



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
Departamento de Ciências da Terra

**Ensaio de prospeção biogeoquímica utilizando plantas
aquáticas**

Aplicação à área mineira do Cavallo (Oleiros)

Liliana Cardoso Viegas de Sá

Mestrado em Geociências – Área de Especialização em Recursos Geológicos

Orientador científico

Prof. Doutor João António Mendes Serra Pratas, Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra

Setembro, 2014

Resumo

A biogeoquímica é uma das técnicas que atualmente é amplamente utilizada na prospeção de jazigos minerais bem como na descontaminação de antigas áreas mineiras. Muitas espécies aquáticas podem ser selecionadas como indicadoras de mineralizações e portanto capazes de detetar a poluição natural ou antrópica presente no sedimento de corrente ou na água. Estas espécies podem assim ser utilizadas na prospeção mineira ou recuperação ambiental. Com esse objetivo utilizou-se esta técnica com o intuito de detetar a contaminação antrópica provocada pela antiga mina do Cavalo (Oleiros, Castelo Branco, Portugal Central). A mina do Cavalo foi alvo de exploração de volfrâmio e estanho desde 1916.

O material amostrado englobou plantas aquáticas, sedimentos de corrente, águas e amostras de escombreira, que foram sujeitos à análise química de As, Ag, Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Cd, W, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, SO_4 e NO_3 , por técnicas de espectrofotometria de absorção atómica e, no caso do W com recurso a técnicas clorimétricas.

Esta metodologia permitiu definir áreas anómalas em As, Cu, Zn e W, tanto nos sedimentos de corrente como nas águas em zonas diretamente sob influência da mina.

O material de escombreira existente contém grandes quantidades de As, Pb, Cu e W podendo levar à contaminação dos solos e linhas de água da região.

Os dados biogeoquímicos mostram que as espécies estudadas são capazes de fornecer indicações sobre a presença de contaminações nas drenagens da bacia, geradas pela antiga mina. As respostas fornecidas diferem de espécie para espécie tendo sido feita uma seleção de espécies que melhor poderiam ser utilizadas nesta técnica.

Palavras-chave: biogeoquímica, jazigos minerais, mina do Cavalo, plantas aquáticas, contaminação.

Abstract

The biogeochemistry is a technique that is now widely used in prospecting for mineral deposits as well as decontamination of former mining areas. Many aquatic species may be selected as indicative of mineralization and therefore can detect natural or anthropogenic pollution present in the stream sediment or water. These species can thus be used in mineral prospecting or environmental remediation. For this purpose we used this technique in order to detect the anthropogenic contamination caused by Cavalo old mine (Oleiros, Castelo Branco, Central Portugal). The Cavalo mine explored tungsten and tin since 1916.

The sampled material included aquatic plants, stream sediments, waters and tailing samples, which were subjected to chemical analysis of As, Ag, Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Cd, W, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, SO₄ and NO₃, by atomic absorption spectrophotometry techniques, and in the case of W using colorimetric techniques.

This methodology allowed to define anomalous areas in As, Cu, Zn and W in both stream sediments and waters in areas directly under the influence of the mine.

The tailing material contain large amounts of As, Pb, Cu and W which can lead to contamination of soils and water lines in the region.

Biogeochemical data show that the studied species are able to provide information of the presence of contaminants in the drainage basin, generated by the old mine. Answers provided differ from species to species and selection of the species that could be better used in this technique have been made.

Key-words: biogeochemistry, mineral deposits, Cavalo mine, aquatic plants, contamination.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Professor Doutor João Pratas por todos os ensinamentos dados ao longo do mestrado. Pelas dicas, sugestões, disponibilidade e colaboração prestadas ao longo da dissertação, assim como pelo transporte para as deslocações à área de estudo.

Ao Dr. Carlos Neto de Carvalho geólogo do Geopark Naturtejo e da Câmara Municipal de Oleiros, por despendere do seu tempo para nos acompanhar à mina.

A todos os professores, que ao longo destes anos contribuíram para a minha formação académica e a todos os funcionários do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, e em especial à Dona Conceição e a Dona Cristina Brojo pela disponibilidade e ajuda de pesquisa bibliográfica.

