



## **ELEMENTOS VESTIGIAIS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS: ANÁLISE MULTIVARIADA E ESPACIAL**

A. M. Alençao<sup>1</sup>, A. Sousa Oliveira<sup>1</sup>, A. Ribeiro dos Reis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Ap. 1013, Vila Real, 5000-911, Portugal e Centro de Geofísica, Instituto Geofísico da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal  
E-mail: alencoao@utad.pt

Recebido em 04/09 e aprovado para a publicação em 06/09.

### **ABSTRACT**

*In the northern region of Portugal, a small hydrographic basin has been selected for the present study, composed of Palaeozoic meta-sediments and hercynian granites. Mineralised quartz veins are common in these rocks. The vestigial component was studied in groundwater samples. With the aim of identifying the processes influencing the water chemistry, Correspondence Analysis and elements' spatial distribution was used. It was possible to discriminate:*

*- Lithological factors, which originate a group with a chemical signature influenced by rocks with mineralised veins, in contrast to a second group dominated by chemical reactions of water-rock interaction in schists and granites.*

*- Anthropogenic factors, mainly domestic sewage and agricultural activities, which influence is more important in the vicinity of urban settlements with associated low intensity agriculture.*

### **RESUMO**

*Na região norte de Portugal seleccionou-se uma pequena bacia hidrográfica, com ocupação rural, onde afloram metassedimentos e granitos, no seio dos quais surgem dispersos filões de quartzo mineralizados. Em amostras de água subterrânea analisou-se a componente vestigiária com o objectivo de identificar processos influentes no quimismo das águas. A aplicação do método de Análise de Correspondências em conjunto com a distribuição espacial dos elementos permitiu discriminar dois tipos de factores:*

*- factores litológicos que estão na origem de dois grupos, um dos quais se associa a águas cuja circulação é feita em rochas graníticas ou metassedimentares, que se separa de um outro grupo correspondente a águas cuja circulação ocorre na proximidade de filões de quartzo mineralizados;*

*- factores antrópicos, predominantemente efluentes domésticos e práticas agrícolas, cuja influência se faz sentir sobretudo na proximidade de aglomerados populacionais onde se pratica uma agricultura não intensiva.*

## **INTRODUÇÃO**

A composição química de águas subterrâneas é condicionada por variados processos entre os quais se incluem reacções de interacção água-solo e/ou água-rocha. Em zonas com aglomerados populacionais, particularmente naquelas em que se pratica agricultura ou têm indústrias com algum significado, a composição química da água pode ser afectada por fertilizantes, estrumes, produtos agrotóxicos e efluentes domésticos ou industriais. O conhecimento relativo à contribuição de cada processo, para a composição química da água subterrânea, pode ser construído com recurso a métodos estatísticos que, de uma forma objectiva, fornecem elementos para uma interpretação, naturalmente mais subjectiva.

O estudo aqui apresentado surge na sequência de trabalhos levados a efeito por Alencão *et al.* (2004) e Alencão (2005), nos quais se fez uma análise de parâmetros hidroquímicos e do quimismo destas mesmas amostras, com base nos elementos maiores. Tratam-se agora os dados analíticos relativos aos elementos vestigiais presentes na água, recorrendo para tal a uma análise multivariada e espacial, com o objectivo de obter uma visão integrada dos processos, quer naturais quer induzidos pelo homem, que controlam a variabilidade da água subterrânea no que respeita aos seguintes elementos vestigiais: Br, Sr, Al, Mn, Ba, Li, Rb, Zn, As, Ti, Cu e Pb.

A Análise de Correspondências tem constituído uma metodologia utilizada em numerosos estudos hidroquímicos. A título de exemplo referem-se, para o caso de águas subterrâneas, Razack & Dazy (1990), Dadi *et al.* (1998), Pacheco (1998),

Céron *et al.* (2000), Farnham *et al.* (2003) e, para águas superficiais, Oleson & Carr (1990) e Konhauser *et al.* (1997).

