1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO E INTERESSE DO TRABALHO

A terra é um corpo dinâmico. Existe uma multiplicidade de ciclos que envolvem interacções entre o manto, a crusta, a biosfera, a atmosfera e a hidrosfera. A circulação de materiais em ciclos designa-se por ciclo geoquímico e às composições estáveis que daqui resultam por balanço geoquímico (Skinner, 1986). Assim, segundo o mesmo autor, todas as rochas encontradas na crusta terrestre foram o resultado de um ou vários ciclos geoquímicos. Muitas conclusões podem ser tiradas do estudo destes ciclos, havendo duas de especial destaque:

- a primeira relaciona-se com a energia que entra e sai no decurso de um ciclo geoquímico: a que vem do interior da terra, provocando o movimento das placas, a colisão dos continentes e a formação dos vulcões, e a energia que vem do sol, que aquece a superfície da terra, causando os ventos, as ondas, as correntes, a chuva, a erosão e muitos outros fenómenos que ocorrem à superfície. Estas duas fontes de energia determinam a evolução da Terra;
- a segunda relaciona-se com o aumento crescente da intervenção humana nos ciclos geoquímicos. Esta acção pode modificar irremediavelmente os sistemas naturais.

É importante conhecer o impacto da intervenção humana nos ciclos geoquímicos naturais para poder prognosticar e controlar as suas consequências.

Os sedimentos são uma parte do ciclo geoquímico, no qual material particular é transportado dos continentes para os oceanos. Designa-se sedimento como um material sólido fragmentado, resultante da meteorização de rochas, o qual é transportado e depositado pelo ar, água ou gelo. Forma-se na superfície terrestre à temperatura ambiente, sendo um material desagregado, isto é, não consolidado (Jackson, 1997). Os sedimentos possuem uma grande capacidade de armazenar elementos poluentes. A capacidade de fixação destes elementos depende, entre outros factores, da natureza mineralógica, das características granulométricas, físicas e químicas dos sedimentos (Boaventura, 1989). No ciclo hidrológico, cerca de 0,1% destes elementos poluentes encontram-se dissolvidos na água, enquanto que os restantes 99,9% estão armazenados nos sedimentos e nos solos. Contudo, a fracção dissolvida é a mais móvel e a mais biodisponível. Várias interacções determinam a concentração dos elementos

poluentes dissolvidos e provocam alterações nas concentrações durante o transporte (Salomons, 1998).

Os sedimentos fluviais, transportados pelos cursos de água, podem ser originados por processos de erosão natural e de erosão acelerada pela intervenção do homem. A erosão natural é condicionada por diversos factores, tais como a temperatura, a humidade, as características da precipitação e do escoamento superficial, a topografia, a natureza do solo e a cobertura vegetal. A superfície dos sedimentos pode absorver iões que estão em dissolução na água ou, pelo contrário, libertar iões que se dissolvem na água (Cunha, 1974).

Os sedimentos podem apresentar, na sua composição química, concentrações elevadas de elementos considerados tóxicos para os seres vivos. Estes, fazendo parte do ciclo geoquímico, podem entrar na cadeia alimentar do Homem e constituir perigos para a saúde pública. Assim, a sequência e a composição química dos sedimentos reflecte as diferentes situações que podem ocorrer na natureza como consequência dos processos geológicos naturais e das actividades antropogénicas, sendo um geoindicador. Estes podem indicar alterações no ambiente apoiando a sua monitorização e descrição (Berger & Iams, 1996).

Os geoindicadores são descritores dos processos terrestres comuns. Eles têm sido desenvolvidos como instrumentos para monitorização dos ambientes naturais e ecossistemas assim como relatores do estado do ambiente. Os geoindicadores são medidas (magnitudes, frequências, velocidades, entre outras) de processos e fenómenos geológicos que ocorrem na superfície terrestre e são sensíveis a mudanças importantes para o conhecimento das alterações ambientais ao longo de períodos de 100 anos ou inferiores. Estes descrevem processos e parâmetros ambientais que são capazes de mudar sem a interferência humana, embora as actividades humanas possam acelerar, atrasar ou desviar, as alterações naturais (Berger & Iams, 1996).

A análise da composição química dos sedimentos tem interesse, pois, permite monitorizar e avaliar alterações em áreas terrestres e aquáticas, podendo também ser usada para identificação e descrição de paleoambientes.

Em termos analíticos, torna-se necessário preparar as amostras de sedimentos, de modo a solubilizar os elementos a analisar. São várias as técnicas susceptíveis de serem utilizadas: o ataque ácido, a fusão alcalina, a digestão em microondas, entre outras.

