

## 1. INTRODUÇÃO

*“A high quality geochemical database is pertinent to a wide range of investigations in the earth and life sciences, and should be considered as an essential component of environmental knowledge. Detailed information about the natural variability of the geochemical background is pertinent to administrative and legal issues as much as to scientific research. Sustainable long-term management of environmental and mineral resources is dependant upon a comprehensive and reliable database. The International Geosphere-Biosphere Program on Global Change requires information on current conditions. Important aspects of change cannot be measured, or their consequences anticipated, unless the present composition of the earth’s surface materials is known.” (DARNLEY et al., 1995)*

A camada superficial da Terra contém todos os elementos químicos envolvidos nos processos biológicos, bem como todos os elementos explorados pelo Homem. A importância dos elementos em termos biológicos e/ou industriais não está relacionada com o respectivo teor médio na Crusta. O teor médio dos elementos maiores, tais como Na, Mg, Al, Si, K, Ca e Fe, nos materiais da superfície terrestre é superior a 1 por cento; os teores médios dos chamados elementos menores, Ti, P, S e Mn, variam entre 1.0 e 0.01 por cento; alguns elementos traço de interesse biológico, tais como, o Be, B, As, Mo e U têm teores médios da ordem de 0.0001 por cento, ou seja uma parte por milhão (ppm); outros elementos com significado biológico, entre os quais o Ag, Cd, Sb, I, Hg e Tl têm teores médios da ordem de 0.1 ppm; e outros elementos como o Pt e Au são ainda menos abundantes.

A cartografia geoquímica começou por ser um método de prospecção mineira, praticada em pequenas áreas (algumas dezenas de quilómetros quadrados). Desde os anos cinquenta, foram descobertos por todo o mundo muitos depósitos minerais recorrendo a esta metodologia de prospecção (THORNTON & HOWARTH, 1986). Depois dos anos vinte e partindo da investigação sobre a composição em elementos traço dos solos, surgiram aplicações da cartografia geoquímica na Biologia. À medida que foram surgindo

mapas geoquímicos cobrindo grandes áreas, fizeram-se associações empíricas entre uma série de fenómenos bioquímicos e os teores em elementos traço (THORNTON 1983, 1993). Mais recentemente, à medida que se foram conhecendo melhor os valores do fundo geoquímico natural, foi reconhecido que para se identificar e quantificar a poluição antropogénica é fundamental a existência de mapas que mostram os valores do “background” natural.

Só com o desenvolvimento tecnológico dos métodos analíticos, nos últimos 50 anos, foi possível estabelecer a importância do papel desempenhado por elementos traço, tais como, Co, Mo, Cr, Se, F, Sn e V nos processos biológicos (KOROS in PAIS, 1989), sendo que com o passar do tempo e com o aparecimento de técnicas analíticas cada vez mais sensíveis se têm vindo a descobrir mais elementos com importância bioquímica. Provavelmente para cada um dos organismos há uma gama de teores óptima para um dado elemento, isto para a grande maioria dos seres vivos. Fora desta gama de teores poder-se-ão observar efeitos nocivos causados quer por excesso quer por defeito do elemento em questão. A expressão ‘Geomedicina’ foi introduzida por LÅG (1983), para denominar a área científica que estuda a relação entre factores ambientais e distribuição geográfica de problemas patológicos e nutricionais na saúde humana e animal. Existem já vários casos registados de relação causa-efeito entre excesso/defeito de elementos traço (p. ex.: I, F, Se e As) no ambiente e saúde humana (CROUNSE *et al.*, 1983; LÅG, 1983, 1991).

Devido à influência que a superfície geoquímica tem sobre a biosfera é importante saber onde e como estão distribuídos os elementos no seu estado natural e onde poderão ter sido redistribuídos pelo Homem. A abundância natural dos elementos nos meios amostráveis da superfície pode variar de 2 a 3 ordens de grandeza até 5 ou 6 se incluirmos amostras de alguns depósitos minerais. Esta variação de teores é produto de processos geológicos, ambientais e pedológicos.

Uma base de dados geoquímica bem como a sua representação sob a forma de mapa tem um interesse directo sobre a ocupação humana e a exploração da superfície terrestre. A necessidade de uma base de dados geoquímica adequada aumenta com a população. Dentro de 50 anos a população mundial poderá exceder 8 mil milhões de pessoas (ARIZPE *et al.*, 1992), a que corresponderia um aumento de cerca de 50 % relativamente aos números actuais (5.5 mil milhões). Inevitavelmente a expansão da população mundial irá

provocar um acréscimo na exploração dos recursos minerais, dos terrenos agrícolas, das florestas, da água e do espaço habitacional, e uma vez que a maioria das pessoas aspiram a um nível de vida cada vez melhor, a pressão sobre estes recursos aumentará ainda mais. Para que a humanidade se antecipe a todos estes problemas e o faça de uma forma racional, será essencial estabelecer uma base de dados que diga respeito a todos os tipos de recursos, bem como a todos os aspectos relacionados com o ambiente. Actualmente a base de dados geoquímicos que existe é incompleta e sem critérios uniformemente sistematizados, o que poderá levar a que não sejam ponderados factos significativos relacionados com as ciências do ambiente e se tomem decisões políticas inadequadas.