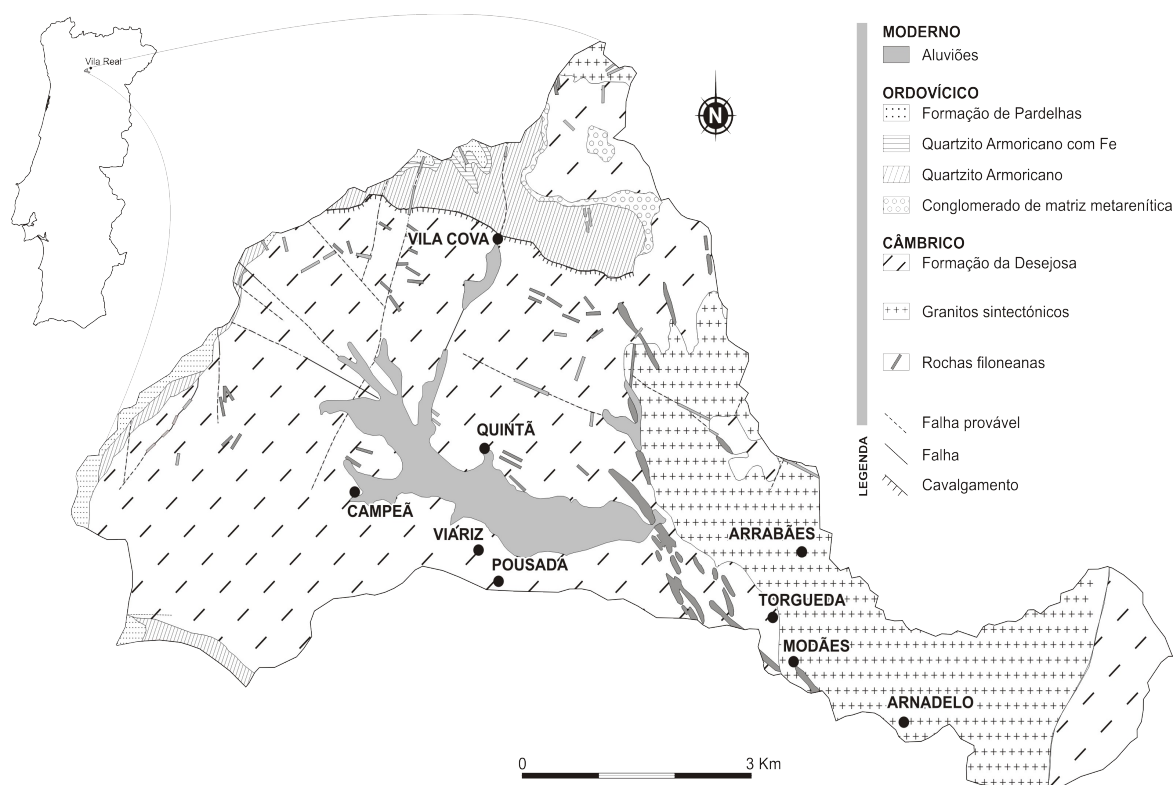
## **ÁREA DE ESTUDO**

A área de estudo, com 51,2 km<sup>2</sup>, situa-se no norte de Portugal na Região de Trás-os-Montes e Alto Douro. Trata-se de uma pequena bacia hidrográfica drenada pelo rio Sordo, com aproximadamente 20 km de extensão, que se insere na bacia hidrográfica do rio Douro.

Sob o ponto de vista geológico (figura 1), afloram na área rochas cristalinas em que dominam metassedimentos paleozóicos intruídos por granitos hercínicos, estes com expressão na zona mais a jusante da bacia hidrográfica. Os depósitos recentes têm uma representação significativa na zona de vale, constituindo uma mancha de aproximadamente 3,2 km<sup>2</sup>.

Os terrenos mais antigos são datados do Câmbrico e pertencem à Formação Desejosa, definida por Sousa (1982) e integrada no Grupo do Douro do Complexo Xisto Grauváquico. Constituem o afloramento de maior representatividade, caracterizado litologicamente pela alternância de filitos cinzentos e negros com níveis de metassiltitos e metagrauvaques, pontualmente carbonatados.

Os metagrauvaques apresentam clastos de quartzo e plagioclase (albite) e a matriz tem como constituintes principais o quartzo, a clorite, a moscovite e a calcite. Nos filitos, a associação mineralógica é para os constituintes principais, quartzo, clorite, sericite, biotite e albite, e para os constituintes acessórios ilmenite-leucóxena, zircão, apatite e turmalina.



**Figura:** Enquadramento e geologia da área de estudo (adaptado das cartas geológicas 10-A e 10-C à escala 1:50 000).

O Ordovício surge na bordadura NW da bacia hidrográfica, estando representadas formações datadas do Ordovício Inferior e Médio. A sequência dos terrenos ordovícicos inicia-se por um conglomerado de matriz metarenítica na base, seguido da Formação do Quartzito Armoricano, uma alternância de quartzitos, metassiltitos e filitos com níveis de ferro intercalados onde ocorrem quartzo, anfíbolos, clorite, lepidomelana, granada, rútilo, apatite, zircão e esfena (Pereira, 1989). A Formação de Pardelhas, datada do Ordovício Médio, está escassamente representada, tratando-se de xistos micáceos e filitos com intercalações de metassiltitos.

Os granitos ocupam uma área relativamente reduzida e são considerados sin-tectónicos relativamente à 3ª fase de deformação hercínica. Trata-se de granitos de duas micas de grão médio a grosseiro com esparsos megacristais. Como minerais essenciais ocorrem quartzo, feldspato potássico (microclina), plagioclase (oligoclase-albite), moscovite e biotite.

Como minerais acessórios citam-se apatite, zircão, rútilo, opacos e ainda turmalina e esfena-leucóxena (Pereira, 1989).

Na zona de contacto, entre os granitos e os metassedimentos da Formação Desejosa, são frequentes intrusões filoneanas de apítos cuja direcção é predominantemente NW-SE. Este sistema aplítico serviu de barreira à drenagem do vale da Campeã, favorecendo a acumulação dos depósitos coluviais-aluviais provenientes dos cumes das serras do Marão e do Alvão. São ainda frequentes filões de quartzo, com direcção variável, que surgem dispersos nas formações de rochas cristalinas. Estes filões apresentam, com relativa frequência, sulfuretos de Cu, Pb e Zn (Neiva, 1951).

A fracturação é intensa salientando-se como dominantes o sistema com direcção NE-SW a NNE-SSW e o sistema conjugado NW-SE.

Os sistemas aquíferos dominantes são de tipo fissural e dependem, naturalmente, da fracturação e alteração dos afloramentos. As espessas camadas de alteração, que se

associam em particular às rochas metassedimentares, originam sistemas hidrogeológicos com elevado potencial de armazenamento, constituindo aquíferos subsuperficiais significativos que servem também de elementos de recarga profunda. Os depósitos de cobertura, pela elevada produtividade, constituem bons sistemas

aquíferos. A drenagem superficial e as direcções de fluxo subterrâneo são condicionadas pelas condições topográficas, geomorfológicas e litoestruturais.

O uso da terra (figura 2) é condicionado fundamentalmente pela morfologia e natureza dos terrenos da bacia hidrográfica.