Ao Engenheiro Augusto Bento Filipe da Unidade de Recursos Minerais e Geofísica (URMG) do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) pela cedência de bibliografia da área de estudo. À Doutora Maria João de Almeida Farinha Batista da URMG do LNEG pela cedência de dados geoquímicos de áreas próximas à área de estudo.

Aos meus pais e irmã, por todos os anos de apoio, tentando sempre que não faltasse nada e por darem força em todos os momentos. Aos meus tios e primos, pela motivação transmitida.

Um especial agradecimento à Joana Campos e ao Igor Morais pela incansável ajuda ao longo deste ano, pelas idas ao campo, ajuda no trabalho laboratorial, sugestões, críticas e observações. À Mafalda Miranda por toda a ajuda na formatação e correções, e todos estes anos de companheirismos. E ao Jorge Carvalho com a ajuda nas imagens.

A todos os meus amigos e colegas de curso, pela ajuda, companheirismos e incentivo que deram para a realização deste trabalho, em partícula à Adriana Gomes, Daniela Henriques, João Carreira, Marta Mateus, Marta Reis, Sara Marques, Sílvia Silva, Rui e Tânia Soares. E a todos aqueles de que alguma forma ajudaram e da qual não nomeie o nome.

À Daniela Neto pelo incentivo e amizade. À Sandra Matos pela ajuda e amizade.

A todos muito obrigada!

Índice

Resumo.....	II
Abstract.....	III
Agradecimentos	IV
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1. Importância e enquadramento do tema em estudo	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Zona de estudo.....	2
1.4. Estudos anteriores	4
1.5. Organização dos capítulos.....	4
Capítulo 2 – Enquadramento da área em estudo	6
2.1. Enquadramento geográfico e geomorfológico.....	6
2.2. Enquadramento no Maciço Ibérico.....	9
2.3. Enquadramento metalogénico	10
2.4. Enquadramento geológico	13
2.4.1. Pré-Câmbrico e Câmbrio	15
2.4.2. Ordovícico	15
2.4.3. Quaternário	16
2.4.4. Rochas ígneas	16
2.5. Enquadramento tectónico	16
Capítulo 3 – Trabalhos Mineiros.....	18
Capítulo 4 – Biogeoquímica	20
4.1. Solos e seus constituintes.....	20
4.1.1. Minerais.....	21
4.1.2. Organismos.....	22
4.1.3. Matéria orgânica.....	22
4.2. Absorção e utilização de elementos pelas plantas.....	23
4.2.1. Flora característica	23
4.2.2. Plantas indicadoras	24
4.2.3. Musgos e líquen como indicadores de mineralização.....	25
4.3. Orientação de uma campanha de prospeção biogeoquímica.....	25
4.3.1. Seleção da área	25
4.3.2. Seleção das plantas a amostrar	26
Capítulo 5 – Metodologia.....	27
5.1. Trabalho de campo	27

5.2. Trabalho de laboratório	28
5.2.1. Tratamento laboratorial das amostras	28
5.2.2. Tratamento das amostras através de método analítico	28
5.3. Tratamento dos dados	32
5.3.1. Correlação entre variáveis	32
5.3.2. Análise em componentes principais (ACP)	32
Capítulo 6 – Resultados e discussão.....	33
6.1. Amostragem das linhas de água.....	33
6.1.1. Águas.....	33
6.1.2. Sedimentos de corrente.....	45
6.1.3. Macrófitas aquáticas.....	53
6.2. Escombeira.....	71
6.3. Discussão das anomalias	76
6.3.1. Selecção de espécies indicadoras de mineralização	76
6.3.2. Representação das anomalias	78
6.3.2. Escombeiras	84
7. Conclusões	85
Referências bibliográficas	86
Sítios consultados.....	88
Anexos	89