Existem de facto preocupações públicas e científicas relativamente às consequências da “Global Change”, como o prova a existência de conferências mundiais sobre o ambiente, como a do Rio de Janeiro realizada em 1992. No entanto é preciso notar que só se poderão medir essas mudanças se forem conhecidas as condições actuais, e para que o Homem se antecipe às consequências dessas mudanças é necessário conhecer previamente todas as variáveis aí envolvidas.

## **PONTO DA SITUAÇÃO**

Nos anos 40 realizaram-se os primeiros trabalhos com o objectivo de produzir um mapa geológico da Terra. Foi publicada a primeira edição em 1989 por uma comissão do IUGS (International Union of Geological Surveys) propositadamente criada para o efeito. Qualquer estudo de processos à escala global ou continental exige a sistematização dos dados para os parâmetros de interesse. A compilação de qualquer mapa a este tipo de escalas exige o estabelecimento de critérios de comparação e de compatibilidade de dados intra e intercontinentais. Este tipo de compilação cria uma ferramenta que deverá servir para correlacionar e comparar investigações mais detalhadas, tornando-se assim possível correlacionar fenómenos que de outra forma pareceriam desligados.

Um mapa geológico não substitui um mapa geoquímico. De facto, a informação litológica num mapa geológico é, geralmente, indicadora da distribuição dos elementos maiores, mas as inferências que se possam tirar acerca dos elementos menores, e especialmente, dos elementos em traço são menos seguras ou mesmo desconhecidas.

Até à data, ainda não há nenhum mapa geoquímico do Globo, uma vez que não existem os dados necessários para tal. Durante a década de 20, na Rússia, Vernadsky propôs a elaboração de um mapa de radioactividade da crosta da Terra. Esta ideia foi desenvolvida na década seguinte por Fersman em ligação com o reconhecimento de províncias geoquímicas (BURENKOV *et al.*, 1991). O desenvolvimento da espectroscopia óptica de emissão nos anos 30 permitiu a determinação de elementos traço em materiais geológicos, provocando o início da era da prospecção geoquímica na Rússia e Escandinávia. A introdução dos rápidos e baratos, métodos de análise colorimétrica, nos anos 50, fez evoluir a prospecção geoquímica. No final dos anos 50 os sedimentos de corrente passaram a ser o material amostrado dominante, depois de uma primeira fase em que apenas se analisavam solos, uma vez que aqueles permitiam cobrir áreas maiores com um número menor de amostras. Os elementos que dominavam o panorama desta primeira fase da prospecção geoquímica eram o Cu, Ni, Pb e Zn, pois apresentavam um elevado interesse económico. Em 1964, Webb defendeu a criação na Grã-Bretanha de um projecto nacional de levantamento geoquímico multi-elementar, que pudesse ser aplicado à agricultura e estudos de saúde humana e poluição. Esta ideia deu origem ao primeiro atlas geoquímico (WEBB *et al.*, 1973, 1978). Devido à melhoria das capacidades analíticas nos últimos anos, a lista dos elementos incluídos nos levantamentos geoquímicos nacionais foi sendo cada vez mais extensa. As metodologias de cartografia geoquímica evoluíram de tal forma que já é possível obter informação quantitativa de qualidade acerca da composição química do ambiente superficial.

Nos finais da década de 40, com o objectivo de descobrir mineralizações de urânio, realizaram-se os primeiros levantamentos de radioactividade. Estes mediam a radioactividade total, causada pela combinação de U, Th e K e com provável contribuição de decaimento radioactivo. No final dos anos 60, devido ao desenvolvimento da espectrometria de raios gama, foi possível produzir mapas quantitativos radioelementares para o K, U e Th. Uma vez que estes elementos são bons indicadores de uma série de processos geológicos e geoquímicos com importância económica, este método apresenta-se como um complemento válido dos métodos geoquímicos tradicionais.

Alguns programas de cartografia geoquímica levados a cabo por instituições governamentais iniciaram-se antes da década de 70, mas foi a partir de 1973, de certa forma impulsionados pela “crise do petróleo”, que se iniciaram programas neste âmbito em

países como os EUA e o Canadá, entre outros. A energia nuclear passou a ser vista como potencial alternativa ao petróleo, transformando o urânio em alvo principal. O planeamento dos levantamentos daqueles dois países previu duas componentes principais: (a) levantamento sistemático de espectrometria de raios gama aerotransportada, com o objectivo de cartografar U, Th e K e (b) amostragem de sedimentos de corrente e de lagos, estes últimos apenas no Canadá, com o intuito de obter um conjunto de dados multielementares. Inicialmente foram analisados 12 a 15 elementos no Canadá e mais de 30 nos EUA.