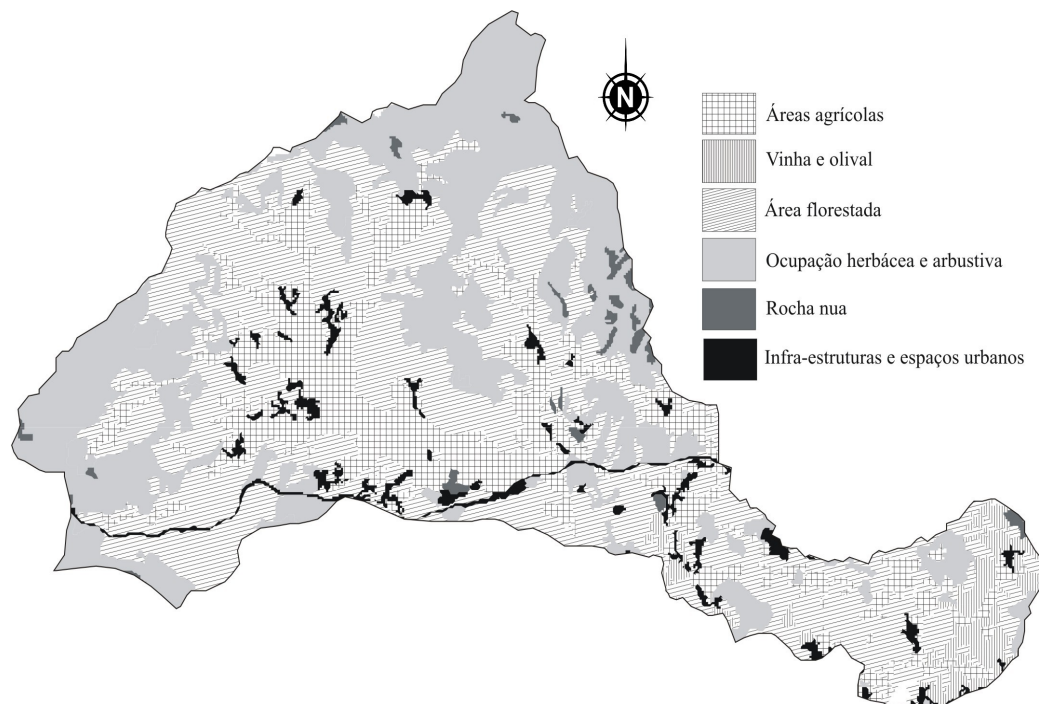


Figura 2: Carta de uso do solo na bacia hidrográfica do rio Sordo.

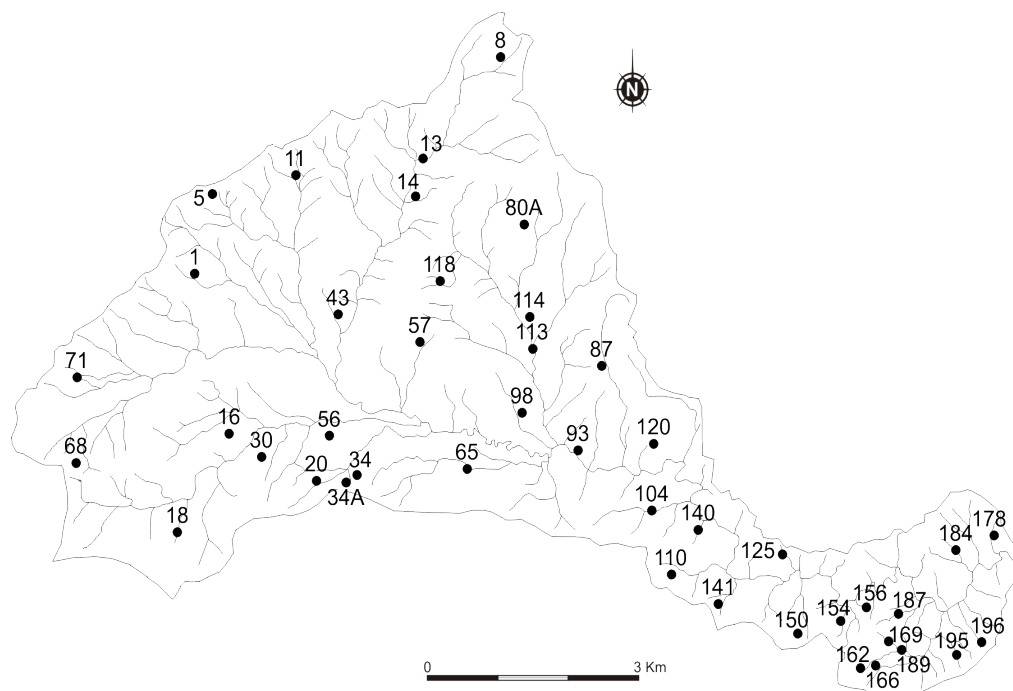
As regiões menos acidentadas, mais frescas e férteis, são, na maioria das situações, utilizadas para agricultura diversificada. As áreas mais elevadas e de solos mais pobres são ocupadas por floresta, demarcando-se na região mais a jusante manchas em que é cultivada a vinha em consórcio com a oliveira. Nas encostas mais elevadas a norte e noroeste da bacia hidrográfica surge vegetação espontânea constituída por cobertura herbácea e arbustiva.

Os aglomerados urbanos, regra geral de pequena dimensão, localizam-se preferencialmente nos sectores onde os terrenos são mais férteis.

#### **DADOS E METODOLOGIA**

Em Setembro de 2002 procedeu-se à recolha de 43 amostras de água subterrânea, tendo os locais de amostragem sido seleccionados de modo a obter uma malha representativa da área em estudo, cuja densidade média de amostragem se aproxima de 0,9 amostras/km<sup>2</sup>. A colheita teve lugar em final de período seco, por se entender que nesta época é mais forte a assinatura hidroquímica, uma vez que a precipitação nos meses de Verão é insignificante.

Na figura 3 apresenta-se a rede de drenagem, bem como a localização dos pontos de água amostrados.



**Figura 3:** Rede de drenagem e locais de amostragem na bacia hidrográfica do rio Sordo.

No momento da recolha das amostras foi medido o pH, a condutividade e a temperatura. Em laboratório (Activation Laboratories – Canadá) procedeu-se à análise dos elementos maiores e elementos vestigiais por ICP-MS.

Os dados obtidos analiticamente, no que respeita aos elementos vestigiais Br, Sr, Al, Mn, Ba, Li, Rb, Zn, As, Ti, Cu e Pb, foram tratados com recurso ao programa informático *Statistica* (vs.6) que possibilitou conhecer a estatística descritiva dos vários elementos bem como, através da Análise de Correspondências, interpretar as inter relações entre as concentrações dos componentes presentes e relacioná-las com factores influentes no quimismo das águas.

O método de Análise de Correspondências cujos princípios são descritos em Benzecri (1973), tal como outras técnicas vectoriais, nomeadamente Análise de Componentes Principais e Análise Factorial (*in* Davis, 1986), constituem métodos frequentemente utilizados para avaliar influências na composição química de águas subterrâneas, particularmente no estudo de grande volume de dados hidroquímicos.