Índice de figuras

Figura 1.1 Enquadramento geográfico da área em estudo e da zona mineira.	3
Figura 2.1 Localização geográfica da área em estudo, adaptado cartas militares de Portugal dos Serviços Cartográficos do Exército à escala 1:25 000, 265 – Madeirã (Oleiros), 266 – Orvalho (Oleiros), 277 – Troviscal (Sertã) e 278 – Oleiros.....	6
Figura 2.2 Modelo Digital de Terreno, com área em estudo, construído a partir das cartas militares de Portugal dos Serviços Cartográficos do Exército à escala 1:25 000, 265 – Madeirã (Oleiros), 266 – Orvalho (Oleiros), 277 – Troviscal (Sertã) e 278 – Oleiros. .	7
Figura 2.3 Vista do cimo da mina do Cavalo, 2014 (Foto do autor, 2014).....	8
Figura 2.4 Mapa hipsométrico do concelho de Oleiros (Carvalho <i>et al.</i> , 2013).....	8
Figura 2.5 Unidades estruturais do Varisco Ibérico (Dias <i>et al.</i> , 2013).	9
Figura 2.6 A) Província mineralogénica do Maciço Hespérico, ante-hercínicas e hercínicas (Thadeu, 1965); B) Província mineralogénica do Maciço Hespérico, pós-hercínica (Thadeu, 1965).	10
Figura 2.7 Jazigos primários portugueses de cassiterite e de volframite, adaptado de (Neiva, 1944)	12
Figura 2.8 Geologia da região em estudo, com localização da área em estudo, adaptado da Carta Geológica de Portugal à escala 1:500 000 (Geoportal LNEG, 2014).....	14
Figura 2.9 Filão quartzoso, perto de uma das entradas de mina do Cavalo (foto do autor, 2014).....	15
Figura 3.1 Mapa de ocorrência mineral e áreas de antigas concessões mineiras (Geoportal LNEG, 2014)	18
Figura 4.1 Elementos vestigiais nos solos comparados com sua abundância na litosfera. Círculos abertos, teor médio na litosfera; círculos pretos, teor médio em solos; linhas verticais, valores encontrados normalmente nos solos (Kabata-Pendias <i>et al.</i> , 2001)	21
Figura 5.1 Área de estudo com localização dos pontos amostrados, com detalhe da escombreira em cima (adaptado das Cartas Militares de Portugal nº 265, 266, 277 e 278; 1:25 000, Serviços Cartográficos do Exército)	27
Figura 6.1 Projeção das variáveis nos dois planos fatoriais (eixo 2/eixo 1 e eixo 5/eixo1), relativo às águas da ribeira Pequena, nos sete primeiros pontos.....	38
Figura 6.2 Projeção das amostras de água, nos sete primeiros pontos, juntamente com as variáveis num plano fatorial (eixo 2/ eixo 1) (Linhas=Amostras; Colunas= Variáveis).	38
Figura 6.3 Mapa das anomalias nas águas, a partir do ACP.....	39

