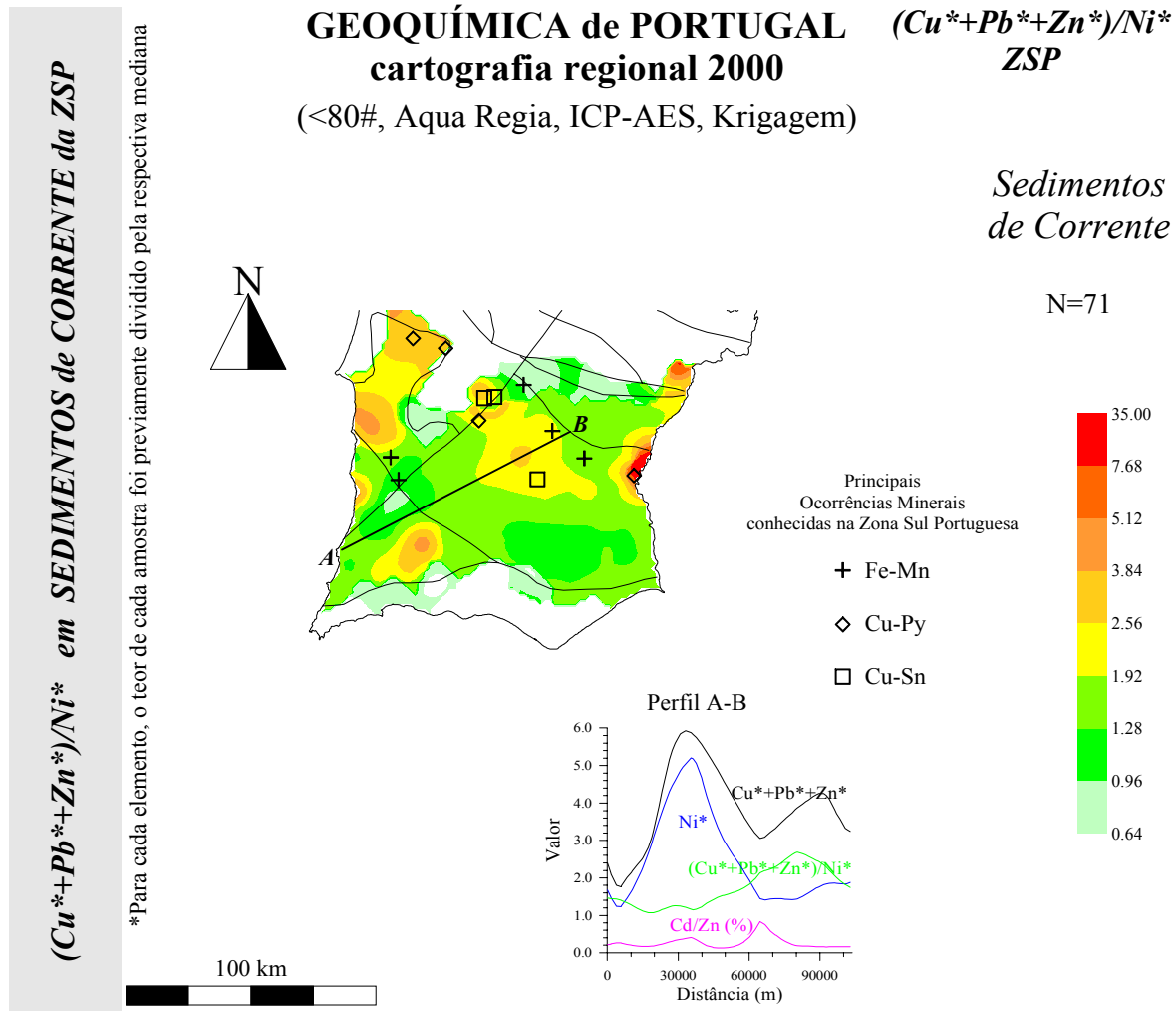


Fig. 47 - Cartografia da razão $(Cu^*+Pb^*+Zn^*)/Ni^*$ na ZSP e gráfico Distância/Valor obtido para várias razões ao longo do perfil A-B

ROSE *et al.* (1979) mostra alguns exemplos de anomalias de dispersão e zonamento ligados a filões polimetálicos e depósitos de substituição. Refere a propósito o uso de razões de elementos, entre os quais Ag/Cu, Pb/Bi, Cd/Zn. Esta última é aí apresentada como um indicador de depósitos de Pb-Zn em profundidade, inferindo também uma sequência de elementos (Te, Mn)-Cd-Ag-(Zn,Pb) quanto ao zonamento vertical.

A razão Cd/Zn (Fig. 48) nos sedimentos de corrente da ZSP mostram uma anomalia de orientação NW-SE, ligeiramente deslocada para SW se comparada com a figura 47, como se pode confirmar nos gráficos anexos ao mapa desta figura. Admitindo que aquela razão pode ser aplicada no caso da província da Faixa Piritosa, poderíamos concluir que na eventualidade de existirem corpos de minério mais para sudoeste, eles estariam a profundidades superiores.