Frequentemente, a aproximação é puramente estatística, e embora estes métodos seleccionem factores de forma objectiva, a interpretação dos mesmos em termos de processos químicos é subjectiva. A Análise de Correspondências permite uma representação gráfica simultânea de variáveis e amostras, facilitando desta forma a avaliação das relações existentes entre ambas.

A variação espacial dos elementos na bacia hidrográfica é avaliada com base em mapas de isolinhas obtidos com o programa informático *Surfer* (vs.8). Os resultados expressos nos mapas e o conhecimento de campo que se possui da área em estudo complementam a análise dos resultados obtidos estatisticamente.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados obtidos analiticamente mostram que um número significativo de elementos apresenta teores inferiores ao respectivo limite de detecção, pelo que não serão objecto de análise. O Pb e o Cu, apesar do reduzido número de amostras com teores acima do limite de detecção,

de detecção, foram considerados pelo facto destes elementos integrarem a paragénese das mineralizações dos filões

de quartzo. No quadro 1 apresentam-se os dados analíticos para os elementos analisados.

**Quadro 1:** Concentração de elementos vestigiais ( $\mu\text{g/l}$ ) nas águas subterrâneas (nd – valor abaixo do limite de detecção).

<b>Amostra</b>	<b>Sr</b>	<b>Br</b>	<b>Li</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>	<b>Ba</b>	<b>As</b>	<b>Rb</b>	<b>Zn</b>	<b>Ti</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>
<b>1</b>	19,4	21,5	nd	15,7	5,2	2,2	0,2	1,2	1,6	1,0	0,7	nd
<b>5</b>	14,5	26,4	nd	10,8	1,3	2,7	0,2	0,9	2,0	1,2	1,2	nd
<b>8</b>	4,3	11,2	nd	34,5	4,4	1,6	0,1	1,4	31,4	4,3	nd	nd
<b>11</b>	16,8	20,4	nd	11,6	1,8	5,5	2,0	1,8	nd	0,6	nd	nd
<b>13</b>	1,7	18,3	1,7	41,7	19,2	8,5	0,5	1,1	3,4	0,4	nd	0,1
<b>14</b>	5,5	19,4	1,3	119,7	31,0	11,1	1,3	1,8	7,2	0,4	0,3	nd
<b>16</b>	13,2	24,9	nd	20,6	2,0	1,7	0,1	0,9	nd	0,4	0,4	nd
<b>18</b>	10,5	20,8	nd	11,6	1,7	1,9	0,6	1,0	0,6	0,4	nd	nd
<b>20</b>	19,4	24,8	1,0	49,0	14,3	5,1	0,2	1,8	1,3	0,5	0,4	nd
<b>30</b>	16,6	23,0	nd	14,7	6,6	3,1	0,0	0,6	nd	0,4	nd	nd
<b>34</b>	47,4	42,9	1,1	71,2	46,5	26,8	0,1	13,7	5,5	0,4	0,4	nd
<b>34A</b>	86,5	43,1	nd	69,3	57,0	36,6	0,1	4,2	0,8	0,5	nd	nd
<b>43</b>	24,3	40,1	nd	16,2	3,1	4,4	0,1	1,7	3,8	0,6	4,3	0,2
<b>56</b>	14,4	33,8	nd	52,5	16,5	2,6	0,1	0,7	1,3	0,4	0,5	nd
<b>57</b>	18,7	19,1	nd	5,2	0,3	1,9	0,2	1,2	nd	0,5	nd	nd
<b>65</b>	62,7	64,4	nd	12,8	5,2	14,0	0,1	2,8	0,6	0,6	nd	nd
<b>68</b>	16,9	13,4	nd	5,8	1,2	1,7	0,2	1,1	nd	0,5	nd	nd
<b>71</b>	11,1	14,5	1,3	7,0	0,9	1,6	0,5	0,4	nd	0,4	nd	nd
<b>80A</b>	15,9	23,8	1,1	10,7	2,8	7,5	0,0	1,2	nd	0,6	nd	nd
<b>87</b>	5,6	14,8	1,0	45,0	6,6	4,6	0,9	2,9	nd	0,2	nd	nd
<b>93</b>	1,9	14,5	2,5	68,0	5,7	0,6	1,3	2,0	1,2	0,4	nd	nd
<b>98</b>	16,1	29,3	nd	15,4	21,3	4,8	0,2	2,6	nd	0,3	nd	nd
<b>104</b>	25,2	32,1	1,1	8,3	2,0	12,7	0,0	3,4	0,5	0,4	nd	nd
<b>110</b>	22,8	44,1	4,0	10,0	1,8	5,4	1,4	3,6	1,5	0,8	nd	nd
<b>113</b>	6,3	17,5	1,2	17,9	2,9	1,6	1,1	1,5	nd	0,4	0,4	nd
<b>114</b>	4,2	15,0	1,9	10,0	nd	0,9	1,1	1,3	nd	0,3	nd	nd
<b>118</b>	16,8	17,5	nd	10,1	0,9	2,7	0,2	2,0	nd	0,5	nd	nd
<b>120</b>	16,5	24,3	nd	8,5	3,3	6,2	1,1	2,9	nd	0,5	nd	nd
<b>125</b>	52,3	542,2	2,9	53,9	33,0	21,4	0,7	11,4	4,1	1,1	nd	nd
<b>140</b>	4,1	28,3	nd	45,7	10,3	1,1	0,6	1,1	nd	0,6	nd	nd
<b>141</b>	14,7	18,3	1,8	122,2	4,9	10,1	0,9	4,2	0,7	0,6	0,5	0,2
<b>150</b>	163,5	43,9	9,0	19,1	9,9	4,3	1,3	2,2	10,0	2,2	nd	0,1
<b>154</b>	16,6	28,4	5,1	24,0	2,8	1,3	3,0	1,4	nd	2,1	nd	0,1
<b>156</b>	14,6	28,1	14,7	13,7	0,2	0,8	6,8	1,4	nd	2,5	nd	nd
<b>162</b>	43,6	30,0	16,2	9,5	0,5	0,6	1,0	0,8	1,7	2,2	0,6	nd
<b>166</b>	26,9	35,6	10,0	19,7	1,4	1,6	1,5	2,7	2,0	1,5	0,6	nd
<b>169</b>	7,8	32,9	15,9	6,6	0,3	nd	15,3	2,2	nd	2,8	nd	nd
<b>178</b>	139,6	72,3	21,9	3,9	0,4	4,3	0,7	11,5	1,5	1,8	0,3	nd
<b>184</b>	8,3	38,1	35,4	6,2	0,3	0,3	12,6	2,6	2,5	2,7	nd	nd
<b>187</b>	40,1	44,1	21,9	20,8	2,6	1,6	2,7	3,8	1,6	2,3	0,4	nd
<b>189</b>	21,7	44,6	23,0	12,0	0,4	1,5	8,0	3,1	1,5	2,2	0,5	nd
<b>195</b>	173,4	41,0	15,0	5,4	6,2	3,7	0,8	0,8	2,2	1,5	0,3	nd
<b>196</b>	148,8	51,4	9,6	11,2	3,2	12,3	0,5	2,0	4,0	1,8	1,6	0,1