A primeira vez que se falou na necessidade de padronizar metodologias na cartografia geoquímica foi numa reunião do IAEA (International Atomic Energy Agency) em 1972, em Viena (IAEA, 1973), a propósito da espectrometria de raios gama. Após um primeiro relatório técnico (IAEA, 1976) onde se apresentaram as recomendações, foram publicados, depois de algumas revisões, os padrões internacionais para levantamentos de raios gama quer terrestres (IAEA, 1979) quer aerotransportados (IAEA, 1991). Esta agência internacional ficou ainda responsável pela preparação de materiais laboratoriais de referência para análises radiométricas e químicas. Já no que diz respeito aos outros elementos químicos – os não nucleares – nunca foi tentada uma uniformização das metodologias, fazendo com que dados geoquímicos de países vizinhos ou áreas adjacentes dificilmente fossem correlacionáveis.

Apesar de alguns países já terem produzido alguns atlas geoquímicos (APPLETON and LLANOS-LLANOS, 1985; BEUS and GRIGORIAN, 1977; BGS, 1990, 1991, 1992, 1993; BOLIVAR *et al.*, 1987; BØLVIKEN *et al.*, 1986; CHORK, 1977; FAUTH *et al.*, 1985; FRISKE *et al.*, 1994; SSSR, 1982; GREEN, 1991; IGS, 1978a, 1978b, 1979, 1982, 1983, 1988; KOLJONEN, 1992; LAHERMO *et al.*, 1990; LEAKE & AUCOTT, 1973; REEDMAN, 1973; REID, 1991; SMYSLOV, 1979; STEPHENSON *et al.*, 1982; THALMANN *et al.*, 1989; TITOV, 1984; WEBB, 1964; WEBB *et al.*, 1973; WEBB *et al.*, 1978; XIE *et al.*, 1988), a selecção dos elementos neles apresentados é limitada. Os atlas geoquímicos recentemente publicados da Alemanha, Áustria e Finlândia são de grande qualidade, mas não são acompanhados pelos países vizinhos. A China também já tem muito trabalho realizado no sentido da elaboração de um atlas. No entanto cada país tem a sua metodologia de trabalho e forma de apresentação dos dados geoquímicos, acontecendo

que outros pura e simplesmente não têm uma base de dados geoquímica. Entre as bases de dados existentes verificam-se diferenças quanto aos meios de amostragem, métodos de amostragem e preparação, técnicas de extracção e análise químicas, elementos analisados, níveis de controlo de qualidade, etc., sendo pois incompletas e incomparáveis entre países vizinhos.

Dada a reconhecida importância na obtenção de uma base de dados global tão rápido quanto possível, foi criado um projecto - o IGM, de que falaremos mais adiante – cujos líderes rapidamente estabeleceram como prioridade a padronização dos processos envolvidos no mapeamento geoquímico. A selecção dos meios de amostragem bem como das metodologias de colheita das amostras foram os aspectos que receberam a maior atenção. Isto porque, em geral, é impraticável refazer a amostragem, ao contrário do que acontece nos procedimentos a jusante, tais como a análise química, a compilação ou a forma de visualização. A amostragem é na maioria dos casos a parte mais cara e mais demorada, sendo também a mais difícil de padronizar e controlar.

Nos finais dos anos 50, a fracção 80 mesh de sedimentos de corrente e os solos dominavam o panorama dos levantamentos geoquímicos (ex.: BOYLE, 1967; HAWKES, 1957; WEBB & TOOMS, 1959), orientados quase exclusivamente para a prospecção mineira. Nos anos seguintes desenvolveram-se metodologias mais especializadas. Por exemplo, no caso do ouro, desenvolveram-se procedimentos de amostragem e de análise para diferentes tipos de terreno (NICHOL, 1986; DUNN *et al.*, 1991; FLETCHER, 1985; BOGOCH *et al.*, 1993; WATTERS *et al.*, 1991; ANDRADE *et al.*, 1991). As técnicas biogeoquímicas, que chegaram a ser usadas nos anos 50, são outro bom exemplo de evolução (DUNN, 1991; WATSON, 1972; GLEESON & POULIN, 1989). Todas estas técnicas especializadas, que poderão ser úteis para a identificação de anomalias locais (XIE & YIN, 1993), perdem, no entanto, o significado no contexto da cartografia geoquímica regional ou da global.

Alguns dos primeiros trabalhos realizados com o objectivo de investigar a utilidade da amostragem de baixa densidade (ex.: GARRETT & NICHOL, 1967; ARMOUR-BROWN & NICHOL, 1970), tinham como fim último aumentar a taxa de reconhecimento de extensas regiões, isto é, cobrir mais área em menos tempo. Com este mesmo intuito, mas já no contexto do projecto IGM, foram apresentados alguns trabalhos por BØLVIKEN *et al.*, 1990; BJÖRKLUND, 1992; XIE, 1990; GARRETT, 1994. A utilização de dados

geoquímicos a cobrir grandes áreas continentais permitiu confirmar a existência de grandes províncias geoquímicas, como, aliás, já o indicavam os padrões aeromagnéticos ou gravimétricos, por exemplo da América do Norte (GSA, 1987a, b). As dimensões destes padrões geoquímicos deverão, pois, ser tidos em consideração na definição (a) da densidade de amostragem que é necessária para os detectar e (b) da escala de visualização da informação geoquímica.