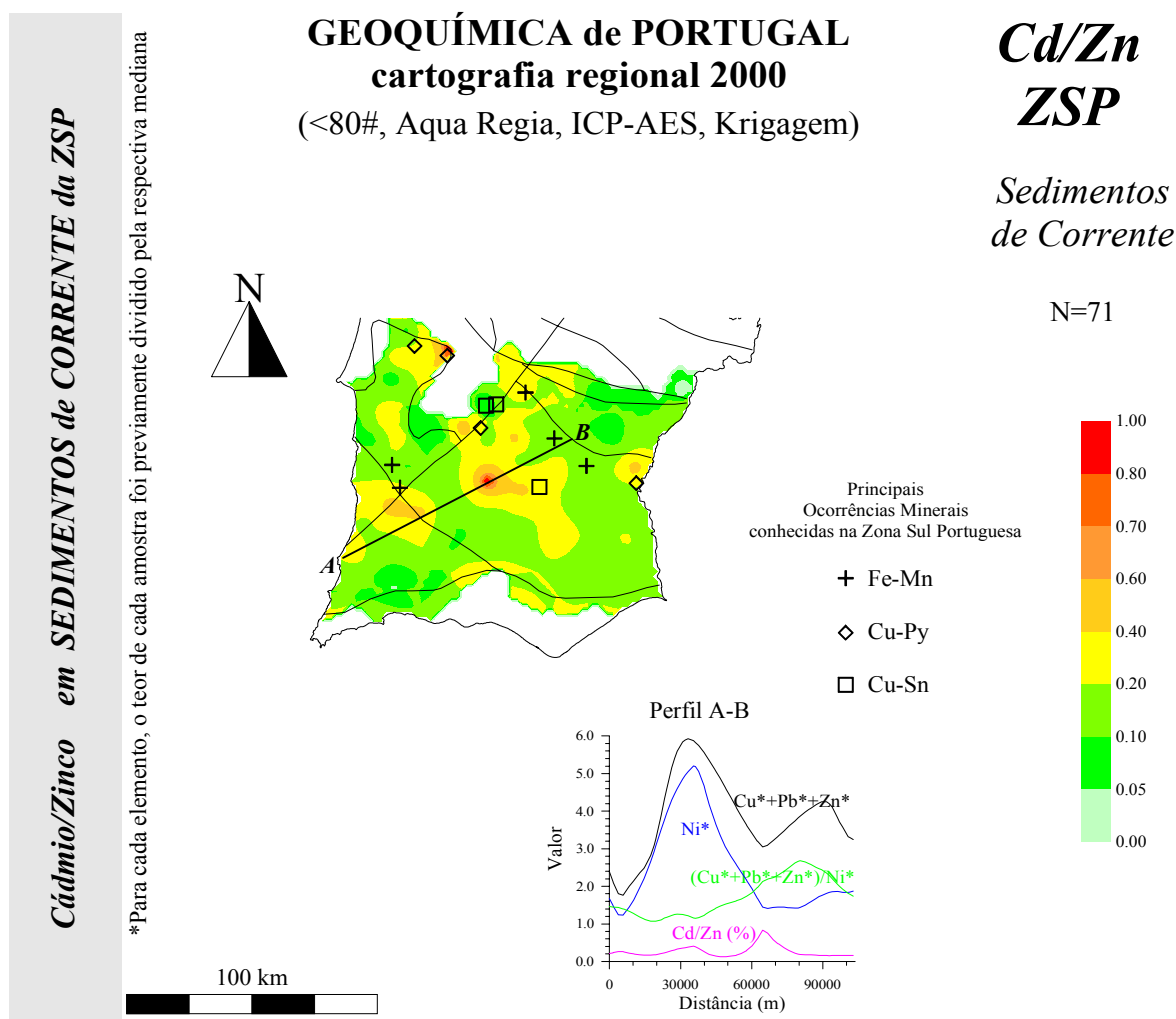


Fig. 48 - Cartografia da razão Cd/Zn (em percentagem) na ZSP e gráfico Distância/Valor obtido para várias razões ao longo do perfil A-B

ROSE *et al.* (1979) refere ainda a este respeito que é habitual que a auréola superficial do Ba esteja entre as mais fortes. Não surpreende pois, que o Ba (Anexo I)

apresente uma grande anomalia coincidente com a Faixa Piritosa, anomalia essa confirmada pela existência de residuais de Ba (Anexo IVb) sobre esta área. A semelhança entre a localização destas residuais e a figura 47 ajuda a confirmar a consistência destes resultados.

PADRÕES RELACIONADOS COM ACTIVIDADE HUMANA

O princípio base em protecção do solo tem a haver com a manutenção ou restauro da “multifuncionalidade” de um solo, a qual, sob o ponto de vista das necessidades humanas pode ser definido como a possibilidade de construção sobre esse solo, extracção de água subterrânea, obtenção de matérias primas e produção agrícola (VISSER, 1993).

A avaliação do nível de contaminação de um solo ou outro material natural pode ser feito sob duas perspectivas: 1) os teores de elementos potencialmente maléficos num determinado local podem ser comparados com os teores naturais nas áreas vizinhas (JELTSCH & PYY in TARVAINEN, 1996) ou 2) definição de valores de referência baseados em estudos sobre o efeito de toxicidade de elementos potencialmente maléficos (ADRIANO, 1986, 1992, refere efeitos cancerígenos de As-Co-Cr-Ni-V e outros elementos). Por exemplo, os valores do Ontário Minister of Environment – OME (BAUDO *et al.*, 1990) foram baseados na toxicidade em invertebrados bênticos, embora não tenham sido considerados os efeitos de bioacumulação bem como efeitos em espécies de vida longa.

Por um lado, o método 1) permitiria definir o grau de contaminação de um material, mas não teria em consideração os efeitos de possível toxicidade. Por outro, o método 2) apesar de ter em conta os limites de teor a partir do qual a toxicidade de um determinado elemento se faria sentir, é “cego” quanto aos valores de “background” desse elemento.