No quadro 2 apresentam-se os resultados da análise estatística dos teores dos elementos vestigiais, os quais permitem verificar que a concentração média dos elementos é por ordem decrescente Br, Sr, Al, Mn, Ba, Li, Rb, Zn, As, Ti, Cu e Pb. O Cu, Pb, Zn, e Li não estão presentes em todas as amostras, particularmente o Cu e o Pb que para além de apresentarem teores muito baixos têm uma ocorrência reduzida

em termos espaciais. Relativamente ao Ba e ao Mn, apenas uma amostra tem teores abaixo do limite de detecção. Em alguns elementos verifica-se uma grande amplitude nos valores registados nas diferentes amostras, nomeadamente o As, o Cu, o Mn e o Sr, em que os teores máximos atingem valores mais de 100 vezes superiores aos respectivos valores mínimos.

**Quadro 2:** Estatística descritiva dos elementos vestigiais (valores em µg/l).

	Sr	Br	Li	Al	Mn	Ba	As	Rb	Zn	Ti	Cu	Pb
<b>Média</b>	32,8	41,7	8,5	26,7	8,0	5,7	1,6	2,6	3,6	1,1	0,8	0,14
<b>Mediana</b>	16,6	28,1	3,5	14,7	3,0	2,9	0,6	1,8	1,7	0,6	0,5	0,1
<b>Min.</b>	1,7	11,2	0,0	3,9	0,0	0,0	0,03	0,4	0,0	0,2	0,0	0,0
<b>Máx.</b>	173,5	542,2	35,4	122,2	57,0	36,6	15,3	13,7	31,4	4,3	4,3	0,2
<b>D.Padrão</b>	43,6	79,3	8,3	28,3	12,5	7,3	3,2	2,8	5,0	0,9	0,7	0,1

A aplicação da Análise de Correspondências, às 43 amostras e às 12 variáveis em análise utilizou uma tabela de amostras e variáveis com dados originais não categorizados pois, apesar de a Análise de Correspondências ter sido definida para variáveis categóricas, não há uma objecção prática ao uso de séries de dados contínuos (Davis, 1986). Esta metodologia tem sido aplicada com sucesso por outros autores, nomeadamente

Alencão *et al* (1997), Pacheco (1998), Sousa Oliveira (2001), Farnham (2003).

Para a interpretação dos resultados utilizaram-se os três primeiros eixos factoriais que explicam 74,79 % da variância total (quadro 3).

No quadro 4 explicitam-se as contribuições de cada variável (*loading*) para a construção dos diferentes eixos.

**Quadro 3:** Percentagem de variância explicada pelos eixos factoriais.

	Valores próprios	Variância (%)	Variância acumulada (%)
<b>Eixo 1</b>	0,29	34,65	34,65
<b>Eixo 2</b>	0,18	21,56	56,21
<b>Eixo 3</b>	0,16	18,58	74,79

**Quadro 4:** Factores *loading* para as diferentes variáveis.

	Sr	Br	Li	Al	Mn	Ba	As	Rb	Zn	Ti	Cu	Pb
<b>Eixo1</b>	-0,52	-0,17	-0,85	0,82	0,68	0,28	-0,62	0,01	0,56	-0,26	-0,07	0,29
<b>Eixo2</b>	0,56	-0,39	-0,68	0,01	0,23	0,27	-1,41	-0,07	0,31	-0,30	0,18	0,36
<b>Eixo3</b>	-0,06	0,38	-1,11	-0,22	0,16	0,26	-1,40	-0,01	-0,94	-0,74	0,04	-0,23

As variáveis com maior peso para a construção do eixo 1 permitem identificar uma associação Al-Mn-Zn, com *loading* positivo, oposta a outra Li-As-Sr, com *loading* negativo.

Para a construção do eixo 2 contribuem fundamentalmente o As, o Li, o Sr, o Pb e o Zn. Os dois primeiros elementos, com *loading* negativo, opõem-se a Sr- Pb-Zn, com *loading* positivo.

O eixo 3 opõe Br-Ba, com *loading* positivo, a Li-As-Zn, com *loading* negativo.

O conhecimento que se possui da área em estudo, relativamente ao contexto litoestrutural e à mineralogia das formações, leva a considerar que o primeiro eixo discrimina, dentro das amostras cuja fácies hidroquímica resulta de reacções de interacção água-rocha, aquelas cuja mineralização é influenciada pelas litologias granítica e metassedimentar (Li-As-Sr) daquelas que se associam a filões de quartzo mineralizados (Al-Mn-Zn).

De facto, os granitos e os metassedimentos da Formação Desejosa e do Ordovícico que afloram na bacia hidrográfica apresentam uma mineralogia que inclui plagioclase, anfíbola e minerais acessórios, como a esfena, a turmalina e a ilmenite, em cuja constituição estão presentes o Sr, o Li e o Ti. Os filões de quartzo mineralizados apresentam na ganga, predominantemente, calhaus angulosos de xisto provenientes das formações encaixantes e ainda quartzo, clorite, sericite e moscovite. Como minerais primários, identificados por Neiva (1951), surgem pirite > arsenopirite > blenda > galena > calcopirite > pirrotite > tenantite > bismuto. Como minerais secundários surgem escorodite, farmacosiderite, anglesite, cerussite, hematite e limonite. Por esta razão interpreta-se a associação Al-Mn-Zn relacionada com estes filões. Acresce que neste contexto, também Farnham *et al* (2003), num estudo sobre

elementos vestigiais em águas subterrâneas, utilizando técnicas estatísticas de análise multivariada, discrimina, para águas cuja assinatura hidroquímica resulta de processos de interacção água-rocha, diferentes grupos em função da litologia.