Figura 6.4	Projeção das variáveis nos dois planos fatoriais (Eixo 2/eixo 1 e eixo 3/eixo 1), relativo às águas da ribeira Pequena.....	43
Figura 6.5	Projeção das amostras de água juntamente com as variáveis num plano fatorial (eixo 2/ eixo 1) (Linhas=Amostras; Colunas= Variáveis).....	44
Figura 6.6	Projeção das amostras juntamente com as variáveis no plano fatorial eixo 2/ eixo 1.....	47
Figura 6.7	Projeção das amostras de sedimentos de corrente juntamente com as variáveis num plano fatorial (eixo 2/ eixo 1) (Linhas=Amostras; Colunas= Variáveis).....	48
Figura 6.8	Mapa das anomalias nos sedimentos, a partir do ACP.....	48
Figura 6.9	Projeção das amostras juntamente com as variáveis no plano fatorial eixo 2/ eixo 1.....	51
Figura 6.10	Projeção das amostras de sedimentos de corrente juntamente com as variáveis num plano fatorial (eixo 2/ eixo 1) (Linhas=Amostras; Colunas= Variáveis).....	52
Figura 6.11	Projeção das variáveis nos dois planos fatoriais (eixo 2/ eixo 1 e eixo 3/ eixo 1), relativos à espécie <i>Carex elata</i> , nos sete primeiros pontos.....	55
Figura 6.12	Projeção das amostras juntamente com as variáveis no fatorial eixo 2/ eixo 1 da espécie <i>Carex elata</i> , nos sete primeiros pontos (Linhas=Amostras; Colunas= Variáveis).....	56
Figura 6.13	Mapa das anomalias da espécie <i>Carex elata</i>	56
Figura 6.14	Projeção das variáveis nos dois planos fatoriais (eixo 2/ eixo 1 e eixo 3/ eixo 1), relativos à espécie <i>Carex elata</i>	59
Figura 6.15	Projeção das amostras juntamente com as variáveis no fatorial eixo 2/ eixo 1 da espécie <i>Carex elata</i> (Linhas=Amostras; Colunas= Variáveis).....	60
Figura 6.16	Projeção das variáveis nos 2 planos fatoriais (eixo 2/ eixo 1 e eixo 3/ eixo 1) relativos à espécie <i>Oenanthe crocata</i>	63
Figura 6.17	Projeção das amostras juntamente com as variáveis no plana fatorial eixo2 / eixo 1(Linhas=Amostras; Colunas= Variáveis).....	64
Figura 6.18	Mapas de anomalias para a espécie <i>Oenanthe crocata</i> , a partir do ACP	64
Figura 6.19	Projeção das variáveis nos 2 planos fatoriais (eixo 2/ eixo 1 e eixo 3/ eixo 1) relativos à espécie <i>Oenanthe crocata</i>	67
Figura 6.20	Projeção das amostras da <i>Oenanthe crocata</i> juntamente com as variáveis no plano fatorial eixo2 / eixo 1(Linhas=Amostras; Colunas= Variáveis).....	68
Figura 6.21	Projeção das variáveis no planos fatorial (eixo 2/ eixo 1), relativos à escombreira.....	74
Figura 6.22	Projeção das amostras juntamente com as variáveis no plano fatorial (eixo 2/ eixo 1) (Linhas=Amostras; Colunas= Variáveis).....	74
Figura 6.23	Mapa das anomalias na escombreira, a partir do ACP.....	75

Figura 6.24 Mapa das anomalias relativas às águas	79
Figura 6.25 Mapa das anomalias de sedimentos de corrente	81
Figura 6.26 Mapa das anomalias da espécie <i>Oenanthe crocata</i>	83

Índice de Tabelas

Tabela 2.1	Pronvíncia mineralogénica do Maciço Hespérico adaptado de Thadeu, 1965....	11
Tabela 3.1	Concessões mineiras do concelho de Oleiros (Geoportal LNEG, 2014).....	18
Tabela 5.1	Métodos analíticos utilizados (* - <i>Standard Methods for Examination of Water and Wastewater</i>)	29
Tabela 6.1	Valores estatísticos dos dados correspondentes às águas da Ribeira Pequena, nos sete primeiros pontos (n=7).....	34
Tabela 6.2	Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson, relativos às águas da Ribeira Pequena, nos sete primeiros pontos (n=7; os coeficientes de correlação linear significativos para $p < 0.05$ estão a negrito)	35
Tabela 6.3	Valor próprio, percentagem de variância explicada dos eixos fatoriais resultantes do ACP das águas da ribeira Pequena, nos sete primeiros pontos.....	36
Tabela 6.4	Coordenadas das variáveis nos cinco primeiros eixos resultados do ACP das águas da ribeira Pequena, nos sete primeiros pontos. Os pesos dentro de cada eixo fatorial igual ou superior a 0.5 estão a negrito.....	37
Tabela 6.5	Valores máximos e background para as águas nos sete primeiros pontos, valores recolhido a partir do ACP (valores em mg/L, exepcto CE em $\mu\text{s/cm}$, o pH não tem unidades e As, Cd, Co, Cr, Cu e Pb que estão em $\mu\text{g/l}$).....	40
Tabela 6.6	Valores estatísticos dos dados correspondentes às águas da Ribeira Pequena (n=14).....	41
Tabela 6.7	Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson, relativos às águas da Ribeira Pequena (n=14; os coeficientes de correlação linear significativos para $p < 0.05$ estão a negrito)	41
Tabela 6.8	Valor próprio, percentagem de variância explicada dos eixos fatoriais resultantes do ACP das águas da ribeira Pequena.....	42
Tabela 6.9	Coordenadas das variáveis nos três primeiros eixos resultados do ACP das águas da ribeira Pequena. Os pesos dentro de cada eixo fatorial igual ou superior a 0.5 estão a negrito.....	43
Tabela 6.10	Valores máximos e background para as águas da área em estudo, valores recolhido a partir do ACP (valores em mg/l, o pH não tem unidades).....	44
Tabela 6.11	Valores estatísticos dos dados correspondentes aos sedimentos da Ribeira Pequena, nos sete primeiros pontos (n=7; todos os elementos em mg/kg, excepto Ag que está em $\mu\text{g/kg}$).....	45
Tabela 6.12	Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson, relativos aos sedimentos de corrente, para os sete primeiros pontos (n=7; os coeficientes de correlação linear significativos para $p < 0.05$ estão a negrito.....	46