Para avaliar solos contaminados tendo em conta o método 2) é necessário que existam valores referência sobre os níveis aceitáveis de elementos e compostos potencialmente nocivos. Em vários países já foram estabelecidos ou propostos valores de referência. Por exemplo, JELTSCH & PYY (in TARVAINEN, 1996) propôs valores de referência para amostras de tilitos na Finlândia e BAUDO *et al.* (1990) para amostras de

sedimentos de lago na América do Norte, para uma série de elementos (tabela XL). Em geral os teores são divididos em três classes: abaixo do Valor Guia, o local estudado é considerado limpo; se excede o Valor Limite, o local é considerado fortemente contaminado; entre o Valor Guia e o Valor Limite, o local apresenta sinais de contaminação, pelo que terá que ser melhor estudado.

Tabela XL

Valores Guia (VG) e Valores Limite (VL) propostos por JELTSCH & PYY (in TARVAINEN, 1996) para 6 elementos e Nível sem Efeito (L3) e Nível de Tolerância (L5) propostos por BAUDO *et al* (1990) para 8 elementos. Estes 4 valores são apresentados em ppm excepto para o Fe (%). Refere-se também o número de amostras (e a respectiva percentagem) deste trabalho com teores superiores aos diferentes valores de referência.

Elemento	VG	Nº de amostras >VG	VL	Nº de amostras >VL	L3	Nº de amostras >L3	L5	Nº de amostras >L5
Fe %					2.0	396 (60.6)	4.0	83 (12.7)
Mn ppm					400	340 (52.1)	1110	86 (13.2)
As ppm					4	473 (72.4)	33	44 (6.7)
Co ppm	50	5 (0.8)	200	0				
Cr ppm	100	10 (1.5)	400	0	22	330 (50.5)	111	6 (0.9)
Cu ppm	100	18 (2.8)	400	3 (0.5)	15	434 (66.5)	114	15 (2.3)
Ni ppm	60	18 (2.8)	200	1 (0.2)	15	355 (54.4)	90	6 (0.9)
Pb ppm					23	229 (35.1)	250	2 (0.3)
V ppm	50	90 (13.8)	500	0				
Zn ppm	150	60 (9.2)	700	6 (0.9)	65	374 (57.3)	800	5 (0.8)

Repare-se que os valores de referência propostos por JELTSCH & PYY (in TARVAINEN, 1996) e por BAUDO *et al.* (1990) são em geral substancialmente diferentes. Este facto sugere que a utilização de valores de referência de outros países, poderá levar a interpretações erradas, uma vez que para além das eventuais diferenças em termos de materiais (por exemplo solos ou sedimentos de corrente, fracção granulométrica, etc.) e métodos de análise, é provável que existam diferenças quanto aos teores de fundo.

Este trabalho é resultado de análises em sedimentos de corrente. Este meio de amostragem apresenta certas especificidades, de tal forma que a sua composição química pode não traduzir directamente a qualidade dos solos ou da água.

Por estes motivos consideramos que a comparação entre teores do presente trabalho e teores de outros países é despropositada, sendo preferível tentar a detecção de padrões

anómalos ligados a actividade humana pela observação dos diversos mapas e gráficos que fazem parte do presente trabalho (ver Volume de Anexos).

Considerando que este é um estudo de âmbito regional, a regressão em função das Litologias e Zonas Geoestruturais, Al, Fe e Mn pode ser considerada como base para a análise de teores de fundo. Nas secções anteriores foram já feitas várias considerações acerca de resultados obtidos com base nestes princípios (Anexo IVb), o que permitiu definir os principais padrões geoquímicos relacionados com fenómenos regionais naturais. Por outro lado, as residuais resultantes deste estudo (Anexo IVb) indicariam fenómenos mais localizados, relacionados com aspectos antropogénicos ou outros não explicados pelo modelo.

Recorda-se aqui que a composição química das amostras reflecte predominantemente fenómenos naturais (incluindo províncias ricas em ocorrências minerais), como se pode deduzir pela variância explicada dos vários modelos de regressão ou das primeiras componentes resultantes da ACP (tabela XXXVIII). Assim, os teores elevados explicados por aspectos de origem antropogénica (incluindo aqui os teores elevados explicados por escombrelas de antigas minas) são casos esporádicos relativamente ao número total de amostras do trabalho.

Os dados que melhor indicação poderão dar relativamente a eventuais problemas ambientais são os relativos à análise após ataque com acetato de amónio, uma vez que este ataque químico extrai apenas a “fase móvel”. Por outro lado, os teores nas amostras provenientes de RC não são comparáveis com as restantes, uma vez que o referido ataque químico também destrói os carbonatos, libertando elementos que a eles estão ligados. A regressão realizada em função das Litologias, Zonas Geoestruturais, Al, Fe, Mn, Ca permitiu-nos “limpar” a influência não só dos carbonatos, mas também de outros eventuais aspectos de âmbito regional. A cartografia das residuais de Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn resultantes da referida regressão (Anexo IVc) permitem-nos identificar locais de possível contaminação antropogénica.

De referir a área Braga-Porto-Aveiro que apresenta residuais de Cr, Cu, Pb, Zn Ni; as residuais mais elevados de Pb, Cu, Zn, que se observam entre Aveiro e Porto deverão

traduzir uma mistura de efeitos antropogénicos de origem industrial e mineira, enquanto que as restantes residuais deverão relacionar-se com actividades industriais.

As residuais de Pb, Zn, Ni, Cu, Cr observados na área da Grande Lisboa deverão ser explicadas pela indústria pesada e pelo elevado tráfego automóvel.

A elevada densidade populacional e o conseqüente elevado tráfego automóvel são por certo outros motivos para a ocorrência de residuais nestas duas áreas.

Na área a Oeste do eixo Lisboa-Santarém observam-se residuais de Cu, Zn, que pelo menos em parte poderão estar relacionadas com a actividade agro-pecuária praticada aí de forma intensa.