Relativamente ao eixo 2, a associação Sr-Zn-Pb, da qual se aproxima também o Ba, Mn e Cu, corresponde a elementos frequentes em fertilizantes, estrumes e produtos agrotóxicos utilizados na agricultura. A distribuição espacial destes elementos coincide com as zonas da bacia hidrográfica onde se pratica, de forma mais significativa, agricultura. Assim, considera-se que este eixo factorial discrimina um conjunto de águas com quimismo influenciado por actividades antrópicas, mais especificamente a agrícola, em oposição a um outro conjunto, em que predominam reacções de interacção água-rocha, particularmente nas amostras cuja projecção define a associação As-Li.

Para a interpretação do eixo 3, que opõe as associações Br-Ba e Li-As-Zn, analisou-se a correlação existente entre os elementos vestigiais e os aniões  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ . Isto porque, para o mesmo conjunto de amostras, Alencão *et al.* (2004), utilizando os aniões referidos e a uma metodologia baseada em sistemas de tripla influência, discriminou zonas com diferentes tipos de poluição. O referido estudo atribui a presença do cloreto a processos de contaminação doméstica, dado que, em face da litologia e localização da área de estudo relativamente à costa atlântica, este não poderá resultar de um processo de alteração natural ou de deposição atmosférica.

No quadro 5 apresentam-se os coeficientes de correlação de Pearson para um grau de significância <0,05.

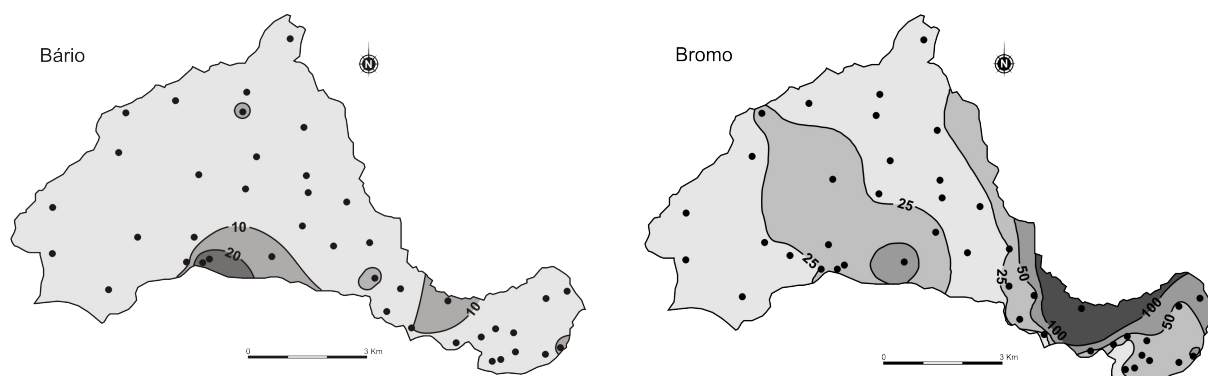


**Quadro 5:** Coeficientes de correlação para o  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e os elementos vestigiais. A negrito assinalam-se as correlações significativas para  $p < 0,05$ .

	Sr	Br	Li	Al	Mn	Ba	As	Rb	Zn	Ti	Cu	Pb
$\text{HCO}_3^-$	<b>0,43</b>	-0,01	<b>0,76</b>	<b>-0,38</b>	-0,29	-0,19	<b>0,55</b>	0,16	-0,11	<b>0,62</b>	-0,01	0,08
$\text{Cl}^-$	<b>0,53</b>	<b>0,86</b>	0,17	0,15	<b>0,48</b>	<b>0,51</b>	-0,04	<b>0,55</b>	0,12	0,16	-0,05	0,07
$\text{SO}_4^{2-}$	<b>0,85</b>	0,08	<b>0,40</b>	-0,21	-0,07	0,08	-0,08	0,22	0,07	0,26	0,06	0,10
$\text{NO}_3^-$	<b>0,79</b>	0,08	<b>0,31</b>	0,03	0,14	0,18	-0,06	0,22	0,21	0,27	0,07	0,31

Verifica-se a existência de uma correlação positiva entre o cloreto e os elementos vestigiais Br, Rb, Sr, Ba e Mn, enquanto que a correlação destes elementos, à excepção do Sr, com os outros iões é na maior parte dos casos insignificante ou inexistente. Assim, interpreta-se a associação Br-Ba como resultado de acção antrópica, predominantemente por efluentes domésticos. Esta interpretação é corroborada pela distribuição espacial dos elementos Br e Ba, obtida com o programa Surfer (vs.8), tendo sido utilizado como método de interpolação de valores o *kriging*, pressupondo o modelo de variabilidade linear sem *drifting*.

Quando se analisa a distribuição espacial dos referidos elementos vestigiais (figura 4) verifica-se não só uma distribuição muito idêntica mas também a localização dos maiores teores nas zonas em que há aglomerados populacionais mais significativos, conforme se ilustra na carta de uso do solo.