Nos últimos anos obtiveram-se dados geoquímicos a cobrir áreas continentais suficientemente grandes. Isto permitiu demonstrar que a distribuição de elementos maiores e em traço, apresenta quer padrões de grandes dimensões quer padrões mais localizados (XIE and YIN, 1993). Exemplos de padrões geoquímicos de grandes dimensões (100 a 1000 km de extensão) foram encontrados na China (XIE and YIN, 1993), Fennoscandia (GUSTAVSSON *et al.*, 1994; EDÉN & BJÖRKLUND, 1993, 1994), Canadá (GARRETT *et al.*, 1990) e EUA (DUVAL, 1991; GUSTAVSSON, 1994, após SHACKLETTE & BOERNGEN, 1984).

A amostragem de baixa densidade causou alguma controvérsia, devido a algumas interpretações erróneas sobre o significado dos padrões obtidos (ex.: OXBURGH, 1978 versus BROWN *et al.*, 1987 in DARNLEY *et al.*, 1995). RIDGWAY *et al.* (1991) e FORDYCE *et al.* (1993) também discutem este problema. No entanto, é inegável que existem padrões geoquímicos a diferentes escalas (MAASSEN & BOLIVAR, 1987; GUN *et al.*, 1990). Assim, a dimensão do objecto em estudo deverá influir directamente no espaçamento entre as amostras.

### **“International Geochemical Mapping” (IGM)**

Em 1988 foi criado um projecto intitulado “International Geochemical Mapping” (IGM) com o propósito de discutir e estabelecer os melhores critérios que permitissem obter um conjunto universal de dados quantitativos de qualidade com os quais seria possível a elaboração de um atlas geoquímico do globo (DARNLEY *et al.*, 1995). O primeiro estágio do IGM, o IGCP 259 (International Geological Correlation Programme, project nº 259), serviu para rever, identificar problemas e discutir soluções quanto às metodologias usadas na produção de mapas geoquímicos regionais e nacionais. Serviu ainda para incentivar e promover a realização de trabalhos conducentes à obtenção desses

mapas geoquímicos com base numa série de recomendações quanto aos métodos e materiais a utilizar (DARNLEY *et al.*, 1995).

O projecto IGCP 360, segundo estágio do IGM, chamado “Global Geochemical Base-lines” surge como consequência do IGCP 259, que recomendava a elaboração de um conjunto de referência global de materiais, criado segundo métodos sistemáticos predefinidos e analisados em determinados laboratórios de análise química. Para a elaboração de uma base de dados global de geoquímica (Global Geochemical Database) os autores do “final report of IGCP project 259” (DARNLEY *et al.*, 1995) definiram as recomendações com base nos seguintes pré-requisitos:

- A) uso de materiais de amostragem representativos e habitualmente disponíveis nas diferentes regiões do globo, colhidos de uma forma padronizada;
- B) assegurar continuidade dos dados entre diferentes lotes ou tipos de paisagem;
- C) quantidades adequadas dos materiais de amostragem eleitos, para que possam ser usados como materiais de referência no futuro;
- D) análise do maior número de elementos possível, em particular aqueles com significado ambiental e/ou económico;
- E) limites de detecção tão baixos quanto possível para todos os elementos;
- F) determinação do teor total de cada elemento presente;
- G) estreito controlo de qualidade em cada passo do processo.

**Rede Global de Referência (GRN)**: Para a elaboração de um mapa geoquímico do Globo estabeleceu-se uma “primary global geochemical reference network” (GRN), baseada em cerca de 5000 células de 160x160 km cada. As amostras colhidas em cada uma das células servirão como materiais de referência analítica, pelo que se devem seguir procedimentos bem definidos, bem como se deverão colher quantidades de amostra adequadas (DARNLEY *et al.*, 1995):

- a) a amostra de cada célula deve ser colhida em 5 a 8 locais de amostragem, pelo que a célula se deve dividir em sub-células de 20 por 20 km ou 40 por 40 km, permitindo a aplicação das técnicas estatísticas de análise de variância; a escolha das sub-células onde se vão situar os locais de amostragem deverá ser, tanto quanto possível, aleatória;