As duas amostras situadas imediatamente a norte de Santarém (Torres Novas - Alcanena) apresentam residuais elevadas em Cr, motivadas, por certo, pelo tipo de indústria que aí se pratica – a indústria dos curtumes.

A Oeste de Leiria regista-se também uma residual de Cr que poderá estar relacionada com a ocorrência de betuminosos e gesso. Esta ideia é confirmada pelo facto de o As e o Ba (dados obtidos após ataque com aqua régia) também aí apresentarem residuais.

Junto a Bragança observa-se uma residual elevada de Ni que deverá ser de origem natural, dada a presença de rochas máficas – ultramáficas. As residuais de Zn e Ni observadas junto a Sines poderão também ter origem litológica, em virtude da presença de Gabros e Dioritos.

No restante Maciço Hespérico observam-se outras residuais, nomeadamente de Cu, Pb, Zn, que estão espacialmente associadas a antigas explorações mineiras, como são os casos das Minas de São Domingos a SE de Beja; da Preguiça a E de Beja; Alandroal a E de Évora; Campo Maior-Arronches a SE de Portalegre; Panasqueira a NW de Castelo Branco; Nelas a Sul de Viseu; Rio de Frades entre Viseu e Porto; Riba d'Alva a meio caminho entre Bragança e Guarda.

De uma forma geral, a localização das residuais resultantes da regressão dos dados obtidos após ataque com aqua régia em função dos mesmos factores atrás enumerados (Anexo IVb), confirmam o que acima foi referido. Refira-se de uma forma especial o As, cujas residuais mais elevadas estão sempre espacialmente associadas a antigas explorações

mineiras, sendo por isso o elemento que melhor traduz nos sedimentos de corrente portuguesas as actividades humanas relacionadas com a exploração mineira.

Valores de Referência

O conhecimento da variabilidade geoquímica natural é fundamental para o estabelecimento de critérios legislativos ambientais adequados por parte das autoridades competentes.

A não existência de qualquer tipo de valores de referência para o Ambiente em Portugal está na base desta discussão.

Sendo este o primeiro trabalho de cartografia geoquímica realizado em Portugal Continental, que por isso mesmo permitiu ter uma primeira imagem geoquímica de Portugal Continental no seu todo, não podíamos deixar de apresentar uma proposta de Valores de Referência. Isto porque os dados que compõem este trabalho constituem uma primeira aproximação do tipo de dados-base que deveria ser tido em conta em estudos de avaliação ambiental.

Esta proposta é discutível por vários motivos. Por um lado e como já foi referido anteriormente, os teores em sedimentos de corrente podem não traduzir a composição química dos Solos ou das Águas adjacentes; por outro, este trabalho não inclui estudos sobre a toxicidade de elementos ou os níveis de teor em sedimentos de corrente a partir dos quais um determinado elemento provoca efeitos maléficos. Deverá ter-se ainda em conta o facto de estas amostras corresponderem à fracção <180mm de sedimentos de corrente e de terem sido analisadas após ataque químico com água régia, por ICP.

Assim, mais do que uma proposta, este é um exercício sobre a qualidade dos sedimentos de corrente de Portugal tendo por base o teor de alguns elementos nas amostras que fazem parte deste trabalho, não sendo nossa intenção fazer extrapolações para os Solos ou Águas.

Os elementos apresentados são As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn (tabela XLI), todos eles passíveis de causar efeitos maléficos ao Homem e/ou animais e/ou plantas. Para outros como o Cd, U não o fazemos porque os dados deste trabalho não permitem identificar os teores naturais ou de fundo, como já foi referido anteriormente.

A escolha do valor mínimo a partir do qual se poderá considerar que uma determinada amostra tem um teor anómalo num determinado elemento (“treshhold”) é discutível. Em termos estatísticos qualquer dos valores tabelados (tabela XLI) poderia servir para esse efeito. O facto de os dados deste trabalho constituírem populações com distribuição complexa (ver os gráficos de frequência cumulada junto aos mapas do Anexo I), motivada por diversas razões, nomeadamente diferentes “backgrounds” geológicos, dificulta bastante a determinação desse “treshhold”.

Na tabela XLI são apresentados alguns valores estatísticos calculados a partir dos dados deste trabalho (máximo observado, percentil 95, percentil 98, L'1, L'2, GM*GD²; MMe*), alguns dos quais poderão ser uma boa aproximação ao limite mínimo de teor anómalo.

Tabela XLI

Alguns estatísticos (ppm) calculados para 8 elementos. Entre parêntesis é indicado o número de amostras acima do valor indicado.

Elemento	Max	Percentis		Valores elevados			Valores extremos
		95p	98p	MMe*	GM*GD ²	L'1	L'2
As	2234	42	85	61 (20)	78 (15)	109 (9)	791 (4)
Co	155	23	29	76 (2)	40 (6)	92 (1)	600 (0)
Cr	305	60	74	91 (10)	86 (12)	133 (5)	540 (0)
Cu	817	69	126	96 (20)	104 (17)	150 (9)	686 (2)
Ni	371	52	63	135 (3)	115 (4)	289 (1)	2692 (0)
Pb	1378	65	85	51 (46)	70 (25)	79 (17)	224 (2)
V	143	69	91	104 (9)	95 (10)	136 (2)	471 (0)
Zn	2365	203	281	230 (20)	315 (12)	329 (12)	1069 (2)

95p = percentil 95; 98p = percentil 98; Max = máximo observado; GM = média geométrica; GD = desvio geométrico; MMe* = máximo teor esperado após regressão em função das Litologias, Zonas Geoestruturais, Al, Fe, Mn; L'1 = 3°Q + 1,5*H; L'2 = 3°Q + 3*H; H = 3°Q-1°Q; 3°Q = terceiro quartil; 1°Q = primeiro quartil; L'1 e L'2 foram calculados com os logaritmos.