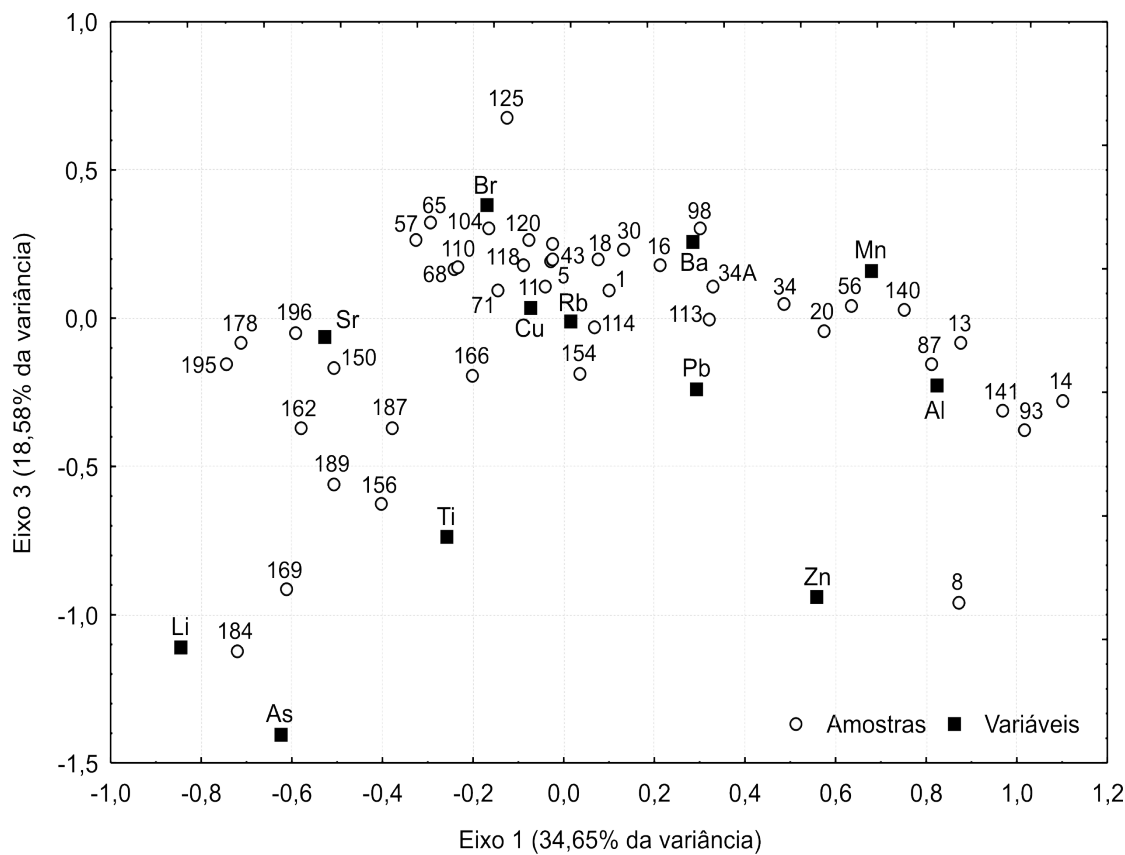
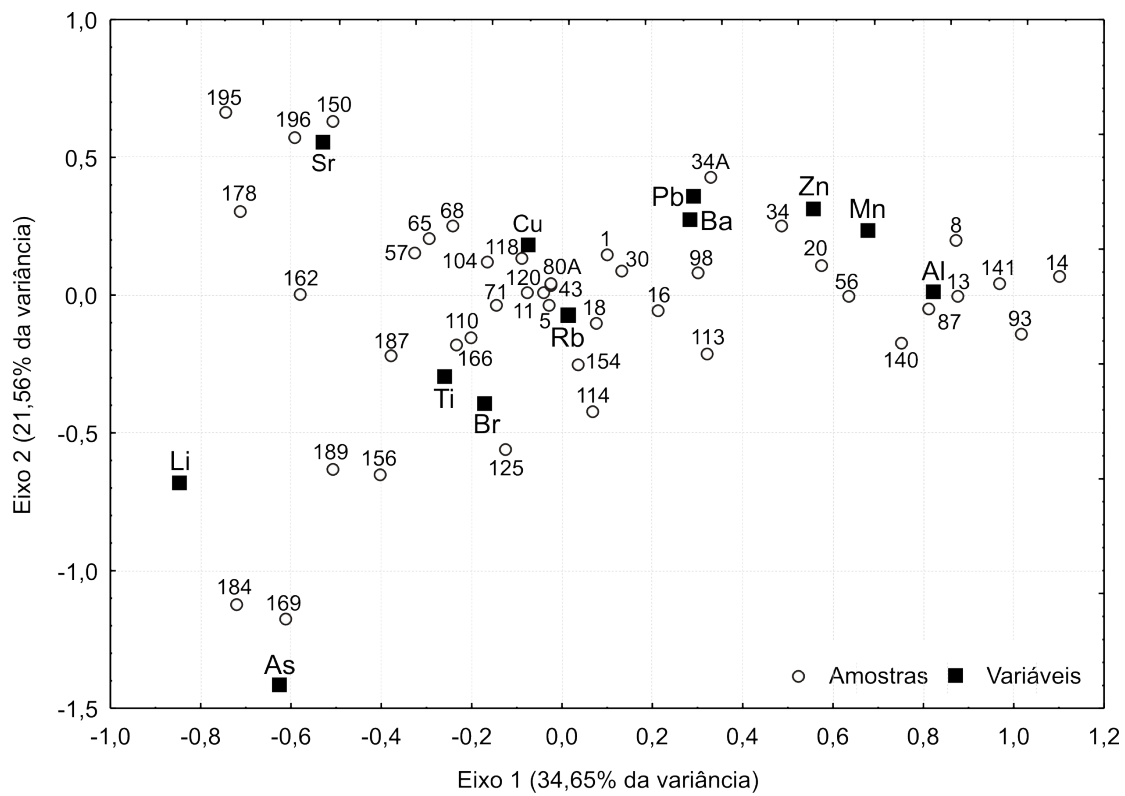
**Figura 4:** Distribuição espacial dos elementos vestigiais bário e bromo na bacia hidrográfica do rio Sordo (valores em  $\mu\text{g/l}$ ).

Os planos factoriais correspondentes aos eixos 1 e 2 e aos eixos 1 e 3, ilustram-se na figura 5, permitindo visualizar a projecção das variáveis e a repartição das amostras em análise.

No que respeita às variáveis, a associação Li-As individualiza-se em relação à projecção das restantes variáveis, indiciando uma origem relacionada com uma contribuição exclusivamente natural (interacção água-rocha). As restantes variáveis surgem com valores relativamente

baixos ou de sinais opostos, nos eixos do plano factorial, o que se interpreta como consequência de uma origem híbrida, em que à contribuição antrópica se associam processos naturais.