- b) os materiais a colher em cada célula deverão ser solos (horizontes A<sub>25</sub> e C) ou aluviões; sedimentos de corrente ou de lago; húmus superficial e águas, se existentes no local;
- c) às amostras de sedimentos de corrente deverá corresponder uma bacia de drenagem com área não superior a 100 km<sup>2</sup>; adjacientemente deve-se também colher uma amostra de “overbank sediment”, sempre que possível;
- d) em cada local de amostragem de cada material amostrado em cada sub-célula devem-se colher pelo menos 5 sub-amostras em cinco diferentes pontos de amostragem; o material daqui resultante deve ser homogeneizado;
- e) devem ser amostrados “floodplain sediments” das bacias hidrográficas com áreas entre 1000 km<sup>2</sup> e 6000 km<sup>2</sup>;
- f) determinações ‘in situ’ de radioelementos através de um espectrómetro de raios gama;
- g) a quantidade de material a colher em cada sub-célula deverá ser tal que se obtenha 5 kg da fracção <0.18 mm dos sedimentos de corrente e de cada tipo de solo e 10 litros de húmus;
- h) 2 kg de amostra A<sub>25</sub> tal qual e outros 2 kg apenas da fracção <2 mm da mesma devem também ser retidos para referências radiométrica e agrícola respectivamente;
- i) serão colhidas três amostras de água em separado, se esta existir, por forma a se obter um total de 300 ml, para determinação dos aniões, catiões e catiões “dissolvidos”;
- j) estabelecer-se-ão quais os laboratórios internacionais que irão receber as amostras para análise; deverá ser preparada uma amostra compósita de cada uma das células maiores, com pesos iguais de cada um dos locais de amostragem, isto para cada material amostrado; 50 gramas da amostra compósita deve ser enviada assim que possível para um dos laboratórios referenciados; pelo menos 50 gramas de cada local amostrado deve ser retido para possibilitar uma futura análise em separado; cada país ou região deve ficar com as respectivas amostras compósitas por forma a criar uma gama de padrões de referência de materiais secundários (secondary Standard Reference Materials) que possibilitem a padronização de futuros trabalhos geoquímicos na área.

**Mapas Geoquímicos Regionais**: Para a elaboração de cartografia geoquímica a uma escala regional / nacional, ou mesmo superior, são propostas recomendações de forma a que dados de diferentes escalas de detalhe sejam compatíveis, bem como se torne possível comparar dados de diferentes países / regiões. Quanto à **colheita e preparação das amostras** (DARNLEY *et al.*, 1995) deve ter-se em consideração o seguinte:

- a) a cartografia geoquímica regional / nacional deve ser planeada e realizada em compatibilidade com os padrões internacionalmente aceites;
- b) pelo menos um dos procedimentos de amostragem deverá ser aplicável e usado de forma consistente numa dada área geográfica, desde a escala global às regionais;
- c) o meio amostral preferencial são os sedimentos de corrente complementados por amostras de rególito;
- d) dever-se-ão colher amostras de água em conjugação com os sedimentos de corrente, sempre que tal se verifique possível;
- e) amostras de solos, moreia ou sedimentos de lago são os substitutos aceitáveis se não for possível colher amostras de sedimentos de corrente;
- f) se um aspecto geográfico obrigar à mudança de um meio de amostragem para outro, dever-se-á colher os dois meios amostrais numa área entre os dois blocos, por forma a permitir a comparação dos dados;
- g) a cada amostra de sedimentos de corrente deverá corresponder uma área nunca superior a 100 km<sup>2</sup>;
- h) as amostras a analisar deverão ser compósitas, isto é, colhidas em pelo menos 5 pontos de amostragem;
- i) devem colher-se amostras duplas em pelo menos 3 % dos locais de amostragem;
- j) é essencial numerar e referenciar os locais de amostragem de forma sistematizada;
- k) deve evitar-se a contaminação das amostras durante a sua colheita, preparação e armazenamento, escolhendo as ferramentas, equipamento e recipientes;
- l) as amostras podem ser peneiradas por via húmida ou por via seca;
- m) o limite superior da granulometria analisada dos sedimentos de corrente deverá situar-se entre 0.18 e 0.10 mm;
- n) a quantidade de material que passa no peneiro deverá ser superior a 100 gramas;
- o) amostras de outros meios amostrais que não os sedimentos de corrente devem ser moídas até atingirem uma fracção <0.10 mm;

- p) o excedente da amostra deve ser arquivado para uso futuro, em recipientes que evitem qualquer tipo de contaminação e devidamente identificados e referenciados.

As recomendações de âmbito da **análise química** (DARNLEY *et al.*, 1995) para a produção de bases de dados geoquímicas comparáveis internacionalmente podem dividir-se em duas categorias, (a) sob o ponto de vista da rede geoquímica de referência global (GRN) e (b) sob o ponto de vista de levantamentos nacionais ou regionais conduzidos por organizações nacionais ou internacionais. Essas recomendações são as seguintes:

- a) dadas as muitas aplicações possíveis para estes conjuntos de dados, é fundamental abordar esta questão de uma forma o mais abrangente possível quanto aos elementos a analisar;
- b) nas amostras que fazem parte da GRN deveriam conhecer-se os teores de 78 elementos, ou seja, a maior parte dos elementos presentes na tabela periódica, usando limites de detecção significativamente inferiores às abundâncias estimadas para a crosta; os elementos cujo interesse na sua determinação é reduzido são o H, O; os gases inertes, excepto o Rn e os elementos Tc, Pm, Po, At, Fr, Ac e Pa;
- c) os requisitos analíticos para os levantamentos regionais devem ser totalmente compatíveis com os necessários para o GRN; sempre que possível devem usar-se métodos idênticos, embora alternativamente se possam fazer análises multielementares com base em técnicas de FRX, ICP-AES, AAN desde que se mantenham os critérios de precisão e reprodutibilidade analíticas; os limites de detecção devem ser tão baixos quanto possível por forma a se obterem distribuições espaciais dos elementos tão completas quanto possível;
- d) apresenta-se uma proposta dos elementos a analisar; estes são divididos em duas listas: a Lista 1 com 51 elementos e a Lista 2 com 20 elementos (Fig. 1); Ru, Rh, Re, Os e Ir exigem o estabelecimento de melhores métodos de análise e com mais baixos limites de detecção; Ra e Rn exigem métodos radiométricos;
- e) nos levantamentos nacionais / regionais, se numa primeira fase não for possível analisar todos os elementos da Lista 1, os elementos que faltam devem ser analisados posteriormente; a Lista 2 não é tão prioritária, embora possa apresentar potencial interesse;

- f) para se obter um conjunto de dados de base reprodutível de valor efectivo, devem utilizar-se métodos analíticos que permitam obter o teor total de cada um dos elementos presentes; quando necessário, a decomposição da amostra deve ser total;
- g) é difícil padronizar os métodos de decomposição parcial entre os diferentes laboratórios, não sendo por isso recomendado o seu uso para a obtenção de dados passíveis de ser compilados e correlacionados internacionalmente;
- h) nos levantamentos nacionais / regionais não se devem considerar satisfatórios os elementos com mais de 20% de valores abaixo do limite de detecção, devendo procurar-se métodos alternativos;
- i) é essencial fazer-se um controlo de qualidade apertado, usando padrões primários e secundários (primary and secondary Standard Reference Materials – SRMs); a forma como os SRMs foram usados bem como os resultados obtidos devem ser incluídos na respectiva série de dados;
- j) as amostras padrão recomendadas para ser usadas como SRMs primária na cartografia geoquímica internacional são as chinesas GSD, GSS e a canadiana STSD; nos levantamentos nacionais devem ser usados: (a) um SRMs primário para verificar o bias internacional ou interlaboratorial e (b) um SRMs secundário para verificar o bias entre diferentes lotes de amostras analisados no mesmo laboratório;
- k) o conteúdo em radioelementos deve ser lido por espectrometria de raios gama.

1																	2		
H																	He		
3	4											5	6	7	8	9	10		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
11	12											13	14	15	16	17	18		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
87	88	89															90	91	92
Fr	Ra	Ac															Th	Pa	U
<i>Série dos Lantanídeos</i>																			
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71						
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
<i>Série dos Actinídeos</i>																			
90	91	92																	
Th	Pa	U																	

1ª Lista de elementos  
 2ª Lista de elementos  
 Outros elementos  
 Elementos para não analisar

Fig. 1 – Lista de elementos recomendados (adaptado de DARNLEY *et al.*, 1995)

No relatório final do projecto 259 do IGCP (DARNLEY *et al.*, 1995) são ainda apresentadas recomendações no que diz respeito ao mapeamento de radioelementos, gestão da base de dados e implantação do projecto, os quais nos dispensamos de apresentar aqui.

**Meios de Amostragem:** Os sedimentos de corrente, o rególito (solo, *sensu lato*) e a água, esta de uma forma menos expressiva, são os meios de amostragem mais utilizados para levantamentos de geoquímica em todo o mundo. Mais recentemente os terraços fluviais (“overbank sediments”) também foram indicados como possível meio de amostragem, devido à sua frequente ocorrência em toda a superfície continental do planeta. Sedimentos de lago (e.g., FRISKE & HORNBROOK, 1991; DAVENPORT, 1990), moreia (e.g., KOLJONEN, 1992) e matéria orgânica (e.g., SAMECKA-CYMERMAN & KEMPERS, 1992) são outros dos meios de amostragem que têm sido usados em casos particulares no mapeamento regional ou nacional.

Os sedimentos de corrente têm sido o meio de amostragem mais usado na cartografia geoquímica com fins vários (PLANT *et al.*, 1988), sendo largamente conhecido o comportamento de uma grande parte dos elementos neste meio amostral (PLANT & HALE, 1994). Mapas geoquímicos produzidos com base nos sedimentos de corrente mostraram constituir uma boa referência para cartografia geológica, prospecção mineira, estudos metalogénicos, agricultura, florestação, planeamento do uso da terra e ciências ambientais em geral (DARNLEY & GARRETT, 1990). É por isso o primeiro meio de amostragem a utilizar sempre que tal seja possível.