Por uma questão de coerência, vamos considerar de forma privilegiada os estatísticos usados para a construção dos “box-plots” exibidos no Anexo I, isto é, os estatísticos L'1 e

L'2 para definir respectivamente os valores anómalos de primeira ordem e os valores anómalos de segunda ordem.

Como se pode ver pela tabela XLI, os valores de L'1 são sempre mais elevados do que os valores do percentil 95, MMe* e GM*GD² e quase sempre mais elevados do que o percentil 98, pelo que ao utilizarmos aquele estatístico estamos a reduzir ao mínimo o número de amostras consideradas anómalas, isto é, estamos a minorar o risco de se considerarem amostras anómalas erradamente.

Das 653 amostras deste trabalho apenas 41 (6,3 %) apresentam teores anómalos de 1^a ordem e destas, apenas 8 registam teores anómalos de 2^a ordem (Fig. 49), isto para os oito elementos indicados.

A maioria destas 41 amostras está espacialmente associada a antigas explorações mineiras. Destacam-se aqui os teores anómalos de 2^a ordem observados junto das minas de S. Domingos, Preguiça, Alandroal, Panasqueira, Rio de Frades, Pintor e Braçal, cujas escombrelas terão sido determinantes para a ocorrência de teores tão elevados nessas sete amostras.

Alguns dos teores anómalos observados não deverão ser consequência de ocorrências minerais ou escombrelas associadas. São os casos de três amostras situadas entre Braga e Porto, uma a NE de Santarém e cinco na região Lisboa – Setúbal. Nestas nove amostras é mais provável que os teores anómalos sejam resultado da intensa actividade industrial e densidade populacional elevada. A sul de Setúbal observam-se duas amostras (quatro, se considerarmos teores acima de 51 ppm) com teores anómalos de Pb, difíceis de explicar à luz dos argumentos anteriormente expostos.

Em vários trabalhos é provado que o Pb e outros metais pesados poderão ser transportados por via aérea e depositados a grandes distâncias (MONTAGNINI *et al.*, 1984; PETRIE, 1974; WILLIAMS, 1974; CAWSE, 1974; CHOW & EARL, 1970; HEM, 1992). CHOW *et al.* (1973) refere que a poluição de chumbo, derivada da combustão dos aditivos de Pb na gasolina, se reflecte no aumento do fluxo de Pb para os sedimentos da Bacia Costeira do Sul da Califórnia.

Amostras com Teores superiores a L'1 e L'2 em SEDIMENTOS de CORRENTE

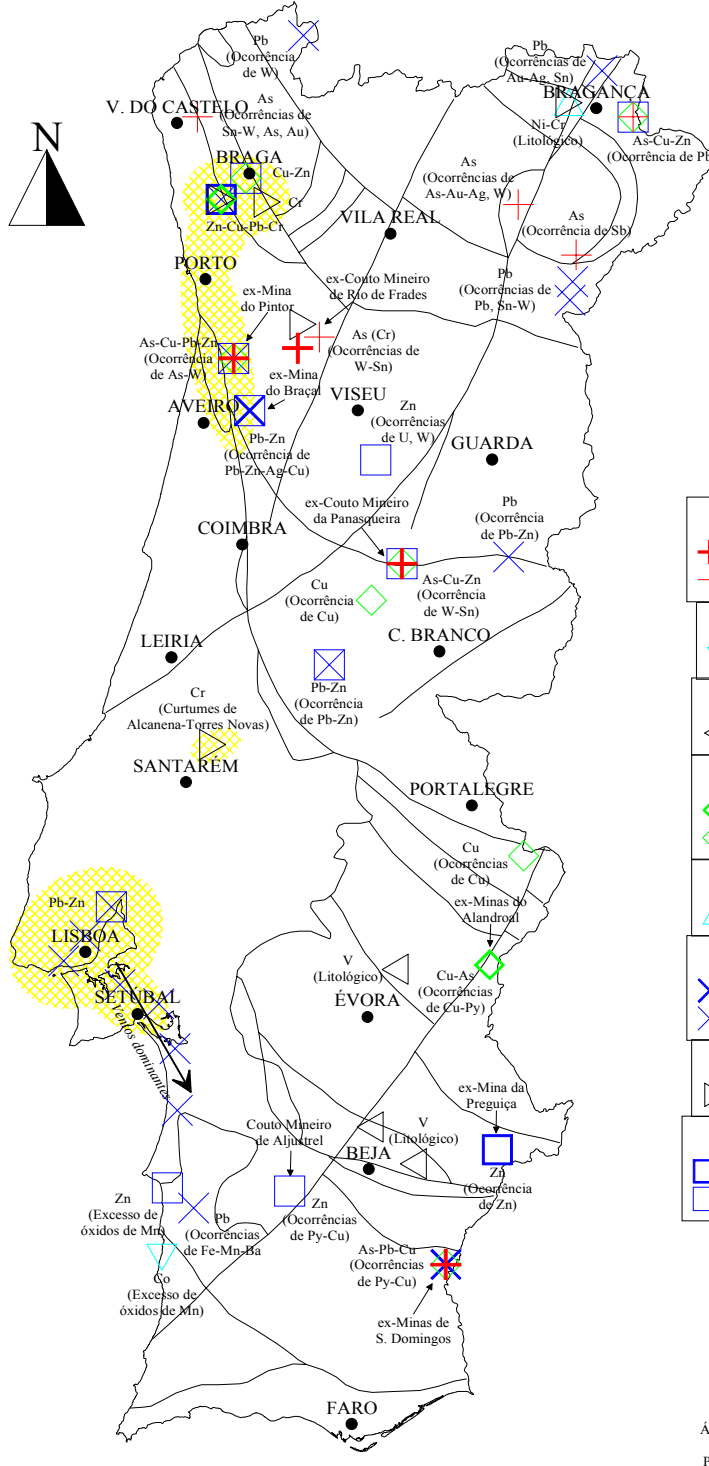
GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES)