Tabela 6.13 Valor próprio, percentagem da variância explicada dos eixos fatoriais do ACP dos sedimentos de corrente.....	46
Tabela 6.14 Coordenadas das variáveis nos 2 primeiros eixos resultantes do ACP dos sedimentos de corrente. Os pesos dentro de cada eixo fatorial igual ou superior a 0.5 estão a negrito.....	47
Tabela 6.15 Valor máximo das anomalias e background para os sedimentos de corrente da área em estudo, calculados a partir do ACP (valores em mg/kg, exceto o Ag está em µg/kg).....	49
Tabela 6.16 Valores estatísticos dos dados correspondentes aos sedimentos da Ribeira Pequena (n=14; todos os elementos em mg/kg).....	49
Tabela 6.17 Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson, relativos aos sedimentos de corrente (n=14; os coeficientes de correlação linear significativos para p <0.05 estão a negrito).....	50
Tabela 6.18 Valor próprio, percentagem da variância explicada dos eixos fatoriais do ACP dos sedimentos de corrente.....	50
Tabela 6.19 Coordenadas das variáveis nos 2 primeiros eixos resultantes do ACP dos sedimentos de corrente. Os pesos dentro de cada eixo fatorial igual ou superior a 0.5 estão a negrito.....	51
Tabela 6.20 Valor máximo das anomalias e background para os sedimentos de corrente da área em estudo, calculados a partir do ACP (valores em mg/kg)	52
Tabela 6.21 Valores estatísticos dos dados relativos à espécie <i>Carex elata</i> , nos 7 primeiros pontos (n=6; todos os elementos em mg/kg, exceto Ag está em µg/kg).....	53
Tabela 6.22 Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson dos dados relativos à espécie <i>Carex elata</i> , nos sete primeiros pontos (n=6; os coeficiente de correlação linear significativos para p<0.05 estão a negrito).....	54
Tabela 6.23 Valores próprios, percentagem de variância explicada dos eixos fatoriais resultados do ACP da espécie <i>Carex elata</i> , nos sete primeiros pontos.....	54
Tabela 6.24 Coordenadas das variáveis nos três primeiros eixos resultantes do ACP da espécie <i>Carex elata</i> , nos sete primeiros pontos. Os pesos dentro de cada fatorial igual ou superior a 0.5 encontram-se a negrito.....	55
Tabela 6.25 Valor máximo das anomalias e background para os sedimentos de corrente da área em estudo, calculados a partir do ACP (valores em mg/kg, exceto o Ag está em µg/kg)	57
Tabela 6.26 Valores estatísticos dos dados relativos à espécie <i>Carex elata</i> (n=9, todos os elementos estão em mg/kg).....	57