O rególito é um meio quase universal. No entanto apresenta algumas excepções importantes. Serviu, por exemplo, (a) como meio de amostragem para um levantamento geoquímico convencional de todo o território dos EUA de densidade ultra-baixa (SHACKLETTE *et al.*, 1971, SHACKLETTE & BOERNGEN, 1984); (b) para fazer um mapa geoquímico da China (XIE & YIN, 1993); (c) fazer um levantamento de reconhecimento cobrindo uma área de 850 000 km<sup>2</sup> do Canadá e parte dos EUA. Por outro lado, nalguns tipos de terreno a interpretação de dados de solo é difícil, como é o caso dos terrenos lateríticos (BUTT & ZEEGERS, 1992). Estudos recentes mostram que os sedimentos de corrente mostram, com bom grau de segurança, os padrões geoquímicos obtidos com amostragem de alta densidade de solos (APPLETON & GREALLY, 1992).

Sempre que seja possível devem colher-se amostras de solo em conjugação com os sedimentos de corrente.

A água superficial, que se apresenta facilmente disponível nas regiões temperadas e equatoriais do globo, é cada vez mais utilizada como meio de amostragem na cartografia geoquímica a diversas escalas e apresenta particular utilidade em estudos ambientais. Idealmente devem colher-se amostras de água em todos os locais de amostragem de sedimentos de corrente.

Os terraços fluviais / planícies de inundação (OTTESEN *et al.*, 1989) foram propostos como meio de amostragem para o mapeamento geoquímico larga escala da Europa. A vantagem deste meio de amostragem é que permite a distinção entre a variação geoquímica natural e padrões geoquímicos de origem antropogénica (DEMETRIADES *et al.*, 1990), no entanto exige assistência especializada em geomorfologia no local de amostragem, por forma a que a interpretação seja segura (MACKLIN *et al.*, in press). A possível não ocorrência deste meio de amostragem em linhas de água de ordem inferior – precisamente as que são usadas nos levantamentos de escala regional - constitui outro problema na utilização deste meio de amostragem.

A moreia (“till”) é o meio amostral base no mapeamento nacional da Finlândia (KOLJONEN, 1992) e Suécia, cujos dados foram utilizados na prospecção mineira e estudos ambientais; este meio também foi usado noutras zonas glaciares, tais como na América do Norte e Rússia.

Os sedimentos de lago têm sido usados no Canadá, em áreas com um sistema de drenagem pouco desenvolvido. A vantagem deste meio é que podem ser detectadas mudanças a longo prazo. Estes dois últimos meios apresentam, no entanto, claras limitações de ordem geográfica.

**Densidade de Amostragem:** As amostras de sedimentos de corrente devem ser colhidas em cada célula de uma malha pré estabelecida. A dimensão da célula e densidade de amostragem dependem da possibilidade de colheita em locais de amostragem convenientes, devendo por isso levar-se em consideração factores como o padrão de drenagem, tipo de uso da terra e acessibilidades. A distância entre os pontos de amostragem são controlados pelo tamanho e forma das bacias de drenagem, o tipo de resolução que se pretende para a visualização dos dados, bem como pela dimensão das

prováveis províncias geoquímicas. Os pontos de amostragem de rególito devem estar, tanto quanto possível, regularmente distribuídos pela área a estudar.

Numa primeira fase devem ser colhidas amostras segundo a rede de referência global; numa segunda fase devem ser colhidas amostras com uma densidade de amostragem maior que possa servir os interesses do respectivo país, em particular no que diz respeito à prospecção mineira, e aos estudos geológicos e ambientais. A densidade de amostragem pode ser aumentada para a elaboração de mapas geoquímicos de alta resolução que sirvam objectivos mais específicos, conquanto os métodos a usar sejam os mesmos. A China, o Japão, a Grã Bretanha e EUA com 1 local de amostragem por km<sup>2</sup>; a Alemanha com 1 e 3, a Finlândia com 4 e 300; o Canadá e a Suécia com 10 a 15; a Rússia com 0.25, 4 e 100 e a Noruega com 500 são alguns exemplos de densidade de amostragem usadas em levantamentos geoquímicos.

Como ideia geral, o espaçamento entre as amostras não deve ser maior do que metade da amplitude dos aspectos que se pretende distinguir num mapa geoquímico.

Independentemente do tamanho da área a cartografar, o número de locais de amostragem deve ser superior a 300, mas preferencialmente deverá aproximar-se das 1000, de forma a permitir estabelecer padrões geoquímicos estatisticamente credíveis.

**Seleção de Locais de Amostragem e Colheita de Amostras:** Os locais de amostragem devem ser seleccionados de forma a se obter uma cobertura regular das linhas de água de ordem inferior. A área da bacia a montante da colheita não deve ser superior a 100 km<sup>2</sup>. Se o levantamento tiver como objectivo primário a prospecção geológica e mineira, os locais escolhidos não devem estar situados junto a possíveis pontos de contaminação, como por exemplo minas activas ou abandonadas, estradas, habitações, indústrias, aterros, etc. Mas se o objectivo for a obtenção de uma imagem geoquímica actual do ambiente superficial, não é necessário evitar esses pontos de contaminação. Os locais devem ser escolhidos de forma a amostrar a área que se pretende o mais eficientemente possível, recorrendo a linhas de água de ordem o mais inferior possível.