Amostras com Teores >L'1 e >L'2

Sedimentos de Corrente

N=41

Número de Amostras
 L'2
 L'1



As (ppm)		
+	791 a 2234	4
+	109 a 791	5
Co (ppm)		
▽	92 a 155	1
Cr (ppm)		
◁	133 a 305	5
Cu (ppm)		
◇	686 a 817	2
◇	150 a 686	7
Ni (ppm)		
△	289 a 371	1
Pb (ppm)		
×	224 a 1378	2
×	79 a 224	15
V (ppm)		
▷	136 a 143	3
Zn (ppm)		
□	1069 a 2365	2
□	329 a 1069	10

$L'1 = 3^{\circ}Q + 1,5xH$; $L'2 = 3^{\circ}Q + 3xH$
 onde $H = 3^{\circ}Q - 1^{\circ}Q$; $1^{\circ}Q$ =percentil 25; $3^{\circ}Q$ =percentil 75
 Nota: Foram usados os logaritmos dos teores

— Limites Geostruturais e Falhas

100 km

Áreas Industrializadas e com Densidade Populacional elevada

Fig. 49 - Localização das amostras com teores acima dos estatísticos L'1 e L'2, observados para As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn. Junto é apresentada uma possível justificação.

Assim, uma possível mas bastante discutível explicação daquele padrão geoquímico poderá ser o transporte aéreo a partir de fontes emissoras de Pb, como são os casos da indústria “pesada” e do elevado tráfego automóvel existentes na Grande Lisboa. Esta justificação é sugerida pelo facto de a direcção dos ventos dominantes (Fig. 49) coincidir com o alinhamento das amostras anómalas. Os mapas de Pb (Anexos I, IVb, IVc) e o Factor 4 (Anexo III) ajudam a reforçar esta justificação.

APLICAÇÕES

Segundo DARNLEY *et al.* (1995) uma base de dados geoquímica contém informação relevante para a resolução de problemas ambientais e económicos ligados a áreas tão distintas como a saúde humana e animal, a fertilidade dos solos, a agricultura, a floresta, o abastecimento de água e irrigação, aterros de resíduos, prospecção, exploração e transformação de recursos naturais, indústria e o uso da terra em geral. Por outro lado, DARNLEY & GARRETT (1990) consideram que os mapas geoquímicos produzidos apenas com base em sedimentos de corrente constituem uma boa referência para cartografia geológica, prospecção mineira, estudos metalogénicos, agricultura, florestação, planeamento do uso da terra e ciências ambientais em geral.

Neste trabalho ficou claro que a composição química das amostras de sedimentos de corrente de Portugal depende fortemente das Litologias, Zonas Geoestruturais e províncias metalogénicas, comprovando-se a sua utilidade em termos de prospecção de recursos naturais.

A informação disponível também poderá ter utilidade para as ciências ambientais, uma vez que este trabalho constitui a primeira e quase única referência existente no nosso país que reflecte a composição geoquímica do ambiente superficial em Portugal Continental no final do século XX.

De seguida iremos mostrar, de uma forma resumida, outras possibilidades de aplicação dos dados geoquímicos deste trabalho.

Agricultura e Floresta

A qualidade de um solo usado para fins agrícolas depende, entre outros factores, dos nutrientes passíveis de ser utilizados pelas plantas.

Um mapa geoquímico de Portugal Continental produzido com base em sedimentos de corrente, embora não indique directamente os nutrientes disponíveis nos solos, pode, no entanto, dar uma informação qualitativa geral sobre o enriquecimento / empobrecimento de umas áreas relativamente a outras.

A dependência das plantas e animais relativamente a certos nutrientes é sobejamente conhecida. Por exemplo, a resistência das plantas a doenças provocadas por fungos depende da existência de Cu disponível (KAURANNE & SILLANPAA, 1992); a deficiência no mesmo elemento em animais provoca anemia (MUSTONEN in TARVAINEN, 1996); o encaracolamento de folhas nas plantas e perda de cabelo, rigidez das articulações, deficiências no crescimento e na reprodução nos animais, são sintomas frequentemente relacionados com deficiência em Zn (MUSTONEN in TARVAINEN, 1996) ou com Mn (KAURANNE & SILLANPAA, 1992).

O índice $Al/(Ca+Mg+K)$ foi aplicado por RAISANEN (in TARVAINEN, 1996) para medir a susceptibilidade para a acidificação dos solos, tendo chegado à conclusão que os solos mais vulneráveis à acidificação são os constituídos pelo próprio “bedrock” e terrenos de areias e cascalheiras, bem como aqueles que apresentam um valor daquela razão superior a 2,5 (em equivalentes).

Neste contexto, a composição química dos sedimentos de corrente, poderia indicar que, de uma forma geral, as zonas graníticas do centro do país bem como as Bacias do Tejo e Sado seriam as áreas do país com menor potencial nutritivo, enquanto que outras áreas (p. ex.: a ZSP em relação ao Mn) poderiam indicar nutrientes a um nível eventualmente tóxico. Por outro lado, o mapa do índice $Al/(Ca+Mg+K)$ (Fig. 50) revelaria que genericamente as área graníticas, a Bacia do Tejo e Sado e o litoral alentejano apresentariam maiores problemas quanto à acidificação dos solos.