A distribuição das amostras nos planos factoriais é muito dispersa, não sendo evidentes agrupamentos significativos. Isto poderá ser consequência de uma mineralização das águas subterrâneas na qual intervêm factores naturais e antrópicos com idêntica expressão.



**Figura 5:** Projecção das amostras e das variáveis, nos planos associados aos eixos 1 e 2 e aos eixos 1 e 3.

### CONCLUSÕES

A aplicação de Análise de Correspondências ao conjunto de elementos vestigiais presentes em águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Sordo sugere a individualização de grupos cujo quimismo é influenciado por diferentes processos. Os resultados foram corroborados pela distribuição espacial dos referidos elementos e pelo detalhado conhecimento de campo que se possui da área em estudo.

Assim, considera-se que a presença dos elementos Br, Sr, Al, Mn, Ba, Li, Rb, Zn, As, Ti, Cu, Pb é controlada fundamentalmente por:

- factores litológicos, que distinguem águas cuja circulação é feita em rochas graníticas

ou metassedimentares, de águas cuja circulação ocorre na proximidade de filões de quartzo mineralizados;

- factores antrópicos, nomeadamente efluentes domésticos e práticas agrícolas que recorrem ao uso de fertilizantes e produtos agrotóxicos. Nesta situação não é evidente a individualização de grupos, aos quais seja possível associar um tipo específico de contaminação, em consequência de uma origem híbrida para alguns dos elementos menores estudados.

### AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao projecto POCTI/CTA/40772/2001, de onde resultou a base de dados aqui tratada e ao Prof. Fernando Pacheco a profícua discussão para esclarecimento de algumas dúvidas.

### REFERÊNCIAS

- ALENCOÃO, A. M. P.; SOUSA OLIVEIRA, A. & PACHECO, F. A. L. (1997). Seasonal variations on ternary hydrochemical systems - The importance of silicate weathering, soil fertilisation and domestic effluents to the composition of streamwater as determined by correspondence analysis. In A. Soares *et al.* (Eds.). *Proceedings of the Geostatics for Environmental Applications Workshop* (pp 235-246). Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- ALENCOÃO, A. M. P.; PACHECO, F. A. L. & OLIVEIRA, A. S. (2004). Variação espacial de parâmetros hidroquímicos na bacia hidrográfica do rio Sordo (norte de Portugal). *Revista da Faculdade de Ciências* nº1 Ed. Esp. p.117-127.
- ALENCOÃO, A. M. (2005). Análise multivariada do quimismo de águas subterrâneas na bacia hidrográfica do rio Sordo (Norte de Portugal). In *CD-Rom das Actas do IV Seminário dos Recursos Geológicos, Ambiente e Ordenamento do Território* (C11-C16 p). Vila Real: Departamento de Geologia a Universidade de Trás-os Montes e Alto Douro.
- BENZECRI, J. P. (1973). *L'Analyse des Donnés. Vol. 2: L'Analyse des Correspondences*. Paris: Dunod, 578 p.
- CARTA GEOLÓGICA DE PORTUGAL, escala 1:50 000 Folha 10-A Celorico de Basto (1987). Direcção Geral de Geologia e Minas. Serviços Geológicos de Portugal.
- CARTA GEOLÓGICA DE PORTUGAL, escala 1:50 000 Folha 10-C Peso da Régua (1967). Direcção Geral de Geologia e Minas. Serviços Geológicos de Portugal.

- CERÓN, J. C.; JIMENEZ-ESPINOSA, R.; PULIDO-BOSH, A. (2000). Numerical analysis of hydrogeochemical data: a case study (Alto Guadalentín, Southeast Spain). *Applied Geochemistry* 15, 1053-1067.
- DADI, S.; RAZACK, M.; LAZIRI, F.; BOUTALEB, M. EL BOUKHARI, A. M. (1998). Synthèse hydrogéologique et caractérisation hydrogéochimique des eaux souterraines du massif cristallophyllien d'Oulmes (Maroc). *Hydrogéologie*, 1, 41-51.
- DAVIS, J. C. (1986). *Statistics and data analysis in Geology*. New York: John Wiley & Wiley Sons, Inc.
- FARNHAM, I. M.; JOHANNESON, K. H.; SINGH, A. K.; HODGE, V. F.; STETZENBACH, K. J. (2003). Factor analytical approaches for evaluating groundwater trace element chemistry data. *Analitica Chimica Acta* 490, 123-138.
- KONHAUSER, K. O.; POWELL, M. A.; FYFE, W. S.; LONGSTAFFE, F. J.; TRIPATHY, S. (1997). Trace element chemistry of major river in Orissa State, India. *Environmental Geology* 29 (1/2) 132-141.
- NEIVA, J.M.C. (1951). O Jazigo da Facuca (Serra do Marão) e os seus minerais. *Mem. e Not. Publ. Mus. Lab., Min. Geol. Univ. Coimbra, Coimbra, nº 30*, pp.21-32.
- OLESON, S; CARR, J. R.(1990). Correspondence analysis of water quality data: Implications for fauna deaths at Stillwater Lakes, Nevada. *Mathematical Geology*, 22, 665-698.
- PACHECO, F. A. L. (1998). Application of Correspondence Analysis in the Assessment of Groundwater Chemistry. *Mathematical Geology*, 30 (2), 129-155.
- PEREIRA, E. (1989). Notícia Explicativa da folha 10-A Celorico de Basto (1989). Direcção Geral de Geologia e Minas. Serviços Geológicos de Portugal
- RAZACK, M. & DAZY (1990). Hydrochemical characterization of groundwater mixing in sedimentary and metamorphic reservoirs with combined use of Piper's principle and factor analysis. *Journal of Hydrology*, 114, 371-393.
- SOUSA, M. B. (1982). *Litoestratigrafia e Estrutura do "Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico" - Grupo do Douro (Nordeste de Portugal)*. Tese de doutoramento, Universidade de Coimbra.
- SOUSA OLIVEIRA, A. (2001). Hidrogeologia dos sistemas gasocarbónicos da Província Hidromineral Transmontana: Ribeirinha (Mirandela); Sandim (Vinhais); Segirei e Salgadela (Chaves). Tese de doutoramento. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 442 p.