Devem colher-se amostras de campo duplicadas em pelo menos 3% dos locais de amostragem, mas de forma a se garantirem pelo menos 30 duplicados.

Em cada local de amostragem deve colher-se uma amostra compósita, reduzindo assim o erro de amostragem e aumentando a representatividade da amostra. A amostra

compósita deve ser constituída por 5 a 8 sub-amostras colhidas em pontos diferentes, distribuídos por uns 50 metros ao longo da linha de água. Se existir disponibilidade financeira, as sub-amostras devem ser analisadas em separado, pois isso permitiria obter informação válida sobre a variabilidade local. No caso dos solos a amostra também deve ser compósita.

As ferramentas devem ser de madeira, alumínio ou plástico e os contentores de papel ou plástico, de forma a minorar a possibilidade de contaminação das amostras.

### **Cartografia Geoquímica Regional em Portugal**

Na exposição anterior foi feita uma discussão sobre mapeamento geoquímico e sua implantação a nível internacional, onde foram referidos inúmeros trabalhos desenvolvidos um pouco por todo o mundo.

Aqui, iremos fazer referência aos trabalhos desenvolvidos no nosso país.

O projecto nº 259 do IGCP teve em Portugal um grupo de trabalho que dinamizou a sua aplicação no país, grupo esse criado no âmbito do ex-INIC (PINTO, comun. pess.). Vários líderes dos comités técnicos daquele projecto estiveram reunidos numa mesa-redonda realizada durante a VII Semana de Geoquímica na qual se discutiram alguns aspectos da sua aplicação a Portugal (ALVES *et al.*, 1991).

De 1991 a 1993 foi desenvolvido um trabalho piloto (FERREIRA, 1993) com o objectivo de estudar a viabilidade da implantação de um projecto de cartografia geoquímica com amostragem de baixa densidade em Portugal. Uma vez que os resultados foram positivos, elaborou-se de imediato um plano de trabalhos conducentes à implementação do projecto de cartografia geoquímica de Portugal, com base nas recomendações já citadas. Dividiu-se esse plano em três fases: nas duas primeiras, entre 1993-1994 e 1995-1996, colheram-se amostras de sedimentos de corrente e solos na região norte e sul de Portugal, respectivamente; na terceira fase (1996-1997) foi realizada uma reamostragem na região norte com vista a uniformizar a densidade de amostragem no país todo. Dos dados recolhidos no âmbito deste projecto resultaram vários trabalhos científicos, três dos quais desenvolvidos no âmbito do Mestrado de Geoquímica da Universidade de Aveiro (BATISTA, 1995; MORGADO, 1997 e FERREIRA, 1997) e

alguns artigos, comunicações orais e ‘posters’ (FERREIRA *et al.*, 1993, 1996, 1998, 1999a, 1999b; BATISTA *et al.*, 1997a, 1997b; INÁCIO *et al.*, 1998) com o fim divulgar alguns resultados e mostrar o potencial interesse de projectos de geoquímica regional.

## OBJECTIVOS

A composição química do ambiente superficial está em constante mudança, provocada quer por processos naturais quer pelas actividades humanas. A Biosfera depende de muitos dos elementos químicos existentes nesse mesmo ambiente, sendo que a sua ocorrência quer em excesso quer por defeito pode ter efeitos benéficos ou maléficos nos seres vivos consoante as características particulares de cada elemento. 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 (DARNLEY *et al.*, 1995). O conhecimento da variabilidade geoquímica natural é também fundamental para o estabelecimento de critérios legislativos ambientais adequados por parte das autoridades competentes.

Estes são assuntos cuja preocupação pública e governamental tem crescido nas últimas décadas.

Uma cobertura muito incompleta e inconsistente de dados, é tudo o que temos sobre o conhecimento geoquímico de Portugal Continental.

Torna-se, pois, urgente determinar a abundância e a distribuição espacial actuais dos elementos químicos no nosso país, construindo uma base de dados geoquímicos de boa qualidade que deverá ser criada com base numa metodologia sistematizada.

Com base no referido anteriormente, estabeleceram-se no âmbito desta Dissertação os seguintes objectivos fundamentais, que se enquadram no contexto do IGM (International Geochemical Mapping):

- 1) criação de uma base de dados geoquímicos de Portugal Continental referente a 32 elementos, com base numa rede de amostragem de baixa densidade de sedimentos de corrente;
- 2) a produção de mapas geoquímicos à pequena escala ( $\sim 1 / 3\,000\,000$ ) com base nos dados referidos no ponto 1;
- 3) contribuir para a compreensão da variação geoquímica dos elementos cartografados e seus factores, e portanto para o conhecimento da geoquímica desses elementos em ambiente superficial;
- 4) proposta de valores que sirvam de apoio ao estabelecimento de critérios ambientais.

Todo o trabalho foi pensado tendo em consideração a filosofia geral daquele projecto e elaborado seguindo genericamente as recomendações propostas por DARNLEY *et al.* (1995).