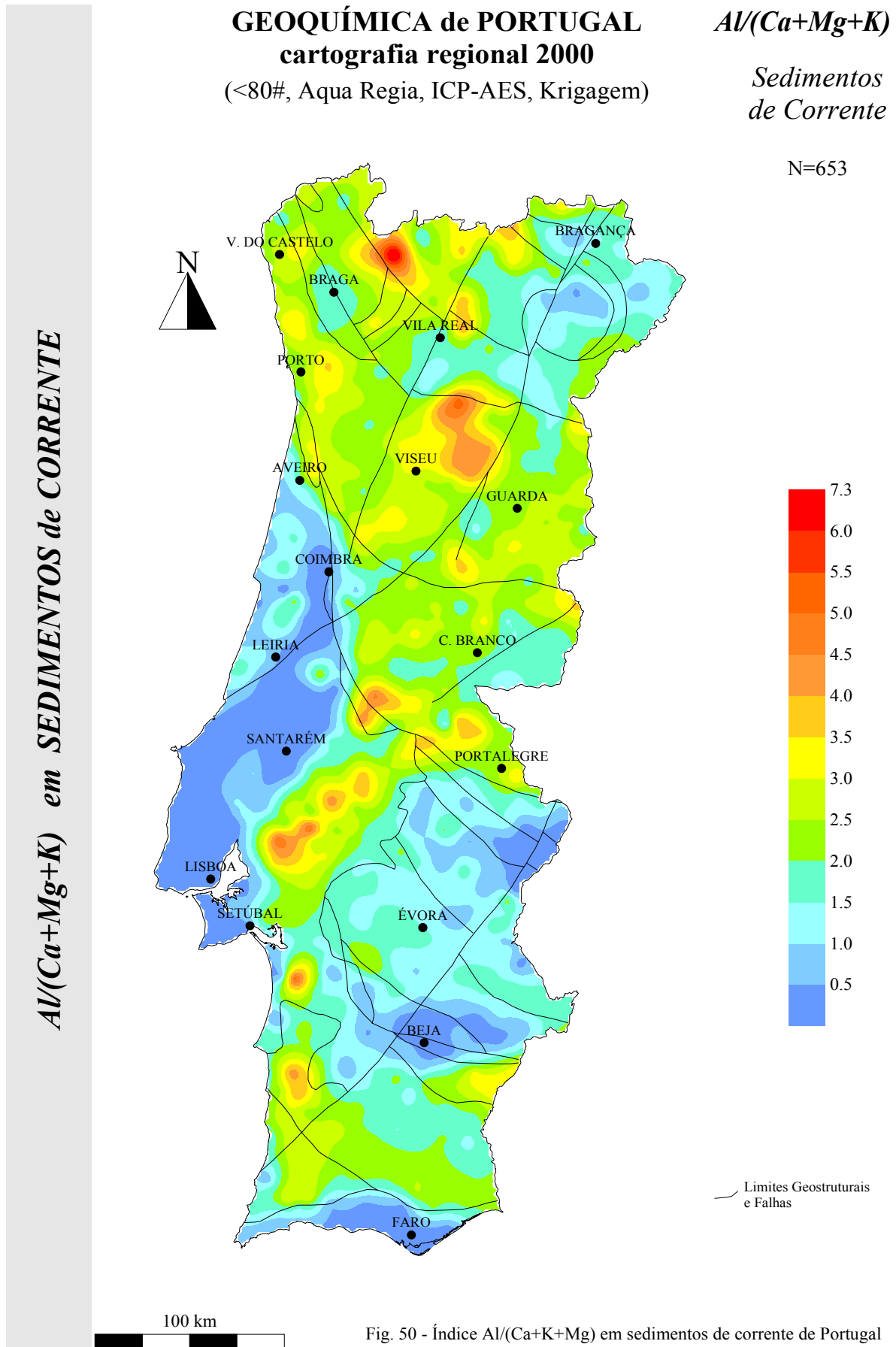


Fig. 50 - Índice Al/(Ca+K+Mg) em sedimentos de corrente de Portugal

GEOQUÍMICA de PORTUGAL
cartografia regional 2000
 (<80#, Aqua Regia, ICP-AES, Krigagem)