Tabela 6.27 Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson dos dados relativos à espécie <i>Carex elata</i> (n=9; os coeficiente de correlação linear significativos para $p < 0.05$ estão a negrito).....	58
Tabela 6.28 Valores próprios, percentagem de variância explicada dos eixos fatoriais resultados do ACP da espécie <i>Carex elata</i>	58
Tabela 6.29 Coordenadas das variáveis nos três primeiros eixos resultantes do ACP da espécie <i>Carex elata</i> . Os pesos dentro de cada fatorial igual ou superior a 0.5 encontram-se a negrito.....	59
Tabela 6.30 Valor máximo das anomalias e background para a espécie <i>Carex elata</i> , calculados a partir do ACP (valores em mg/kg).....	60
Tabela 6.31 Valores estatísticos dos dados correspondentes à espécie <i>Oenanthe crocata</i> , nos primeiros sete pontos (n=6; todos os elementos estão em mg/Kg, excepto Ag em $\mu\text{g/Kg}$).....	61
Tabela 6.32 Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson, relativos à espécie <i>Oenanthe crocata</i> , nos primeiros sete pontos (n=6; os coeficientes de correlação linear significativos para $p < 0.05$ estão a negrito).....	62
Tabela 6.33 Valor próprio, percentagem de variância explicada dos eixos fatoriais do ACP da espécie <i>Oenanthe crocata</i>	62
Tabela 6.34 Coordenadas das variáveis nos três primeiros eixos resultantes do ACP da espécie <i>Oenanthe crocata</i> . Os pesos dentro de cada eixo fatorial igual ou superior a 0.5 estão a negrito.....	63
Tabela 6.35 Valor máximo das anomalias e background para os sedimentos de corrente da área em estudo, calculados a partir do ACP (valores em mg/kg, exceto o Ag está em $\mu\text{g/kg}$).....	65
Tabela 6.36 Valores estatísticos dos dados correspondentes à espécie <i>Oenanthe crocata</i> (n=11; todos os valores em mg/kg).....	65
Tabela 6.37 Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson, relativos à espécie <i>Oenanthe crocata</i> (n=11; os coeficientes de correlação linear significativos para $p < 0.05$ estão a negrito).....	66
Tabela 6.38 Valor próprio, percentagem de variância explicada dos eixos fatoriais do ACP da espécie <i>Oenanthe crocata</i>	66
Tabela 6.39 Coordenadas das variáveis nos quatro primeiros eixos resultantes do ACP da espécie <i>Oenanthe crocata</i> . Os pesos dentro de cada eixo fatorial igual ou superior a 0.5 estão a negrito.....	67
Tabela 6.40 Valor máximo das anomalias e background para os sedimentos de corrente da área em estudo, calculados a partir do ACP (valores em mg/kg).....	69

Tabela 6.41 Valores máximos e mínimos para as restantes espécies amostradas. Para as espécies que apenas foram amostradas em um ponto está representado apenas o valor obtido (<l.d abaixo do limite de deteção; em mg/kg).....	69
Tabela 6.42 Valores máximos e mínimos para as restantes espécies amostradas. Para as espécies que apenas foram amostradas em um ponto está representado apenas o valor obtido (<l.d abaixo do limite de deteção; em mg/kg).....	70
Tabela 6.43 Valores estatísticos dos dados correspondentes às escombeiras (n=9: todos os valores estão em mg/kg).....	72
Tabela 6.44 Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson, relativos à escombeira (n=9; os coeficientes de correlação linear significativos para $p < 0.05$ estão a negrito).....	72
Tabela 6.45 Valor próprio, percentagem de variância explicada dos eixos fatoriais do ACP das escombeiras.....	73
Tabela 6.46 Coordenadas das variáveis nos três primeiros eixos resultantes do ACP das escombeiras. Os pesos dentro de cada eixo fatorial igual ou superior a 0.5 estão a negrito.....	73
Tabela 6.47 Razão entre o teor máximo (L_1) e o teor do fundo biogeoquímico (L_0) para algumas das espécies aquáticas estudadas.....	77
Tabela 6.48 Síntese interpretativa das possíveis espécies aquáticas bioindicadores.....	78
Tabela 6.49 Representação dos pontos anómalos para as águas.....	79
Tabela 6.50 Representação dos pontos anómalos para os sedimentos de corrente.....	80
Tabela 6.51 Representação dos pontos anómalos para a espécie <i>Oenanthe crocata</i>	82
Tabela 6.52 Valores máximos encontrados em diferentes escombeiras (valores em mg/kg).....	84