Em estudos ambientais, a determinação analítica dos elementos pode ser efectuada recorrendo a vários métodos instrumentais, entre outros: a espectrometria de absorção atómica com chama (FAAS), com câmara de grafite (GFAAS) e com geração de hidretos (HGAAS); a

espectrometria de emissão com plasma indutivo (ICP-AES); a espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS).

1.2. OBJECTIVOS

A determinação da composição química dos sedimentos é muito importante em estudos ambientais, fornecendo um dos melhores arquivos naturais de recentes alterações em sistemas terrestres e aquáticos. Os dados obtidos nesta determinação proporcionam um registo do impacto da actividade humana num ecossistema muito variado, apresentando um grande valor a nível da gestão ambiental.

O trabalho desta tese é realizado no âmbito do projecto "*A reconstituição da paisagem no Entre Douro e Minho, desde os meados do III aos finais do II milénios AC*", cujo objectivo visa a reconstituição paleoambiental desta região.

Este trabalho tem como principal objectivo a implementação de métodos de análise química de sedimentos para utilização em rotina no Laboratório de Espectrometria do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, tendo em vista estudos ambientais.

Outro objectivo deste trabalho é a aplicação dos métodos analíticos implementados a amostras de sedimentos de três áreas da região do Minho (Bertiandos, Donim e Bitarados) e interpretação dos resultados por forma a contribuir para a reconstituição paleoambiental deste sector.

1.3. METODOLOGIA

Tendo em vista atingir os objectivos previamente definidos, estabeleceu-se a seguinte metodologia de trabalho: caracterização geológica das áreas em estudo; amostragem, preparação física e química das amostras; pesquisa e síntese bibliográfica sobre o comportamento geoquímico dos elementos seleccionados; selecção, estudo e implementação dos métodos analíticos escolhidos; análise química das amostras e interpretação e integração dos dados.

Caracterização geológica das áreas em estudo

As áreas em estudo são: Bertiandos (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima), Donim (Guimarães – Bacia do Rio Ave) e Bitarados (Vila Chã, Esposende – Bacia do Ribeiro de Peralta).

A caracterização das áreas seleccionadas baseou-se em estudos realizados pelos membros da equipa executora do projecto e noutros estudos efectuados anteriormente por outros investigadores.

Amostragem, preparação física e química das amostras

As amostras, provenientes de Bertiandos, Donim e uma de Bitarados, foram recolhidas a partir de testemunhos de sondagem, utilizando para o efeito equipamento de sondagem, por percussão mecânica. As restantes amostras provenientes de Bitarados foram recolhidas durante uma campanha de escavação arqueológica realizada em 2002. Para o estudo geoquímico recolheram-se um total de 43 amostras, sendo 25 de sedimentos provenientes da amostragem em profundidade de Bertiandos / Sondagem RPM.3, 6 de sedimentos provenientes da amostragem em profundidade de Donim / Sondagem RPM.4, 11 de sedimentos provenientes da amostragem em profundidade na estação arqueológica de Bitarados e uma do granito do mesmo local / Sondagem RPM.6.

A preparação física das amostras foi efectuada nos laboratórios do DCT-UM. As amostras foram secas numa estufa a uma temperatura inferior a 40ºC, em seguida foram moídas e pulverizadas a 200 mesh num moinho de ágata. Após a homogeneização e o quartilhamento, foram devidamente acondicionadas em copos de poliestireno com tampa.

A preparação química das amostras foi efectuada no Laboratório de Espectrometria do DCT-UM. Foi realizado um estudo bibliográfico prévio, das técnicas de preparação química mais utilizadas para a dissolução de materiais geológicos, incluindo amostras de sedimentos. Tendo em conta o estudo anterior e a disponibilidade existente no Laboratório de Espectrometria, foi implementada a técnica de fusão com metaborato de lítio. As amostras foram secas na estufa a 105-110 ºC e procedeu-se à sua homogeneização e quartilhamento, de modo a obter duas subamostras, uma para a determinação da perda ao rubro e outra para a técnica de fusão.

Comportamento geoquímico dos elementos seleccionados: pesquisa e síntese bibliográfica

O estudo do comportamento geoquímico foi efectuado nos quinze elementos químicos seleccionados: o alumínio, o antimónio, o arsénio, o cádmio, o cálcio, o chumbo, o cobalto, o cobre, o crómio, o estanho, o ferro, o fósforo, o níquel, o silício e o zinco. Este estudo foi realizado por consulta bibliográfica da especialidade.