GEIndex
Sedimentos de Corrente

N=653

$(K+Mg+Ca)-(Al+Fe+Mn)$ em SEDIMENTOS de CORRENTE

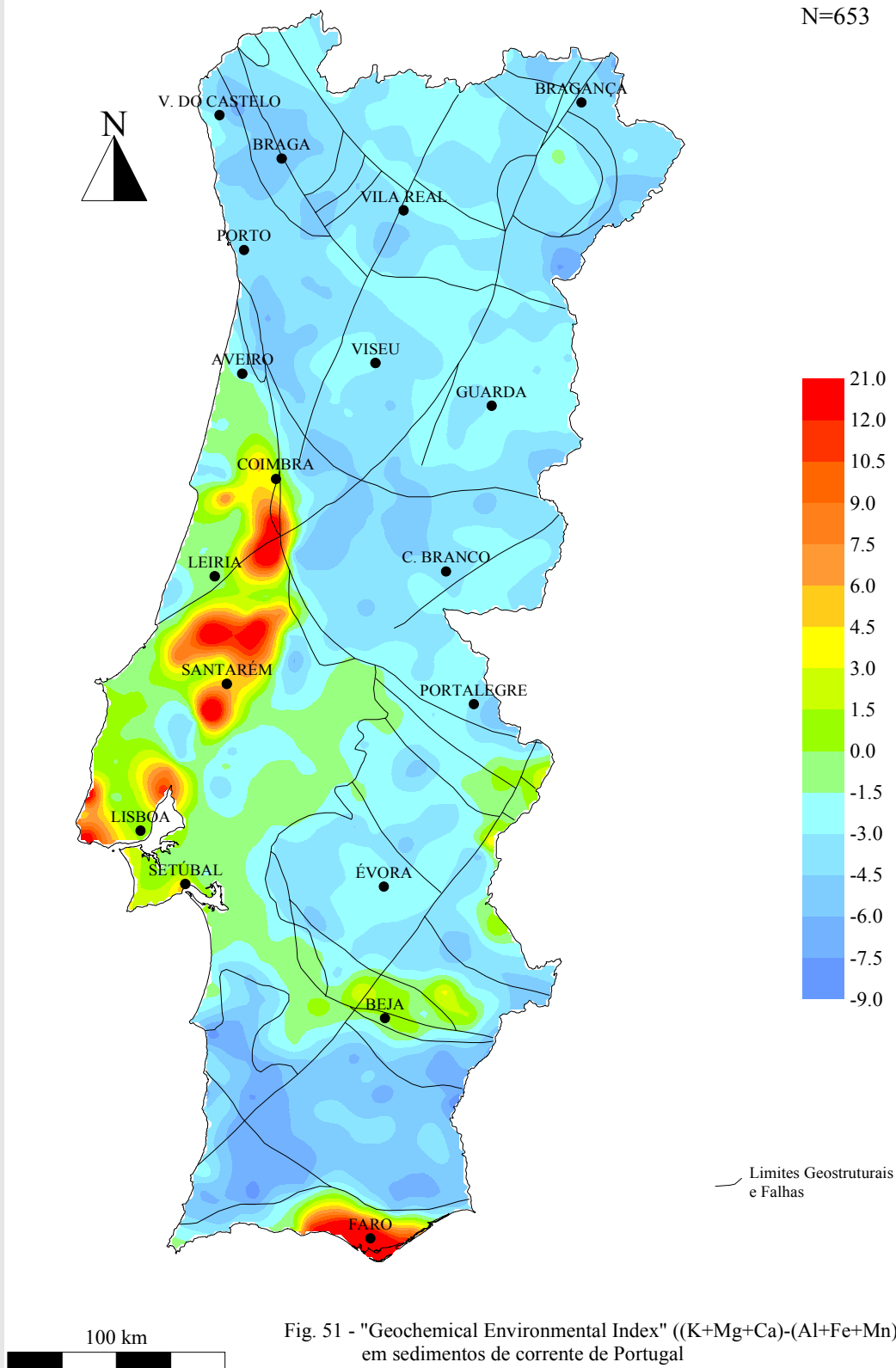


Fig. 51 - "Geochemical Environmental Index" $((K+Mg+Ca)-(Al+Fe+Mn))$ em sedimentos de corrente de Portugal

Valores baixos do *índice geoquímico ambiental* $((K+Mg+Ca)-(Al+Fe+Mn))$ em tilitos foram relacionados com índices elevados de “scleroderris canker” em pinheiros (HARI *et al.*, 1991). Este índice foi calculado e cartografado (Fig. 51) mostrando áreas em Portugal Continental onde problemas semelhantes poderão ocorrer.

Geomedicina

A Biosfera depende de muitos dos elementos químicos existentes no meio ambiente, sendo que a sua ocorrência quer em excesso quer por defeito pode ter efeitos benéficos ou nocivos nos seres vivos consoante as características particulares de cada elemento.

Apesar de existir alguma controvérsia quanto à eficácia do uso de dados geoquímicos na predição de deficiência ou excesso de elementos traço (MILLS *et al.*, 1985), a geoquímica de sedimentos de corrente constitui um útil guia quanto a problemas de saúde animal em regiões temperadas (THORNTON, 1983; AGGETT *et al.*, 1988), mesmo nos casos em que grande parte da alimentação animal é importada.

A “geomedicina” tem como objectivo científico o estudo da influência dos factores ambientais naturais na distribuição geográfica de problemas nutricionais e patológicos da saúde humana e animal (LAG, 1983). Ao longo dos últimos anos têm sido encontradas correlações entre patologias e distribuição de elementos. Por exemplo, áreas com teores acima da média em Pb foram relacionados com elevados índices de esclerose múltipla (WARREN, 1959); índices elevados de cárie dentária foram relacionados a teores baixos em F nas águas (PARVIAINEN *et al.* 1977); foi detectada uma maior incidência de cancro do pulmão em áreas graníticas enriquecidas em U e Th do que noutras áreas (PIISPANEN & NUUTINEN, 1988); nos Estados Unidos foi sugerido que o As na água potável constituía um risco de cancro comparável ao risco que constitui o tabaco ou o nível de radon nas habitações (SMITH *et al.*, 1992); ARORA (1988) demonstrou que a deficiência de Zn e Cu e excesso de Se em animais predominante em certas regiões da Índia podem estar relacionadas respectivamente com deficiências e excesso nos solos, rações e forragens.

Os mapas com base em sedimentos de corrente que apresentamos neste trabalho (Anexo I), indicam que diversas áreas de Portugal Continental estão enriquecidas nos

elementos acima referidos (p. ex.: As na ZCI, Pb em Braga-Porto-Aveiro, U e /ou Th nas Beiras e no Minho) e noutros com potenciais efeitos maléficos. A realização de trabalhos de investigação no âmbito da geomedicina poderá ajudar a tomar medidas preventivas e/ou correctivas em termos de saúde humana e animal.