Selecção, estudo e implementação dos métodos analíticos

A selecção dos métodos analíticos foi condicionada pela disponibilidade, em termos de equipamento, existente no Laboratório de Espectrometria. Neste laboratório existe um espectrómetro de emissão com plasma indutivo: PU 7000 ICP Philips e um espectrómetro de absorção atómica: 939 AAS Unicam, com gerador de hidretos (VP 90 Vapour System) e com câmara de grafite (GF 90 Furnace / FS 90 Furnace Autosampler).

O trabalho em estudo envolvia o processamento de um número elevado de amostras e a determinação de vários elementos por amostra, pelo que foi escolhido o método de espectrometria de emissão com plasma indutivo (ICP-AES). Uma vez que os limites de quantificação obtidos no ICP-AES para o antimónio, o arsénio e o chumbo eram excessivamente elevados, impedindo a quantificação das amostras em estudo, foi necessário recorrer ao método de espectrometria de absorção atómica com geração de hidretos (HGAAS) para a análise de arsénio e de antimónio, e ao método de espectrometria de absorção atómica com câmara de grafite (GFAAS) para a análise de chumbo.

O estudo e a implementação dos métodos analíticos e a sua aplicação às amostras seleccionadas foram realizados recorrendo à consulta de bibliografia da especialidade.

Análise química das amostras

As amostras foram analisadas no Laboratório de Espectrometria do DCT-UM, tendo-se realizado as análises químicas indicadas no quadro a seguir:

Área de estudo	Nº / Tipo de amostras		Análise química
Bertiandos	25 / sedimentos	25	Perda ao rubro Si, Al, Ca, Fe, P, Zn, Cu
		7	Co, Cr, Ni, Sn, Pb, Cd, Sb, As
Donim	6 / sedimentos	6	Perda ao rubro Si, Al, Ca, Fe, P, Zn, Cu Co, Cr, Ni, Sn, Pb, Cd, Sb, As
Bitarados	11 / sedimentos 1 / granito	12	Perda ao rubro Si, Al, Ca, Fe, P, Zn, Cu

As concentrações de alumínio, cádmio, cálcio, cobalto, cobre, crómio, estanho, ferro, fósforo, níquel, silício e zinco foram obtidas por ICP-AES, as concentrações de arsénio e de antimónio foram obtidas por HGAAS e as concentrações de chumbo foram obtidas por GFAAS.

No trabalho analítico utilizaram-se dois materiais de referência certificados (MRCs) de sedimentos: um do *National Research Council Canada* (NRCC) - NRCC MESS 3 e outro do *Bureau of Community Reference* (BCR) - BCR 320, e um material de referência (MR) internacional de um granito do *Groupe International de Travail "Etalons analytiques des minéraux, minerais et roches"* - *International Working Group "Analytical standards of minerals, ores and rocks"* (GIT-IWG) - AC-E, que foram analisados em paralelo com as amostras. O MRC é indispensável para se alcançar a confiança analítica necessária, de forma a garantir a qualidade dos resultados obtidos pelos métodos analíticos escolhidos.

Interpretação e integração dos dados

Procedeu-se à interpretação e integração dos dados obtidos, tendo em vista atingir os objectivos propostos no trabalho, de forma a contribuir para a reconstituição paleoambiental das áreas em estudo.

1.4. ORGANIZAÇÃO DA TESE

O trabalho encontra-se dividido em oito capítulos:

O capítulo 1 é dedicado ao enquadramento e interesse geral do trabalho. Apresentando os objectivos definidos e a metodologia utilizada.

O capítulo 2 é consagrado à caracterização das áreas estudadas, referindo o enquadramento geográfico e geológico das mesmas.

O capítulo 3 é dedicado à amostragem, apresentando os critérios escolhidos para a selecção das áreas estudadas. Este capítulo é também dedicado à preparação física e química das amostras.

No capítulo 4 são apresentados os critérios adoptados na selecção dos elementos e o estudo do comportamento geoquímico dos elementos seleccionados. Neste capítulo, expõe-se para cada elemento, além das propriedades físico-químicas, a sua ocorrência na natureza, os seus principais usos, as suas principais fontes antropogénicas e outras informações consideradas relevantes.

O capítulo 5 é dedicado aos critérios adoptados na escolha dos métodos analíticos, aos aspectos considerados importantes na fase de estudo e implementação dos métodos escolhidos, aos procedimentos de validação e controlo da qualidade desses métodos.

No capítulo 6 apresenta-se e discute-se os resultados obtidos na análise química efectuada.

O capítulo 7 é consagrado à comparação dos resultados obtidos nos sedimentos das áreas em estudo com os resultados obtidos noutros trabalhos. É também neste capítulo que se interpreta e integra os dados obtidos.

Por fim, o capítulo 8 apresenta as conclusões deste trabalho.